

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
FACULDADE DE MEDICINA
PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E DESENVOLVIMENTO NA REGIÃO CENTRO-
OESTE

NAYARA VIEIRA DE LIMA

**QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCO PELA PRESENÇA
DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM DIFERENTES AMOSTRAS
DE ATUM ENLATADO**

CAMPO GRANDE

2022

NAYARA VIEIRA DE LIMA

QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCO PELA PRESENÇA
DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM DIFERENTES AMOSTRAS
DE ATUM ENLATADO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento.

CAMPO GRANDE

2022

NAYARA VIEIRA DE LIMA VICENTE

QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE RISCO PELA PRESENÇA
DE ELEMENTOS INORGÂNICOS EM DIFERENTES AMOSTRAS
DE ATUM ENLATADO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento.

Banca Examinadora	Nota/Conceito
_____ Prof. Dr Instituição:	_____
_____ Prof. Dr Instituição:	_____
_____ Prof. Dr Instituição:	_____
_____ Prof. Dr Instituição:	_____
_____ Prof. Dr Instituição:	_____

Avaliação final: () Aprovada () Reprovada

Campo Grande (MS), ____ de _____ de 2022.

AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me vida, saúde, direcionamento e condições de desenvolver esse trabalho.

Ao meu esposo, Gustavo, por ser um companheiro que me incentiva, apoia, encoraja e que me lembrou todos os dias que eu conseguiria cumprir todas as etapas do doutorado, ainda que parecessem difíceis.

Aos meus pais pelos ensinamentos de amor, honestidade, responsabilidade e o trabalhar com excelência. Todos esses valores me trouxeram até aqui.

Às minhas doces irmãs Nayane e Tamiris, por serem amigas fiéis, incentivadoras e pontos de apoio em todos os desafios que tive em minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste pelo acolhimento e oportunidade de realizar este projeto.

Ao meu orientador Professor Dr. Valter Aragão do Nascimento, por todos os anos de acompanhamento e orientação impecável desde o meu mestrado. Meu eterno agradecimento e reconhecimento pelo auxílio em todas as etapas deste trabalho, pela disponibilidade em servir e pelo investimento de tempo e estudos para que esse projeto fosse concluído.

Às colegas Dra. Elaine Silva de Pádua Melo, Dra. Daniela Granja Arakaki e Ma. Luana Carolina Santos Leite pela ajuda que me deram em várias etapas da pesquisa. Minha grande admiração pelas profissionais que são e enorme gratidão por todo o tempo que cederam para contribuir com este trabalho.

A todos que participaram e colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste projeto.

RESUMO

A quantificação de elementos minerais em peixes em conserva tem sido alvo de estudos nos últimos anos em diversos países. Entretanto, em algumas regiões do Brasil, pesquisas envolvendo a quantificação de metais em peixes enlatados são escassas e não realizadas periodicamente. A alta exposição de metais pesados e elementos metalóides tem os efeitos negativos confirmatórios para a saúde humana e esse tipo de contaminação oferece risco potencial à saúde para consumidores. A quantificação de elementos em amostras de peixe enlatado pode apontar os níveis de traços e metais pesados tóxicos nas porções de alimentos, ou seja, os possíveis riscos de contaminação e prejuízos a saúde do consumidor. A presente pesquisa teve como objetivo quantificar os elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se e Zn e utilizar os respectivos resultados para realizar a avaliação de risco de elementos inorgânicos em 16 amostras de atum enlatado e comercializado no Brasil. As análises de macro e microelementos de amostras de atum enlatado, conservado em óleo ou caldo vegetal, foram quantificados por ICP OES após digestão em micro-ondas. Foram quantificados os teores de Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Se e Zn, enquanto as análises de Cd, Co, Cr, Ni e Pb apresentaram teores abaixo do limite de detecção em todas as amostras. O As, que é um metal tóxico, esteve presente em todas as amostras. O Al foi principal poluente quantificado nas conservas de atum, apresentando alto resultado na equação de Índice de Poluição. A poluição do mar por metais pesados é um tipo de poluição menos visível e direta se comparada com outras formas de contaminação, mas seus efeitos sobre os ecossistemas marinhos e saúde humana são intensos. Esse estudo atualiza os dados sobre os teores de metais presentes em atum enlatado comercializado no Brasil, fornecendo informações sobre o risco de contaminação de metais por meio desse tipo de produto.

Palavras-chave: Atum, Minerais, Enlatados, ICP OES, Poluição.

ABSTRACT

The quantification of mineral elements in canned fish has been the subject of studies in several countries in recent years. However, in some regions of Brazil, research involving the quantification of metals in canned fish is scarce and not carried out periodically. High exposure to heavy metals and metalloid elements has confirmatory negative effects on human health and that this type of contamination poses a potential health risk to consumers. Health risk assessments based on the quantification of elements in samples of canned fish can indicate the levels of traces and toxic heavy metals in food portions, to verify possible risks of contamination and damages to the health of the consumer. The research aimed to quantify the elements Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se and Zn and to carry out a risk assessment of inorganic elements in different samples of canned and commercialized tuna in Brazil. The analysis of macro and microelements of samples of canned tuna, preserved in oil or vegetable broth, were quantified by ICP OES after microwave digestion. The levels of Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Se and Zn were quantified, while the analyzes of Cd, Co, Cr, Ni and Pb showed levels below the detection limit in all samples. As, which is a toxic metal, was present in all samples. Al was the main pollutant quantified in canned tuna, presenting a high result in the Pollution Index equation. Heavy metal pollution of the sea is a less visible and direct type of pollution compared to other forms of contamination, but its effects on marine ecosystems and human health are intense. This study updates the data on the levels of metals present in canned tuna sold in Brazil, providing information on the risk of metal contamination through this type of product.

Key words: Tuna, Minerals, Canned Food, ICP OES, Pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Distribuição de conteúdo elementar em atum enlatado quantificado por ICP OES.....	55
Figura 2	Índice de poluição (IP) dos oligoelementos quantificados em atum.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de enlatados analisados, número de amostras e abreviações e/ou códigos.....	27
Tabela 2	Identificação e composição das amostras.....	28
Tabela 3	Condições de operações do micro-ondas.....	29
Tabela 4	Parâmetros instrumentais de operação do ICP OES.....	30
Tabela 5a	Elementos, equação de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correção (R^2): amostras ARN e ASN.....	31
Tabela 5b	Elementos, equação de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correção (R^2): amostras ARO e ASO.....	32
Tabela 6	Dados analíticos sobre o conteúdo elementar presente no atum enlatado detectado em ICP OES (mg/Lata 130g $\pm$ desvio padrão de triplicatas)	37
Tabela 7	Tempo de exposição (Idade = 8, 18, 30 anos), valores de risco carcinogênico (CR) devido à exposição de As em conservas de ARN, ARO, ASN e ASO de quatro empresas (G, C, O e P) considerando uma ingestão diária de 130 g/dia.....	57
Tabela 8	Quociente de risco (QR) e Índice de risco (IR) devido à ingestão de atum enlatado de 16 marcas (amostras) comercializado no Brasil para indivíduos de 8, 18 e 30 anos.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Adequate Intake (Ingestão Adequada)
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARN	Atum ralado ao natural
ARO	Atum ralado em óleo
ASN	Atum sólido ao natural
ASO	Atum sólido em óleo
CE	Comissão Europeia
DDC	Dose De Ingestão Diária Crônica
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DRI	Dietary Reference Intakes (Ingestão diária Recomendada)
DRIs	Dietary Reference Intakes
Eq	Equação
FAO	Food and Agriculture Organization
FDA	Food and Drug Administration
ICP EOS	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)
ICP MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado)
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IDR	Ingestão Dietética de Referência
IP	Índice de Poluição
IR	Índice de Risco
IRS	Índice de Risco À Saúde
LOD	Limite de Detecção
OMS	Organização Mundial de Saúde
PIXE	Particle-Induced X-Ray Emission
QR	Quociente de Risco
RC	Risco Cancerígeno
RfD	Referência Oral Crônica

UL	Tolerable Upper intake levels (limite superior tolerável de maior ingestão)
USDA	United States Department of Agriculture
WHO	World Health Organization

LISTA DE SIMBOLOS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Ca	Cálcio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Se	Selênio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1	Características nutricionais de peixes	18
2.2	Consumo de peixe enlatado.....	19
2.2.1	Componentes minerais em peixe enlatado em diversos países.....	20
2.2.2	Componentes minerais em peixe enlatado no Brasil.....	22
2.3	Contaminações em peixe e avaliações de risco à saúde.....	24
3	OBJETIVOS.....	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1	Tipo de estudo.....	27
4.2	Aquisição e tipos de amostras.....	27
4.3	Identificação das amostras.....	27
4.4	Preparo de amostras.....	29
4.5	Digestão de amostras.....	29
4.6	Análise elementar em ICP OES.....	29
4.7	Procedimentos de calibração.....	30
4.8	Avaliação de risco à saúde.....	33
4.8.1	Dose de ingestão diária crônica (DDC)	33
4.8.2	Risco Cancerígeno.....	33
4.8.3	Avaliação de risco não carcinogênico.....	34
4.9	Cálculo do índice poluição (IP)	35
4.10	Análise estatística.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	Análise mineral de atum enlatado.....	36
5.1.1	Teor de alumínio.....	38
5.1.2	Teor de Arsênio.....	40
5.1.3	Teor de Bário.....	42
5.1.4	Teor de Cálcio.....	44
5.1.5	Cádmio, Colbalto, Cromo, Niquel e Chumbo.....	45
5.1.6	Teor de Cobre.....	47
5.1.7	Teor de Ferro.....	49
5.1.8	Teor de Selênio.....	51

5.1.9	Teor de Zinco.....	53
5.1.10	Comparativo entre os elementos.....	54
5.2	Risco Cancerígeno.....	56
5.3	Índice de risco não cancerígeno.....	58
5.4	Índice de Poluição (IP).....	64
6	CONCLUSÕES.....	67
	REFERÊNCIAS.....	69
	ANEXOS	
	APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo, da água e da bacia hidrográfica está altamente associada à produção massiva de alimentos na agricultura e ao aumento do processo industrial de produção e uso de pesticidas e fertilizantes, além de esgoto residencial/poluição por lodo, indústrias de mineração intensivas e fontes naturais de metais pesados no solo e nas plantações de alimentos para consumo animal e humano (PALMA-LARA et al., 2020; RAI et al., 2019; SRIVASTAVA et al., 2017; WITHANACHCHI et al., 2018).

O vento e o fluxo de água carregam vários elementos químicos, como metais pesados, metais e metaloides, para lagos, riachos e rios (CUSTODIO et al., 2020). Portanto, esses cursos d'água e ventos estão diretamente ligados ao acúmulo de elementos nos mares e oceanos, que por sua vez tornam-se poluentes e contaminantes para plânctons e animais, incluindo peixes utilizados na alimentação humana (LANDRIGAN et al., 2020).

Os metais pesados são definidos de várias maneiras, com base em vários fatores, como densidade e peso atômico. Com base na densidade, os metais com valores de densidade superiores a 5 g/cm^3 são considerados metais pesados (JYOTHI, 2020). Entretanto, Duffs (2002) revisou o uso do termo metais pesados na história e concluiu que a aplicação deste não faz sentido. Isso porque foi estabelecido que não há relação entre a densidade do metal e o uso do termo, considerando, por exemplo, que o arsênio, que é um metaloide, também inclui-se como metal pesado, fato que mostra que o uso do termo pode estar relacionado à toxicidade (JYOTHI, 2020).

No uso médico, os metais pesados são vagamente definidos como todos os metais tóxicos. Nesse caso, o "envenenamento ou intoxicação por metais pesados" pode incluir quantidades excessivas de ferro, alumínio ou até arsênio (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011). Dessa forma, ao longo desse trabalho o uso do termo "metais pesados" não considera o peso atômico do elemento mineral.

A quantificação de elementos como alumínio (Al), arsênio (As), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), Cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se) e zinco (Zn) em peixes em conserva tem sido alvo de estudos nos últimos anos em países como a Turquia, Polônia, Gana e EUA (IKEM; EGIEBOR, 2005; OKYERE; VOEGBORLO; AGORKU, 2015; TUZEN; SOYLAK, 2007; USYDUS et al., 2008). Por outro lado, no Brasil, pesquisas envolvendo a

quantificação de metais em peixes enlatados são escassas e não realizadas periodicamente (BOUFLEUR et al., 2013; FERREIRA; GOMES; CHAVES, 2005; SANTOS; JACOB; VIDAL, 2009).

O acúmulo de metais pesados no tecido dos peixes pode resultar em um aumento da exposição humana a esses elementos tóxicos por meio da dieta. Dessa forma, é recomendado o monitoramento periódico do teor de metais pesados em amostras de peixes, haja vista que ocorrem descargas de poluentes nos ambientes aquáticos (MEDEIROS et al., 2014; SOBHANARDAKANI, 2017).

A toxicidade dos metais pesados depende da concentração, período de exposição e via de exposição (JYOTHI, 2020). Sendo assim, para controle de ingestão, e consequentemente evitar riscos à saúde, existem legislações que ditam doses de referência para ingestão diária de metais (LEWIS, 2019; USEPA IRIS, [s.d.]; WHO; JECFA, [s.d.]), estas doses são utilizadas em equações para análise de risco à saúde devido à ingestão de peixes enlatados em vários países (GBOGBO et al., 2018; KOWALSKA; PANKIEWICZ; KOWALSKI, 2020; SOBHANARDAKANI, 2017). Para controle de segurança de consumo de alimentos específicos, existem também os valores de referência para teor limite de metais em porções alimentares (ANVISA, 2013; CE, 2006; FAO/WHO, 2011; NATIONAL RESIDUE SURVEY, 2012).

Diante dos indicativos de contaminação em meios aquáticos e sua influência na composição elementar de peixes, o cálculo de Índice de Poluição (IP) é uma ferramenta para averiguar o nível máximo admissível de contaminação em amostras de alimentos (FASASI, M. K.; OBIJUNWA, E. I., 2000). De acordo com Adebiyi e colaboradores (2020), amostras de lagostins, na Nigéria, estão contaminadas com elementos como Cd, Cr, Fe e Mn devido principalmente a poluição. Assim, é de extrema importância realizar o monitoramento periódico da presença de metais em pescados enlatados, visando o controle de produção e atenção à saúde do consumidor (MOL, 2011).

Han e seus colaboradores (2021) afirmaram que a alta exposição de metais pesados e elementos metalóides tem os efeitos negativos para a saúde humana e que esse tipo de contaminação oferece risco potencial à saúde para consumidores.

No Brasil, a quantificação de elementos como As, Cd e Pb em atum enlatado ralado e sólido, em meio aquoso e em óleo, de duas marcas diferentes, foi realizado por Santos e seus colaboradores (SANTOS; JACOB; VIDAL, 2009) e cálculos de

riscos de ingestão de pescados frescos foi investigado por Medeiros e colaboradores (2014). Entretanto, nos últimos anos no Brasil e em outros países, ainda são escassas as pesquisas considerando atum enlatado conservado em caldo vegetal ou em óleo.

De acordo com Medeiros e colaboradores (2014), a presença de elementos como o As em amostras de peixes marinhos consumidos no Brasil considerando os cálculos de ingestão diária estimada e quociente de risco podem ser prejudicial a saúde. Em adição, de acordo com um estudo realizado no Nordeste Brasileiro, 40% das espécies, dentre elas o atum, também apresentaram Quocientes de Risco superiores a 1,0 para As, o que caracteriza risco a saúde (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA PISCICULTURA., 2018; DA SILVA, C. A., 2016).

Diante do exposto, este estudo tem como objetivo determinar os elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se e Zn em quatro tipos de atum enlatado (ralado em óleo, ralado em caldo vegetal, sólido em óleo e sólido em caldo vegetal) de quatro marcas diferentes comercializados no Brasil, utilizando ICP OES. Uma metodologia de digestão de matéria orgânica de amostras de peixe em micro-ondas foi desenvolvida com a finalidade de quantificar os metais (metalóides) pesados e não-metais. Em adição, índice de poluição e cálculos de riscos das amostras foram realizados com o intuito de averiguar a probabilidade de risco gerado pela ingestão destes alimentos por adultos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características nutricionais de peixes

Nos últimos anos a demanda do mercado de peixe tem passado por alterações importantes. Isso se dá ao discurso que associa a ingestão desse alimento à saúde, onde o peixe é colocado como um produto com proteínas de alto valor biológico, fonte de vitaminas, minerais e ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 (SARTORI; AMANCIO, 2012). Os poli-insaturados ômega-3 por sua vez, estão relacionados com o aumento de benefícios para a saúde humana, como a redução da obesidade, resistência à insulina, diabetes mellitus tipo 2, doenças inflamatórias intestinais e manutenção do equilíbrio da microbiota intestinal (MACHATE et al., 2020).

Quando comparada com carnes de animais para abate, a de peixe possui altos teores de fósforo, potássio, magnésio e cálcio. Eles também são ricos em microelementos, como selênio, flúor e zinco (USYDUS et al., 2008).

A busca por uma qualidade de vida fez com que a população buscasse uma dieta mais equilibrada, gerando um aumento mundial do consumo de pescados, que resultou em uma maior necessidade de barcos de pesca nos oceanos, mares, rios, lagos, riachos e produção de peixes de aquicultura, (DIANA, 2009; FISHERIES, 2012; KÜPELI; ALTUNDAĞ; İMAMOĞLU, 2014). Dessa forma, ecossistemas aquáticos podem lidar com um certo grau de poluição, mas quando esta é severa, o resultado é uma mudança na fauna e flora da população, impactada por tal poluição (AL NAGGAR; KHALIL; GHORAB, 2018). Consequentemente, acontece um aumento da exposição a determinados contaminante, como metais pesados. A exposição a esses componentes ocorre através de ingestão de peixes e frutos do mar contaminados, constituindo um agravo a saúde pública em populações dependentes do pescado, ou que tem essa classe de alimento como principal fonte de proteína (SOUZA; COSTA; OLIVEIRA, 2018).

De acordo com os dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) de 2008/2009, através de recordatório alimentar de 24 horas de uma amostra da população brasileira, o consumo de pescados foi estimado em cerca de 10 kg/pessoa/ano (IBGE, 2010). Segundo a Associação Brasileira de Piscicultura em 2018, uma década mais tarde, a média de consumo de peixe pelo brasileiro foi de

9,5 kg/pessoa/ano, apontando uma leve redução. A média de consumo internacional é de 18 kg/pessoa/ano (RODRIGUEZ-MENDIVIL et al., 2019).

Apesar da grande costa marítima no Brasil e vários rios de grande porte na maior parte das regiões, a oferta de peixes ainda é pequena e os preços são altos quando comparados às carnes vermelhas e de aves. Isso pode explicar o baixo consumo de pescados no país (BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE., 2014). Nos últimos anos com a crescente busca por fontes alternativas, alimentos enlatados surgem como uma opção para o consumo (MOL, 2011).

2.2 Consumo de peixe enlatado

A conservação de peixe em latas é um dos métodos de conservação mais adotados para o abastecimento desse produto nas prateleiras, proporcionando segurança microbiológica por muito tempo sem processos de congelamento durante o armazenamento e transporte (FISHERIES, 2012).

O enlatamento é feito a partir do peixe que foi processado e guardado em um recipiente hermético, como latas feitas de aço com revestimento de estanho ou lata de alumínio. Sal, caldo, salmoura, azeite de oliva, azeite ou molhos são adicionados ao peixe que é então submetido ao calor (esterilizado) (FEATHERSTONE, 2015).

Em meio aos alimentos processados, o peixe enlatado é uma alternativa saudável. Nas ilhas do Pacífico, por exemplo, os peixes em conserva fornecem entre 15 e 25% da quantidade recomendada para o consumo de pescados. O aumento da disponibilidade e consequentemente do consumo de peixe, por meio das opções enlatadas, preenche a lacuna entre produção sustentável e a recomendação de consumo para manutenção da saúde do ponto de vista nutricional (BELL et al., 2019).

Em contraste com as vantagens incontestáveis dos peixes na dieta, o risco potencial de exposição aos contaminantes químicos e metais tóxicos contidos em peixes e produtos de peixe deve ser levada em consideração a avaliação da qualidade sanitária deste alimento (USYDUS et al., 2008). A concentração de metais pode apresentar uma grande variabilidade dentro das mesmas espécies de peixe. Isso porque a carga poluente em cada animal é variada por fatores como tempo, local de captura, habitat, sexo e idade, podendo modificar seus constituintes químicos (MEDEIROS et al., 2012). A bioacumulação de elementos tóxicos no

tecido de peixes pode resultar em exposição humana a poluentes ambientais (ZHOU et al., 2008).

Embora o procedimento de enlatamento seja adequado para a conservação de alimentos, isso não significa que tais alimentos não estejam sujeitos à contaminação por elementos químicos. Alguns países, como Jordânia, Líbano, Irã, Turquia, Estados Unidos e Itália, realizaram estudos sobre conservas de peixe comercializadas nos mercados locais, quantificando e monitorando a concentração de metais pesados e metalóides e garantindo a segurança alimentar e a saúde pública dos consumidores (ABABNEH; AL-MOMANI, 2013; AL GHOUL et al., 2020; ALVA et al., 2020; ANDAYESH et al., 2015; BOUFLEUR et al., 2013; DE PAIVA; MORGANO; MILANI, 2017; IDRIS; AHMAD, 2015; IKEM; EGIEBOR, 2005; MOL, 2011; RUSSO et al., 2013; SOBHANARDAKANI; HOSSEINI; TAYEBI, 2018; TUZEN; SOYLAK, 2007).

Estudos têm mostrado que a presença de metais pesados, metais e metalóides em algumas amostras de peixe enlatado é um fator de preocupação, haja vista que elementos químicos são tóxicos e podem prejudicar a saúde. (ABABNEH; AL-MOMANI, 2013; AL GHOUL et al., 2020; ALVA et al., 2020; ANDAYESH et al., 2015; BOUFLEUR et al., 2013; DE PAIVA; MORGANO; MILANI, 2017; IDRIS; AHMAD, 2015; MOL, 2011; RUSSO et al., 2013; SOBHANARDAKANI; HOSSEINI; TAYEBI, 2018; TUZEN; SOYLAK, 2007)

2.2.1 Componentes minerais em peixe enlatado em diversos países

Os elementos não essenciais, como As, Ba, Ni, Cd e Al são contaminantes de alimentos com características cumulativas e são, por isso, considerados potencialmente tóxicos para o consumidor. A presença desses elementos é geralmente atribuída a fontes de ocorrência natural, como matérias-primas ou contaminação durante o processamento de alimentos em toda a cadeia de abastecimento (ORTEGA-BARRALES; FERNANDEZ, 2015). Segundo a FAO (2019) elementos considerados contaminantes inorgânicos têm sido associados a efeitos cancerígenos e neurotóxicos no organismo humano.

Dessa forma, a contaminação dos alimentos por elementos não essenciais deve ser mantida em quantidade mínima absoluta, sendo o cenário ideal a ausência deles (ORTEGA-BARRALES; FERNANDEZ, 2015). Entretanto, nota-se, em análises elementares já realizadas em diversos países, que a presença de

contaminantes minerais em peixe enlatado não é nula.

Produtos enlatados como peixes, vêm apresentando quantidades cada vez mais altas de Pb e Cd, bem como alguns outros metais pesados. Estes metais têm característica tóxica e são capazes de se acumularem em organismos marinhos, por isso são considerados uma forma importante de poluição do meio aquático, além disso, são componentes de difícil biodegradação pela natureza. A poluição do mar por metais pesados é um tipo de poluição menos visível e direta se comparada com outras formas de contaminação, mas seus efeitos sobre os ecossistemas marinhos e saúde humana são intensos (KHANSARI; GHAZI-KHANSARI; ABDOLLAHI, 2005)

As amostras de cinco tipos de peixes enlatados e comercializados na Turquia em 2005 (TUZEN; SOYLAK, 2007) foram analisadas quanto aos níveis de alguns metais pesados (Cu, Zn, Mg, Fe, Se, Al, Cr, Ni, Pb e Cb). Alguns destes, por sua vez, foram encontrados acima dos limites legais estabelecidos. A partir dos resultados, os autores incentivam as análises periódicas de metais tóxicos em conservas de peixes em mercados turcos.

Em um novo estudo realizado no mesmo país com quatro marcas de atum, por meio de um espectrômetro de massa de plasma indutivamente acoplado (ICP MS), foram encontrados vestígios de Fe, Zn, Cu, Cd, Sn, Hg e Pb. Os resultados mostraram que parte das amostras analisadas tiveram concentração de Fe, Pb e Hg acima dos limites legais estabelecidos pelas autoridades de saúde. Os autores concluíram que os vestígios de metais no atum em conserva devem ser monitorados de forma abrangente e periódica em relação à saúde do consumidor (MOL, 2011).

Nos Estados Unidos, amostras de peixe enlatado foram analisadas quanto aos teores de 14 metais (Hg, Ag, As, Cd, Cr, Fe, Pb, Mn, Ni, Co, Cu, Sn, V e Zn). O resultado desta pesquisa revelou que existem diferenças significativas nas concentrações de elementos entre as diferentes marcas e espécies de peixes em conserva. Valores de As, Zn, Cr e Cd estavam acima de limites permitidos na Austrália, bem como pelas determinações da Organização para Agricultura e Alimentação (FAO), limite regulatório brasileiro e pela diretriz preliminar do Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares e Contaminantes, respectivamente (IKEM; EGIEBOR, 2005).

Teores de elementos como As, Cd, Pb e Sn foram quantificados em

amostras de atum enlatado, oriundo da região do Golfo Pérsico do Irã, por meio das técnicas de espectrofotometria de absorção atômica de geração de hidreto, espectrofotometria de absorção atômica de tubo de grafite e espectrofotometria de absorção atômica de chama. Neste estudo, as concentrações de metais das amostras estavam abaixo dos níveis permitidos pela FAO/OMS, sendo considerado o consumo do peixe seguro para ser humano (KHANSARI; GHAZI-KHANSARI; ABDOLLAHI, 2005).

Nos Estados Unidos, amostras de peixe enlatado foram analisadas quanto aos teores de 14 metais (Hg, Ag, As, Cd, Cr, Fe, Pb, Mn, Ni, Co, Cu, Sn, V e Zn). O resultado deste estudo sugeriu que existem diferenças significativas nas concentrações de elementos entre as diferentes marcas e espécies de peixes em conserva. Valores de As, Zn, Cr e Cd estavam acima de limites permitidos na Austrália, Organização para Agricultura e Alimentação (FAO), limite regulatório brasileiro e pela diretriz preliminar do Comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares e Contaminantes, respectivamente (IKEM; EGIEBOR, 2005).

Na Polônia, doze variedades das mais populares conservas de peixe foram tiveram seus teores de minerais analisados com base nos limites permitidos estabelecidos pelo Regulamento Europeu. Apenas em três amostras de sardinha enlatada apresentaram limites excessivos de Cd e um maior conteúdo de Pb e As quando comparada com as outras amostras. Entretanto, os autores afirmam que o conteúdo médio dos metais testados foi relativamente baixa e que os benefícios do consumo de peixe enlatado superam os riscos, além disso, as espécies e quantidade do peixe consumido é fator importante para a determinação do risco (USYDUS et al., 2008).

Por meio da técnica de ICP OES amostras de atum enlatado, comercializados no Canadá e na Índia, tiveram seus teores de Al, Cd, Pb e Hg quantificados. Os níveis de alguns elementos tóxicos nessas amostras foram superiores aos limites legais. De forma geral, os valores mais altos de metais foram acumulados no produto fabricado na Índia (MAHALAKSHMI et al., 2012).

2.2.2 Componentes minerais em peixe enlatado no Brasil

No Brasil, Tarley e colaboradores (2001) realizaram um estudo envolvendo pequenos peixes, no qual foram analisados os valores totais de metais em sua composição por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica. Foram

quantificadas as concentrações de elementos como Cu, Fe, Mn, Zn, Sn, Cd, Cr e Pb de três marcas. Os valores de Cd e Cr em todas as marcas foram mais altos do que os níveis dos limites admissíveis, enquanto o valor de Pb de uma marca específica apresentou-se acima dos limites permitidos. Os autores atribuíram as diferenças dos valores de metais entre as marcas às diferentes formas de processo das conservas de peixe.

Santos e seus colaboradores avaliaram amostras de diferentes tipos de atum enlatado disponíveis no mercado brasileiro, considerando variações como atum em óleo e água, ralado e sólido e nas formas normal e light. Os teores de As, Cd e Pb foram quantificados por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite e os resultados apresentaram-se dentro dos limites máximos permitidos pela legislação em vigor, entretanto notou-se que os resultados para Arsênio estavam estatisticamente iguais ao valor máximo permitido para o elemento, evidenciando um possível risco à saúde dos consumidores (SANTOS; JACOB; VIDAL, 2009).

No trabalho de Boufleur e colaboradores (2013) a composição elementar do atum enlatado, coberto por líquido oleoso ou salmoura, foi determinada utilizando a técnica de emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE). Três marcas de atum e suas respectivas latas foram analisadas. Os resultados mostraram que os elementos presentes no atum foram Na, Cl, K, P, S, Fe e Zn. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, houve variação significativa na maioria dos elementos entre as diferentes marcas, assim como entre o atum coberto por óleo e por salmoura. Notou-se que a concentração de Fe aumentou em função do tempo de armazenamento em duas marcas estudadas. Quanto às análises das latas, constatou-se altos valores de Fe e Al. O produto em conserva tem como embalagem lata de aço revestido a cromo eletrolítico/óxido de cromo e podem conter contaminantes inorgânicos com conhecidos efeitos tóxicos.

Diante do crescente aumento de produtos na indústria, bem como as mudanças ambientais, que por sua vez impactam na composição dos alimentos, há a necessidade de avaliação periódica de peixes enlatados, conforme enfatizam vários autores, novos estudos devem ser realizados, uma vez que novas empresas e marcas, formas de cortes de peixes (filé, posta, ralado) e líquidos de cobertura e de conserva tem surgido no mercado brasileiro.

2.3 Contaminações em peixe e avaliações de risco à saúde

Com o intuito de garantir um consumo seguro de produtos, as avaliações de risco à saúde podem apontar os níveis de traços e metais pesados tóxicos nas porções de alimentos, para verificação de possíveis riscos de contaminação e prejuízos à saúde do consumidor (GHAFARI; SOBHANARDAKANI, 2017).

Altas exposições a metais pesados podem resultar em vários tipos de complicações à saúde como toxicidade local, como hematêmese, melena, hematoquezia, coagulopatia, lesão hepática, colapso cardiovascular, falta de ar, tosse, nefrotoxicidade e imunotoxicidade. Além disso, sabe-se que metais pesados podem iniciar espécies altamente reativas de oxigênio (ROS), causando danos oxidativos às biomoléculas e ao DNA. Doenças como Alzheimer e Parkinson também têm sido associadas como efeitos adversos pela ingestão de metais pesados (ZHUANG et al., 2009).

As análises de avaliação de risco à saúde são feitas a partir de cálculos de média de ingestão de um alimento e a quantidade de um metal presentes na porção deste. Os resultados indicam os níveis de exposição do consumidor às toxinas e a probabilidade de dano considerando as relações entre a duração da exposição, a dose e os efeitos adversos à saúde (GUO et al., 2016; SOBHAN ARDAKANI, 2016). Além disso, a atualização dos dados e o monitoramento contínuo da presença de metais em alimentos são necessários e recomendados para avaliar os efeitos dos metais pesados em estudos futuros (BOUDEBBOUZ et al., 2021).

No trabalho de Zhuang e colaboradores (2009), os autores afirmaram que os resultados obtidos nas avaliações de risco puderam transmitir uma forte mensagem ao Ministério da Saúde do país para que fossem tomadas medidas de proteção à população quanto à exposição aos efeitos nocivos do excesso de Cd e Co em alimentos.

Sendo assim, avaliações de risco podem ser ferramentas que indicam se a população que consome um produto específico pode ser considerada segura em relação à composição elementar da porção desse alimento (GUO et al., 2016).

Uma das equações utilizadas para avaliar o risco à saúde associado à contaminação por elementos minerais é a de Índice de Risco à Saúde (IRS). Para o cálculo determina-se a Média Diária de Ingestão (MDI) que uma população tem a respeito de um alimento específico e a partir disso relaciona-se esse dado às referências de limite permitido para cada elemento mineral. Resultados <1 indicam

segurança diante da porção de alimento consumida (GUO et al., 2016).

Enquanto os valores de Índice de Risco à Saúde (IRS) fornecem informações sobre o impacto antrópico necessário para a gestão das políticas públicas de meio ambiente e saúde, o Índice de Poluição (IP) é uma ferramenta útil para a avaliação abrangente do grau de contaminação de metais do solo, água, alimentos e, principalmente, do meio ambiente. Dados como estes fornecem conhecimento e aplicações significativas para outros centros de pesquisa, além de serem úteis na prevenção de possíveis toxicidades humanas (LIMA et al., 2021).

Para compreender o nível de exposição humana aos elementos, bem como para aplicar aos cálculos de avaliação de risco utiliza-se valores de referência. Foram usadas dados de limites permitidos em alimentos ou especificamente em filé de peixe para Al (ANVISA, 2013), Fe, Zn, Cu (FAO/WHO, 2011), As (NATIONAL RESIDUE SURVEY, 2012), e Pb (CE, 2006). Para Se, elemento que não possui referência de valor limite em alimentos, foi adotado o Limite de Ingestão Superior Tolerável (UL) (JOINT, 2002).

O UL é uma ferramenta importante para avaliação da segurança de consumo dos alimentos, onde verifica-se o nível máximo tolerável de ingestão de um nutriente, sem que este traga riscos de efeitos adversos à saúde do consumidor. Os valores de UL não devem ser utilizados como valor de referência para recomendação ou meta de ingestão, mas sim como forma de controle de risco de desenvolver efeitos adversos (PADOVANI et al., 2006; PHILIPPI, 2014). Considera-se que à medida que a ingestão aumenta acima do UL, o risco potencial de efeitos adversos pode aumentar (IOM FOOD AND NUTRITION BOARD, [s.d.]).

Para cálculos de risco de ingestão usa-se também os valores de dose de referência oral crônica (RfD) foram estabelecidos pelo Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares da Organização para Alimentos e Agricultura/Organização Mundial da Saúde "Segurança e qualidade dos alimentos: Relatórios resumidos" (JOINT; ADDITIVES; ORGANIZATION, 2000).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Quantificar os elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se e Zn e realizar a avaliação de risco de elementos inorgânicos em diferentes amostras de atum enlatado e comercializado no Brasil.

3.2 Objetivos específicos

Quantificar Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ze and Zn em diferentes grupos de atum enlatado Atum (atum ralado ao natural, atum ralado em óleo, atum sólido ao natural e atum sólido em óleo).

Realizar os cálculos de Índice de risco à saúde (IRS) e Índice de poluição (IP) para população brasileira adulta.

Avaliar o risco para a saúde humana de ingestão de metais pesados com base na dose de ingestão diária crônica (DDC).

Verificar o potencial risco da exposição a metais a partir do consumo da porção de peixe enlatado.

Comparar os valores obtidos com os publicados na literatura e órgãos regulamentários nacionais e internacionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Tipo de estudo

Trata-se de um estudo analítico e prospectivo.

4.2 Aquisição e tipos de amostras

Um total de 16 amostras de atum, cada uma composta por dois lotes diferentes, foram adquiridas por meio de compra em diferentes supermercados da cidade de Campo Grande/MS, Brasil. Fizeram parte dos grupos de amostras quatro tipos de atum enlatado: atum ralado ao natural, atum ralado em óleo, atum sólido ao natural e atum sólido em óleo.

Para a escolha das amostras foram consideradas as marcas mais comuns na cidade, independente do preço, e que possuíam em seu catálogo de produtos os quatro tipos de atum enlatado determinados para essa pesquisa.

4.3 Identificação das amostras

Os grupos de produtos adquiridos e seus respectivos códigos são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de enlatados analisados, número de amostras e abreviações e/ou códigos

Tipos de amostras	Número de amostras	Código
Atum ralado ao natural	4	ARN
Atum ralado em óleo	4	ARO
Atum sólido ao natural	4	ASN
Atum sólido em óleo	4	ASO

Os nomes das marcas dos produtos adquiridos para esse trabalho não foram revelados. As amostras foram identificadas com o código do grupo a que pertencem, segundo a Tabela 1, seguidas de uma letra para diferenciá-las quanto à sua marca. A lista de amostras em cada grupo, bem como a composição de cada produto é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Identificação e composição das amostras

Grupo	Amostras/ Marcas	Composição do produto
ARN	ARN-G	Atum, água e sal.
	ARN-C	Atum, água, sal e extrato vegetal em pó (extratos de soja, cenoura e batata).
	ARN-P	Atum, água, sal e extrato vegetal em pó (extratos de soja, cenoura e batata).
	ARN-O	Atum, caldo vegetal (água, flocos de soja e extratos de cenoura e aipo), água e sal.
ARO	ARO-G	Atum, água, óleo comestível e sal.
	ARO-C	Atum, óleo vegetal de soja, água, sal e extrato vegetal em pó (soja, cenoura e batata).
	ARO-P	Atum, água, óleo comestível e sal.
	ARO-O	Atum, água, óleo comestível e sal.
ASN	ASN-G	Atum, água e sal.
	ASN-C	Atum, água, sal e extrato vegetal em pó (extratos de soja, cenoura e batata).
	ASN-P	Atum, água, sal e extrato vegetal em pó (extratos de soja, cenoura e batata).
	ASN-O	Atum, Atum, água, sal.
ASO	ASO-G	Atum, óleo comestível, água e sal.
	ASO-C	Atum, óleo vegetal de soja, água, sal e extrato vegetal em pó (soja, cenoura e batata).
	ASO-P	Atum, óleo vegetal de soja, água, sal, extrato vegetal em pó (soja, cenoura e batata).
	ASO-O	Atum, água, óleo comestível, água e sal.

4.4 Preparo de amostras

As embalagens, ainda fechadas, foram higienizadas com detergente neutro e enxaguadas com água desmineralizada. Após serem abertas, o conteúdo de carne foi drenado com o auxílio de uma peneira de plástico e a carne foi colocada em béqueres de vidro devidamente esterilizados e identificados.

Cada amostra foi formada por uma mistura homogênea contendo dois lotes diferentes do mesmo tipo e marca. Foram pesadas alíquotas de 400 mg de carne para cada marca de atum.

4.5 Digestão de amostras

Cada alíquota de atum foi colocada em tubo DAP 60, próprio para digestão em forno micro-ondas, juntamente com 1 ml de ácido nítrico (HNO_3 , Merck) a 65%, 1 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Merck) a 35% e 3 ml de água ultrapura (Millipore, Milli-Q Biocel water purification system, Germany). Para o processo de digestão de amostras foi utilizado um digestor de micro-ondas (Speedwave®, Berghof, Alemanha) programado conforme a Tabela 3. Após o processo de digestão, cada tubo teve um acréscimo de 5 ml de água ultrapura em seu volume total, para adequação de acidez.

Tabela 3 - Condições de operações do micro-ondas

Temperatura (°C)	Pressão	Rampa	Tempo	Potência %
100	30	1	5'	80
150	30	1	10'	80
50	25	1	1'	0

4.6 Análise elementar em ICP OES

Os conteúdos de macrominerais e microminerais nas amostras foram determinados com o uso de espectrômetro de emissão óptica indutivamente acoplado com plasma de argônio - ICP OES (Thermo Scientific - série iCAP6000). As seguintes condições de operações foram utilizadas no ICP OES conforme explicito na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros instrumentais de operação do ICP OES

Parâmetros	Configuração
Potência de Radio Frequencia (W)	1250
Fluxo de amostra (L min ⁻¹)	0,35
Réplicas	3
Taxa de fluxo de plasma (L min ⁻¹)	12
Tempo de integração (s)	5
Tempo de estabilização (s)	20
Pressão de nebulização (psi)	30
Modo de visão	Axial
Analitos/ λ	Al 167.079 nm, As 189.042 nm, Ba 455.403 nm, Ca 393.366 nm, Cd 228.802 nm, Co 228.616 nm, Cr 283.563 nm, Cu 324.754 nm, Fe 259.940 nm, Na 588.995 nm, Ni 221.647 nm, Pb 220.353 nm, Se 196.090 nm, Zn 213.856 nm

4.7 Procedimentos de calibração

Curvas de calibração externas foram obtidas a partir de solução multielementar padrão de 100 mg L⁻¹ composta por Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se e Zn. No total, foram utilizados nove intervalos de valores de concentração, todos em ppm, o equivalente a mg/kg. Os valores de calibração foram 0,005 ppm; 0,01 ppm; 0,025 ppm; 0,05 ppm; 0,10 ppm; 0,25 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm; 2 ppm.

A Tabela 5a mostra as equações de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correlação (R^2) para os seguintes grupos de amostras: ARN e ASN.

Tabela 5a - Elementos, equação de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correção (R^2): amostras ARN e ASN

Elementos	Equação de calibração	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	R^2
Al	$y=7,4718x-0,2835$	0,096787	0,3226234	0,9913
As	$y=462x+8,6587$	0,0062769	0,020923	0,9992
Ba	$y=747004x+13615$	0,0004565	0,0015216	0,9989
Ca	$y=2E+06x+64456$	0,0252596	0,0841985	0,9935
Cd	$y=14252x88,246$	0,0010316	0,0034385	0,9996
Co	$y=5637,1x+97,994$	0,0020218	0,0067393	0,9991
Cr	$y= 17834x+108,53$	0,0014799	0,004933	0,9997
Cu	$y= 20947x+408,35$	0,0033587	0,0111956	0,9987
Fe	$y= 10966x+164,11$	0,0032018	0,0106726	0,9991
Ni	$y= 5002,4x+85,714$	0,0025072	0,0083572	0,9991
Pb	$y= 1060,1x+20,8$	0,0100022	0,0333407	0,9993
Se	$y= 357,52x+6,3534$	0,0111318	0,0371058	0,9992
Zn	$y= 10212x+205,41$	0,0014453	0,0048177	0,999

Nota: ($y = ax + l$) - y= intensidade; a= inclinação; x= concentração (g/kg); l = intercepto

As informações equações de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correlação (R^2) das amostras conservadas em óleo (grupos ARO e ASO), foram apresentadas na Tabela.

Tabela 5b - Elementos, equação de calibração, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e coeficiente de correção (R^2): amostras

Elementos	Equação de calibração	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	R^2
Al	$y=135x - 0,8678$	0,0044351	0,0147838	0,9989
As	$y= 492,89x+7,4355$	0,0036706	0,0122353	0,9993
Ba	$y= 812405x+7228,5$	0,0001898	0,0006326	0,9994
Ca	$y= 1E+06x+15956$	0,1824088	0,6080292	0,9999
Cd	$y= 14521x+54,642$	0,0006265	0,0020884	0,9996
Co	$y= 6264,2x+80,017$	0,0009556	0,0031855	0,9993
Cr	$y= 14916x+38,422$	0,0008094	0,0026981	0,9997
Cu	$y= 16232x+184,49$	0,0017386	0,0057954	0,9995
Fe	$y= 11400x+101,45$	0,0169013	0,0563375	0,9994
Ni	$y= 5542,7x+66,307$	0,0011056	0,0036853	0,9993
Pb	$y= 1095,1x+18,876$	0,0050957	0,0169856	0,9994
Se	$y= 376,77x+5,7012$	0,0052757	0,0175856	0,9994
Zn	$y= 10918x+127,6$	0,0031463	0,0104878	0,9994

Nota: ($y = ax + l$) - y = intensidade; a = inclinação; x = concentração (g/kg); l = intercepto

Para validar e avaliar a precisão das técnicas analíticas usadas pelo ICP OES, um teste de adição/recuperação para os elementos analisados foi realizado em uma amostra de cada grupo de atom adicionando 0,5 mg/L de cada analito. O método teve um intervalo de recuperação de 80-110% para o pico de 0,5 mg/L, que está entre 80-120% do limite previamente estabelecido proposto pela União de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e Associação de Químicos Analíticos Oficiais (AOAC) (AOAC, 2002; FDA; EPA, 2014a; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

A precisão das medições foi determinada por um teste de pico e recuperação adicionando 0,5 mg/kg de cada metal nas amostras, onde o método teve boa precisão e as recuperações ficaram entre 95% e 117, sendo elas: Al 95%, As 100%, Ba 98%, Ca 105%, Cd 103%, Co 99%, Cr 101%, Cu 97%, Fe 103%, Ni 98%, Pb 100%, Se 117% e Zn 100%.

Toda a metodologia foi adaptada da referência de Mermet e Poussel (1995), onde o desempenho das medições realizadas em relação aos parâmetros de seletividade, estabilidade e o limite de detecção foram estimados a partir desses resultados experimentais, visando identificar os melhores resultados gerados pelo ICP OES.

4.8 Avaliação de risco à saúde

4.8.1 Dose de ingestão diária crônica (DDC)

O risco para a saúde humana de ingestão de metais pesados foi avaliado com base na dose de ingestão diária crônica (DDC) para um contaminante químico no atum durante o período de exposição e a quantidade de ingestão de peixe. DDC (mg/kg/dia) foi calculado usando a seguinte Equação (1):

$$DDC = \frac{C_{\text{atum}} \times TI_{\text{atum}} \times FE \times DE}{MC \times TM} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde DDC é a dose diária crônica de consumo de atum; C_{atum} é a concentração dos elementos químicos presentes nas amostras (mg/kg) comercializadas pelas empresas (G, C, O e P) em diferentes tipos de conservas de pescado (ARN, ASN, ARO, ASO); TI_{atum} é a taxa de ingestão (130g/dia); FE é a frequência de exposição (3× por semana = 156 dias/ano), conforme recomendado pela FDA e EPA (FDA; EPA, 2014b; US EPA, [s.d.]); DE é a duração da exposição (exposição à vida = 8, 18 e 30 anos); MC é a massa corporal (pessoa de 8 anos = 26 kg; 18 anos = 62 kg; 30 anos = 70 kg); e TM é o tempo médio ($TM = DE \times 365$ dias/ano). O consumo médio diário de peixe foi de 130 g/dia perto do recomendado (ADEBIYI; ORE; OGUNJIMI, 2020; HOSOMI; YOSHIDA; FUKUNAGA, 2012), e, além disso, a escolha da porção foi determinada de acordo com a quantidade de peixe de uma lata de atum.

4.8.2 Risco Cancerígeno

As estimativas de risco cancerígeno representam a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer ao longo da vida devido a uma exposição específica a uma substância química cancerígena, ou seja, exposição a doses diárias ao longo

dos anos de vida. Neste trabalho foi avaliado o risco cancerígeno frente à exposição ao elemento As.

O risco cancerígeno (RC) é calculado pela seguinte equação:

$$\text{Risco Cancerígeno} = \text{DDC} \times \text{FD} \quad (\text{Eq. 2})$$

DDC é a dose diária de ingestão crônica de elementos carcinogênicos (mg/kg/dia), e o risco carcinogênico (RC) é quantificado pelo fator de declive de câncer (FD) de cada elemento químico. Suas unidades são o inverso do DDC da dose média diária ao longo da vida, porque a proporção é uma probabilidade (ou seja, sem unidade). FD de As é 1,5/mg/kg/dia. O risco de câncer é uma soma de elementos cancerígenos individuais em diferentes vias de exposição dentro do câncer total (R). De acordo com a USEPA (1989), os valores do risco de câncer aceitáveis são aqueles $<10^{-4}$.

4.8.3 Avaliação de risco não carcinogênico

O risco não carcinogênico à saúde para humanos pela ingestão de peixes contaminados com metais pesados foi obtido usando um quociente de risco (QR), que é uma razão de DDC e dose de referência (RfD), determinada pela seguinte Equação (3):

$$\text{QR} = \frac{\text{DDC}}{\text{RfD}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Os valores RfD para o cálculo de risco foram estabelecidos pelo Comitê Conjunto de Especialistas em Aditivos Alimentares da Organização para Alimentos e Agricultura/Organização Mundial da Saúde "Segurança e qualidade dos alimentos: Relatórios resumidos", (WHO; JECFA, [s.d.]) e os níveis de triagem regional para uso por avaliadores de risco no local triagem de contaminantes químicos para avaliação da saúde humana, cujos valores de RfD para os elementos foram estabelecidos: Al = 1,0 mg /kg/dia; As = 0,0003 mg/kg/dia; Ba = 0,2 mg/kg/dia; Ca = não disponível; Cu = 0,04 mg/kg/dia; Fe = 0,7 mg/kg/dia; Se = 0,005mg/kg/dia; Zn = 0,3 mg/kg/dia (FAO, 2019; USEPA IRIS, [s.d.]). Como mostrado na Equação 3, um risco tóxico é considerado ocorrer se $\text{QR} > 1$, enquanto $\text{QR} < 1$ representa um perigo desprezível (efeitos adversos não cancerígenos) (LIANG et al., 2017).

Outro conceito relacionado ao QR é o Índice de Risco (IR). É a soma dos quocientes de risco para exposição simultânea a dois ou mais metais, ou seja, $IR = QR_{Al} + QR_{As} + QR_{Ba} + QR_{Cu} + QR_{Fe} + QR_{Se}$. Se $IR < 1$, o consumo de atum enlatado é seguro, enquanto no caso de $IR > 1$, o consumo de atum enlatado pode representar um risco para a saúde (LIANG et al., 2017).

4.9 Cálculo do índice poluição (IP)

O cálculo do índice de poluição (IP) é escrito conforme a Equação 4 abaixo, onde se $IP > 1$ indica contaminação de amostras podem ser consideradas tóxicas (ADEBIYI; ORE; OGUNJIMI, 2020; FASASI; OBIAJUNWA, 2000).

Os valores adotados como Limite Permitido em peixe ou porções de alimento na Eq. 4: Al= 1 µg/g (ANVISA, 2013), Fe= 43 µg/g, Zn= 50 µg/g, Cu (FAO/WHO, 2011), As= 2 µg/g (NATIONAL RESIDUE SURVEY, 2012), e Pb= 0,4 µg/g (CE, 2006). Para Se, elemento que não possui referência de valor de limite permitido em peixes, foi adotado o Limite de Ingestão Superior Tolerável (UL), que é de 400 µg/dia (JOINT, 2002).

$$IP_{elemento} = \frac{\text{Concentração do metal da amostra}(\mu g / g)}{\text{Limite permitido}} \quad (\text{Eq. 4})$$

4.10 Análise estatística

Os dados foram analisados por ANOVA de duas vias usando o software GraphPad Prism 8 versão 8.0 para Windows (GraphPad Software, San Diego, CA, EUA). As fontes de variação consideradas foram as marcas das amostras, a estrutura (ralada ou sólida) e o solvente (óleo ou caldo vegetal). A significância das diferenças entre as médias para o elemento traço individual foi considerada em $p < 0,05$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinação da porção de peixe foram consideradas as informações dos rótulos dos produtos. As embalagens de atum indicam em seus rótulos um peso bruto padrão de 170 g (carne e líquido de cobertura), sendo este composto por uma porção de 130 g ou 120 g de carne, variando de acordo com a marca. Para apresentação dos valores finais de macro e microelementos (mg/kg) de cada amostra, os cálculos de conversão dos teores elementares foram baseados em porções padronizadas de 130 g de carne de atum (mg/130g).

5.1 Análise mineral de atum enlatado

Os teores de Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Se e Zn detectados em amostras de atum enlatado foram apresentadas na Tabela 6.

Elementos como Cd, Co, Cr, Ni e Pb apresentaram teores abaixo do limite de detecção em todas as amostras. Dessa forma, foram retirados da tabela 6.

Tabela 6 - Dados analíticos sobre o conteúdo elementar presente no atum enlatado detectado em ICP OES (mg/Lata 130g $\pm$ desvio padrão de triplicatas)

Elemento	Atum Ralado Natural - ARN (mg/130g)				Atum Ralado em Óleo - ARO (mg/130g)				Atum Sólido Natural - ASN (mg/130g)				Atum Sólido em Óleo - ASO (mg/130g)				Referência para adultos de 70 kg (mg/dia)
	ARN-G	ARN-C	ARN-O	ARN-P	ARO-G	ARO-C	ARO-O	ARO-P	ASN-G	ASN-C	ASN-O	ASN-P	ASO-G	ASO-C	ASO-O	ASO-P	
Al	1,8702 $\pm$	1,3330 $\pm$	2,3765 $\pm$	1,7033 $\pm$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,5912 $\pm$	2,6586 $\pm$	6,1538 $\pm$	3,2533 $\pm$	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007 $\pm$	19,95 ^A
	0,419	0,003	0,439	0,325					0,034	0,395	0,432	0,536				0,000	
As	0,2526 $\pm$	0,2096 $\pm$	0,2135 $\pm$	0,1915 $\pm$	0,2318 $\pm$	0,2201 $\pm$	0,1793 $\pm$	0,2093 $\pm$	0,1729 $\pm$	0,1999 $\pm$	0,1662 $\pm$	0,2172 $\pm$	0,2438 $\pm$	0,2189 $\pm$	0,2283 $\pm$	0,2423 $\pm$	0,147 ^B
	0,011	0,007	0,004	0,011	0,001	0,013	0,006	0,027	0,002	0,012	0,003	0,006	0,006	0,001	0,014	0,020	
Ba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0039 $\pm$	0,0017 $\pm$	<LOD	15,1536	9,6450 $\pm$	<LOD	0,0077 $\pm$	0,0302 $\pm$	0,0173 $\pm$	0,0172 $\pm$	1,4 ^C
							0,015	0,000		$\pm$ 4,001	4,804		0,003	0,007	0,028	0,004	
Ca	0,0738 $\pm$	0,0147 $\pm$	0,0272 $\pm$	0,0285 $\pm$	<LOD	<LOD	<LOD	0,0379 $\pm$	5,4418 $\pm$	5,2614 $\pm$	5,7353 $\pm$	6,2141 $\pm$	8,9567 $\pm$	8,1961 $\pm$	9,2222 $\pm$	8,8095 $\pm$	2000 - 2500 ^D
	0,026	0,003	0,003	0,006				0,005	0,246	0,034	0,107	0,036	0,228	0,393	2,636	0,379	
Cu	0,0835 $\pm$	0,0671 $\pm$	0,0871 $\pm$	0,0377 $\pm$	0,0599 $\pm$	0,0308 $\pm$	0,0415 $\pm$	0,1037 $\pm$	<LOD	0,0083 $\pm$	<LOD	0,0179 $\pm$	0,0439 $\pm$	0,0221 $\pm$	0,0250 $\pm$	0,0272 $\pm$	35 ^E
	0,004	0,034	0,012	0,014	0,020	0,005	0,006	0,013		0,000		0,004	0,004	0,003	0,005	0,004	
Fe	3,8133 $\pm$	3,3077 $\pm$	3,2787 $\pm$	3,9672 $\pm$	2,2768 $\pm$	1,4166 $\pm$	1,8487 $\pm$	2,7704 $\pm$	1,0316 $\pm$	1,9731 $\pm$	1,0716 $\pm$	2,1713 $\pm$	1,2071 $\pm$	1,0985 $\pm$	1,1591 $\pm$	1,4196 $\pm$	56 ^F
	0,469	0,031	0,057	0,249	0,608	0,137	0,719	0,360	0,059	0,036	0,055	0,161	0,024	0,037	0,009	0,106	
Se	0,3385 $\pm$	0,2248 $\pm$	0,2597 $\pm$	0,2461 $\pm$	0,2253 $\pm$	0,2525 $\pm$	0,2639 $\pm$	0,2565 $\pm$	0,1650	0,1902 $\pm$	0,1920 $\pm$	0,1633 $\pm$	0,1997 $\pm$	0,2595 $\pm$	0,2596 $\pm$	0,2653 $\pm$	0,04 ^D
	0,021	0,003	0,005	0,014	0,016	0,017	0,049	0,033	$\pm$ 0,001	0,013	0,001	0,005	0,011	0,005	0,014	0,023	
Zn	0,0530 $\pm$	0,0229 $\pm$	0,0361 $\pm$	0,0329 $\pm$	0,0333 $\pm$	0,0156 $\pm$	0,0255 $\pm$	0,0489 $\pm$	0,0131 $\pm$	0,0216 $\pm$	0,0118 $\pm$	0,0174 $\pm$	0,0209 $\pm$	0,0144 $\pm$	0,0163 $\pm$	0,0130 $\pm$	70 ^E
	0,005	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,006	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	

Nota: < LOD – concentração do elemento abaixo do limite de detecção. ^A: (WHO; JECFA, [s.d.]); ^B: (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2009); ^C: (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004); ^D: (FOOD; NUTRITION BOARD, 2001); ^E: (MEETING; ADDITIVES; ORGANIZATION, 2004); ^F: (JOINT; ADDITIVES; ORGANIZATION, 2000).

5.1.1 Teor de alumínio

De acordo com a Tabela 6, o valor da concentração de Al em Atum Ralado Natural nas respectivas amostras variou de $1,3330 \pm 0,003$ a $2,3765 \text{ mg}/130\text{g} \pm 0,439 \text{ mg}$. Não houve a quantificação de Al no grupo Atum Ralado em Óleo. A maior variação entre os valores da concentração de Al foi quantificada em Atum Sólido ao Natural ($2,5912 \pm 0,034$ a $6,1538 \text{ mg}/130 \text{ g} \pm 0,432\text{mg}$). No grupo Atum Sólido em Óleo, somente foi quantificado Al na amostra ASO-P ($0,0007 \pm 0,00002 \text{ mg}/130\text{g}$).

Na comparação entre grupos com o mesmo tipo de corte, ARN x ARO e ASN x ASO, o grupo de Atum Ralado ao Natural não apresentou diferença estatística entre as amostras ARN-G, ARN-C, ARN-O e ARN-P. Entre as amostras do grupo Atum Ralado em Óleo também não houve diferença estatística. Entretanto, quando os dois grupos foram comparados entre si (atum ralado conservado em caldo natural X atum ralado conservado em óleo), os resultados das amostras de ARN foram significativamente maiores ($P < 0,0001$) que o teor de Al presente nas amostras do grupo ARO (Tabela 9 – Apêndice A).

Quanto aos grupos de Atum Sólido (ASN e ASO), não houve diferença entre as marcas do grupo ASN, bem como entre as marcas do grupo ASO (Tabela 9 – Apêndice A). Contudo, quando os dois grupos foram comparados entre si, os teores de Al nas amostras de ASN foram significativamente maiores que os teores encontrados nas amostras do grupo ASO ($P < 0,0001$).

Nota-se então que as amostras conservadas em óleo (ARO e ASO) apresentaram teores de Al significativamente menores que amostras dos grupos ARN e ASN, onde atum foi conservado em caldo natural ($P < 0,0001$) (Tabela 9 – Apêndice A).

A Tabela 10, apêndice B, que faz a comparação entre grupos conservados em mesmo tipo de líquido de cobertura (caldo natural ou óleo), a fim de verificar o impacto dos dois diferentes tipos de corte na quantificação dos elementos. Na comparação entre os grupos ARN e ASN, nota-se que os valores de Al no grupo de atum sólido foram maiores que os encontrados em atum ralado, entretanto apenas a marca ASN-O ($6,1538 \text{ mg}/130\text{g}$) apresentou-se significativamente maior entre os dois grupos. Nesse caso, a análise estatística apontou que o tipo de corte e a marca foram fatores para que a amostra ASN-O tivesse diferença estatística

($P < 0,0001$) em relação às outras.

Quanto ao valor de Al nas amostras de atum conservado em óleo, não houve diferença entre o grupo de Atum Ralado em Óleo e Atum Sólido em Óleo ($P = 0,9995$) (Tabela 10 – Apêndice B), inclusive apenas a amostra ASO-P apresentou teor de Al superior ao LOD do equipamento, apontando que o atum conservado em óleo tem valores muito baixos de Al, independente do tipo de corte do peixe.

O conteúdo de Al nas amostras dos grupos de atum conservados em caldo natural (ASN e ARN) são maiores que amostras de peixe enlatado de países como na Turquia (0,0585 mg/130g e 0,7033 mg/130g), Canadá (0,2347 mg/130g), Índia (0,4109 mg/130g) e Líbano (0,6183 mg/130 g) (AL GHOUL et al., 2020; MAHALAKSHMI et al., 2012; TURKMEN, 2005; TUZEN; SOYLAK, 2007). Já as amostras deste trabalho que foram conservadas em óleo (ARO e ASO) apresentaram teores de Al inferiores aos trabalhos dos outros países citados.

A concentração de Al permitida em filé de peixe é de 0,13 mg/130g (ANVISA, 2013), sendo assim, apenas as amostras de atum conservadas em óleo (ARO e ASO) apresentaram conformidade com a concentração permitida do elemento.

O consumo de Al varia entre 21 - 69 mg/semana para crianças (30 kg) e 14 - 105 mg/semana para adultos (70 kg) (DORDEVIC et al., 2019). A exposição ao Al proveniente de alimentos pode representar um risco maior para as crianças, considerando seu peso corporal e a ameaça de atingir o limite estabelecido pela OMS de 2 mg/kg/semana (FAO/WHO, 2011).

O Al não é um elemento essencial para a vida e é comumente considerado tóxico para os humanos; entretanto, sua toxicidade depende da via de exposição e solubilidade. O contato mínimo com o alumínio não é um problema para o corpo. O corpo humano pode excretar pequenas quantidades com muita eficiência. Entretanto, altas exposições ao elemento podem não ser bem manipuladas pelo organismo, gerando acúmulo em várias partes do corpo, como cérebro, ossos, rins e fígado. A exposição de longo prazo a baixos níveis de Al leva a efeitos tóxicos (BASSIONI et al., 2012; KLOTZ et al., 2017), assim como mudanças associadas ao envelhecimento cerebral e neurodegeneração (BONDY, 2014). Na verdade, o risco de consumir alimentos com uma grande quantidade de Al está associado a doenças de Alzheimer, doença de Parkinson (INAN-EROGLU; AYAZ, 2018), distúrbio ósseo

(competindo com cálcio e fosfato), disfunções renais, intestinais, citotóxicas e neurotóxicas, anemia e outras (CIMINELLI et al., 2017; DORDEVIC et al., 2019).

5.1.2 Teor de Arsênio

Na Tabela 6, os teores de As nas amostras de carne no grupo ARN variou de $0,2526 \text{ mg}/130\text{g} \pm 0,011\text{mg}$ a $0,1915 \text{ mg}/130\text{g} \pm 0,011\text{mg}$. Para o grupo ARO, as concentrações de As variaram de $0,2318 \pm 0,001\text{mg}$ a $0,1793 \text{ mg}/130\text{g} \pm 0,006\text{mg}$. As análises de As em carne do grupo ASN nas quatro marcas variaram entre um intervalo de $0,2172 \pm 0,006 \text{ mg}$ e $0,1662 \pm 0,003 \text{ mg}$ em cada porção de 130g de carne. Quanto aos valores de As em amostras de ASO, os teores do elemento estiveram entre um curto intervalo de $0,2438 \pm 0,006 \text{ mg}$ a $0,2189 \pm 0,001 \text{ mg}/130\text{g}$.

Na comparação entre os grupos de atum ralado (ARN x ARO) não houve diferença estatística significativa entre eles. O mesmo fato se deu entre amostras dos grupos ASN e ASO, ($P= 0,0495$), o que indica que o tipo de líquido de cobertura utilizado nas conservas não influencia nos teores de As das conservas de atum (Tabela 9 - Apêndice A).

As amostras conservadas em caldo vegetal (ARN e ASN), quando comparadas, não apresentaram diferença estatística significativa entre elas (Tabela 10 – Apêndice B), apontando que o tipo de corte do atum também não influencia nos teores de As em amostras conservadas em caldo natural.

Nos grupos de atum conservados em óleo, Tabela 10, houve diferença entre as marcas de um mesmo grupo (ARO), onde as amostras ARO-G, ARO-C e ARO-P foram significativamente maiores em As do que a amostra ARO-O. Quanto ao grupo ASO, a amostra ASO-G apresentou teor de As significativamente maior em relação às outras amostras dos grupos de atum conservado em óleo ($P= 0,0012$).

Todos os teores de As detectados no atual estudo foram maiores do que os valores encontrados em amostras de atum enlatado comercializado no Rio de Janeiro, Brasil ($0,013$ a $0,13 \text{ mg}/130\text{g}$), Alabama, EUA ($0,0 - 0,0002 \text{ mg}/130\text{g}$) e Irã ($0,0048 - 0,0034 \text{ mg}/130\text{g}$) (IKEM; EGIEBOR, 2005; KHANSARI; GHAZI-KHANSARI; ABDOLLAHI, 2005; SANTOS; JACOB; VIDAL, 2009).

As concentrações encontradas em nossos resultados indicam um nível de As bem próximo dos níveis relatados para atum enlatado no Irã ($0,1846 \text{ mg}/130 \text{ g}$)

(ANDAYESH et al., 2015). Ao comparar os presentes resultados com dados de nosso país, como os de Usydus e seus colaboradores (2008) que avaliaram a presença do elemento em atum comercializado em São Paulo no Brasil, nota-se que os valores atuais estão acima do intervalo do encontrado em 2008 (0,567 - 1,534 mg/130 g).

Provisões diárias determinadas pela UL para homens, mulheres, gestantes e crianças ainda não foram estabelecidas. No entanto, não há níveis seguros para ingestão de As, uma vez que esse valor foi retirado das recomendações da Organização para Alimentação e Agricultura e Organização Mundial de Saúde (FAO/WHO, 2011), portanto, usa-se como referência a determinação anterior de um consumo limite semanal de 0,015 mg/kg de massa corporal, de acordo com outros estudos (CIMINELLI et al., 2017; LEE et al., 2018; ROYA; ALI, 2017). Sendo assim, as concentrações do elemento são superiores aos valores de limite de ingestão diária tolerável para As determinado pela FAO/OMS para alimentos em geral (0,0021 mg/kg/dia, equivalente a 0,147 mg/dia para adultos de 70 kg) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2009).

De acordo com a Nationwide Food Consumption Survey (NFCS), a média estimada de ingestão diária de As nos Estados Unidos é de 20 mg/dia para crianças de 6 anos, 47 mg/dia para homens de 40-45 anos e 37 mg/dia para mulheres de 40-45 anos. Segundo os autores, os frutos do mar são os alimentos que mais contribuem para a ingestão do elemento (TAO; MICHAEL BOLGER, 1999). Assim, os valores de As no atum encontrados no atual trabalho (Tabela 6) estão abaixo dos valores de consumo analisados pelo NFCS (TAO; MICHAEL BOLGER, 1999). A exposição de longo prazo ao arsênio presente em água potável e alimentos pode causar câncer (HUQ et al., 2006). Na verdade, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou os compostos de arsênio como cancerígenos para humanos. Isso é baseado em evidências suficientes em humanos de que esses compostos podem causar: disfunções respiratórias, doenças gastrointestinais e neuro-cardiovasculares, distúrbio de anemia, distúrbio hepático, leucopenia e trombocitopenia, diabetes, efeitos citotóxicos e de genotoxicidade (HUQ et al., 2006; SANTRA et al., 2013; SHANKAR; SHANKER, 2014).

A concentração de As permitida em filé de peixe é de 0,002 mg/g (NATIONAL RESIDUE SURVEY, 2012), nesse caso, a porção padrão de 130 g de carne usada nesse estudo, poderia apresentar um limite de 0,26 mg de As. Sendo assim, todas as amostras analisadas em nosso estudo apresentaram teor de As de acordo com a concentração permitida. Entretanto, algumas amostras tiveram uma dosagem do elemento muito próxima ao limite permitido, o que gera a necessidade de atenção quanto às porções ingeridas por cada indivíduo.

5.1.3 Teor de Bário

A tabela 6 mostra que os valores de Ba nas amostras de carne foram inferiores LOD ($<0,0004565$ mg/kg) em todas as marcas de ARN. No grupo ARO, o Ba foi identificado em duas amostras de carne: ARO-O ($0,0039 \pm 0,015$ mg/130g) e ARO-P ($0,0017 \pm 0,0004$ mg/130g).

Quanto às análises do grupo ASN, a amostra ASN-C apresentou $15,1536 \pm 4,001$ mg/130g de Ba, enquanto a amostra ASN-O foi quantificada com $9,6450 \pm 4,804$ mg/130g de Ba (Tabela 6). No grupo ASO todas as amostras foram quantificadas, com valores que variaram entre $0,0302 \pm 0,007$ mg/130g e $0,0077 \pm 0,003$ mg/130g (Tabela 6).

Quando comparados (Tabela 9 – Apêndice A), os grupos ARN e ARO não apresentaram diferença significativa entre eles. No grupo ASN as marcas quantificadas (ASN-C e ASN-O) tiveram diferença estatística em relação às marcas ASN-G e ASN-P (Tabela 9 – Apêndice A). As amostras do grupo ASO não se diferenciaram entre si. Na comparação entre os dois grupos de atum sólido, ASN x ASO, (Tabela 9 – Apêndice A) apenas as amostras ASN-C e ASN-O foram significativamente maiores que todas as amostras de ASO ($P= 0,0168$).

Em relação aos grupos de atum conservados em mesmo tipo de líquido de cobertura (Tabela 10 – Apêndice B), na comparação entre ARN e ASN, novamente, apenas as amostras ASN-C e ASN-O foram significativamente maiores que todas as amostras de ARN ($P= 0,032$). Entre as amostras conservadas em óleo também houve diferença significativa, sendo o grupo ASO maior que o ARO em quantidade de bário por porção de atum ($P= 0,006$).

Os teores de Ba em ARO e ASO estão próximos dos valores relatados para atum enlatado ($0,055$ mg/130 g) adquirido nos mercados da Jordânia (ABABNEH;

AL-MOMANI, 2013). Enquanto as amostras de ASN apresentaram um conteúdo de Ba maior do que aqueles encontrados em peixes da Coréia do Sul (0,0056 mg/130g) (PARK et al., 2019), bem como nas amostras da Nova Zelândia e Reino Unido (0,52 - 17,03 mg/130 mg) (PEARSON; ASHMORE, 2020).

A toxicidade humana do Ba ocorre principalmente devido à ingestão acidental de derivados solúveis, seja por meio aquoso ou meio ácido (MINNS, 2014).

Até o momento não há um UL definido para Ba. Por outro lado, existe um valor-limite de ingestão diária tolerável do elemento, determinado pela FAO/OMS, que é de 0,02 mg/kg/dia na água de beber, equivalente a 1,4 mg/dia para 70 kg adultos) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004). Além disso, Montanari (2015) descreveu o elemento como parte dos contaminantes metálicos, onde o sulfato de bário é utilizado na fabricação de latas e tampas como carga inorgânica. Considerando o limite proposto pelo Regulamento da Comissão 10/2011 de 1 mg/kg para migração específica de compostos de embalagem para alimentos (EUROPEAN COMMISSION, 2011, p. 2) e seguindo a referência brasileira do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o CONAMA, para valor máximo permitido para o Ba em água para consumo humano (0,7mg/L) (BRASIL, 2008), pode-se dizer que os valores de Ba em ARN, ARO e ASO estão abaixo desses limites, enquanto ASN-C e ASN-O estão acima dele.

Ainda que não exista um nível máximo de Ba estabelecido para peixes na legislação brasileira, de acordo com Minns a intoxicação ocorrida pelo Ba pode levar à uma parada cardiorrespiratória, além disso, esse metal bloqueia a passagem de K, gerando interferência na saída do elemento para fora da célula. Medeiros e colaboradores afirmam que além dos riscos à saúde cardíaca e vascular, a exposição a sais de bário solúveis pode causar disfunção renal (MINNS, 2014).

O acúmulo de Ba pode ocorrer pela exposição no local de trabalho ou pelo consumo de água e alimentos contaminados. A quantidade média de ingestão em todo o mundo e sua variação geográfica não recebem a devida atenção das pesquisas. Ao mesmo tempo, e de forma contraditória, presença do elemento pode produzir efeitos diversos, principalmente em casos de exposição, seja em doses baixas ou moderadas. As informações sobre os efeitos potenciais à saúde da

exposição ao Ba provêm principalmente de estudos em animais (PEANA et al., 2021).

5.1.4 Teor de Cálcio

Os teores de Ca das amostras de carne de ARN (Tabela 6) variaram de $0,0738 \pm 0,026$ mg/130g a $0,0147 \pm 0,003$ mg/130g. Conforme podemos observar na Tabela 6, para as amostras ARO-G, ARO-C e ARO-O não foram quantificados o elemento Ca. Entretanto, em amostras da marca ARO-P a concentração de Ca foi de $0,0379 \pm 0,005$ mg/130g.

As marcas do grupo ASN variaram entre $6,2141 \pm 0,036$ mg/130g e $5,2614 \pm 0,034$ mg/130g, enquanto as amostras do grupo ASO tiveram como valor máximo e mínimo de $9,2222 \pm 2,636$ mg/130g e $8,1961 \pm 0,393$ mg/130g.

No grupo ARN a amostra ARN-G ($0,0739 \pm 0,026$ mg/130g) apresentou valor significativamente maior que as outras amostras do mesmo grupo. No grupo ARO as amostras foram estatisticamente semelhantes (Tabela 9 - Apêndice A).

Quanto à comparação entre os grupos de atum ralado (ARN x ARO), o grupo ARN apresentou uma quantidade de Ca significativamente maior que o grupo ARO ($P= 0,007$).

Os grupos de atum sólido, ASN e ASO, apresentaram diferença estatística quando comparados ($P= 0,0068$), ou seja, o tipo de líquido de cobertura influenciou nos teores de Ca dos produtos (Tabela 9 - Apêndice A). Entretanto, não houve diferença entre as marcas pertencentes a um mesmo tipo de grupo. Os valores de Ca encontrados nesses dois grupos estão próximo das concentrações relatadas para atum cru e cozido no vapor (4%) na Espanha (CORMICK; BELIZÁN, 2019).

A comparação entre amostras de mesmo líquido de cobertura (Tabela 10 – Apêndice B) mostrou grande diferença estatística significativa entre o grupo de ARN e ASN, sendo as amostras de Atum Sólido ao Natural responsáveis pelos maiores teores de Ca ($P<0,0001$). Da mesma forma, ao comparar os grupos com amostras conservadas em óleo, o grupo ASO apresentou quantidades de Ca significativamente maiores que as encontradas nas amostras do grupo ARO ($P<0,0001$). Isso pode indicar que o tipo de corte tem influência quanto aos teores de Ca no atum enlatado. Nesse caso, as conservas de atum sólido, como as amostras dos grupos ASN e ASO apresentam maiores teores do elemento

independente do tipo de líquido de cobertura usado na conserva do produto.

Os teores de Ca encontrados nesse trabalho foram menores que os resultados encontrados em atum enlatado comercializado na Polônia, onde a média do elemento foi de 61,49 mg/130g (USYDUS et al., 2008).

O Ca é um elemento essencial, e seu consumo adequado está relacionado a menor risco de distúrbios hipertensivos, menor pressão arterial, menores valores de colesterol, redução da osteoporose, reabsorção óssea e outros, enquanto em maior concentração está associado à formação de cálculos renais e infarto do miocárdio em idosos (CORMICK; BELIZÁN, 2019). Então, é preciso atentar-se à possibilidade de um consumo excessivo. Segundo Lino (2019) o Ca, mesmo sendo um mineral essencial ao corpo humano, quando ingerido de maneira excessiva torna-se danoso para a saúde, podendo causar muitos efeitos adversos, tais como calcificação das artérias e problemas cardíacos.

O limite permitido de Ca definido pela UL é de 2500 mg/dia. A comparação entre os valores detectados e o valor estabelecido pela UL considera a concentração de cálcio nas amostras abaixo dos limites propostos, não apresentando risco para a ingestão desse elemento (FOOD; NUTRITION BOARD, 2001).

5.1.5 Cádmio (Cd), Colbalto (Co), Cromo (Cr), Niquel (Ni) e Chumbo (Pb)

As concentrações de Cd, Co, Cr, Ni e Pb em todas as amostras de atum estão abaixo do limite de detecção, ou seja, inferiores a 0,0001mg/130g; 0,000262 mg/130g; 0,000192 mg/130g e 0,0003259 mg/130g, respectivamente.

Estudos internacionais que avaliaram esses mesmos elementos em amostras de peixe apresentaram teores maiores que os detectados nas amostras deste trabalho (GHAFARI; SOBHANARDAKANI, 2017; IKEM; EGIEBOR, 2005; KHANSARI; GHAZI-KHANSARI; ABDOLLAHI, 2005; MAHALAKSHMI et al., 2012; OKYERE; VOEGBORLO; AGORKU, 2015; PARK et al., 2019; TUZEN; SOYLAK, 2007; USYDUS et al., 2008).

Segundo a FAO, os teores permitidos de Cd, Cr, Ni e Pb em são de 0,026 mg/130g, 0,13 mg/130g, 0,052 mg/130g e 0,78 mg/130g, respectivamente. Dessa forma, os resultados encontrados nas amostras de atum em conserva brasileiro não

ultrapassam as concentrações recomendadas (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2011).

Vennam e colaboradores (2020) revisaram os mecanismos de toxicidade sistêmica e neurotóxica para alguns elementos e dentre eles estavam Cd, Co e Pb. Os autores conferiram evidências de uma associação entre glaucoma, doença de Alzheimer, de Parkinson e a esclerose lateral amiotrófica (ELA) e o acúmulo de metais pesados nos tecidos oculares ou no sistema nervoso central.

Quantidades vestigiais de Co são essenciais para seres humanos e outros mamíferos, uma vez que é um componente integrante do complexo da vitamina B12. Sua deficiência em humanos é semelhante à deficiência dessa vitamina, ocasionando sintomas como anemia e distúrbios do sistema nervoso. Em concentrações mais altas, no entanto, o Co é tóxico para seres humanos, animais e plantas (MEDEIROS et al., 2012), podendo causar neuropatia óptica e retinopatia, estresse oxidativo, resultando em danos ao DNA, apoptose precoce, danificação do endotélio dos vasos sanguíneos, estresse oxidativo intracelular, inibição da bomba de Na/K e prejuízo à homeostase de Ca. Além disso, o dano vascular causado pela intoxicação por Cd pode levar a uma série de distúrbios sistêmicos, como hipertensão, dano renal e disfunção vascular (VENNAM et al., 2020).

O Pb é um elemento que também pode perturbar o metabolismo humano, devido seu caráter tóxico. Junto com o Cd, o Pb foi incluído na lista das 20 principais substâncias perigosas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e da Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) (KEITH et al., 2007; RAI et al., 2019).

O Cr é um elemento essencial e, ao mesmo tempo, cancerígeno na concentração excessiva. Mesmo a baixa concentração de cromo é muito essencial e necessária para o metabolismo completo da glicose no corpo humano (ASLI et al., 2020). A toxicidade de Cr pode causar dermatoses alérgicas, úlceras, asma ocupacional e bronquite, além da predispor carcinogênese. A contaminação de alimentos não é descartada e a excessiva ingestão oral pode resultar em irritação gastrointestinal, choque cardiocirculatório e necrose tubular aguda (COZZOLINO; COMINETTI, 2013).

Frente aos danos relacionados às contaminações de Cd, Co, Cr, Ni e Pb em alimentos, as amostras desse trabalho mostram-se seguras quanto a esses

elementos.

5.1.6 Teor de Cobre

No grupo ARN a concentração de Cu variou de $0,0871 \pm 0,012$ mg/130g a $0,0377 \pm 0,014$ mg/130g (Tabela 6). Enquanto as amostras do grupo ARO foram quantificados entre $0,1037 \pm 0,013$ mg/130g e $0,0308 \pm 0,005$ mg/130g (Tabela 6). No grupo ASN, foram detectados os valores de duas amostras: ASN-P ($0,0179 \pm 0,004$ mg/130g) e ASN-C ($0,0083 \pm 0,0004$ mg/130g) (Tabela 6). Os teores de Cu nas amostras do grupo ASO estiveram entre $0,0439 \pm 0,004$ mg/130g e $0,02221 \pm 0,003$ mg/130g (Tabela 6).

As amostras do grupo ARN não se diferenciaram estatisticamente entre si (Tabela 9 – Apêndice A). Enquanto no grupo ARO a amostra ARO-P, com teor médio de $0,1037 \pm 0,013$ mg/130 g, foi estatisticamente maior em quantidade de cobre que as outras amostras do grupo de atum ralado e conservado óleo. Esses valores estão próximos ao atum obtido no Egito ($0,1626$ mg/130 g) (HUSSEIN; KHALED, 2014) e superiores aos encontrados na Turquia ($0,0026$ mg/130 g) (MOL, 2011). O solvente e a estrutura foram fundamentais para a variação do cobre nas amostras, respondendo por 61,4% ($<0,0001$), seguidos pela interação com as marcas (28,74%; $p = 0,0001$), as amostras raladas e as amostras em óleo registraram maiores teores de cobre. A marca sozinha foi responsável por apenas 3,88% das variações ($p = 0,04$).

Ao serem comparados (Tabela 9 – Apêndice A), os grupos de atum ralado (ARN x ARO) foram estatisticamente diferentes ($P = 0,0028$). Em relação a comparação entre os grupos de atum sólido (ASN x ASO) a diferença estatística entre eles foi maior, com o valor de $P < 0,0001$, sendo as amostras conservadas em líquido oleoso as que apresentaram os maiores teores do elemento Cu.

Em relação às comparações entre as amostras conservadas em mesmo líquido de cobertura (Tabela 10 – Apêndice B), o atum ralado apresentou teores de Cu significativamente maiores que a versão sólida, independente do tipo de líquido de conserva ($P < 0,0001$). Fato que pode indicar que o tipo de corte ralado influencia significativamente no acúmulo de Cu no produto.

O teor médio de Cu detectado em amostras sul-coreanas foi de $0,0626$ mg/130g. Dentre as 16 amostras de atum analisadas no presente trabalho, quatro

apresentaram valores superiores ao atum comercializado na Coreia do Sul (PARK et al., 2019), sendo estas ARN-G, ARN-C, ARN-O e ARO-P.

A concentração de Cu permitida especificamente em filé de peixe é de 0,0039 mg/130g, desta forma todos os resultados encontrados no atual trabalho ultrapassam o valor recomendado (FAO/WHO, 2011), exceto as duas amostras inferiores ao LOD, ASN-G e ASN-O, amostras que por sua vez são sólidas. No entanto, todas as concentrações de Cu em atum enlatado estão abaixo do valor limite de ingestão diária tolerável pela FAO/OMS para o elemento (0,5 mg/kg/dia, equivalente a 35 mg/dia para adultos de 70 kg). Portanto, a ingestão dessas amostras de atum enlatado deve ser segura para consumo quanto ao teor do elemento.

O Cu atua como componente em várias enzimas, isso explica sua participação em processos biológicos envolvidos na respiração, transporte de ferro, proteção contra estresse oxidativo, formação de ossos e vasos sanguíneos, coagulação sanguínea e crescimento celular. A deficiência de cobre em adultos pode resultar em distúrbios do sangue e do sistema nervoso (DABBAGHMANESH et al., 2011).

O consumo adequado do elemento promove benefícios à saúde, correlacionando-se com boa funcionalidade do sistema cardiovascular, baixa glicose no sangue, colesterol e níveis de lipídios (GONOODI et al., 2018), cognitivos, e não está associado a artrite ou câncer, cofator, efeitos antioxidantes, atividade oxidativa, absorção e outros (BOST et al., 2016).

Ao mesmo tempo, a ingestão elevada de cobre está relacionada à disfunção mitocondrial (MEHTA; TEMPLETON; O'BRIEN, 2006), danos ao fígado e doença de Alzheimer (BREWER, 2015), caracterizando-se como um elemento tóxico, por isso o corpo humano regula a homeostase do elemento de maneira cuidadosa por meio do sistema de transportadores de proteína (COZZOLINO; COMINETTI, 2013). A ingestão de altos níveis do elemento pode causar sintomas gastrointestinais agudos e, em casos incomuns, toxicidade hepática em indivíduos suscetíveis com exposição repetida (TAYLOR et al., 2020).

Existem condições específicas onde perturbações no metabolismo do cobre devido a condições genéticas podem resultar alterações nas dosagens do elemento, como é o caso da Síndrome de Menkes, que resulta em deficiência de

cobre, e a Doença de Wilson, que gera toxicidade pelo elemento (DE ROMAÑA et al., 2011).

5.1.7 Teor de Ferro

Apresentando maior quantidade nas amostras de carnes do grupo ARN, a concentração de Fe variou de $3,9672 \pm 0,249$ mg/130g a $3,2787 \pm 0,057$ mg/130g. No grupo ARO os valores máximo e mínimo foram $2,7704 \pm 0,360$ mg/130g e $1,4166 \pm 0,137$ mg/130g. Quanto ao grupo ASN, os teores estiveram entre $2,1713 \pm 0,161$ mg/130g e $1,0316 \pm 0,059$ mg/130g. Nas amostras de carne de atum do grupo ASO os teores de Fe variaram de $1,4196 \pm 0,106$ a $1,0985 \pm 0,037$ mg/130g (Tabela 6). O conteúdo de Fe observado no trabalho iraniano de Rahmani e seus colaboradores (2018), que quantificaram o elemento em atum enlatado, apontou valores intermediários (1,712 mg/130 g) aos teores determinados na presente análise.

As amostras do grupo ARN foram estatisticamente iguais, enquanto no grupo ARO a amostra ARO-P foi significativamente maior que as outras amostras do mesmo grupo. A comparação entre os grupos de atum ralado (Tabela 9 – Apêndice A) apontou que as amostras de ARN foram estatisticamente maiores em Fe do que o grupo de ARO ($P < 0,0001$).

As amostras de atum sólido apresentaram diferença entre as marcas do mesmo grupo (ASN). No grupo ASO, a amostra ASO-P diferenciou-se estatisticamente em relação às outras marcas (Tabela 9 – Apêndice A). Houve diferença estatística significativa entre os dois grupos de atum sólido, ASN e ASO. Nota-se algo em comum entre as comparações de grupos de mesmo tipo de corte: o tipo de líquido de cobertura foi um fator importante para a diferença estatística entre os grupos de atum. Nesse caso, as carnes conservadas em óleo apresentaram teores menores de ferro ($P < 0,0001$).

Em relação à comparação entre grupos conservados em caldo natural (Tabela 10 – Apêndice B), amostras do grupo ARN foram estatisticamente maiores em teores de Fe ($P < 0,0001$) do que amostras de ASN. Na comparação entre os grupos conservados em meio oleoso, ARO x ASO, uma amostra de atum ralado (ARO-P) apresentou valor de Fe estatisticamente maior que o grupo de atum sólido ($P = 0,0001$). A comparação entre os produtos conservados em mesmo tipo de

líquido mostra que amostras de atum ralado apresentaram teores maiores de Fe em relação às amostras de atum do tipo sólido. No trabalho de Park e colaboradores (2019) os autores afirmam sobre a possibilidade de liberação de componentes da lata quando em contato com o alimento. Um fator a ser considerado no caso do atum ralado é que a sua área de contato tanto com as máquinas durante o processo de industrialização, quanto com a lata ou até mesmo com o conteúdo líquido da conserva é maior do que a área de contato do atum sólido.

A ANOVA bidirecional nesse estudo identificou que as variações no Fe foram decorrentes da estrutura e do solvente (81,94%; $p < 0,0001$), da marca (8,045%; $p < 0,0001$) e da interação entre esses fatores (7,525, $p = 0,018$).

No atum enlatado comercializado nos Estados Unidos, os valores de Fe variaram de 0,0000013 a 0,011492 mg/130g (IKEM; EGIEBOR, 2005), dados muito menores do que os encontrados em nosso trabalho. Nas amostras turcas a média encontrada foi de 1,937 mg/130g (TUZEN; SOYLAK, 2007), valor semelhante às médias de Fe presente no grupo ARO. Por fim, um estudo coreano apontou 0,936 mg/130g de carne de atum enlatado (PARK et al., 2019), valor menor que o encontrado no atum enlatado comercializado atualmente no Brasil.

Os teores de Fe encontrados em todas as amostras de atum deste trabalho foram menores que a concentração de permitida em filé de peixe, que é de 5,59 mg/130g (FAO/WHO, 2011).

O nível de ingestão superior tolerável (UL) para homens, mulheres e gestantes é de 45 mg/dia de Fe, enquanto para crianças é de 40 mg/dia. Além disso, o valor limite de ingestão diária tolerável estabelecido pela FAO/OMS (JOINT; ADDITIVES; ORGANIZATION, 2000) é de 0,8 mg/kg/dia, equivalente a 56 mg/dia para adultos de 70 kg. Portanto, é improvável que a concentração de Fe nas amostras de atum enlatado cause efeitos adversos à saúde. A adequação dos níveis de Fe está correlacionada com a respiração máxima de oxigênio e desempenho de exercícios, transporte de elétrons, síntese de hemoglobina, imunidade, prevenção de anemia, desenvolvimento de gravidez, síntese de ácido desoxirribonucléico, modulação da saúde da microbiota intestinal, neurodesenvolvimento e outros (ABBASPOUR; HURRELL; KELISHADI, 2014; PASRICHA et al., 2014).

5.1.8 Teor de Selênio

Os teores de Se encontrados nas amostras dos dois grupos de atum ralado, ARN e ARO, (Tabela 6) indicaram diferença significativa, com $P = 0,0012$ (Tabela 9 - Apêndice A). Enquanto as amostras de carne do grupo ARN estiveram entre $0,3385 \pm 0,021$ mg/130g e $0,2248 \pm 0,003$ mg/130g, as quantidades máxima e mínima de Se encontradas no grupo ARO foram de $0,2639 \pm 0,049$ mg/130g e $0,2253 \pm 0,016$ mg/130g.

Quanto aos valores de Se encontrados em atum sólido (Tabela 6), o grupo ASN apresentou teores entre $0,1920 \pm 0,001$ mg/130g e $0,1633 \pm 0,005$ mg/130g. No grupo de atum em óleo, ASO, os valores máximo e mínimo foram $0,2653 \pm 0,023$ mg/130g e $0,1997 \pm 0,011$ mg/130g.

Na comparação entre amostras de atum sólido (Tabela 9 - Apêndice A), os teores de Se encontrados no grupo ASO foram significativamente maiores que os encontrados nas amostras conservadas em caldo vegetal, ou seja, grupo ASN ($P < 0,0001$). Sendo assim, o tipo de líquido de cobertura foi um fator significativo no resultado.

Diante de uma comparação entre amostras conservadas em líquido de cobertura natural (Tabela 10 - Apêndice B), o grupo de atum ralado (ARN) teve valores estatisticamente maiores de Se em relação ao atum sólido, ASN, ($P < 0,0001$). Nesse caso, nota-se então que o tipo de corte Ralado foi fator significativo para a presença do elemento nas amostras quando conservadas em caldo natural.

Quanto aos grupos de atum conservados em óleo (ARO x ASO), os resultados de Se foram estatisticamente diferentes entre os dois tipos diferentes de corte, onde o atum ralado teve maior quantidade do elemento entre as marcas do grupo ($P = 0,0057$). Então, as variações na quantidade de Se dependem principalmente da estrutura e do solvente (53,01%; $p < 0,0001$), enquanto a marca representa apenas 8,064% da diferença, e a interação entre os fatores é de 37,17%.

Trabalhos realizados em outros países que analisaram os níveis de Se em amostras de atum, apresentaram valores variados. Os teores de Se observados em todas as amostras analisadas em nosso estudo variaram de 0,1633 mg a 0,3385mg em porções de 130g de atum em conserva, enquanto dois trabalhos realizados no

Irã em anos consecutivos foram de 0,2067 e 0,3393 mg/130g (SOBHANARDAKANI, 2017) e 0,0169 a 0,5850 mg/130g (SOBHANARDAKANI; HOSSEINI; TAYEBI, 2018).

O teor do elemento encontrado nas amostras de peixe enlatado comercializado na Turquia (0,3874 mg/130g) foi maior que todos os resultados encontrados no atual trabalho (TUZEN; SOYLAK, 2007).

A quantificação mais recente, realizada na Coréia do Sul, apresentou um valor médio de 0,0601 mg/130g (PARK et al., 2019) dado muito menor que a média dos produtos brasileiros analisados no atual estudo.

As detecções de Se estão abaixo do UL para o consumo de Se por homens/mulheres (0,4 mg/dia) e crianças (0,15 mg/dia). Porém, esses valores são superiores ao valor estabelecido pela FAO/OMS para gestantes (0,06 mg/dia) (WHO, 1996).

A toxicidade alimentar do Se em humanos é rara; entretanto, o Se (IV) é geralmente mais tóxico do que o Se (VI). A ingestão excessiva desse elemento pode causar selenose, dermatite, alopecia, elevada taxa de mortalidade, risco aumentado de câncer de próstata e câncer de pele não melanoma (RAYMAN, 2020). Por outro lado, a ingestão suficiente de Se está associada à prevenção e redução do diabetes mellitus, cânceres (SOBHANARDAKANI; HOSSEINI; TAYEBI, 2018; STRANGES et al., 2007), melhora da fertilidade masculina, neuropatias humanas e esteatose hepática (BEHNE; WEILER; KYRIAKOPOULOS, 1996; HILL et al., 2006; VENZINA; MAUFFETTE; ROBERTS, 1996).

5.1.9 Teor de Zinco

Os teores de Zn encontrados nas amostras de carne do grupo ARN estiveram entre $0,0530 \pm 0,005$ mg/130g e $0,0229 \pm 0,0002$ mg/130g. Quanto às amostras do grupo ARO, os valores máximo e mínimo foram $0,0489 \pm 0,006$ mg/130g e $0,0156 \pm 0,001$ mg/130g (Tabela 6).

Os níveis de Zn em amostras de atum do grupo ASN estiveram entre $0,0216 \pm 0,001$ mg/130g e 0,0118 mg/130g, enquanto os valores de Zn nas amostras de carne do grupo ASO estiveram entre 0,0209 mg/130g e $0,0130 \pm 0,001$ mg/130g (Tabela 6).

As amostras de ARN apresentaram diferença estatística entre as marcas. O mesmo fato se deu entre as amostras do grupo ARO. Quando comparados (Tabela 9 - Apêndice A), os dois grupos de atum ralado, ARN e ARO, foram estatisticamente diferentes, entretanto o fator que determinou essa diferença significativa entre as amostras ($P < 0,0001$) não foi o tipo de líquido de cobertura do produto, mas a variação do conteúdo de Zn entre as marcas de cada grupo.

As amostras de ASN foram estatisticamente diferentes entre si. Da mesma forma, as amostras que compõe o grupo de ASO também apresentaram diferença entre as marcas. Quando comparados, os dois grupos foram estatisticamente diferentes ($P < 0,0001$).

Considerando a comparação entre grupos com o mesmo tipo de líquido de cobertura (Tabela 10 - Apêndice B), a forma de apresentação de corte da carne foi fator significativo para os teores de Zn do produto. As amostras de atum ralado, ARN e ARO, foram significativamente maiores que as versões sólidas, ASN e ASO, ($P < 0,0001$). Nota-se então que as quantidades de Zn variaram de acordo com a estrutura e solvente (52,04%, $p < 0,0001$), seguido pela interação entre fatores (33,70%, $p < 0,0001$) e marca (13,43%, $p < 0,0001$).

Em amostras de atum comercializado nos Estados Unidos, o menor e maior teor encontrados de Zn foram de 0,000018 e 0,00128mg/130 g (IKEM; EGIEBOR, 2005), os quais são valores inferiores ao presente estudo (Tabela 6). Entretanto, os dados encontrados em nossas amostras brasileiras são mais baixas em Zn quando comparadas com outros trabalhos internacionais, como os dados encontrados no Irã, onde os valores de Zn estiveram entre 0,7501mg/130g e 3,9611 mg/130g (SOBHANARDAKANI, 2017), bem como o valor médio do atum dos mercados turcos foi de 2,314mg/130g (TUZEN; SOYLAK, 2007), em outro trabalho do mesmo país, os valores de Zn estiveram entre 1,066-1,482 mg / 130g (MOL, 2011), enquanto na Coreia do Sul o teor médio encontrado foi de 0,7215 mg/130g (PARK et al., 2019).

A concentração de Zn permitida em filé de peixe é de 6,5 mg/130g (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2009), sendo assim, todas as amostras de atum enlatado analisadas neste trabalho estão dentro da concentração permitida pela Organização Mundial de Saúde.

O valor de Zn estabelecidos pela UL para homens, mulheres e gestantes é de 40 mg/dia, e para crianças o limite é de 5 mg/dia, enquanto o valor estabelecidos pela FAO/OMS (MEETING; ADDITIVES; ORGANIZATION, 2004) é de 1 mg/kg/dia, equivalente a 70 mg/dia para adultos de 70 kg. Todos os valores de Zn nas amostras estão abaixo dos valores definidos pela UL e FAO/OMS. Assim, eles mostram-se seguros para consumo humano no que diz respeito a este elemento. O Zn tem um efeito crítico na homeostase, função imunológica no estresse oxidativo. Sabe-se que altas doses desse elemento têm efeitos tóxicos, entretanto a Dose Letal 50 para Zn é próxima de 3 g/kg de peso corporal. Além disso, absorção de superdoses como essa é improvável, já que aproximadamente 225-400 mg do elemento foram determinados como uma dose emética (PLUM; RINK; HAASE, 2010). Para exemplificar essa dosagem em uma porção de alimento, consideramos o camarão, por exemplo, conhecido por ser uma fonte de Zn (1,2mg/100g de camarão cozido). A porção capaz de alcançar 225 mg do elemento seria de aproximadamente 18 kg do alimento. Dessa forma, torna-se rara uma intoxicação aguda por Zn um evento raro por meio de alimentos.

5.1.10 Comparativo entre os elementos

O único macromineral essencial quantificado nesse trabalho foi o Ca e os oligoelementos foram Fe, Cu, Zn, Se e Co. Metais pesados como Pb, Cr, Cd, As, Fe, Co, Cu, Zn e Al existem em todas as partes do meio ambiente. Alguns deles são essenciais para o desenvolvimento do corpo humano e animal e em pequena quantidade geral de metabolização, mas seu excesso é prejudicial, como Fe, Cu, Zn e Cr, por exemplo.

Metais como As, Cd e Pb são considerados não essenciais e prejudiciais à saúde humana, pois possuem características tóxicas, mesmo em pequenas quantidades. Toda via deve-se considerar que metais essenciais e não essenciais podem exercer efeitos tóxicos se a dose de ingestão ou exposição excede valores seguros (SOBHANARDAKANI, 2017; TYAGI et al., 2018; ZORODDU et al., 2019).

Um ponto de atenção importante para a quantificação de elementos nas amostras de atum deste trabalho é a composição dos produtos investigados, apresentados na Tabela 2. Não se trata apenas de uma análise de peixes frescos, mas de produtos que tiveram contato com líquidos de coberturas com a adição de

extratos vegetais de soja, cenoura e batata, por exemplo. Isso mostra a interferências de possíveis contaminações de metais que não estão relacionadas exatamente às amostras de peixe. Alguns autores citam as contaminações de alimentos vegetais por metais pesados (AFONNE; IFEDIBA, 2020; HOU et al., 2018; SALAMA et al., 2019). Dessa forma, as condições de cultivo e o monitoramento da água de irrigação e das hortaliças deve ser realizado regularmente (LETSHWENYO, 2021).

Em relação à análise comparativa dos elementos (Figura 1), nota-se grande diferença entre os teores de Al nas amostras conservadas em salmoura (ARN e ASN) e em óleo (ARO e ASO). Nas amostras naturais (salmoura - ARN e ASN), a detecção de Al apresentou um valor substancialmente oposto ao do óleo. O Al pode migrar das latas para a comida e algumas condições podem facilitar essa transferência. Nossos resultados concordam com os achados de Stahl e colaboradores (STAHL et al., 2017), onde o Al migrou em uma matéria mais crítica em água ácida, água e, em seguida, óleos.

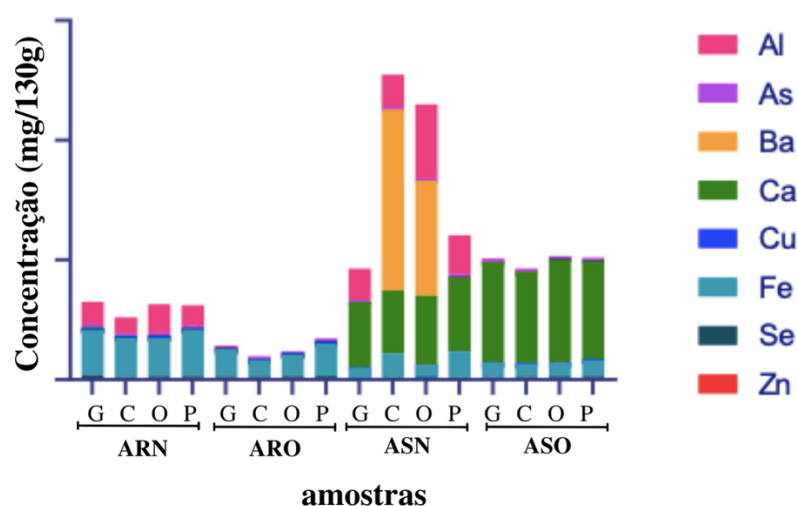


Figura 1 - Distribuição de conteúdo elementar em atum enlatado quantificado por ICP OES

Elementos essenciais, como Fe, Se e Zn, são cruciais para a interação entre os fatores genéticos e fisiológicos e se houver uma deficiência alimentar desses elementos, isso levará a anormalidades fisiológicas e estruturais que são evitável e que pode ser revertido pela administração do elemento. No entanto, é importante

se atentar ao equilíbrio quanto ao consumo, haja vista que a baixa ingestão resulta em deficiências e ingestão elevada resulta em potencial toxicidade (ORTEGA-BARRALES; FERNANDEZ, 2015).

Outro ponto considerável é a presença de As em todas as amostras, que, além de não essencial, é um elemento tóxico. O limite anterior de consumo foi retirado, uma vez que não podem mais ser considerados seguros (WHO; JECFA, [s.d.]). Portanto, enquanto o excesso de alguns elementos pode representar um perigo para a ingestão humana, a mera presença de outros já pode levantar uma bandeira vermelha.

Na subseção a seguir, são discutidos os riscos potenciais do conteúdo elementar em amostras enlatadas. Os riscos potenciais do teor de As em conservas de atum foram verificados usando a equação de risco cancerígeno.

5.2 Risco Cancerígeno

A Tabela 7 mostra o risco carcinogênico (RC) calculado pela Equação 1 para As quantificado em alimentos enlatados ARN, ARO, ASN e ASO comercializados pelas quatro empresas brasileiras (G, C, O e P).

Tabela 7 - Tempo de exposição (Idade = 8, 18, 30 anos), valores de risco carcinogênico (CR) devido à exposição de As em conservas de ARN, ARO, ASN e ASO de quatro empresas (G, C, O e P) considerando uma ingestão diária de 130 g/dia

Amostra	Risco cancerígeno por exposição ao Arsênio (As)		
	8 anos	18 anos	30 anos
ARN-G	0,006228	0,002612	0,002313
ARN-C	0,005167	0,002167	0,001919
ARN-O	0,005263	0,002207	0,001955
ARN-P	0,004722	0,001980	0,001754
ARO-G	0,005715	0,002397	0,001274
ARO-C	0,005427	0,002276	0,002016
ARO-O	0,004420	0,001854	0,001642
ARO-P	0,005161	0,002164	0,001917
ASN-G	0,004263	0,001788	0,001584
ASN-C	0,004930	0,002067	0,001831
ASN-O	0,004097	0,001718	0,001522
ASN-P	0,005356	0,002246	0,001194
ASO-G	0,006010	0,002520	0,002232
ASO-C	0,005398	0,002264	0,002005
ASO-O	0,005629	0,002360	0,002091
ASO-P	0,005975	0,002506	0,002219

No cálculo do DDC, considerou-se a exposição à vida, DE = 8, 18, 30 anos, e ingestão de atum em lata de 130 g/dia. Os valores de risco carcinogênico (RC) obtidos para crianças de 8 anos foram maiores na amostra ARN-G quando comparados a outras empresas (C, O e P) e tipos de atum enlatado (ARO, ASN e ASO). Os valores de risco carcinogênico para ARN ($1,754 \times 10^{-3}$ - $6,228 \times 10^{-3}$), ARO ($1,274 \times 10^{-3}$ - $5,715 \times 10^{-3}$), ASN ($1,194 \times 10^{-3}$ - $5,356 \times 10^{-3}$) e ASO ($2,005 \times 10^{-3}$ - $6,010 \times 10^{-3}$) para As são maiores do que os valores aceitáveis (10^{-6} - 10^{-4}), ou seja, todos os RC para As são consideráveis inaceitáveis nessas amostras de atum enlatado. O As é o principal oligoelemento contaminante que pode ser correlacionado com várias incidências de câncer entre todos os metais pesados nas amostras de atum enlatado. Além disso, a incidência de risco total de câncer pode aumentar para aqueles que consomem os 150 g/dia recomendados (FAO, 2020) de atum em lata dos tipos ARN, ARO, ASN e ASO com risco elevado para os mais jovens.

O As foi classificado como carcinógeno humano classe I pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (MARTINEZ et al., 2011), bem como foi

incluído na lista das 20 principais substâncias perigosas da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e da Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) (KEITH et al., 2007).

5.3 Índice de risco não cancerígeno

Os quocientes de risco (QR) e o índice de risco (IR) para Al, As, Ba, Cu, Fe, Se e Zn para o consumo de atum em lata para homens, mulheres e crianças são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Quociente de risco (QR) e Índice de risco (IR) devido à ingestão de atum enlatado de 16 marcas (amostras) comercializado no Brasil para indivíduos de 8, 18 e 30 anos

Idade (anos)	Amostras	QR							IR	Amostras	QR							IR
		Al	As	Ba	Cu	Fe	Se	Zn			Al	As	Ba	Cu	Fe	Se	Zn	
8	ARN-G	0,0307	13,8405	0,0000	0,0343	0,0895	1,1129	0,0029	15,110	ASN-G	0,0426	9,4740	0,0000	0,0000	0,0242	0,5424	0,0007	10,081
	ARN-C	0,0219	11,4827	0,0000	0,0275	0,0777	0,7389	0,0012	12,350	ASN-C	0,0437	10,9556	1,2455	0,0034	0,0463	0,6253	0,0012	11,918
	ARN-O	0,0391	11,6964	0,0000	0,0358	0,0770	0,8539	0,0020	12,750	ASN-O	0,1011	9,1035	0,7927	0,0000	0,0252	0,6313	0,0006	10,649
	ARN-P	0,0280	10,4926	0,0000	0,0155	0,0931	0,8090	0,0018	11,439	ASN-P	0,0535	11,9030	0,0000	0,0074	0,0510	0,5368	0,0009	12,547
	ARO-G	0,000	12,7008	0,0000	0,0246	0,0534	0,7407	0,0018	13,518	ASO-G	0,0000	13,3561	0,0006	0,0180	0,0283	0,6565	0,0011	14,059
	ARO-C	0,0000	12,0597	0,0000	0,0126	0,0332	0,8300	0,0008	12,934	ASO-C	0,0000	11,9956	0,0025	0,0091	0,0258	0,8531	0,0008	12,880
	ARO-O	0,0000	9,8230	0,0003	0,0170	0,0434	0,8676	0,0014	10,749	ASO-O	0,0000	12,5085	0,0014	0,0102	0,0272	0,8535	0,0009	13,400
	ARO-P	0,0000	11,4685	0,0001	0,0426	0,0650	0,8428	0,0027	12,412	ASO-P	0,00001	13,2778	0,0014	0,0112	0,0333	0,8723	0,0007	14,195
18	ARN-G	0,0129	5,8041	0,0000	0,0144	0,0375	0,4667	0,0012	6,331	ASN-G	0,0179	3,9729	0,0000	0,0000	0,0101	0,2274	0,0003	4,226
	ARN-C	0,0092	4,8153	0,0000	0,0115	0,0326	0,3099	0,0005	5,177	ASN-C	0,0183	4,5943	0,5223	0,0014	0,0194	0,2622	0,0005	5,417
	ARN-O	0,0164	4,9049	0,0000	0,0150	0,0323	0,3581	0,0008	5,296	ASN-O	0,0424	3,8176	0,3324	0,0000	0,0105	0,2647	0,0003	4,465
	ARN-P	0,0117	4,4001	0,0000	0,0065	0,0390	0,3392	0,0007	4,796	ASN-P	0,0224	4,9916	0,0000	0,0031	0,0214	0,2251	0,0004	5,256
	ARO-G	0,000000	5,32615	0,0000	0,0103	0,0224	0,3106	0,0007	5,669	ASO-G	0,0000	5,6010	0,0003	0,0076	0,0119	0,2753	0,0005	5,895
	ARO-C	0,000000	5,05730	0,0000	0,0053	0,0139	0,3480	0,0003	5,424	ASO-C	0,0000	5,0304	0,0010	0,0038	0,0108	0,3577	0,0003	5,407
	ARO-O	0,000000	4,11932	0,0001	0,0071	0,0182	0,3638	0,0006	4,498	ASO-O	0,0000	5,2455	0,0006	0,0043	0,0114	0,3579	0,0004	5,607

	ARO-P	0,000000	4,80936	0,00006	0,0179	0,0273	0,3534	0,0011	5,208	ASO-P	0,00000 4	5,5681	0,0006	0,0047	0,0140	0,3658	0,0003	5,955
30	ARN-G	0,011419	5,14077	0,0000	0,0127	0,0332	0,4134	0,0011	5,611	ASN-G	0,0158	3,5189	0,0000	0,0000	0,0090	0,2014	0,0003	3,742
	ARN-C	0,008139	4,26501	0,0000	0,0102	0,0288	0,2745	0,0004	4,581	ASN-C	0,0162	4,0692	0,4626	0,0013	0,0172	0,2322	0,0004	4,797
	ARN-O	0,014510	4,34439	0,0000	0,0133	0,0286	0,3172	0,0007	4,712	ASN-O	0,0375	3,3813	0,2944	0,0000	0,0093	0,2345	0,0002	3,956
	ARN-P	0,010400	3,89725	0,0000	0,0057	0,0346	0,3005	0,0007	4,240	ASN-P	0,0119	2,6527	0,0000	0,0016	0,0114	0,1196	0,0002	2,794
	ARO-G	0,000000	2,83046	0,0000	0,0055	0,0119	0,1650	0,0004	3,011	ASO-G	0,0000	4,9609	0,0002	0,0067	0,0105	0,2438	0,0004	5,221
	ARO-C	0,000000	4,47932	0,0000	0,0047	0,0123	0,3083	0,0003	4,804	ASO-C	0,0000	4,4555	0,0009	0,0034	0,0096	0,3168	0,0003	4,784
	ARO-O	0,000000	3,64854	0,00012	0,0063	0,0161	0,3222	0,0005	3,992	ASO-O	0,0000	4,6460	0,0005	0,0038	0,0101	0,3170	0,0003	4,978
	ARO-P	0,000000	4,25972	0,00005	0,0158	0,0241	0,3130	0,0010	4,612	ASO-P	0,00000 4	4,9317	0,0005	0,0041	0,0124	0,3240	0,0003	4,646

De acordo com o índice de risco não cancerígeno (IR) calculado, que é a soma dos quocientes de risco para exposição simultânea a metais, ou seja, $IR = QR_{Al} + QR_{As} + QR_{Ba} + QR_{Cu} + QR_{Fe} + QR_{Se} + QR_{Zn}$ em cada amostra, obtém-se que $IR > 1$, para todos os grupos populacionais estudados, indicando que o consumo de atum enlatado nos mercados locais pode representar um risco para a saúde humana em relação ao conteúdo de metais e metalóides.

De acordo com os resultados da quantificação de Cd, Co, Cr, Ni e Pb em amostras de atum, todos os valores estavam abaixo do LOD, entretanto, não podemos assegurar que existem níveis seguros destes elementos, uma vez que tais elementos podem causar danos à saúde quando ingeridos em grandes quantidades ou ao longo prazo. Entretanto, o fato da concentração destes elementos estarem abaixo do LOD em nosso estudo, pode ir de encontro ao trabalho publicado por Kowalska e colaboradores (2020) que considerou conservas de peixe produzidas na Polônia, mostrou que as amostras em seu estudo não apresentaram índices elevados de risco à saúde em relação aos metais que foram investigados: Co, Pb, Cd, Cr, Ni. No estudo de Sobhanardakani (2017) os metais analisados foram Cd, Pb, Se, Zn e todos os valores envolvendo a avaliação de risco à saúde também estavam dentro dos valores seguros.

O IR da Tabela 8 foi maior para crianças do que para adultos. Os valores de IR da Tabela 8 são maiores que os obtidos no estudo realizado na China com peixes marinhos, com $IR = 0,945$ para adultos. No entanto, os resultados para crianças ($IR = 8,556$) publicados por Han e seus colaboradores (2021) estão dentro dos valores obtidos para crianças na Tabela 8. No mesmo estudo o As foi o elemento que mais contribuiu para um elevado índice de QR, onde as amostras de atum enlatado apresentaram quociente de risco maiores que 1 (HAN et al., 2021).

Quando $QR > 1$, existe um risco tóxico a ser considerado. Todos os valores de QR para Al, Fe, Cu e Zn para todas as populações estudadas são menores que 1, indicando que não existe risco potencial à saúde através do consumo de atum enlatado para cada um desses elementos (LIANG et al., 2017).

Na Tabela 8, o quociente de risco para Se em atum enlatado ARN-C é superior a um para crianças de 8 anos. Da mesma forma, o resultado de QR de Ba na amostra ASN-C é superior a um para crianças de 8 anos. Como já discutido, não existe um nível máximo de Ba estabelecido para peixes na legislação brasileira.

Os quocientes de risco (QR) de todas as quatro marcas para As foram maiores que 1 para todos os grupos populacionais estudados. Neste caso vemos que quando $IR > 1$, existe um risco tóxico a ser considerado. A avaliação de risco pode fornecer informações sobre riscos à saúde não cancerígenos por meio dos fatores QR.

Os valores de quocientes de risco de todas as quatro marcas para As excedem 1 para todos os grupos estudados. Esse mesmo fato aconteceu no trabalho brasileiro de Santos e colaboradores (2009) onde notou-se que os resultados para As estavam iguais ou maiores ao valor máximo permitido para o elemento, evidenciando um possível risco à saúde dos consumidores. No estudo de Kowalska e colaboradores (2020) a quantidade de As presente nas conservas de peixe produzidas na Polônia não apresentou índice elevado de risco à saúde, fato diferente ao nosso estudo.

Os altos de valores de As alertam para o frequente e alto consumo de peixes enlatados. As doenças relacionadas à toxicidade aguda ou crônicas ligadas ao As incluem lesões cutâneas, hipertensão, isquemia, alguns distúrbios vasculares periféricos endêmicos, diabetes, arteriosclerose grave, neuropatias e, significativamente, muitos tipos de câncer (pele, bexiga, rim, fígado, próstata e pulmão) (MARTINEZ et al., 2011).

Tarley e colaboradores (2001) afirmam que a diferença dos níveis de concentrações de elementos entre marcas com o mesmo tipo de produto pode ser atribuída a possíveis diferenças na produção e qualidade dos peixes utilizados para enlatamento.

Em geral, a presença dos elementos químicos Al, As, Se, Cu, Fe e Ba em todos os tipos de conservas de pescado pode ser explicada pela maior ocorrência desses metais e metalóides em diversos tipos de nascentes, lagos, córregos, rios, mares e oceanos principalmente ligados a atividades antropogênicas (PALMA-LARA et al., 2020; RAI et al., 2019; SRIVASTAVA et al., 2017). Além disso, Fe e Al em amostras de atum enlatado podem ser explicados pela migração desses elementos da embalagem da lata para o peixe (AL GHOUL et al., 2020). Outro fator a ser considerado é que o atum foi reconhecido como um predador capaz de concentrar grandes quantidades de metais pesados em seus tecidos (ASHRAF, 2006). Ainda assim, os valores desses elementos apresentaram-se seguros.

De Mello Lazarini e colaboradores (2019) afirmaram que a exposição crônica ao Al pode levar à disfunção renal aguda. A WHO (2007) afirma que a o risco de toxicidade causado pelo Al acontece se a exposição for excessiva. A WHO afirma ainda que a o risco de toxicidade causado pelo Al acontece se a exposição ao elemento for excessiva, e que concentrações mais elevadas de Al no cérebro de pacientes com Alzheimer são observadas, porém se o metal possui um papel causador na patogênese desta doença ainda não está completamente esclarecido.

A concentração de metais pesados em conservas de peixe enlatado pode variar de acordo com alguns fatores como tipo e origem do alimento, pH do produto, oxigênio, qualidade do revestimento interno de latas, além de sua forma de apresentação e local de armazenamento do produto (TAHAN et al., 1995).

De acordo com Khansari e colaboradores (2005) os avanços de tecnologia das embalagens, especialmente o uso de latas com paredes revestidas e costura mecânica, reduzem ou, na maioria dos casos, eliminam a lixiviação de metais pesados nos alimentos. Entretanto, saber o tipo de material usado nos produtos disponíveis no mercado não é a realidade brasileira até o presente momento.

Em um estudo mais recente, Park e colaboradores (2019) afirmam que o contato entre a embalagem metálica e alimento, pode liberar componentes para o mesmo, por isso os autores recomendam que o consumo diário de alimentos enlatados não é recomendado.

Sobhanardakani (2017) afirma que o ônus de elementos tóxicos é altamente dependente de fatores como a quantidade de alimento consumido, a frequência de consumo de peixe e a taxa de desintoxicação de contaminantes no corpo humano. Portanto, pelo consumo de 130 g/dia de conservas de atum, esses elementos químicos podem ser um risco não cancerígeno de intoxicação para a saúde humana.

Não se deve deixar de citar que a concentração de metais em peixes está também relacionada à poluição ambiental, uma vez que os peixes podem acumular poluentes da área circundante (ERIKSSON, 2002). Enquanto os tecidos adiposos como o fígado acumulam a maioria dos metais, o tecido muscular mostra teores mais baixos (KOJADINOVIC et al., 2007; OMAR; SALEH; MARIE, 2014).

5.4 Índice de Poluição (IP)

A figura 2 mostra os resultados do cálculo para determinação do índice de poluição (IP) em cada amostra dos grupos de atum. Para o cálculo de IP é considerado o limite permitido de cada elemento em filé de peixe e os resultados que apresentam valor >1 indicam possível contaminação da amostra, que consequentemente podem ser consideradas tóxicas (ADEBIYI; ORE; OGUNJIMI, 2020).

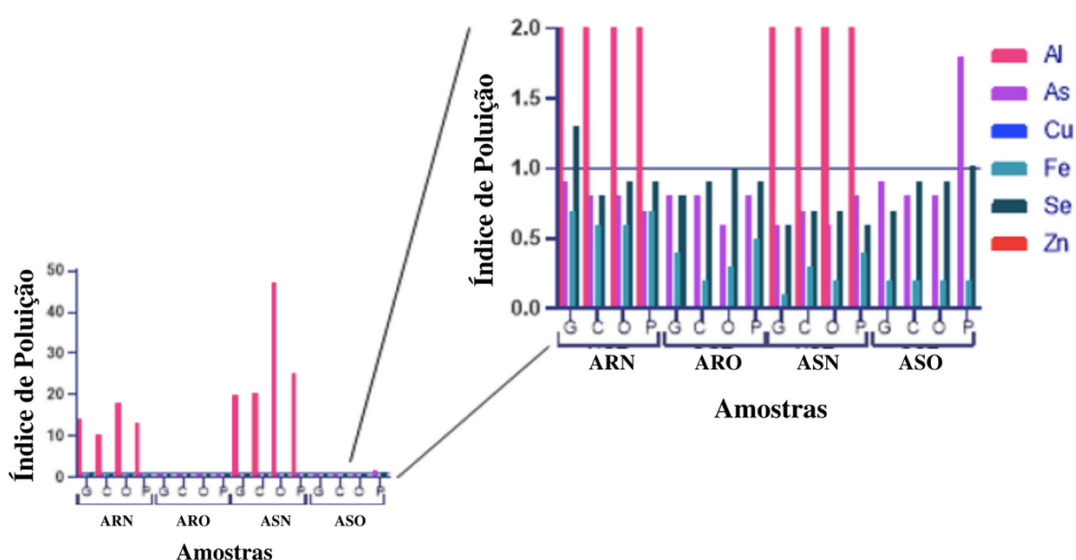


Figura 2. Índice de poluição (IP) dos oligoelementos quantificados em atum

Os teores de Al determinados em amostras avaliadas nesse trabalho mostram-se dentro do limite permitido nos grupos de atum conservados em óleo (ARO e ASO), bem como apresentaram valores seguros quanto ao IP. O grupo ASN teve todos os resultados de IP maiores do que 1, enquanto apenas a marca O do grupo ARN teve essa mesma condição. O Al é o principal poluente, o mais quantificado nas conservas de atum, com um valor IP de 47.

Segundo Hydes (1977), além de fatores antropogênicos, os responsáveis pela alta concentração de Al no mar são os sedimentos argilosos que provavelmente decorrem de atividades biológicas, provenientes do alumínio de partículas atmosféricas e pelo equilíbrio no sedimento através do silício gerado pela

morte de organismos aquático. Por outro lado, uma alta quantidade de Al em peixes enlatados pode estar correlacionada com a interação entre as partículas de folha de alumínio em alimentos com molho, que é potencialmente perigoso para vários metais, doenças do esqueleto, cânceres e assim por diante (DORDEVIC et al., 2019).

Outros elementos como Se e As apresentaram $IP > 1$ para algumas amostras de atum (Figura 2). Os sedimentos podem ser uma fonte significativa de Se em peixes e invertebrados. Os níveis de limiar de efeito tóxico para o selênio em peixes foram relatados por outros autores como 4 mg/kg (para peixes inteiros) (LEMLY, 1993). Portanto, o alto teor calculado para Se nas conservas de atum pode ser explicado pela bioacumulação em seus diversos tecidos a partir da água do meio ambiente, do plâncton e de outros alimentos na cadeia de consumo (HAMILTON, 2004).

De acordo com Lemly (2004), a poluição por Se está associada a um amplo espectro de atividades humanas, que vão desde as práticas agrícolas mais básicas até os processos industriais de alta tecnologia, e a contaminação de habitats aquáticos pode ocorrer em ambientes urbanos, suburbanos e rurais. Segundo Charya (2017) organismos aquáticos que vivem em águas contaminadas com Se podem ser prejudicados, pois acumulam um nível maior do elemento do que o exigido por seus corpos. Embora o excesso de Se resulte em sérios efeitos de longo prazo na vida aquática e nos recursos pesqueiros, a contaminação pelo elemento no ambiente aquático frequentemente passa despercebida pelos biólogos ambientais.

Além de fatores antropogênicos, as algas marinhas liberam arsênico na água do mar, que é tóxico para o fitoplâncton marinho, invertebrados marinhos e peixes. Tecidos de invertebrados marinhos e peixes contêm altas concentrações de arsênio. Portanto, o arsênio marinho representa um baixo risco para os consumidores humanos de produtos da pesca (NEFF, 1997). Uma análise de peixes do Golfo Pérsico, revelou que peixes capturados no inverno apresentaram maiores níveis de As, revelando que a variação sazonal também é um fator de influência no nível de contaminação pelo metal no ambiente aquático (SAEI-DEHKORDI; FALLAH; NEMATOLLAHI, 2010). Nota-se então que é necessário avaliar o contexto envolvido com a captura de peixes, como clima, tipo de local,

bem como quais atividades são realizadas em torno desta.

As amostras que não indicaram contaminação por elementos químicos foram: ARO-G, ARO-C, ARO-P, ASO-G, ASO-C, ASO-O, todas conservadas em meio oleoso.

O atum e outras espécies de peixes representam uma boa fonte de proteína, mas podem acumular metais potencialmente tóxicos. De acordo com a Primeira Avaliação Mundial dos Oceanos divulgada em 2015, muitas partes do oceano foram seriamente degradadas. Os resultados obtidos com o atum brasileiro, bem como com amostras de atum comercializado no Irã, Egito, Turquia, Tailândia e outros estudos indiretamente mostram que a degradação ainda persiste e tem aumentado ao longo dos anos, afetando algumas espécies de peixes. Como alternativa, o órgão das Nações Unidas proclamou a Década da Ciência dos Oceanos para o Desenvolvimento Sustentável (2021-2030) para apoiar os esforços para reverter o ciclo de declínio na saúde dos oceanos (UNITED NATIONS, [s.d.]).

No estudo de Guo e colaboradores (2016) o cálculo de IP em kiwis de diferentes pomares foram avaliados e os autores detectaram que a irrigação com água de rios diferentes foi capaz de alterar a composição mineral do solo, e consequentemente do fruto. Segundo Jezierska e Witeska (2006) o acúmulo de metais nos peixes depende da poluição e pode diferir para várias espécies de peixes que vivem no mesmo corpo d'água. A poluição do mar por metais pesados é um tipo de poluição menos visível e direta se comparada com outras formas de contaminação, mas seus efeitos sobre os ecossistemas marinhos e saúde humana são intensos (KHANSARI; GHAZI-KHANSARI; ABDOLLAHI, 2005).

6. CONCLUSÃO

Esse estudo atualiza os dados sobre os teores de metais presentes em atum enlatado comercializado no Brasil, fornecendo informações sobre o risco de contaminação de metais por meio desse tipo de produto.

Considerando o aumento de poluição, bem como a constante mudança do meio ambiente e da indústria, estudos como este se fazem necessários para atuarem como forma de monitoramento periódico a respeito dos níveis de metais presentes em porções de alimentos, direcionando nossa atenção para a relação entre consumo e valores de referência de ingestão de metais e proporcionando conhecimento e clareza quanto à saúde da população consumidora.

Todas as amostras de atum enlatado analisadas nesse trabalho acumularam metais pesados. A maioria dos elementos (Al, Fe, Ba, Ca, Cu e Zn) nas conservas brasileiras de atum atendeu aos limites permitidos pela UL e FAO/OMS, enquanto o As em todas as amostras e o Ba no grupo ASN estão acima desses limites. Os níveis de Se em nosso atum enlatado estão elevados para o consumo de gestantes até o limite estabelecido pela FAO/OMS.

Os valores de risco carcinogênico (RC) devido à ingestão de conservas de atum brasileiro obtidos para crianças de 8 anos são maiores do que para adolescentes e adultos, relacionados ao peso esperado. Os valores de risco carcinogênico para As estão acima dos valores aceitáveis estabelecidos pela EPA dos EUA ($\geq 10^{-4}$) em todas as amostras há um risco potencial.

O contaminante primário nas amostras foi o Al, em grande quantidade nas amostras em salmoura. Enquanto o Al apresentou maiores quantidades, apesar das menores concentrações de As, elas se mostraram inaceitáveis, contribuindo para o Índice de Risco geral em todas as amostras.

Considerando o índice de poluição, Al, Se e As são os principais poluentes com amostras atingindo valores de IP acima de 1. Como as amostras de atum enlatado apresentavam alta concentração de metais pesados, elas poderiam servir como bioindicador de poluição dos mares e oceanos que pode estar contaminado com vários metais pesados. Ainda assim, não é possível desconsiderar o papel das contaminações das embalagens para alguns elementos, como o Al, por exemplo.

Com a alta concentração de metais pesados em nossas amostras e outros estudos, não é seguro manter a ingestão anual estabelecida pela FAO/FDA para

consumo de pescado quando as amostras enlatadas são a única fonte, considerando que a porção média de 130g de atum enlatado vendidos no Brasil, que podem ser prejudiciais do ponto de vista elementar.

Vale lembrar que o território brasileiro tem extensão a nível continental e diferentes tipos de regiões, biomas e culturas. Por isso os padrões de consumo alimentar são divididos em diferentes contextos, o que faz as médias de ingestão de peixes serem muito variáveis entre a população.

Quantidades mais baixas de peixes podem ser mais adequadas. Esta afirmação não significa que o pescado fresco esteja livre de contaminação. É importante que mais estudos sejam realizados, assim como deve haver um maior empenho dos órgãos regulamentários para que o monitoramento contínuo aconteça e, como consequência do processo, empresas produtoras ou fornecedoras desse tipo de carne, ou produtos derivados, tome providências de controle caso valores de minerais sejam superiores ao limite permitido, seja ajustando o manejo de produção e contato da carne com elementos contaminantes na indústria ou até indicando um limite semanal de consumo.

REFERÊNCIAS

- ABABNEH, F. A.; AL-MOMANI, I. F. Levels of mercury, cadmium, lead and other selected elements in canned tuna fish commercialised in Jordan. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, n. 7, p. 755–766, 2013.
- ABBASPOUR, N.; HURRELL, R.; KELISHADI, R. Review on iron and its importance for human health. **Journal of Research in Medical Sciences : The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences**, v. 19, n. 2, p. 164–174, fev. 2014.
- ADEBIYI, F. M.; ORE, O. T.; OGUNJIMI, I. O. Evaluation of human health risk assessment of potential toxic metals in commonly consumed crayfish (*Palaemon hastatus*) in Nigeria. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. e03092, jan. 2020.
- AFONNE, O. J.; IFEDIBA, E. C. Heavy metals risks in plant foods—need to step up precautionary measures. **Current Opinion in Toxicology**, v. 22, p. 1–6, 2020.
- AL GHOUL, L. et al. Zinc, aluminium, tin and Bis-phenol a in canned tuna fish commercialized in Lebanon and its human health risk assessment. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04995, 2020.
- AL NAGGAR, Y.; KHALIL, M. S.; GHORAB, M. A. Environmental pollution by heavy metals in the aquatic ecosystems of Egypt. **Open Acc. J. Toxicol**, v. 3, p. 555603, 2018.
- ALVA, C. V. et al. Concentrations and health risk assessment of total mercury in canned tuna marketed in Southeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 88, p. 103357, 2020.
- ANDAYESH, S. et al. Lead, cadmium, arsenic and mercury in canned tuna fish marketed in Tehran, Iran. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 8, n. 2, p. 93–98, 2015.
- ANVISA. **Resolução RDC No. 42 de 29 de agosto de 2013, Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**. Diário Oficial da União Brasília, , 2013.
- AOAC. **Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals**; , 2002.
- ASHRAF, W. Levels of selected heavy metals in tuna fish. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 31, n. 1A, p. 89, 2006.
- ASLI, M. et al. Copper, iron, manganese, zinc, cobalt, arsenic, cadmium, chrome, and lead concentrations in liver and muscle in iranian camel (*Camelus dromedarius*). **Biological trace element research**, v. 194, n. 2, p. 390–400, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA PISCICULTURA. **PEIXE BR lança campanha para aumento do consumo de peixes de cultivo no país**. PEIXE BR. Associação Brasileira da Piscicultura. Disponível em: <<https://www.peixebr.com.br/peixe-br-lanca-campanha-para-aumento-do-consumo-de-peixes-de-cultivo-no-pais/>>.

BASSIONI, G. et al. Risk Assessment of Using Aluminum Foil in Food Preparation. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 12, 2012.

BEHNE, D.; WEILER, H.; KYRIAKOPOULOS, A. Effects of selenium deficiency on testicular morphology and function in rats. **Reproduction**, v. 106, n. 2, p. 291–297, 1996.

BELL, J. D. et al. Realising the food security benefits of canned fish for Pacific Island countries. **Marine Policy**, v. 100, p. 183–191, 1 fev. 2019.

BONDY, S. C. Prolonged exposure to low levels of aluminum leads to changes associated with brain aging and neurodegeneration. **Toxicology**, v. 315, p. 1–7, 2014.

BOST, M. et al. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 35, p. 107–115, 1 maio 2016.

BOUDEBBOUZ, A. et al. Heavy metals levels in raw cow milk and health risk assessment across the globe: A systematic review. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141830, 10 jan. 2021.

BOUFLEUR, L. A. et al. Elemental characterization of Brazilian canned tuna fish using particle induced X-ray emission (PIXE). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 1, p. 19–25, 1 maio 2013.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento de Águas Subterrâneas. Resolução n. 396, 03 de abril de 2008. Diário Oficial da União.** , 2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Guia alimentar para a população brasileira.** , 2014. . Acesso em: 26 out. 2021

BREWER, G. J. Copper-2 Ingestion, Plus Increased Meat Eating Leading to Increased Copper Absorption, Are Major Factors Behind the Current Epidemic of Alzheimer's Disease. **Nutrients**, v. 7, n. 12, p. 10053–10064, dez. 2015.

CE. CE, Commission regulation (EC) no 1881/2006. Official Journal of the European Union. p. 5–24, 2006.

CHARYA, L. S. Selenium Pollution in the Marine Environment and Marine Bacteria in Selenium Bioremediation. Em: NAIK, M. M.; DUBEY, S. K. (Eds.). **Marine Pollution and Microbial Remediation**. Singapore: Springer, 2017. p. 223–237.

CIMINELLI, V. S. T. et al. Dietary arsenic exposure in Brazil: The contribution of rice and beans. **Chemosphere**, v. 168, p. 996–1003, 1 fev. 2017.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex Alimentarius Commission. Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF. Joint FAO/WHO food standards programme CODEX Committee on contaminants in foods. Fifth Session, The Hague, The Netherlands, 2011; 21–25 March 2011.**

CORMICK, G.; BELIZÁN, J. M. Calcium Intake and Health. **Nutrients**, v. 11, n. 7, p. 1606, jul. 2019.

COZZOLINO, S. M.; COMINETTI, C. **Bases bioquímicas e fisiológica da nutrição: nas diferentes fases da vida, na saúde e na doença**. [s.l.] Manole, 2013.

CUSTODIO, M. et al. Human Risk from Exposure to Heavy Metals and Arsenic in Water from Rivers with Mining Influence in the Central Andes of Peru. **Water**, v. 12, n. 7, p. 1946, jul. 2020.

DA SILVA, C. A.; S., S. de O. **Brasil. Embrapa Tabuleiros Costeiros-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E). Avaliação do potencial risco à saúde humana de metais pesados em peixes marinhos consumidos em Aracaju, Maceió e Salvador**. Disponível em:

<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1065517>>. Acesso em: 11 out. 2021.

DABBAGHMANESH, M. H. et al. Copper concentration in a healthy urban adult population of southern Iran. **Biological trace element research**, v. 144, n. 1, p. 217–224, 2011.

DE MELLO LAZARINI, T. E. et al. Canned sardines commercialized in Brazil: Packaging and inorganic contaminants evaluation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100372, 1 set. 2019.

DE PAIVA, E. L.; MORGANO, M. A.; MILANI, R. F. Cadmium, lead, tin, total mercury, and methylmercury in canned tuna commercialised in São Paulo, Brazil. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 10, n. 3, p. 185–191, 2017.

DE ROMAÑA, D. L. et al. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 25, n. 1, p. 3–13, 1 jan. 2011.

DIANA, J. S. Aquaculture production and biodiversity conservation. **BioSci** 59 (1): 27–38. 2009.

DORDEVIC, D. et al. Aluminum contamination of food during culinary preparation: Case study with aluminum foil and consumers' preferences. **Food Science & Nutrition**, v. 7, n. 10, p. 3349–3360, 2019.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term?(IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ERIKSSON, B. K. **Long-term changes in macroalgal vegetation on the Swedish coast: An evaluation of eutrophication effects with special emphasis on increased organic sedimentation**. PhD Thesis—[s.l.] Acta Universitatis Upsaliensis, 2002.

EUROPEAN COMMISSION. **European Commission (2011) Commission Regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to**

come into contact with food. Off J Eur Union L12:1–89. . Acesso em: 20 set. 2021.

FAO. **FAO The State of World Fisheries and Aquaculture. Em: In Brief: Sustainability in Action.** Rome, Italy: [s.n.].

FAO, F. A. A. O. O. T. U. N. **CODEX NUTRIENT REFERENCE VALUES: Especially for Vitamins, Minerals and Protein.** [s.l.] FOOD & AGRICULTURE ORG, 2019.

FAO/WHO. **FAO/WHO (2011); Joint FAO/WHO food standards programme codex committee on contaminants in foods, fifth. session pp 64-89.** , 2011.

FAO/WHO. **Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF: Thirteen session report of Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods - CF/13 INF/1.** , 2019.

FASASI, M. K.; OBIAJUNWA, E. I. Determination of soil to plant transfer ratios of major, minor and trace elements in some vegetables grown around Ile-Ife, Nigeria. v. 15, p. 1019–1023, 2000.

FDA; EPA. **FDA and EPA issue updated draft advice for fish consumption / Advice encourages pregnant women and breastfeeding mothers to eat more fish that are lower in mercury.** Disponível em:

<https://archive.epa.gov/epapages/newsroom_archive/newsreleases/b8edc480d8cfe29b85257cf20065f826.html>. Acesso em: 28 nov. 2022a.

FDA; EPA. **FDA and EPA issue updated draft advice for fish consumption / Advice encourages pregnant women and breastfeeding mothers to eat more fish that are lower in mercury.** , 2014b. Disponível em:

<https://archive.epa.gov/epapages/newsroom_archive/newsreleases/b8edc480d8cfe29b85257cf20065f826.html>. Acesso em: 15 nov. 2021

FEATHERSTONE, S. 2 - Food regulations, standards, and labelling. Em: FEATHERSTONE, S. (Ed.). **A Complete Course in Canning and Related Processes (Fourteenth Edition).** Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 21–61.

FERREIRA, K. S.; GOMES, J. C.; CHAVES, J. B. P. Copper content of commonly consumed food in Brazil. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 29–32, 1 ago. 2005.

FISHERIES, F. A. O. Aquaculture Department. **The state of world fisheries and aquaculture**, p. 1–153, 2012.

FOOD; NUTRITION BOARD, I. OF M. **Dietary Reference Intakes (DRIs): Tolerable Upper Intake Levels, Elements.** National Academies Press Washington, DC, , 2001.

GBOGBO, F. et al. Risk of heavy metal ingestion from the consumption of two commercially valuable species of fish from the fresh and coastal waters of Ghana. **PLOS**

ONE, v. 13, n. 3, p. e0194682, 23 mar. 2018.

GHAFAARI, H. R.; SOBHANARDAKANI, S. Contamination and health risks from heavy metals (Cd and Pb) and trace elements (Cu and Zn) in dairy products. **Iranian Journal of Health Sciences**, v. 5, n. 3, p. 49–57, 2017.

GONOODI, K. et al. Serum and dietary zinc and copper in Iranian girls. **Clinical Biochemistry**, v. 54, p. 25–31, 1 abr. 2018.

GUO, J. et al. Heavy metal levels in kiwifruit orchard soils and trees and its potential health risk assessment in Shaanxi, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 14, p. 14560–14566, 1 jul. 2016.

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

HAN, J.-L. et al. Health risk assessment of heavy metals in marine fish to the population in Zhejiang, China. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021.

HILL, K. E. et al. Neurological Dysfunction Occurs in Mice with Targeted Deletion of the Selenoprotein P Gene | The Journal of Nutrition | Oxford Academic. v. 134, p. 157–161, jan. 2006.

HOSOMI, R.; YOSHIDA, M.; FUKUNAGA, K. Seafood Consumption and Components for Health. **Global Journal of Health Science**, v. 4, n. 3, p. 72–86, maio 2012.

HOU, S. et al. Effects of cadmium and copper mixtures to carrot and pakchoi under greenhouse cultivation condition. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 159, p. 172–181, 2018.

HUQ, S. M. I. et al. Arsenic Contamination in Food-chain: Transfer of Arsenic into Food Materials through Groundwater Irrigation. **Journal of Health, Population, and Nutrition**, v. 24, n. 3, p. 305–316, set. 2006.

HUSSEIN, A.; KHALED, A. Determination of metals in tuna species and bivalves from Alexandria, Egypt. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 40, n. 1, p. 9–17, 1 jan. 2014.

HYDES, D. J. Dissolved aluminium concentration in sea water. **Nature**, v. 268, n. 5616, p. 136–137, 1977.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008–2009**. , 2010.

IDRISS, A. A.; AHMAD, A. K. Heavy metal concentrations in fishes from Juru River, estimation of the health risk. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 94, n. 2, p. 204–208, 2015.

IKEM, A.; EGIEBOR, N. O. **Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United**

States of America) - ScienceDirect. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0889157504001863>>. Acesso em: 18 out. 2021.

INAN-EROGLU, E.; AYAZ, A. Is aluminum exposure a risk factor for neurological disorders? **Journal of research in medical sciences: The official journal of Isfahan University of Medical Sciences**, v. 23, 2018.

IOM FOOD AND NUTRITION BOARD. **Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements.** , [s.d.]. Disponível em:

<https://www.nal.usda.gov/sites/default/files/fnic_uploads/DRIEssentialGuideNutReq.pdf>

JEZIERSKA, B.; WITESKA, M. The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters. Em: **Soil and water pollution monitoring, protection and remediation**. [s.l.] Springer, 2006. p. 107–114.

JOINT, F. A. O. Human vitamin and mineral requirements. 2002.

JOINT, F. A. O.; ADDITIVES, W. E. C. ON F.; ORGANIZATION, W. H. **Evaluation of certain food additives and contaminants: fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. [s.l.] World Health Organization, 2000.

JYOTHI, N. R. Heavy metal sources and their effects on human health. **Heavy Metals-Their Environmental Impacts and Mitigation**, 2020.

KEITH, L. S. et al. ATSDR evaluation of health effects of tungsten and relevance to public health. **Toxicology and industrial health**, v. 23, n. 5–6, p. 347–387, 2007.

KHANSARI, F. E.; GHAZI-KHANSARI, M.; ABDOLLAHI, M. Heavy metals content of canned tuna fish. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 293–296, 1 nov. 2005.

KLOTZ, K. et al. The Health Effects of Aluminum Exposure. **Deutsches Arzteblatt International**, v. 114, n. 39, p. 653–659, 29 set. 2017.

KOJADINOVIC, J. et al. Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the Western Indian Ocean. **Environmental pollution**, v. 146, n. 2, p. 548–566, 2007.

KOWALSKA, G.; PANKIEWICZ, U.; KOWALSKI, R. Determination of the Level of Selected Elements in Canned Meat and Fish and Risk Assessment for Consumer Health. v. 2020, 2020.

KÜPELI, T.; ALTUNDAĞ, H.; İMAMOĞLU, M. Assessment of Trace Element Levels in Muscle Tissues of Fish Species Collected from a River, Stream, Lake, and Sea in Sakarya, Turkey. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. e496107, 24 mar. 2014.

LANDRIGAN, P. J. et al. Human Health and Ocean Pollution. **Annals of Global Health**, v. 86, n. 1, p. 151, 2020.

LEE, S. G. et al. Monitoring of arsenic contents in domestic rice and human risk assessment for daily intake of inorganic arsenic in Korea. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 69, p. 25–32, 1 jun. 2018.

LEMLY, A. D. Guidelines for evaluating selenium data from aquatic monitoring and assessment studies. **Environmental monitoring and assessment**, v. 28, n. 1, p. 83–100, 1993.

LEMLY, A. D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 59, n. 1, p. 44–56, 2004.

LETSHWENYO, M. W. Accumulation of heavy metals and bacteriological contaminations in carrots and okra irrigated with tertiary wastewater. **Environmental Quality Management**, v. 30, n. 4, p. 47–59, 2021.

LEWIS, J. **Codex nutrient reference values: Especially for vitamins, minerals and protein**. Rome, Italy: FAO and WHO, 2019.

LIANG, Y. et al. Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment in the Vicinity of a Tailing Pond in Guangdong, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 12, p. 1557, dez. 2017.

LIMA, N. V. et al. Data on metals, nonmetal, and metalloid in the samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil. **Data in Brief**, v. 35, p. 106865, 2021.

LINO, M. F. S.; DA SILVA, C. M. Considerações epistêmicas sobre o excesso de cálcio no corpo humano. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 4475–4482, 2019.

MACHATE, D. J. et al. Fatty Acid Diets: Regulation of Gut Microbiota Composition and Obesity and Its Related Metabolic Dysbiosis. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 11, p. 4093, jan. 2020.

MAHALAKSHMI, M. et al. Characteristic levels of heavy metals in canned tuna fish. **Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences**, v. 4, n. 2, p. 43–45, 28 fev. 2012.

MARTINEZ, V. D. et al. Arsenic exposure and the induction of human cancers. **Journal of toxicology**, v. 2011, 2011.

MEDEIROS, R. J. et al. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. **Food Control**, v. 23, n. 2, p. 535–541, 1 fev. 2012.

MEDEIROS, R. J. et al. Comparison of the nutritional and toxicological reference values of trace elements in edible marine fish species consumed by the population in Rio De Janeiro State, Brazil. **Toxicology Reports**, v. 1, p. 353–359, 1 jan. 2014.

MEETING, J. F. E. C. ON F. A.; ADDITIVES, J. F. E. C. ON F.; ORGANIZATION, W. H. **Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. [s.l.] World Health

Organization, 2004. v. 61

MEETING, J. F. E. C. ON F. A.; ORGANIZATION, W. H. **Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-eighth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. [s.l.] World Health Organization, 2007. v. 68

MEHTA, R.; TEMPLETON, D. M.; O'BRIEN, P. J. Mitochondrial involvement in genetically determined transition metal toxicity: II. Copper toxicity. **Chemico-Biological Interactions**, Mitochondrial Toxicity. v. 163, n. 1, p. 77–85, 27 out. 2006.

MERMET, J.-M.; POUSSEL, E. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 10, p. 12A-18A, 1 out. 1995.

MINNS, A. Bário. Em: **Manual de Toxiologia Clínica**. Porto Alegre: [s.n.]. p. 155–156.

MOL, S. Levels of selected trace metals in canned tuna fish produced in Turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 66–69, 1 fev. 2011.

MONTANARI, A. Inorganic Contaminants of Food as a Function of Packaging Features. Em: BARONE, C. et al. (Eds.). **Food Packaging Hygiene**. SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 17–41.

NATIONAL RESIDUE SURVEY. **National Residue Survey (NRS) NRS Annual Report 2010–11. Australian Government. Department of Agriculture, Fisheries and Forestry, Canberra. 2012; 272.** , 2012.

NEFF, J. M. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 16, n. 5, p. 917–927, 1997.

OKYERE, H.; VOEGBORLO, R. B.; AGORKU, S. E. Human exposure to mercury, lead and cadmium through consumption of canned mackerel, tuna, pilchard and sardine. **Food Chemistry**, v. 179, p. 331–335, 15 jul. 2015.

OMAR, W. A.; SALEH, Y. S.; MARIE, M.-A. S. Integrating multiple fish biomarkers and risk assessment as indicators of metal pollution along the Red Sea coast of Hodeida, Yemen Republic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 110, p. 221–231, 2014.

ORTEGA-BARRALES, P.; FERNANDEZ, M. L. F. **Meat - Handbook of Mineral Elements in Food - Wiley Online Library**. [s.l.] Miguel de la Guardia, Salvador Garrigues, 2015.

PADOVANI, R. M. et al. Dietary reference intakes: aplicabilidade das tabelas em estudos nutricionais. **Revista de Nutrição**, v. 19, p. 741–760, 2006.

PALMA-LARA, I. et al. Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 110, p. 104539, 1 fev. 2020.

PARK, Y. M. et al. Determination of macro and trace elements in canned marine products by inductively coupled plasma—optical emission spectrometry (ICP-OES) and ICP—mass

spectrometry (ICP-MS). **Analytical Letters**, v. 52, n. 6, p. 1018–1030, 13 abr. 2019.

PASRICHA, S.-R. et al. Iron Supplementation Benefits Physical Performance in Women of Reproductive Age: A Systematic Review and Meta-Analysis. **The Journal of Nutrition**, v. 144, n. 6, p. 906–914, 1 jun. 2014.

PEANA, M. et al. Environmental barium: potential exposure and health-hazards. **Archives of Toxicology**, v. 95, n. 8, p. 2605–2612, 1 ago. 2021.

PEARSON, A. J.; ASHMORE, E. Risk assessment of antimony, barium, beryllium, boron, bromine, lithium, nickel, strontium, thallium and uranium concentrations in the New Zealand diet. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 37, n. 3, p. 451–464, 3 mar. 2020.

PHILIPPI, S. T. **Pirâmide dos alimentos: fundamentos básicos da nutrição**. 2. ed. [s.l.] Editora Manole, 2014.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: impact of zinc on human health. **International journal of environmental research and public health**, v. 7, n. 4, p. 1342–1365, 2010.

RAHMANI, J. et al. A systematic review and meta-analysis of metal concentrations in canned tuna fish in Iran and human health risk assessment. **Food and Chemical Toxicology**, v. 118, p. 753–765, 1 ago. 2018.

RAI, P. K. et al. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment International**, v. 125, p. 365–385, 1 abr. 2019.

RAYMAN, M. P. Selenium intake, status, and health: a complex relationship | SpringerLink. v. 19, n. 1, p. 9–14, 2020.

RODRIGUEZ-MENDIVIL, D. D. et al. Health Risk Assessment of Some Heavy Metals from Canned Tuna and Fish in Tijuana, Mexico. **Health Scope**, v. 8, n. 2, 31 maio 2019.

ROYA, A. Q.; ALI, M. S. Heavy metals in rice samples on the Torbat-Heidarieh market, Iran. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 10, n. 1, p. 59–63, 2 jan. 2017.

RUSSO, R. et al. Heavy metals in canned tuna from Italian markets. **Journal of food protection**, v. 76, n. 2, p. 355–359, 2013.

SAEI-DEHKORDI, S. S.; FALLAH, A. A.; NEMATOLLAHI, A. Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: influence of season and habitat. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2945–2950, 2010.

SALAMA, F. et al. Accumulation and Distribution of Minerals and Heavy Metals in Sugar Beet and Carrot Plants Grown on Soil Amended with Filter Mud Cake. **Egyptian Journal of Botany**, v. 59, n. 1, p. 139–149, 2019.

SANTOS, L. M. G. DOS; JACOB, S. DO C.; VIDAL, N. C. Avaliação da concentração de

arsênio, cádmio e chumbo em amostras de atum enlatadas, comercializadas na cidade do Rio de Janeiro, RJ. 2009.

SANTRA, S. C. et al. Arsenic in foodchain and community health risk: a study in Gangetic West Bengal. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 2–13, 2013.

SARTORI, A. G. O.; AMANCIO, R. D. Pescado: importância nutricional e consumo no Brasil | Segurança Alimentar e Nutricional. v. 19, p. 83–93, 2012.

SHANKAR, S.; SHANKER, U. Shikha (2005) Arsenic contamination of groundwater: a review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation. *Sci World J* 1–18. 2014.

SOBHAN ARDAKANI, S. Health risk assessment of As and Zn in canola and soybean oils consumed in Kermanshah, Iran. **Journal of Advances in Environmental Health Research**, v. 4, n. 2, p. 62–67, 2016.

SOBHANARDAKANI, S. Tuna fish and common kilka: health risk assessment of metal pollution through consumption of canned fish in Iran. **Journal of Consumer Protection and Food Safety**, v. 12, n. 2, p. 157–163, 1 jun. 2017.

SOBHANARDAKANI, S.; HOSSEINI, S. V.; TAYEBI, L. Heavy metals contamination of canned fish and related health implications in Iran. **Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 18, n. 8, p. 951–957, 2018.

SOUZA, A. P. C. D.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, C. S. B. DE. Concentração de mercúrio total em enlatados de *Sardinella* spp. e *Thunnus* spp. comercializados na região metropolitana de Belém-Pará, Brasil. v. 11, n. 1, 26 fev. 2018.

SRIVASTAVA, V. et al. Agroecological Responses of Heavy Metal Pollution with Special Emphasis on Soil Health and Plant Performances. **Frontiers in Environmental Science**, v. 5, p. 64, 2017.

STAHL, T. et al. Migration of aluminum from food contact materials to food—a health risk for consumers? Part I of III: exposure to aluminum, release of aluminum, tolerable weekly intake (TWI), toxicological effects of aluminum, study design, and methods. **Environmental Sciences Europe**, v. 29, n. 1, p. 1–8, 2017.

STRANGES, S. et al. Effects of long-term selenium supplementation on the incidence of type 2 diabetes: a randomized trial. v. 147, n. 4, p. 217–223, 2007.

TAHAN, J. E. et al. Concentration of total Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Na, Pb, and Zn in commercial canned seafood determined by atomic spectrometric means after mineralization by microwave heating. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 910–915, 1995.

TAO, S. S.-H.; MICHAEL BOLGER, P. Dietary arsenic intakes in the United States: FDA Total Diet Study, September 1991–December 1996. **Food Additives & Contaminants**, v. 16, n. 11, p. 465–472, 1 nov. 1999.

TARLEY, C. R. T. et al. Characteristic Levels of Some Heavy Metals from Brazilian Canned Sardines (*Sardinella brasiliensis*). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 6, p. 611–617, 1 dez. 2001.

TAYLOR, A. A. et al. Critical review of exposure and effects: Implications for setting regulatory health criteria for ingested copper. **Environmental management**, v. 65, n. 1, p. 131–159, 2020.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 1 jan. 2002.

TURKMEN, M. Turkmen. A.; Akyrut. I. and Tepe, Y.(2005b): Heavy metals in three commercially valuable fish species from İskenderun bay, Northern east Mediterranean sea Turkey. **Food chemistry**, v. 91, p. 167–172, 2005.

TUZEN, M.; SOYLAK, M. Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1378–1382, 1 jan. 2007.

TYAGI, S. et al. HEAVY METAL INTOXICATION, OXIDATIVE STRESS AND ANTIOXIDANTS THERAPY: A REVIEW. p. 6583–6611, 1 jan. 2018.

UNITED NATIONS. **The Second World Ocean Assessment Available**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.un.org/regularprocess/woa2launch>>. Acesso em: 21 dez. 2021

US EPA. **Integrated Risk Information System**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/iris>>

USEPA. **Guidance manual for assessing human health risks from chemically contaminated, fish and shellfish**. US Environmental Protection Agency Washington, DC, 1989.

USEPA IRIS. **Program Information about the Integrated Risk Information System: Chronic Oral Reference Dose (RfD)**. Disponível em: <<https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/>>. Acesso em: 21 set. 2021.

USYDUS, Z. et al. Food of marine origin: Between benefits and potential risks. Part I. Canned fish on the Polish market. **Food Chemistry**, v. 111, n. 3, p. 556–563, 1 dez. 2008.

VENNAM, S. et al. Heavy metal toxicity and the aetiology of glaucoma. **Eye**, v. 34, n. 1, p. 129–137, 2020.

VENZINA, D.; MAUFFETTE, F.; ROBERTS, K. D. Selenium vitamin E supplementation in infertile men. **Biol. Trace Elem. Res**, v. 53, p. 65–83, 1996.

WHO. **Trace elements in human nutrition and health**. [s.l.] World Health Organization, 1996.

WHO; JECFA. **Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=298>>

WHO; JECFA. **Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=298>>. Acesso em: 8 nov. 2021

WITHANACHCHI, S. S. et al. Water Quality in Surface Water: A Preliminary Assessment of Heavy Metal Contamination of the Mashavera River, Georgia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 4, p. 621, abr. 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **World Health Organization. Barium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva (Switzerland): WHO**. Acesso em: 20 set. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food**. [s.l.] World Health Organization, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Adverse health effects of heavy metals in children**. [s.l.] World Health Organization, 2011.

ZHOU, R. et al. Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 1, p. 190–199, 2008.

ZHUANG, P. et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **Science of the total environment**, v. 407, n. 5, p. 1551–1561, 2009.

ZORODDU, M. A. et al. The essential metals for humans: a brief overview. **Journal Inorganic Biochemistry**, v. 195, p. 120–129, 1 jun. 2019.

ANEXOS

Artigos publicados

Publicação 1: Raw data on samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil.

Publicação 2: Data on metals, nonmetal, and metalloid in the samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil.

Publicação 3: Assessment of Trace Elements Supply in Canned Tuna Fish Commercialized for Human Consumption in Brazil.



Raw data on samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil

Published: 4 January 2021 | Version 1 | DOI: 10.17632/zf95gwjjmk.1

Contributors: Valter Nascimento, [Nayara Lima](#), [Elaine Melo](#), [Daniela Arakaki](#)

Description

The dataset reports six metals (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, and Zn), one nonmetal (Se), and one metalloid (As) quantified in the samples of canned tuna and canned sardines sold in Brazil. Data was obtained using inductively coupled plasma optical spectrometry (ICP OES).

In detail, the dataset presents:

- Canned tuna

- 1) Four brands of Brazilian companies that sell canned tuna (G, C, O, and P) were selected;
- 2) The following types of canned tuna were considered: natural grated tuna (NGT), oil grated tuna (OGT), solid natural tuna (SNT), and solid tuna in oil (STO);
- 4) Data on canned tuna in the table is presented as NGT-G = natural grated tuna of company G, NGT-C = natural grated tuna of company C, NGT-O = natural grated tuna of company O, NGT-P = natural grated tuna of company P, OGT-G = oil grated tuna of

Dataset metrics

Usage

Views:	143
Downloads:	6

[View details >](#)

Latest version

Version 1	
Published:	4 Jan 2021
DOI:	10.17632/zf95gwjjmk.1

Cite this dataset

Nascimento, Valter; Lima, Nayara; Melo, Elaine; Arakaki, Daniela (2021), "Raw data on samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil", Mendeley Data, V1, doi: 10.17632/zf95gwjjmk.1

[Copy to clipboard](#)

company G, OGT-C = oil grated tuna of company C, OGT-O = oil grated tuna of company O, OGT-P = oil grated tuna of company P, SNT-G = solid natural tuna of company G, SNT-C = solid natural tuna of company C, STO -O = solid natural tuna of company O, STO -P = solid natural tuna of company P, STO -G = solid tuna in oil of company G; STO-C = solid tuna in oil of company C, STO -O = solid tuna in oil of company O, STO-P = solid tuna in oil of company P;

- Canned sardines

1) Ten samples of two batches of canned sardines were purchased from four brands (G, C, O, P, and Pa);

2) The samples of canned sardines were placed into two groups: sardines canned in oil (SO) and sardines canned in tomato sauce (STS);

3) Data on canned sardines in the table is presented as SO-G = sardines canned in oil of company G, SO-C = sardines canned in oil of company C, SO-O = sardines canned in oil of company O, SO-P = sardines canned in oil of company P, SO-Pa = sardines canned in oil of company Pa, STS-G = sardines canned in tomato sauce of company G, STS-C = sardines canned in tomato sauce of company C, STS-O = sardines canned in tomato sauce of company O, STS-P = sardines canned in tomato sauce of company P, STS-Pa = sardines canned in tomato sauce of company Pa;

The data on the samples' contents is presented in triplicates, which were obtained from the analysis made by ICP OES (iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). All element contents were determined on the fresh weight of the sample;

-Data on Limit of detection (LOD):by definition of Limit of Detection (LOD), anything presented as LOD is not detectable by the instrument. On the other hand, ND = not determined; Calcium (Ca) concentrations were higher than the values determined by

the calibration curves 2.0 mg/kg.

The row in the tables describes chemical elements quantified in canned tuna and canned sardines. Thus, the raw data can be compared with other data published in the literature on canned fish.

[Download All 17 KB](#)

Files



RAW DATA.xlsx

Categories

Medicine, Chemistry, Biochemistry

License

CC BY 4.0

[Learn more](#)



Data Article

Data on metals, nonmetal, and metalloid in the samples of the canned tuna and canned sardines sold in Brazil

Nayara Vieira de Lima, Elaine Silva de Pádua Melo, Daniela Granja Arakaki, Paula Fabiana Saldanha Tschinkel, Igor Domingos de Souza, Marlice Oliveira de Oliveira Ulbrecht, Francisco José Mendes dos Reis, Ana Carla Gomes Rosa, Rafaela Henriques Rosa, Valter Aragão do Nascimento*

Group of Spectroscopy and Bioinformatics Applied Biodiversity and Health (GEBABS), School of Medicine, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande/MS, Brazil, S/N, Campo Grande 79070-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2021

Revised 5 February 2021

Accepted 8 February 2021

Available online 11 February 2021

Keywords:

Metals

Nonmetal

Metalloid

Canned tuna

Canned sardines

ICP OES

Health risk index

Pollution indices

ABSTRACT

The safety of food is a matter of global concern today. Continuous monitoring of canned tuna and canned sardines quality is essential regarding metal, nonmetal, and metalloid content. In this article, we present the data on the elemental content obtained in canned tuna and canned sardines by using inductively coupled plasma optical spectrometry (ICP OES), as well as the data on Pollution Index (PI) and Health Risk Index (HRI). Pollution index and health risk index are tools used to assess elemental contamination in the environment and food. A total of 6 metals (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, and Zn), one nonmetal (Se), and one metalloid (As) were quantified in the samples of the canned tuna and canned sardines. For elements as Al, Cu, Fe, and Se, $PI > 1$. In addition, Cd, Co, Cr, Ni, Zn, and Pb have PI values less than 1. The HRI values for some canned tuna samples were above 1 for elements such as Al, Ba, Ca, and As. For canned sardines, the elements Cr, Ni, and As showed HRI values > 1 .

* Corresponding author.

E-mail address: aragao60@hotmail.com (V. Aragão do Nascimento).

Specifications Table

Subject	Biochemistry
Specific subject area	Chemistry, medicine
Type of data	Table
How data was acquired	Microwave Digestion (Speedwave four, Berghof, Eningen, BW, Germany) and ICP OES (iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)
Data format	Raw, analyzed
Parameters for data collection	The liquid content (oil or sauce) from the canned tuna and canned sardine were drained. The meat samples were ground in a food blender with stainless steel cutters. The following method of pretreatment of meat digestion and calculations were performed: (i) 1.0 mL of HNO ₃ (65%, Merck), 3.0 mL of high-purity water, and 1.0 mL of H ₂ O ₂ (35%, Merck) were added to 400 mg canned tuna and 400 mg of canned sardines. (ii) After determining the concentration of metals, nonmetals, and metalloids in canned tuna and canned sardines, pollution indices were calculated. (iii) The concentrations of metals, nonmetals, and metalloids quantified in canned tuna using mg/kg were converted to 130 g portions. The concentrations of elements in canned sardines in mg/kg were converted to 84 g portions. After the conversion factor to portion sizes, the Health Risk Index (HRI) was calculated.
Description of data collection	We used the ICP OES instrument mentioned above to determine the concentration levels of metals (Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn), nonmetal (Se), and metalloid (As) in canned tuna and canned sardines.
Data source location	Institution: School of Medicine, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande/MS, Brazil. City: Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Midwest region. Country: Brazil.
Data accessibility	Repository name: Mendeley data Data identification number: 10.17632/zf95gwjjmk.1 Direct URL to data: https://data.mendeley.com/datasets/zf95gwjjmk/1

Value of the Data

- Contamination of canned tuna or canned sardines with metals, nonmetals, and metalloids is a significant problem; therefore, continuous monitoring is essential in several countries.
- The data obtained of heavy metals, nonmetals, and metalloids in canned tuna or canned sardines can be compared with other data published in the literature on canned fish (i.e., countries outside Brazil).
- Pollution Index (*PI*) is a useful tool for the comprehensive evaluation of the degree of contamination of soil, water, food, and, principally, the environment.
- The value of the Health Risk Index (*HRI*) depends upon the daily intake of metals (*DIM*), nonmetals or metalloids, and oral reference dose (*RfD*), so data on heavy metals, nonmetals, and metalloids are useful in preventing possible human toxicities.
- Data from the Pollution Index (*PI*) and the Health Risk Index (*IHR*) value deliver information on the anthropogenic impact necessary for the management of public environmental and health policies. Also, the data provides significant knowledge and applications to other research centers.

1. Data Description

Canned fish has been processed and kept in an airtight container, such as a tin or an aluminum can. Salt, broth, brine, olive oil, soy oil, or other sauces are added to the fish and subjected to heat (sterilized) [1]. However, according to data obtained in the USA [2], Ghana [3], Turkey [4,5], and Poland [6], canned fish accumulate heavy metals. Besides, research on the quantification of heavy metals, nonmetals, and metalloids in canned fish is scarce and not carried out periodically in Brazil.

In subsection 1.1, we present data on elemental content in canned tuna and canned sardines detected by an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer - ICP OES.

In subsection 1.2, we display data on the *Pollution Index (PI)* of the metals, nonmetals, and metalloids in canned tuna (Table 3) and canned sardines (Table 4) obtained using Eq. 1. The latter data (subsection 1.3, Tables 5-6) includes calculating the *Health Risk Index (HRI)* using Eq. 3 for each metal, nonmetal, and metalloid caused by the canned tuna and canned sardines.

The raw data set and methodology details used in this data article have been designed and available in Mendeley's data <https://data.mendeley.com/datasets/zf95gwjjmk/1>. Besides, Mendeley's data includes the raw data on samples of the canned tuna and canned sardines obtained by ICP OES. The raw data on samples' content is presented in triplicates.

1.1. Data analysis by ICP OES: metals, nonmetals, and metalloids in canned tuna and canned sardines

This data shows a total of 6 metals (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, and Zn), one nonmetal (Se), and one metalloid (As) quantified in the samples of the canned tuna (Table 1). Table 1 shows Cd, Co, Cr, Ni, and Pb levels below the limit of detection ($< \text{LOD}$) in canned tuna samples.

Table 2 presents the quantification of 7 metals (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, and Zn), one nonmetal (Se), and one metalloid (As) in samples of the canned sardines (Table 2). In addition, the elements Cd, Co, Pb, and Ni were not detected in canned sardines ($< \text{LOD}$).

All experiments described above were analyzed in ICP OES after digestion procedures (Subsection 2.2, Table 9).

1.2. Data on Pollution index (PI) of the metals or metalloid in the canned tuna and canned sardines

The data presented in Tables 3 and 4 show the *PI* calculation results in each sample obtained using Eq. 1. For the calculation of *PI*, the allowable limit of each element in fish fillet was considered. The *PI* values superior to one show that canned tuna and canned sardine samples are contaminated with heavy metals (Al, Cu, Fe, and Se) and metalloid (As), which consequently can be considered toxic [7,8]. On the other hand, other analyzed metals (Cd, Co, Cr, Ni, Pb, and Zn) do not display toxicity once *PI* values are below 1. The data presented in Tables 3 and 4 on the results of the *PI* calculation in each sample can be compared with the *PI* values obtained from wild fish caught in China [9].

1.3. Data on health risk index (HRI)

For the calculation of obtaining of *HRI* (Eq. 3), the following considerations are noteworthy: the data on metals, nonmetals, and metalloids in canned tuna obtained in Table 1 (in units of $\text{mg/kg} \pm \text{standard deviation of triplicate}$) were converted to 130 g edible portions, that is; $\text{mg}/130 \text{ g}$ (Table 5); on the other hand, in Table 2, metals, nonmetal and metalloid in canned

Table 1Analytical data on elemental content present in canned tuna detected in ICP OES (in units of mg/Kg $\pm$ standard deviation of triplicate).

Elements	Natural grated tuna (mg/kg) (NGT)				Oil grated tuna (mg/kg) (OGT)				SNT-G	Solid natural tuna (mg/kg) (SNT)			Solid tuna in oil (mg/kg) (STO)			
	NGT -G	NGT -C	NGT -O	NGT -P	OGT -G	OGT -C	OGT -O	OGT -P		SNT -C	SNT -O	SNT -P	STO -G	STO -C	STO -O	STO -P
Al	14.386 ± 3.22	10.254 ± 0.02	18.281 ± 3.38	13.102 ± 2.50	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	19.932 ± 0.26	20.451 ± 3.04	47.337 ± 3.32	25.025 ± 4.12	<LOD	<LOD	<LOD	0.005 ± 0.0001
As	1.943 ± 0.088	1.612 ± 0.054	1.642 ± 0.034	1.473 ± 0.084	1.783 ± 0.011	1.693 ± 0.098	1.379 ± 0.049	1.610 ± 0.012	1.330 ± 0.018	1.538 ± 0.089	1.278 ± 0.025	1.671 ± 0.048	1.875 ± 0.044	1.684 ± 0.007	1.756 ± 0.111	1.864 ± 0.153
Ba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.030 ± 0.114	0.013 ± 0.003	<LOD	116.566 ± 30.779	74.192 ± 36.955	<LOD	0.059 ± 0.020	0.232 ± 0.056	0.133 ± 0.217	0.132 ± 0.031
Ca	0.568 ± 0.201	0.113 ± 0.021	0.209 ± 0.023	0.219 ± 0.046	<LOD	<LOD	<LOD	0.2915 ± 0.075	41.860 ± 1.890	40.472 ± 0.260	44.118 ± 0.824	47.801 ± 0.275	68.898 ± 1.752	63.047 ± 3.020	70.940 ± 20.277	67.765 ± 2.915
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	0.642 ± 0.033	0.516 ± 0.262	0.670 ± 0.090	0.290 ± 0.108	0.461 ± 0.150	0.237 ± 0.035	0.319 ± 0.049	0.798 ± 0.097	<LOD	0.064 ± 0.003	<LOD	0.138 ± 0.031	0.338 ± 0.029	0.170 ± 0.020	0.192 ± 0.042	0.209 ± 0.029
Fe	29.333 ± 3.611	25.444 ± 0.239	25.221 ± 0.436	30.517 ± 1.912	17.514 ± 4.679	10.897 ± 1.055	14.221 ± 5.530	21.311 ± 1.483	7.935 ± 0.456	15.178 ± 0.278	8.243 ± 0.420	16.702 ± 1.235	9.285 ± 0.187	8.450 ± 0.287	8.916 ± 0.071	10.92 ± 0.817
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Se	2.604 ± 0.161	1.729 ± 0.024	1.998 ± 0.042	1.893 ± 0.106	1.733 ± 0.124	1.942 ± 0.132	2.030 ± 0.376	1.972 ± 0.069	1.269 ± 0.006	1.463 ± 0.100	1.477 ± 0.007	1.256 ± 0.039	1.536 ± 0.086	1.996 ± 0.035	1.997 ± 0.111	2.041 ± 0.174
Zn	0.408 ± 0.038	0.176 ± 0.002	0.278 ± 0.004	0.253 ± 0.006	0.256 ± 0.011	0.120 ± 0.007	0.196 ± 0.028	0.376 ± 0.009	0.101 ± 0.00003	0.166 ± 0.009	0.091 ± 0.00004	0.134 ± 0.004	0.161 ± 0.001	0.111 ± 0.005	0.125 ± 0.019	0.100 ± 0.004

<LOD - Analyte concentrations were below the limits of detection

Table 2Analytical data on elemental content present in canned sardines detected in ICP OES (in units of mg/kg $\pm$ standard deviation of triplicate).

Elements	Sardines canned in oil (mg/kg) (SO)					Sardines canned in tomato sauce (mg/kg) (ST)				
	SO-G	SO-C	SO-O	SO-P	SO-Pa	STS-G	STS-C	STS-O	STS-P	STS-Pa
Al	0.018 $\pm$ 0.004	<LOD	0.023 $\pm$ 0.006	0.010 $\pm$ 0.006	0.031 $\pm$ 0.002	0.028 $\pm$ 0.006	0.013 $\pm$ 0.001	0.091 $\pm$ 0.028	0.014 $\pm$ 0.002	0.027 $\pm$ 0.006
As	3.224 $\pm$ 0.108	3.053 $\pm$ 0.347	3.069 $\pm$ 0.224	4.493 $\pm$ 0.387	3.112 $\pm$ 0.322	3.790 $\pm$ 0.025	3.839 $\pm$ 0.045	2.676 $\pm$ 1.044	3.345 $\pm$ 0.169	2.467 $\pm$ 0.266
Ba	0.436 $\pm$ 0.006	0.364 $\pm$ 0.172	0.393 $\pm$ 0.096	0.565 $\pm$ 0.004	0.239 $\pm$ 0.020	0.745 $\pm$ 0.240	0.730 $\pm$ 0.001	0.598 $\pm$ 0.346	0.781 $\pm$ 0.044	1.627 $\pm$ 0.008
Ca	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	0.018 $\pm$ 0.002	0.018 $\pm$ 0.031	0.026 $\pm$ 0.024	0.027 $\pm$ 0.010	0.016 $\pm$ 0.007	0.007 $\pm$ 0.011	0.012 $\pm$ 0.017	0.110 $\pm$ 0.081	<LOD	0.014 $\pm$ 0.029
Cu	0.788 $\pm$ 0.118	0.647 $\pm$ 0.064	0.742 $\pm$ 0.001	2.624 $\pm$ 0.232	1.130 $\pm$ 0.180	1.096 $\pm$ 0.016	1.350 $\pm$ 0.452	0.739 $\pm$ 1.008	0.999 $\pm$ 0.318	1.172 $\pm$ 0.570
Fe	27.621 $\pm$ 1.693	17.447 $\pm$ 0.991	23.762 $\pm$ 0.579	33.565 $\pm$ 2.612	23.156 $\pm$ 1.962	31.081 $\pm$ 2.434	30.565 $\pm$ 3.526	41.745 $\pm$ 23.033	17.420 $\pm$ 4.926	21.753 $\pm$ 7.584
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	0.007 $\pm$ 0.007	0.005 $\pm$ 0.002	0.009 $\pm$ 0.0003	<LOD	<LOD	<LOD	0.011 $\pm$ 0.013	<LOD	<LOD
Se	2.164 $\pm$ 0.060	2.272 $\pm$ 0.190	2.177 $\pm$ 0.111	2.378 $\pm$ 0.120	2.045 $\pm$ 0.109	1.984 $\pm$ 0.220	2.086 $\pm$ 0.356	2.422 $\pm$ 0.841	1.873 $\pm$ 0.117	2.095 $\pm$ 0.221
Zn	0.434 $\pm$ 0.064	0.318 $\pm$ 0.102	0.340 $\pm$ 0.063	0.465 $\pm$ 0.018	0.203 $\pm$ 0.006	0.398 $\pm$ 0.031	0.457 $\pm$ 0.113	0.395 $\pm$ 0.201	0.234 $\pm$ 0.050	0.270 $\pm$ 0.093

<LOD - Analyte concentrations were below the limits of detection; ND = not determined, the Ca concentrations were higher than the values of the calibration curves 2.0 mg/kg.

Table 6Health risk index (*HRI*) for individual heavy metals metalloid caused by the canned sardines.

Type of canned sardines-company	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Se	Zn
SO-G	<1	3.99	<1	ND	<1	<1	4.53	<1	<1	<1	<1	<1	<1
SO-C	<1	3.78	<1	ND	<1	<1	2.77	<1	<1	<1	<1	<1	<1
SO-O	<1	3.80	<1	ND	<1	<1	6.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
SO-P	<1	5.56	<1	ND	<1	<1	6.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1
SO-Pa	<1	3.85	<1	ND	<1	<1	3.96	<1	<1	<1	<1	<1	<1
STS-G	<1	4.69	<1	ND	<1	<1	1.53	<1	<1	<1	<1	<1	<1
STS-C	<1	4.75	<1	ND	<1	<1	2.77	<1	<1	<1	<1	<1	<1
STS-O	<1	3.31	<1	ND	<1	<1	2.74	<1	<1	4.08	<1	<1	<1
STS-P	<1	4.14	<1	ND	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
STS-Pa	<1	3.05	<1	ND	<1	<1	1.98	<1	<1	<1	<1	<1	<1

ND = not determined. Ca concentrations were higher than the calibration curves' values of 2.0 mg/kg.

Table 7

Canned tuna and the Brazilian company.

Type of canned grated tuna - company	Type of canned solid tuna -company
NGT-G	SNT-G
NGT-C	SNT-C
NGT-P	SNT-P
NGT-O	SNT-O
OGT-G	STO -G
OGT-C	STO-C
OGT-P	STO-P
OGT-O	STO-O

sardines detected by ICP OES (in units of mg/kg $\pm$ standard deviation of triplicate) were converted to 84 g edible portions, that is; mg/84 g (Table 6).

In Table 5, the *HRI* for individual heavy metals (Al, Ba, Ca) and metalloid (As) in canned tuna is not safe; that is, *HI* > 1. Also, *HRI* for individual heavy metals (Cr and Ni) and metalloid (As) in canned sardines is not safe as well (Table 6). On the other hand, an *HRI* of < 1 means the exposed population is assumed to be safe [7,8]. The results obtained in Tables 5 and 6 can be compared with those published by Soheil Sobhanardakani on Tuna fish and common kilka [10].

2. Experimental Design, Materials and Methods

2.1. Sampling

Canned tuna and canned sardine samples of different brands were purchased from popular supermarkets in Campo Grande, Brazil. Also, there are two main types of canned tuna: grated and solid. Four brands of companies that sell canned tuna (G, C, O, and P) were selected. For each one, there are for types of samples: natural grated tuna (NGT), oil grated tuna (OGT), solid natural tuna (SNT), and solid tuna in oil (STO). We used ten canned tuna (three cans of each tuna type/brand) in our research. Table 7 shows the type of canned tuna and the Brazilian company that markets it. Besides, ten samples of canned sardines (two cans of each sardine type/brand) were purchased from five brands (G, C, O, P, and Pa).

The samples of canned sardines were placed into two groups: sardines canned in oil (SO) and sardines canned in tomato sauce (STS). Table 8 lists the types of canned sardines and companies. Five different lots from each sample were purchased from each Brazilian company.

After opening each can, all liquids were drained (oil or sauce), and the meat was ground in a food blender with stainless steel cutters for 2 minutes. Samples were taken to microwave-assisted digestion.

Table 8
Canned sardines and Brazilian companies.

Type of canned sardine in oil - company	Type of canned sardines in tomato sauce - company
SO-G	STS-G
SO-C	STS-C
SO-P	STS-P
SO-O	STS-O
SO-Pa	STS-Pa

Table 9
Operating program for the microwave digestion system.

Step	Power (W)	Temperature (°C)	Time (min)	Pressure (Bar)
1	1160	100	5	30
2	1160	150	10	30
3	0	50	1	25

2.2. Microwave-assisted digestion

Proximate to 400 mg of canned tuna and canned sardines were weighed separately into DAP-60+ Tubes and digested as follows: 1.0 mL of HNO₃ (65%, Merck), 3.0 mL of high-purity water (18 MΩ cm, Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, USA) and 1.0 mL of H₂O₂ (35%, Merck) were added to de DAP tubes and placed in the microwave digestion system (Speedwave four, Berghof, Enin-gen, BW, Germany). Table 9 presents the microwave setting program. The resulting solutions were cooled and diluted to 5 mL with high-purity water. Identical digestion was performed for blank.

Determination of heavy metals and metalloids levels using the ICP OES occurred after diges-tion.

2.3. Process of data analysis by ICP OES

An ICP OES (iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) was used for Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Se, and Zn determination in samples of canned tuna and canned sardines. The multi-elementary standard solution was prepared after successive dilutions from 100 mg L⁻¹ Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, and Zn stock solutions (Specsol, São Paulo, Brazil) for ICP OES analysis. The range of calibration curves for external standard calibra-tion was between 0.005 - 2.0 ppm for each evaluated analyte. The instrumental configuration and experimental conditions are summarized in Table 10.

Analytical calibration procedures were performed for NGT and SNT samples (Table 11) and in sequence for OGT, STO, SO, and STS (Table 12). Thus, Tables 11 and 12 show the limit of detection (LODs) calculated according to IUPAC as three times the standard deviation from the blank signal (SB) divided by calibration curve slope [11]. SB was subtracted from all metal and metalloid detection since it cannot be considered part of the metal sampling. The limits of quan-tification (LOQs) were calculated according to Reference [11]. The correlation coefficient (R²) ob-tained from the calibration curves reached values from 0.991 to 0.999 for all analytes based on the reading of 3 blanks.

Spike-and-recovery is important methods for validating and assessing the accuracy of the analytical techniques used by ICP OES. Thus, the accuracy of the measurements was determined by a spike-and-recovery test by adding 0.5 mg/kg of each metal in samples NGT, SNT, OGT, STO, SO, and STS (Table 13). As can be seen, the method has good accuracy and the recoveries were between 95% and 117.

Table 10

The operating conditions for ICP OES analysis.

Parameter	Setting
RF Power (W)	1250
Sample flow (L min ⁻¹)	0.35
Replicates	3
Plasma flow rate (L min ⁻¹)	12
Integration time (s)	5
Stabilization time (s)	20
Nebulization pressure(psi)	30
Plasma View	Axial
Analites/λ	Al 167.079 nm, As 189.042 nm, Ba 455.403 nm, Ca 393.366 nm, Cd 228.802 nm, Co 228.616 nm, Cr 283.563 nm, Cu 324.754 nm, Fe 259.940 nm, Na 588.995 nm, Ni 221.647 nm, Pb 220.353 nm, Se 196.090 nm, Zn 213.856 nm

Table 11Analytical characteristics of ICP OES method: elements, equation external calibration ($y = ax + I$)*, Limit of Detection (LODs), Limit of Quantification (LOQs), and correlation coefficient (R^2): Samples NGT and SNT.

Elements	Equation external calibration	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	R^2
Al	$y = 7.4718x - 0.2835$	0.096787	0.3226234	0.991
As	$y = 462x + 8.6587$	0.0062769	0.020923	0.999
Ba	$y = 747004x + 13615$	0.0004565	0.0015216	0.999
Ca	$y = 2E+06x + 64456$	0.0252596	0.0841985	0.993
Cd	$y = 14252x + 88.246$	0.0010316	0.0034385	0.999
Co	$y = 5637.1x + 97.994$	0.0020218	0.0067393	0.999
Cr	$y = 17834x + 108.53$	0.0014799	0.004933	0.999
Cu	$y = 20947x + 408.35$	0.0033587	0.0111956	0.999
Fe	$y = 10966x + 164.11$	0.0032018	0.0106726	0.999
Ni	$y = 5002.4x + 85.714$	0.0025072	0.0083572	0.999
Pb	$y = 1060.1x + 20.8$	0.0100022	0.0333407	0.999
Se	$y = 357.52x + 6.3534$	0.0111318	0.0371058	0.999
Zn	$y = 10212x + 205.41$	0.0014453	0.0048177	0.999

* y = absorbance; a = slope; x = concentration (g/kg); I = intercept.**Table 12**Analytical characteristics of ICP OES method: elements, equation external calibration ($y = ax + I$)*, Limit of Detection (LODs), Limit of Quantification (LOQs), and correlation coefficient (R^2): Samples OGT, STO, SO, and STS.

Elements	Equation external calibration	LOD (mg/Kg)	LOQ (mg/Kg)	R^2
Al	$y = 135x - 0.8678$	0.0044351	0.0147838	0.9989
As	$y = 492.89x + 7.4355$	0.0036706	0.0122353	0.9993
Ba	$y = 812405x + 7228.5$	0.0001898	0.0006326	0.9994
Ca	$y = 1E+06x + 15956$	0.1824088	0.6080292	0.9999
Cd	$y = 14521x + 54.642$	0.0006265	0.0020884	0.9996
Co	$y = 6264.2x + 80.017$	0.0009556	0.0031855	0.9993
Cr	$y = 14916x + 38.422$	0.0008094	0.0026981	0.9997
Cu	$y = 16232x + 184.49$	0.0017386	0.0057954	0.9995
Fe	$y = 11400x + 101.45$	0.0169013	0.0563375	0.9994
Ni	$y = 5542.7x + 66.307$	0.0011056	0.0036853	0.9993
Pb	$y = 1095.1x + 18.876$	0.0050957	0.0169856	0.9994
Se	$y = 376.77x + 5.7012$	0.0052757	0.0175856	0.9994
Zn	$y = 10918x + 127.6$	0.0031463	0.0104878	0.9994

* y = intensity; a = slope; x = concentration (g/kg); I = intercept.

Table 13
Spike and recovery (%) of elements in samples NGT, SNT, OGT, STO, SO, and STS.

Elements	Recovery (%)
Al	95
As	100
Ba	98
Ca	105
Cd	103
Co	99
Cr	101
Cu	97
Fe	103
Ni	98
Pb	100
Se	117
Zn	100

2.4. Pollution index (PI) calculation

We considered PI as the ratio of the metals, nonmetals (or metalloids) concentration in canned tuna, and canned sardines samples to the element's maximum permissible level [7].

$$PI = \frac{\text{Metal (nonmetal or methaloid) concentration in the sample}}{\text{Permissible limit or background value}} \tag{1}$$

In Eq. 1 the limits allowed for each metal (metalloid) in fish fillet are established by FAO/WHO (2009), which are Al 15 µg / g; As 0.5 µg/g; Cd 0.2 µg/g; Cr 1 µg/g; Cu 0.03 µg/g; Fe 0.1 µg/g; Ni 0.4 µg/g; Pb 6 µg/g; Se 2 µg/g; Zn 40 µg/g. When $PI > 1$, it implies that the contamination of canned tuna and canned sardines by the element is high and may be toxic at the level present in the sample [7,12].

2.5. Estimation of average daily intake of metals and metalloid (DIM)

The average daily intake of metal (DIM) was calculated as described by Guo et al. [8]. The Equation calculated DIM values:

$$DIM = \frac{C_r \times D_r}{BW} \tag{2}$$

where r = canned tuna or canned sardines consumption rate.

DIM is the estimated daily intake of heavy metal or metalloids (mg/kg/day), C_r is the average concentration of heavy metals in contaminated canned tuna or canned sardines (µg/g, fresh weight), and D_r is the daily canned tuna or canned sardines consumption rate (a 0.026 kg/person/day) [13]. The average adult body weights (BW) for the Brazilian population were considered to be 70 kg, respectively [14].

2.6. Health risk index (HRI)

The health risk index (HRI) for the local population due to canned tuna or canned sardines consumption was assessed using Eq. 3 [8]. The HRI value is calculated by dividing the EDI value by the Reference Dose (RfD) for each element [8,15]. Therefore, if $HRI < 1$, the exposed population is assumed to be safe [8].

$$HRI = \frac{MDI}{RfD} \tag{3}$$

In the *HRI* calculations, the following *RfD* values were used: Al 0.0004 mg/kg per day; As 0.0003 mg/kg per day; Ba 0.2 mg/kg per day; Ca 0.001 mg/kg per day; Cd 0.001 mg/kg per day; Co 0.03 mg/kg per day; Cr 1.5 mg/kg per day; Cu 0.04mg/kg per day; Fe 0.7 mg/kg per day; Ni 0.02 mg/kg per day; Pb 0.0004 mg/kg per day; Se 0.005 mg/kg per day; Zn 0.3 mg/kg per day [16].

Credit Author Statement

N.V. Lima: Conceptualization, Investigation, Project administration. **E.S.P. Melo:** Methodology, Data curation. **D.G. Arakaki:** Formal analysis, Visualization. **P.F.S. Tschinkel:** Conceptualization. **I.D. Souza:** Investigation. **M.O.O Ulbrecht:** Visualization. **F.J.M. Reis:** Conceptualization. **A.C.G. Rosa:** Validation. **R.H. Rosa:** Data curation. **H.M. V.A. Nascimento:** Supervision, Writing –original draft.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

Acknowledgments

We would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development, Brazil, for financial support (CNPq: Process No 311336/2017-5).

References

- [1] Susan Featherstone, in: 2 - Food regulations, standards, and labelling, Editor(s): Susan Featherstone, In Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, A Complete Course in Canning and Related Processes, 14th edn., Woodhead Publishing, 2015, pp. 21–61, doi:[10.1016/B978-0-85709-677-7.00002-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-677-7.00002-5). PagesISBN 9780857096777.
- [2] A. Ikem, N.O. Egiebor, Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America), *J. Food Compos. Anal.* (2005) 771–787 18.8.
- [3] H. Okyere, R.B. Voegborlo, S.E. Agorku, Human exposure to mercury, lead and cadmium through consumption of canned mackerel, tuna, pilchard and sardine, *Food Chem.* 179 (2015) 331–335.
- [4] M. Tuzen, M. Soylak, Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey, *Food Chem.* (2007) 1378–1382 101.4.
- [5] S. Mol, Levels of selected trace metals in canned tuna fish produced in Turkey, *J. Food Compos. Anal.* (2011) 66–69 24.1, doi:[10.1016/j.jfca.2010.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.04.009).
- [6] Z. Usydus, J. Szlinder-Richert, L. Polak-Juszczak, J. Kanderska, M. Adamczyk, M. Malesa-Cieciewicz, W. Ruczynska, Food of marine origin: between benefits and potential risks. Part I. Canned fish on the Polish market, *Food Chem.* (2008) 556–563 111.3.
- [7] F.M. Adebisi, O.T. Ore, I.O. Ogunjimi, Evaluation of human health risk assessment of potential toxic metals in commonly consumed crayfish (*Palaemonhastatus*) in Nigeria, *Heliyon* (2020) 6.1e03092, doi:[10.1016/j.heliyon.2019.e03092](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03092).
- [8] J. Guo, T. Yue, X. Li, Y.J. Yuan, Heavy metal levels in kiwifruit orchard soils and trees and its potential health risk assessment in Shaanxi, China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 14560–14566, doi:[10.1007/s11356-016-6620-6](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6620-6).
- [9] J. Li, X. Miao, Y. Hao, Z. Xie, S. Zou, C. Zhou, Health Risk Assessment of Metals (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As, Hg, Se) in Angling Fish with Different Lengths Collected from Liuzhou, China, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (7) (2020) 2192, doi:[10.3390/ijerph17072192](https://doi.org/10.3390/ijerph17072192).
- [10] S. Sobhanadakani, Tuna fish and common kilka: health risk assessment of metal pollution through consumption of canned fish in Iran, *J. Consum. Prot. Food Saf.* 12 (2017) 157–163, doi:[10.1007/s00003-017-1107-z](https://doi.org/10.1007/s00003-017-1107-z).
- [11] G.L. Long, J.D. Winefordner, Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition, *Anal. Chem.* 55 (1983) 712ae724a, doi:[10.1021/ac00258a001](https://doi.org/10.1021/ac00258a001).
- [12] M.K. Fasasi, E.I. Obiajunwa, Determination of soil to plant transfer ratios of major, minor and trace elements in some vegetables grown around Ile-Ife, Nigeria, *Niger. J. Pure Appl. Sci.* 15 (2000) 1019–1023 3.
- [13] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística/Pesquisa de orçamentos familiares, 2008–2009. Analysis of personal food consumption in Brazil, 2010 Rio de Janeiro.

- [14] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Pesquisa de orçamentos familiares, 2008–2009. Anthropometry and nutritional status of children, adolescents and adults in Brazil, 2010.
- [15] F.A. Jan, M. Ishaq, S. Khan, I. Ihsanullah, I. Ahmad, M. Shakirullah, A comparative study of human health risks via consumption of food crops grown on wastewater irrigated soil (Peshawar) and relatively clean water irrigated soil (lower Dir), *J. Haz. Mater.* (2010) 612–621 179.1–3.
- [16] USEPA IRIS Program Information about the Integrated Risk Information System: Chronic Oral Reference Dose (RfD). Available online: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/> (accessed on 30 November 2020).



Article

Assessment of Trace Elements Supply in Canned Tuna Fish Commercialized for Human Consumption in Brazil

Nayara Vieira de Lima ¹, Daniela Granja Arakaki ¹ , Elaine Silva de Pádua Melo ¹, David Johane Machate ^{1,2} and Valter Aragão do Nascimento ^{1,2,*}

¹ Group of Spectroscopy and Bioinformatics Applied Biodiversity and Health (GEBABS), Graduate Program in Health and Development in the Central-West Region of Brazil, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande 79079-900, Brazil; nayaralima.01@hotmail.com (N.V.d.L.); daniarakaki@gmail.com (D.G.A.); elainespmdo@hotmail.com (E.S.d.P.M.); machatedavidjohanemachate@yahoo.com.br (D.J.M.)

² Graduate Program in Sciences of Materials, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande 79079-900, Brazil

* Correspondence: aragao60@hotmail.com

Abstract: This study evaluates the elemental content in 4 types of canned tuna fish groups, each with 4 brands that are commercialized for human consumption in Brazil. The results are based on trace elements in canned tuna fish quantified by ICP OES and a comparison to limit levels set by the FAO/WHO. We also checked the carcinogenic risk (CR), non-carcinogenic risk (Hazard Index (HI) and Hazard Quotient (HQ)), and pollution index (PI) for the studied canned tuna samples. As and Se concentrations in all groups are above the intake values set by FAO/WHO considering specific groups. The carcinogenic risk values for arsenic (As) in groups are considerably unacceptable ($\geq 10^{-4}$). Hazard quotients (HQ) were >1 for As in all groups, while no sample was below 1 for HI. The pollution index (PI) results show that the main canned tuna fish contaminant is aluminum, then selenium and arsenic, respectively. Only half of the samples did not present elemental contaminant levels. All studied brands of canned tuna presented elemental concentrations that could pose a health risk to human consumption, that could be from CR, HQ, HI, or PI. The contaminant levels are alarming and should raise a red flag for the intake of these products, especially a long-term one. These results urge the authorities to supervise and enforce better practices for this type of food, protecting their population from health hazards.

Keywords: metalloid; (non)metal; minerals; macro- and microelements; health risk; pollutant; processed fish



Citation: de Lima, N.V.; Granja Arakaki, D.; Melo, E.S.d.P.; Machate, D.J.; do Nascimento, V.A. Assessment of Trace Elements Supply in Canned Tuna Fish Commercialized for Human Consumption in Brazil. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 12002. <https://doi.org/10.3390/ijerph182212002>

Academic Editor: Paul B. Tchounwou

Received: 6 October 2021

Accepted: 6 November 2021

Published: 16 November 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Worldwide increasing natural resources usage, including land, leads to the spread of several heavy metals and metalloids from modern agriculture processes and motorized vehicle pollution [1]. The contamination of the soil, water, and river basin is highly associated with the massive food production in agriculture and the increased industry process of pesticides and fertilizers production and use; plus, residential source sewage/sludge pollution, intensive mining industries, and natural sources of heavy metals in soil and food crops for animal and human intake [2–5].

Wind and water flow carry several chemical elements to lakes, streams, and rivers during drought and rain season, including heavy metals, metals, and metalloids [6]. These watercourses and winds are directly linked to seas and oceans metals and metalloids accumulation, becoming pollutants and contaminant matter to plankton and animals, and fishes used for human food [7].

Fish consumption is recommended worldwide, as fish are a source of macro- and micro-elements, vitamins B12 and D [8], protein [9], and omega-3 polyunsaturated fatty acids (eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids), which increase the health benefits for

humans, lowering obesity, weight gain, body mass index, insulin resistance, type 2 diabetes mellitus, inflammatory bowel diseases, and maintain harmony gut microbiota balance [10]. The mentioned benefits boosted worldwide fish consumption to 21 kg/person/year [11].

Although the canning procedure is suitable for preserving food, this does not mean that such food is not subject to chemical elements contamination. Some countries have conducted several studies on canned fish commercialized in local markets, quantifying and monitoring heavy metals and metalloids concentration, and guaranteeing food safety and public health for consumers [12–23]. Studies have shown that heavy metals, metals, and metalloids in some canned fish samples [12–18,20–24] are a factor of concern; some chemical elements are toxic and can harm health. Arsenic exposure is associated with liver, lung, prostate, and bladder cancers [25]. Other chemical elements such as Al are toxic [26] and are related to diseases such as autism spectrum disorder and multiple sclerosis [27]. Zinc plays a role in numerous biochemical processes in humans and animals; however, overexposure to zinc is related to toxic effects [28]. Excessive iron intake can lead to free radicals linked to oxidative stress, mood disorders, and other diseases [29]. Selenium is nutritionally essential for humans, while it becomes toxic in high doses [30]. An excess of barium can occur, provoking kidney diseases, neurological impairments, cardiovascular, mental, and metabolic disorders [31]. The presence of trace metals in marine waters may happen naturally (from the erosion course of rocks and spoils) [32], or by human activities, from the industrialization and urbanization process [33].

Thus, elemental content surveillance of canned fish is necessary, and should be carried out periodically in several countries.

Based on data published by Lima et al. [24], the purpose of this study is to conduct a human health risk assessment due to the ingestion of chemical elements such as aluminum (Al), arsenic (As), barium (Ba), calcium (Ca), copper (Cu), iron (Fe), selenium (Se) and zinc (Zn) in 4 types of canned tuna fish: (i) natural grated tuna (NGT), (ii) oil grated tuna (OGT), (iii) solid natural tuna (SNT), and (iv) solid tuna in oil (STO). There are four brands of the company that sell these 4 types of condiments in canned tuna in Brazil.

The concentration of these trace elements was compared with the reference values for daily intake of trace elements [34–39].

The study showed that carcinogenic risk values for As are above acceptable values. In addition, Al, Se, and As are the principal pollutants with samples achieving pollution index (PI) values above 1.

2. Materials and Methods

2.1. Tuna Fish Samples Acquisition and Preparation

A total of 48 samples of canned tuna fish of different brands were purchased in supermarkets in Campo Grande, Mato Grosso do Sul, Brazil. In this study, two main types of canned tuna fish were considered: grated and solid. Each of the four brands (G, C, O, and P) sells 4 types of canned tuna fish: (i) natural grated tuna (NGT), (ii) oil grated tuna (OGT), (iii) solid natural tuna (SNT), and (iv) solid oil tuna (STO). The natural samples are respective to those in brine rather than oil. A detailed description of analyzed brands of companies and types of canned tuna fish is presented in the work of Lima et al. (2021) [24].

2.2. Microwave-Assisted Digestion Procedure, Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP OES) Elemental Analysis, and Calibration Curves

Procedures were taken as described by Lima et al. [24]. About 400 mg of the canned tuna samples of each type and from different companies were accurately weighed in a Teflon digestion vessel. Next, 1 mL of nitric acid and 3 mL of hydrogen peroxide were added. Digestion of samples was carried out in a microwave digestion system. All the digestion analyses steps were conducted in triplicate.

The procedure for quantifying Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Se, and Zn in canned tuna using ICP OES, analytical calibration curve, the limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), and correlation coefficient (R^2) are described by Lima et al. (2021) [24]. The LOD was

calculated as three times the standard deviation of the blank signal (B) expressed in concentration divided by the slope of the analytical curve (AC): $LOD = 3 \cdot B / AC$, and the LOQ was obtained as ten times the standard deviation of the blank divided by the slope of the analytical curve: $LOQ = 10 \cdot B / AC$ [24,40,41].

An addition/recovery test for the elements under study was conducted in a tuna fish sample by spiking 0.5 mg/L of each analyte. The method had a recovery interval of 80–110% for the spike 0.5 mg/L, which is between 80–120% of the previously established limit proposed by the Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and Association of Official Analytical Chemists (AOAC) [40,42–44].

2.3. Human Health Risk Assessment and Pollution Index

Carcinogenic risk estimates represent the probability that an individual will develop cancer over a lifetime due to a specific exposure to a carcinogenic chemical; that is, exposure to daily doses over the years of life. Carcinogenic risk (CR) is calculated by the following equation:

$$\text{Carcinogenic Risk} = \text{CDI} \times \text{SF} \quad (1)$$

CDI is the chronic daily intake dose of carcinogenic elements (mg/kg/day), and carcinogenic risk (CR) is quantified by the chemical element cancer slope factor (SF). The SF results from the application of a low-dose extrapolation procedure, presented as “mg/kg/day” [45]. Their units are the inverse of the lifetime average daily dose CDI, because the ratio is a probability (i.e., unitless). The SF of As is 1.5/mg/kg/day. The cancer risk is a sum of individual carcinogenic elements in different exposure pathways within total cancer (R). According to the United States Environmental Protection Agency (US EPA) [46], the value of acceptable cancer risk ranges from 10^{-6} to 10^{-4} , while values $>10^{-4}$ are considered unacceptable.

The human health risk of heavy metal intake was evaluated based on the chronic daily intake dose (CDI) for a chemical contaminant in the tuna fish over the exposure period and the fish intake quantity. CDI (mg/kg/day) was calculated using the following Equation (2):

$$\text{CDI} = \frac{C_{\text{tuna fish}} \times \text{IR}_{\text{tuna fish}} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (2)$$

where CDI is the chronic daily tuna fish intake dose; $C_{\text{tuna fish}}$ is the concentration of the chemical elements present in samples (mg/kg) sold by companies (G, C, O, and P) in different types of canned fish (NGT, OGT, SNT, and STO) [24]; $\text{IR}_{\text{tuna fish}}$ is the ingestion rate (130 g/day); EF is the exposure frequency (3 times per week = 156 days/year) as recommended by FDA and EPA [42,45]; ED is the exposure duration (life exposure = 8, 18 and 30 years); BW is the body weight (kg), and we considered 26 kg for an 8-year-old; 62 kg for an 18-year-old, and 70 kg for a 30-year-old. The AT is the average time ($\text{AT} = \text{ED} \times 365$ days/year). The average daily fish consumption was set as 130 g/day, which is near the recommended amount [47,48], and it is the portion of choice once it is the content of one canned tuna.

The non-carcinogenic health risk to humans by the intake of heavy metal-contaminated fish was obtained using a hazard quotient (HQ), which is a ratio of CDI and chronic oral reference dose (RfD), determined by the following Equation (3):

$$\text{HQ} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfD}} \quad (3)$$

The RfD values for the risk calculation were established by the Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization (FAO/WHO) Expert Committee on Food Additives “Food safety and quality: Summary reports”, [37] and the regional screening levels for use by risk assessors in site screening for chemical contaminants for the assessment of human health, which the RfD values for the elements were established: Al = 1.0 mg/kg/day; As = 0.0003 mg/kg/day; Ba = 0.2 mg/kg/day; Ca = not available; Cu = 0.04 mg/kg/day; Fe = 0.7 mg/kg/day; Se = 0.005 mg/kg/day; Zn = 0.3 mg/kg/day [49,50]. As show in

Equation (3), a toxic risk is considered to occur if $HQ > 1$, whereas $HQ < 1$ represents a negligible hazard (adverse non-carcinogenic effects) [51].

Another critical concept related to the HQ is the HI. It is the sum of the risk quotients for simultaneous exposure to two or more metals; that is, $HI = HQ_{Al} + HQ_{As} + HQ_{Ba} + HQ_{Cu} + HQ_{Fe} + HQ_{Se}$. If $HI < 1$, canned tuna fish consumption is safe, while in the case of $HI > 1$, canned tuna fish consumption may pose a health risk [51].

The pollution index (PI) was calculated following Equation (4) adapted by Adebiyi et al. [47]. For $PI > 1$ values, there is an assumption of contaminated samples, whereas $PI < 1$ stand for non-contaminated samples.

$$PI = \frac{C_n}{AC} \quad (4)$$

where C_n —chemical element concentration in tuna fish and AC —acceptable values limit in food: $Al = 1 \mu\text{g/g}$ [52]; $Fe = 43 \mu\text{g/g}$ in food [53]; $Zn = 50 \mu\text{g/g}$ [53]; $As = 2 \mu\text{g/g}$ [54]; $Cu = 40 \mu\text{g/g}$ [53], and $Pb = 0.4 \mu\text{g/g}$ [55]. For Se , we adopted the Tolerable Upper Intake Level (UL), since there is currently no permissible limit for the element in fish.

2.4. Statistical Analysis

The data were analyzed by two-way ANOVA using the GraphPad Prism 8 software version 8.0 for Windows (GraphPad Software, San Diego, CA, USA). The considered sources of variations were sample brands, and structure (grated or solid), and solvent. The significance of the differences between the means for the individual trace element was considered at $p < 0.05$.

3. Results

The results for all canned tuna fish were represented by two sub-sections. Section 3.1 presents data on the concentration of the trace elements quantified in canned tuna fish purchased in Brazil. Section 3.2 describes the results of the CR, HQ, HI, and PI of the trace elements, based on ingestion of 130 g/day of canned tuna fish for individuals aged 8, 18, and 30 years old.

3.1. Canned Tuna Content and Intake Limits

In this study, the concentrations of Al , As , Ba , Ca , Cu , Fe , Se , and Zn in NGT, OGT, SNT, and STO samples in units of mg/kg were converted to mg per 130 g, once this is the canned tuna net weight sold in Brazilian markets. Table 1 presents the elemental concentration for each type of canned tuna and its brand. Al , Ba , Ca , Se , and Cu contents in some canned foods are below the detection limit ($<LOD$), while Cd and Pb were below the LOD for all samples.

The level of Al in NGT, SNT, and STO groups ranged from $0.00065 \pm 1.3 \times 10^{-5}$ to $6.1 \pm 0.4 \text{ mg/130 g}$ (Table 1). The structure and solvent (how the tuna is presented in the can: either solid or grated; and in which solvent it is stored: either brine or oil) contributed 79.08% to the total aluminum variation among samples ($p < 0.0001$).

The arsenic (As) concentration variations in NGT, OGT, SNT, and STO groups were between 0.2 ± 0.003 and $0.3 \pm 0.01 \text{ mg/130 g}$ (Table 1), and did not statistically differ among samples.

Barium concentrations in canned tuna were between 0.002 ± 0.0003 and $15 \pm 4 \text{ mg/130 g}$ (Table 1). Barium showed high concentrations only in samples of natural solid tuna in two brands (Figure 1). The structure and solvent contributed to 34.88% of the variation ($p = 0.0001$), while the brand of the canned tuna accounted for 12.82% ($p = 0.0131$). The interaction between these factors represented 38.38% of the variation in barium content ($p = 0.0029$).

Table 1. Concentrations of metals and metalloids in canned tuna (NGT, OGT, SNT, and STO) of the company's four brands (G, C, O, and P) compared with FAO/WHO limits.

Element	Natural Grated Tuna—NGT (mg/130 g)				Oil Grated Tuna—OGT (mg/130 g)				Solid Natural Tuna—SNT (mg/130 g)				Solid Oil Tuna—STO (mg/130 g)				Reference for 70 kg Adults (mg/day)
	NGT-G	NGT-C	NGT-O	NGT-P	OGT-G	OGT-C	OGT-O	OGT-P	SNT-G	SNT-C	SNT-O	SNT-P	STO-G	STO-C	STO-O	STO-P	
Al	1.9 ± 0.4	1.3 ± 0.003	2.4 ± 0.4	1.7 ± 0.3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.6 ± 0.03	2.7 ± 0.4	6.1 ± 0.4	3.3 ± 0.5	<LOD	<LOD	<LOD	0.00065 ± 1.3 × 10 ^{−5}	19.95 [37]
As	0.3 ± 0.01	0.2 ± 0.007	0.2 ± 0.004	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.001	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.006	0.2 ± 0.03	0.2 ± 0.002	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.003	0.2 ± 0.006	0.2 ± 0.006	0.2 ± 0.001	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.02	0.147 [39]
Ba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.004 ± 0.02	0.002 ± 0.0003	<LOD	15 ± 4	10 ± 4.9	<LOD	0.008 ± 0.003	0.03 ± 0.007	0.08 ± 0.03	0.02 ± 0.004	1.4 [38]
Ca	0.07 ± 0.03	0.01 ± 0.003	0.03 ± 0.003	0.03 ± 0.006	<LOD	<LOD	<LOD	0.04 ± 0.005	5.4 ± 0.2	5.2 ± 0.03	5.8 ± 0.1	6.2 ± 0.04	9 ± 0.2	8.2 ± 0.4	9.2 ± 2.6	8.9 ± 0.4	2000–2500 [36]
Cu	0.08 ± 0.004	0.07 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.03 ± 0.005	0.04 ± 0.006	0.1 ± 0.013	<LOD	0.008 ± 0.002	<LOD	0.02 ± 0.004	0.04 ± 0.004	0.02 ± 0.003	0.03 ± 0.005	0.03 ± 0.004	3 [35]
Fe	3.9 ± 0.5	3.3 ± 0.03	3.3 ± 0.06	4 ± 0.2	2.3 ± 0.6	1.4 ± 0.1	1.8 ± 0.7	2.7 ± 0.4	1 ± 0.059	2 ± 0.04	1 ± 0.06	2.2 ± 0.2	1.2 ± 0.02	1.1 ± 0.04	1 ± 0.009	1.4 ± 0.106	17 [34]
Se	0.3 ± 0.02	0.2 ± 0.003	0.3 ± 0.005	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.01	0.3 ± 0.01	0.3 ± 0.05	0.3 ± 0.03	0.2 ± 0.001	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.001	0.2 ± 0.005	0.2 ± 0.01	0.2 ± 0.005	0.26 ± 0.01	0.3 ± 0.02	0.04 [36]
Zn	0.05 ± 0.005	0.02 ± 0.0003	0.04 ± 0.001	0.03 ± 0.001	0.03 ± 0.001	0.01 ± 0.001	0.03 ± 0.004	0.05 ± 0.006	0.01 ± 4 × 10 ^{−6}	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.0006	0.02 ± 0.001	0.02 ± 0.0002	0.01 ± 0.001	0.02 ± 0.002	0.013 ± 0.001	70 [35]

Note: <LOD—analyte concentration below the limit of detection; ND = not determined.

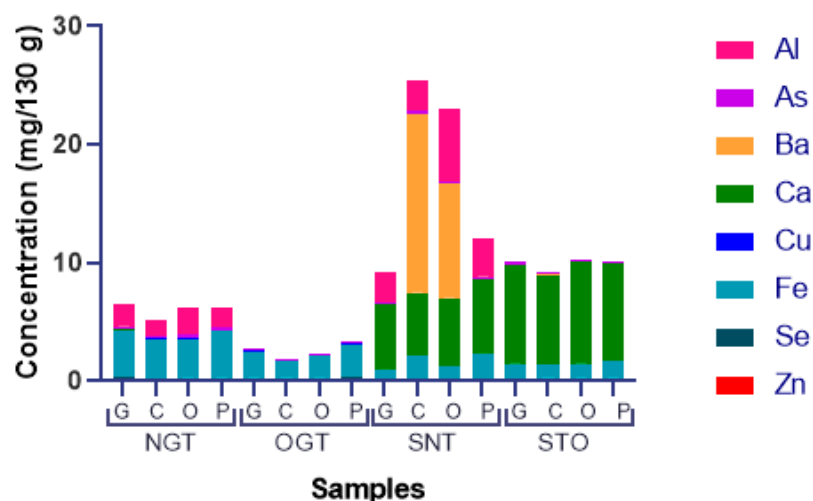


Figure 1. Elemental content distribution in canned tuna fish quantified by ICP OES. NGT = Natural Grated Tuna; OGT = Oil Grated Tuna; SNT = Solid Natural Tuna; STO = Solid Tuna in Oil.

Calcium contents ranged from 0.01 ± 0.003 to 9.2 ± 2.6 mg/130 g (Table 1). Structure and solvent were the main sources (95.79% ; $p < 0.0001$) of calcium variations in samples, with high calcium content in solid samples only.

Copper concentrations in samples varied from 0.008 ± 0.002 to 0.1 ± 0.01 mg/130 g (Table 1). Solvent and structure were critical to copper variation in samples, accounting for 61.4% ($p < 0.0001$), followed by the interaction with the brands (28.74% ; $p = 0.0001$); grated samples and samples in oil registered higher copper amounts. The brand alone was responsible for only 3.88% of variations ($p = 0.04$).

Iron concentrations in canned tuna samples were between 1 ± 0.06 and 4 ± 0.2 mg/130 g (Table 1). The two-way ANOVA identified that variations in iron were due to structure and solvent (81.94% ; $p < 0.0001$), brand (8.045% ; $p < 0.0001$), and the interaction between these factors (7.525% , $p = 0.018$).

The concentration of Se in canned tuna samples ranged from 0.2 ± 0.005 to 0.3 ± 0.02 mg/130 g (Table 1). The variations in the amount of selenium mainly depend on the structure and solvent (53.01% ; $p < 0.0001$), while the brand represents just 8.064% of the difference, and the interaction between factors is 37.17% .

Zinc (Zn) concentrations varied between 0.01 and 0.05 mg/130 g (Table 1). Zinc quantities varied according to structure and solvent (52.04% , $p < 0.0001$), followed by the interaction between factors (33.70% , $p < 0.0001$) and brand (13.43% , $p < 0.0001$).

Elements that are not essential displayed a considerable detectable amount in the samples (Figure 1).

The natural samples (brine—NGT and SNT), aluminum detection presented a substantial amount opposite to those in oil. In the same way, all samples showed the presence of arsenic, which is not only not essential, but also toxic.

3.2. Health Risk Assessment

Table 2 shows the CR calculated using Equation (1) for As quantified in NGT, OGT, SNT, and STO canned foods marketed by the four Brazilian companies (G, C, O, and P).

In the CDI, we considered life exposure, ED = 8, 18, 30 years, and the ingestion of canned tuna of 130 g/day. The carcinogenic risk values were as follows: NGT = 1.8×10^{-3} – 6.2×10^{-3} , OGT = 1.3×10^{-3} – 5.7×10^{-3} , SNT = 1.2×10^{-3} – 5.4×10^{-3} and STO = 2.0×10^{-3} – 6.0×10^{-3} for As. The acceptable values are from 10^{-6} – 10^{-4} .

Hazard quotients and hazard index (HI) for Al, As, Ba, Cu, Fe, Se, and Zn for canned tuna fish consumption for males, females, and children are shown in Table 3.

Table 2. Life exposure (Age = 8, 18, 30 years), values of carcinogenic risk (CR) due to exposure of As in canned NGT, OGT, SNT, and STO from the four companies (G, C, O, and P), considering a daily intake of 130 g/day.

Sample	Cancer Risk Arsenic (As)		
	8 Years Old	18 Years Old	30 Years Old
NGT-G	0.0062	0.0026	0.0023
NGT-C	0.0051	0.0022	0.0019
NGT-O	0.0053	0.0022	0.0020
NGT-P	0.0047	0.0020	0.0018
OGT-G	0.0057	0.0024	0.0013
OGT-C	0.0054	0.0023	0.0020
OGT-O	0.0044	0.0019	0.0016
OGT-P	0.0052	0.0022	0.0019
SNT-G	0.0043	0.0018	0.0016
SNT-C	0.0049	0.0021	0.0018
SNT-O	0.0041	0.0017	0.0015
SNT-P	0.0054	0.0022	0.0012
STO-G	0.0060	0.0025	0.0022
STO-C	0.0054	0.0023	0.0020
STO-O	0.0056	0.0024	0.0021
STO-P	0.0060	0.0025	0.0022

In Table 3, the hazard quotients for Se in canned tuna fish NGT-C and Ba in SNT-C are above one for 8-year-olds. All four brands' hazard quotients (HQ) for arsenic surpass 1 for all studied population groups. When $HQ > 1$, there is a toxic risk to be considered.

According to the calculated non-carcinogenic hazard index (HI), which is the sum of the risk quotients for simultaneous exposure to metals, that is, $HI = HQ_{Al} + HQ_{As} + HQ_{Ba} + HQ_{Cu} + HQ_{Fe} + HQ_{Se} + HQ_{Zn}$ in each sample, there is a HI value superior to 1 for all studied population groups.

The pollution index (PI) of the trace elements calculated in this study is presented in Figure 2.

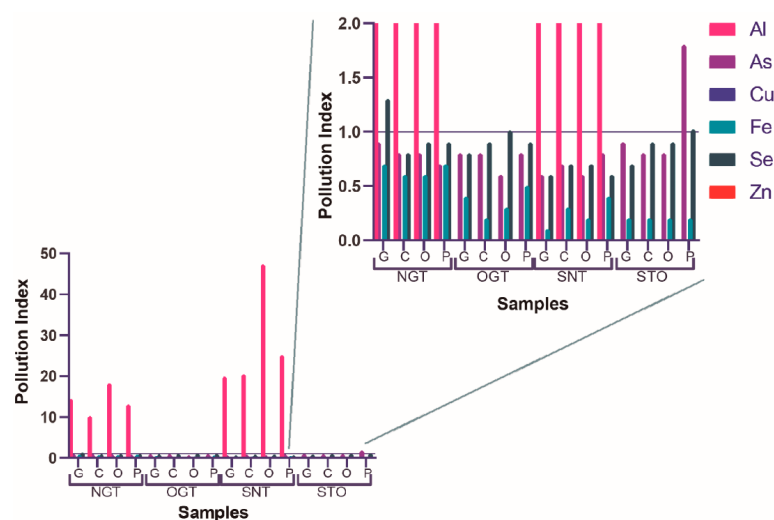


Figure 2. Pollution Index (PI) of the trace elements quantified in tuna fish.

Table 3. Hazard quotient (HQ) and Hazard index (HI) due to the ingestion of canned tuna fish commercialized in Brazil for individuals aged 8, 18, and 30 years old.

Age (Years)	Samples	HQ							HI	Samples	HQ							HI
		Al	As	Ba	Cu	Fe	Se	Zn			Al	As	Ba	Cu	Fe	Se	Zn	
8	NGT-G	0.03	13.84	0.00	0.03	0.09	1.11	0.003	15.11	SNT-G	0.04	9.47	0.00	0.00	0.02	0.54	0.0007	10.08
	NGT-C	0.02	11.48	0.00	0.03	0.08	0.74	0.001	12.35	SNT-C	0.04	10.96	1.25	0.003	0.05	0.62	0.001	11.91
	NGT-O	0.04	11.70	0.00	0.04	0.08	0.85	0.002	12.75	SNT-O	0.10	9.10	0.80	0.00	0.03	0.63	0.0006	10.64
	NGT-P	0.03	10.50	0.00	0.02	0.09	0.81	0.002	11.44	SNT-P	0.05	11.90	0.00	0.007	0.05	0.54	0.0009	12.54
	OGT-G	0.00	12.70	0.00	0.02	0.05	0.74	0.002	13.52	STO-G	0.00	13.36	0.0006	0.018	0.03	0.66	0.001	14.05
	OGT-C	0.00	12.06	0.00	0.01	0.03	0.83	0.0008	12.93	STO-C	0.00	11.99	0.003	0.01	0.03	0.85	0.0008	12.88
	OGT-O	0.00	9.82	0.0003	0.02	0.04	0.87	0.001	10.75	STO-O	0.00	12.51	0.001	0.01	0.03	0.85	0.0009	13.40
	OGT-P	0.00	11.47	0.0001	0.04	0.07	0.84	0.003	12.41	STO-P	0.00001	13.23	0.001	0.01	0.03	0.88	0.0007	14.19
18	NGT-G	0.01	5.80	0.00	0.01	0.04	0.47	0.001	6.33	SNT-G	0.02	3.97	0.00	0.00	0.01	0.23	0.0003	4.23
	NGT-C	0.01	4.82	0.00	0.01	0.03	0.31	0.0005	5.18	SNT-C	0.02	4.60	0.52	0.001	0.02	0.26	0.0005	5.41
	NGT-O	0.02	4.90	0.00	0.01	0.03	0.36	0.0008	5.30	SNT-O	0.04	3.82	0.33	0.00	0.01	0.26	0.0003	4.46
	NGT-P	0.01	4.40	0.00	0.006	0.04	0.34	0.0007	4.80	SNT-P	0.02	4.99	0.00	0.003	0.021	0.23	0.0004	5.26
	OGT-G	0.00	5.33	0.00	0.01	0.02	0.31	0.0007	5.67	STO-G	0.00	5.60	0.0003	0.008	0.012	0.28	0.0005	5.90
	OGT-C	0.00	5.06	0.00	0.01	0.01	0.35	0.0003	5.42	STO-C	0.00	5.03	0.0010	0.004	0.01	0.36	0.0003	5.40
	OGT-O	0.00	4.12	0.0001	0.01	0.02	0.37	0.0006	4.50	STO-O	0.00	5.25	0.0006	0.004	0.01	0.36	0.0004	5.60
	OGT-P	0.00	4.81	0.00006	0.02	0.027	0.35	0.001	5.21	STO-P	0.000004	5.57	0.0006	0.0047	0.0140	0.37	0.0003	5.95
30	NGT-G	0.01	5.14	0.00	0.01	0.03	0.41	0.0011	5.61	SNT-G	0.01	3.51	0.00	0.00	0.01	0.20	0.0003	3.74
	NGT-C	0.01	4.27	0.00	0.01	0.03	0.27	0.0004	4.58	SNT-C	0.02	4.07	0.46	0.0013	0.02	0.23	0.0004	4.80
	NGT-O	0.01	4.34	0.00	0.01	0.03	0.31	0.0007	4.71	SNT-O	0.04	3.38	0.29	0.00	0.01	0.23	0.0002	3.96
	NGT-P	0.01	3.90	0.00	0.01	0.03	0.30	0.0007	4.24	SNT-P	0.01	2.65	0.00	0.002	0.01	0.12	0.0002	2.79
	OGT-G	0.00	2.83	0.00	0.01	0.01	0.17	0.0004	3.01	STO-G	0.00	4.96	0.0002	0.007	0.01	0.24	0.0004	5.22
	OGT-C	0.00	4.48	0.00	0.004	0.01	0.31	0.0003	4.80	STO-C	0.00	4.45	0.0009	0.003	0.01	0.32	0.0003	4.78
	OGT-O	0.00	3.65	0.00012	0.006	0.02	0.32	0.0005	3.99	STO-O	0.00	4.65	0.0005	0.004	0.01	0.32	0.0003	4.98
	OGT-P	0.00	4.26	0.00005	0.01	0.02	0.31	0.001	4.61	STO-P	0.000004	4.93	0.0005	0.004	0.01	0.32	0.0003	4.65

Figure 2 shows that aluminum is the principal pollutant element, most quantified in canned tuna fish, with a PI value reaching 47.

Other elements such as selenium and arsenic presented $PI > 1$ for a few samples (Figure 2). Six samples—OGT-G, OGT-C, OGT-P, STO-G, STO-C, STO-O—were not contaminated by chemical elements.

4. Discussion

4.1. Canned Tuna Content and Intake Limits

The Al concentrations (Table 1) are higher than the content reported for canned tuna fish in Lebanon (0.62 mg/130 g) [13] and Turkey (0.70 mg/130 g) [56].

The aluminum consumption ranges from 21–69 mg/week for children (30 kg) and 14–105 mg/week for adults (70 kg) [57]. Aluminum exposure from foods can pose a higher risk to children, considering their body weight and the threat of achieving the threshold set by WHO of 2 mg/kg/week [53].

Aluminum is not an essential element for life, and is commonly considered toxic to humans; however, its toxicity depends on the route of exposure and solubility. This element accumulates in various body parts like tissues, such as the brain, bones, kidneys, and liver. Long-term exposure to low Al levels leads to toxic effects (Klotz et al., 2017 [26]), as well as prolonged exposure to low levels of aluminum leading to changes associated with brain aging and neurodegeneration [58]. In fact, the risk of consuming food with a high amount of Al is associated with Alzheimer's diseases, Parkinson's disease [27], bone disorder (competing with calcium and phosphate), kidney dysfunctions, anemia, gut dysfunctions, cytotoxic and neurotoxic, and others [57,59].

The arsenic (As) concentrations found in our results indicate that the arsenic is close to the levels reported for canned tuna in Iran (0.18 mg/130 g) [18] and Galicia in Spain (0.14–0.3 mg/130 g) [60]. On the other hand, As values in Table 1 are lower than the tuna commercialized in São Paulo in Brazil (0.57–1.53 mg/130 g) [17]. The only element that did not differ among several samples was arsenic ($p > 0.05$), present in similar amounts.

Safe daily provisions determined by the UL for men, women, pregnant women, and children have not yet been established. However, there are no safe levels for arsenic intake once this value was withdrawn [53]; therefore, we used the previous determination of a weekly limit consumption of 0.015 mg/kg, according to other studies [60–62]. In this instance, the concentrations of arsenic in Table 1 are above the tolerable daily intake limit values for this element set by FAO/WHO for foods (0.0021 mg/kg/day, equivalent to 0.147 mg/day for 70 kg adults). According to the Nationwide Food Consumption Survey (NFCS) in the US, the estimated daily arsenic intake is 20 mg/day for 6-year-old children, 47 mg/day for 40–45-year-old men, and 37 mg/day for 40–45-year-old women. Seafood contributes to around 90% of arsenic consumption for children (2-year-old), while other essential food sources such as rice represent only about 4% of arsenic intake; thus, the values of arsenic in tuna (Table 1) are below the values set by NFCS for As in food [63]. Long-term exposure to arsenic from drinking water and food can cause cancer and bladder cancers [64]. In fact, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified arsenic and arsenic compounds as carcinogenic to humans. This is based on sufficient evidence in humans that these compounds can cause: respiratory dysfunctions, gastrointestinal and neuro-cardiovascular diseases, anemia disorder, liver disorder, leucopenia, and thrombocytopenia, diabetes, cytotoxic, and genotoxicity effects [64–66].

Barium showed high concentrations only in samples of natural solid tuna in two brands (Figure 1). The Ba contents in OGT and STO are near the reported values for canned tuna fish (0.06 mg/130 g) purchased in Jordanian markets. The SNT samples had a higher barium content than those reported in this same study [12], as well as from samples from New Zealand and the United Kingdom (0.52–17.03 mg/130 g) [67].

So far, there is no UL set for barium. On the other hand, barium's tolerable daily intake limit values are determined by FAO/WHO [38] 0.02 mg/kg/day in drinking water (equivalent to 1.4 mg/day for 70 kg adults). Besides, Montanari (2015) [68] described

barium as a part of metal contaminants, where barium sulfate is used to manufacture cans and lids as an inorganic charge. Considering the threshold proposed by the Commission Regulation 10/2011 of 1 mg/kg for specific migration from packaging compounds to food [69], we can say that the values of Ba in NGT, STO, and OGT are below these limits, while SNT-C and SNT-O are above it.

Barium accumulation can occur from an occupational hazard or from the consumption of contaminated water and food. The average amount of ingestion worldwide and its geographic variation are unknown, due to a lack of research attention. The presence of the element can produce different effects, especially in cases of exposure, either in low or moderate doses. Information on the potential health effects of barium exposure is primarily from animal studies and reported to encompass renal, neurological, cardiovascular, mental, and metabolic diseases [31].

The quantified calcium levels in SNT and STO are near the concentrations reported for raw and steamed tuna fish (4%) in Spain [70], while NGT and OGT presented a lower calcium concentration. Structure and solvent were the main sources (95.79%; $p < 0.0001$) of calcium variations in samples, with high calcium content in solid samples only.

Calcium is an essential element, and its adequate consumption is related to a minor risk of hypertensive disorders, lower blood pressure, lower cholesterol values, osteoporosis reduction, bone resorption, and others, while in a higher concentration, it is associated with renal stones formation and myocardial infarction in older humans [70].

The permissible limit of Ca set by UL is 2500 mg/day. Comparison between detected values and UL set value considers calcium concentration in the samples below the proposed limits, not posing a risk from this element intake [36].

As for copper concentrations in the samples, the OGT-P sample showed the highest concentration with an average copper concentration of 0.10 ± 0.01 mg/130 g; these values are close to the tuna obtained in Egypt (0.16 mg/130 g) [71] and higher than those found in Turkey (0.0026 mg/130 g) [20]. Solvent and structure were critical to copper variation in samples, accounting for 61.4% ($p < 0.0001$), followed by the interaction with the brands (28.74%; $p = 0.0001$); grated samples and samples in oil registered higher copper amounts. The brand alone was responsible for only 3.88% of variations ($p = 0.04$).

There is no established UL for Cu at the moment. However, all Cu concentrations in canned tuna are below the tolerable daily intake limit value set by FAO/WHO for Cu (0.5 mg/kg/day, equivalent to 35 mg/day for 70 kg adults). Therefore, the ingestion of these canned tuna samples should be safe for consumption regarding copper content. Adequate copper consumption promotes health benefits, correlating with good functionality of the cardiovascular system, lower blood glucose, cholesterol, and lipid levels [72], cognitive, and is not associated with arthritis or cancer, cofactor, antioxidant effects, oxidative activity, absorption, and others [73]; whereas, elevated copper intake is related to mitochondrial dysfunction [74], liver damage, and Alzheimer's disease [75]. Disturbances in the copper metabolism due to genetic conditions can result in copper deficiency (Menkes syndrome) and toxicity (Wilson's disease) [76].

The iron content observed in this study agrees with the reported systematic review studies of canned tuna fish (1.71 mg/130 g) in Iran [77], and it was consistent with Fe content found in Mediterranean wild Atlantic Bluefin tuna (about 1.7 mg/130 g) [78]. The two-way ANOVA identified that variations in iron were due to structure and solvent (81.94%; $p < 0.0001$), brand (8.045%; $p < 0.0001$), and the interaction between these factors (7.525%, $p = 0.018$).

The UL for males, females, and pregnancy is 45 mg/day of iron, while for children, it is 40 mg/day. In addition, the tolerable daily intake limit value established by the FAO/WHO [34] is 0.8 mg/kg/day, equivalent to 56 mg/day for 70 kg adults. Thus, the concentration of iron in canned tuna samples is unlikely to cause adverse health effects. Iron levels adequacy is correlated with maximal oxygen respiration and exercise performance, electron transport, hemoglobin synthesis, immunity, anemia prevention, pregnancy

development, deoxyribonucleic acid synthesis, gut microbiota health modulation, neurodevelopment, and others [79,80].

The Se contents observed in our study are according to those reported (0.0169–0.5850 mg/130 g) for canned fish marked in Iran [22], and it is consistent with Se content found in Atlantic Bluefin tuna from the Mediterranean Sea (about 0.143 mg/130 g) [81]. The variations in selenium amount mainly depend on the structure and solvent (53.01%; $p < 0.0001$), while brand represents just 8.064% of the difference, and the interaction between factors is 37.17%.

Selenium detections are below the UL for the consumption of Se in male/female (0.4 mg/day) and children (0.15 mg/day). However, these values are higher than the value established by FAO/WHO for pregnant women (0.06 mg/day) [82]. Food toxicity of selenium in humans is rare; however, selenium (IV) is generally more toxic than selenium (VI). Excessive selenium intake can lead to selenosis, dermatitis, alopecia, elevated mortality rate, an enhanced risk for prostate cancer, and non-melanoma skin cancer [83]. On the other hand, sufficient selenium intake is associated with preventing and decreasing diabetes mellitus, cancers [22,84], improving male fertility, human neuropathies, and hepatic steatosis [85–87].

The concentration of Zn in all samples in Table 1 is below the study reported on the levels of selected heavy metals in canned tuna fish produced in Turkey for Zn (1.066–1.482 mg/130 g for Zn) [20]. Zinc quantities varied according to structure and solvent (52.04%, $p < 0.0001$), followed by the interaction between factors (33.70%, $p < 0.0001$) and brand (13.43%, $p < 0.0001$).

The values of Zn set by UL for male/female and pregnant woman are 40 mg/day, and children 5 mg/day, while the values established by FAO/WHO [35] are 1 mg/kg/day, equivalent to 70 mg/day for 70 kg adults. All zinc values in samples are below the values set by UL and FAO/WHO. Thus, they should be safe for human consumption regarding this element. Zinc has a critical effect on homeostasis; immune function in oxidative stress. However, high doses of this element have toxic effects, making acute zinc intoxication a rare event [88].

Regarding the content of non-essential elements (Figure 1), a great difference was noted between the aluminum contents in samples preserved in brine (NGT and SNT) and in oil. In the natural samples (brine-NGT and SNT), aluminum detection presented a substantial amount opposite to those in oil. Aluminum can migrate from the cans to the food, and some conditions may facilitate this transference. Our results agree with the Stahl et al. (2017) findings [59], where aluminum migrated in a more critical matter in acidic water, water, and then oils.

Another significant point is the presence of arsenic in all samples, which is toxic and non-essential. The previous limit of consumption was withdrawn once they could no longer be considered safe [37]. Therefore, while the excess of some elements can pose a hazard for human intake, the mere presence of others can already raise a red flag.

In the following subsection, we will discuss the potential risks of the elemental content in canned samples. The potential risks of arsenic content in canned tuna were verified using the carcinogenic risk equation.

4.2. Health Risk Assessment

In the calculation of CDI, we considered life exposure, ED = 8, 18, 30 years, and ingestion of canned tuna of 130 g/day. The carcinogenic risk (CR) values obtained for 8-year-old children were higher in the NGT-G sample when compared to other companies (C, O, and P) and types of canned tuna fish (OGT, SNT, and STO). The carcinogenic risk values for NGT (1.8×10^{-3} – 6.2×10^{-3}), OGT (1.3×10^{-3} – 5.7×10^{-3}), SNT (1.2×10^{-3} – 5.4×10^{-3}), and STO (2×10^{-3} – 6×10^{-3}) for As are higher than the acceptable values (10^{-6} – 10^{-4}); that is, all CR for arsenic are considerable unacceptable in these canned tuna samples. Arsenic is the main contaminant trace element that can be correlated with several cancer incidences among all heavy metals in the canned tuna fish samples. Furthermore, the total cancer risk

incidence can increase for those who consume the recommended 150 g/day [11] of canned tuna fish of types NGT, OGT, SNT, and STO, with an elevated risk for the youngest ones.

The risk assessment can provide information on non-cancerous health risks through the HQ factors (hazard quotient). The risk quotient for Se in NGT-C canned tuna and Ba in SNT-C (Table 3) is greater than one for 8-year-olds. The risk quotients (HQ) of all four brands for arsenic exceed 1 for all groups studied.

When $HQ > 1$, there is a toxic risk to be considered. All HQ values for Al, Fe, Cu, and Zn for all studied populations are below 1, indicating no potential health risk through canned tuna consumption for each element [51].

According to the calculated non-carcinogenic hazard index (HI), which is the sum of the risk quotients for simultaneous exposure to metals, that is, $HI = HQ_{Al} + HQ_{As} + HQ_{Ba} + HQ_{Cu} + HQ_{Fe} + HQ_{Se} + HQ_{Zn}$ in each sample, there is a HI value superior to 1 for all studied population groups, indicating that canned tuna consumption from local markets can pose a risk for human health regarding metal and metalloid content. The HI in the Table 3 was higher for children than adults. The HI values in Table 3 are higher than those obtained in a study carried out in China with marine fish, with $HI = 0.945$ for adults. However, the results for children ($HI = 8.556$) published by Han et al. (2021) are within the values obtained for children in Table 3 [89]. Arsenic was the element that contributed the most to an elevated HI in most canned tuna samples (Table 3) and marine fish [89].

In general, the presence of the chemical elements Al, As, Se, Cu, Fe, and Ba in all types of canned fish can be explained by a higher occurrence of these metals and metalloids in various kinds of water springs, lakes, streams, rivers, seas, and oceans, mainly linked to anthropogenic activities [2–4]. In addition, Fe and Al in canned tuna samples may be explained by the migration of these elements from the can package into the fish [13]. Besides, tuna was recognized as a predator able to concentrate large amounts of heavy metals [90]. Therefore, with the consumption of 130 g/day of canned tuna fish, these chemical elements can be a non-carcinogenic hazard to human health.

The concentration of metals in fish relates to environmental pollution; since fish can accumulate pollutants from the surrounding area [91]. While fatty tissues like the liver accumulate in most metals, muscle tissue has lower contents [92,93].

The pollution index values of the samples are represented in Figure 2. For the interpretation of the pollution index results, it is known that a PI above 1 indicates sample contamination, and can be considered toxic [47]. Aluminum is the main pollutant, the most quantified in canned tuna, with a PI value of 47.

According to Hydes, besides anthropogenic factors, those responsible for the high concentration of aluminum in the sea are the clayey sediments that probably arise from biological activities [94], originating from the aluminum of atmospheric particles and by the balance in the sediment through the silicon generated by the death of aquatic organisms [95]. On the other hand, a high amount of Al in canned fish may be correlated with the interaction between aluminum foil particles in sauced food, which is potentially hazardous to several metals, skeleton diseases, cancers, and so on [58]. The use of internal coatings reduced the metal migration to the food (Al, Fe, Cd, Sn, and Pb) [96], but it still happens, mainly due to the discontinuous or not compact coating of the materials [97].

Other elements such as selenium and arsenic presented $PI > 1$ for a few samples (Figure 2). Sediments can be a significant source of selenium in fish and invertebrates. Toxic effect threshold levels for selenium in fish have been reported as 4 mg/kg (for whole fish) [98]. Therefore, high content calculated to Se in canned tuna fish can be explained by bioaccumulation in its several tissues from the water of environment, plankton, and other food types in the chain consumption [99]. In addition to anthropogenic factors, marine algae release arsenite into the seawater, which is toxic to marine phytoplankton, marine invertebrates, and fish. Tissues of marine invertebrates and fish contain high concentrations of arsenic. Therefore, marine arsenic represents a low risk to human consumers of fishery products [100]. The samples that did not indicate contamination by chemical elements were: OGT-G, OGT-C, OGT-P, STO-G, STO-C, STO-O.

Tuna fish and other fish species are critical in the human diet and represent a source of protein, but they may accumulate potentially toxic metals. According to the First World Ocean Assessment released in 2015, many ocean parts had been seriously degraded. The results obtained with Brazilian tuna, tuna marketed in Iran, Egypt, Turkey, Thailand, and other studies indirectly show that ocean degradation still remains and has increased over the years, affecting some fish species. As an alternative, the United Nations has proclaimed the Decade of Ocean Science for Sustainable Development (2021–2030) to support efforts to reverse the cycle of decline in ocean health [101].

5. Conclusions

All the canned tuna fish samples that we studied accumulated heavy metals. The majority of elements (Al, Fe, Ba, Ca, Cu, and Zn) in Brazilian canned tuna fish complied with the permissible limits by UL and FAO/WHO, while As in all samples, and Ba in SNT, is above these thresholds. The Se levels in our canned tuna fish are elevated for pregnant women consumption by the limit established by FAO/WHO.

The carcinogenic risk (CR) values due to the ingestion of Brazilian canned tuna fish obtained for 8-year-old children are higher than for adolescents and adults, related to the expected weight. The carcinogenic risk values for As are above acceptable values set by US EPA ($\geq 10^{-4}$) in all samples, and a potential hazard.

The primary contaminant in the samples was aluminum, in large amounts in samples in brine. While aluminum presented higher quantities, despite lower arsenic concentrations, they proved unacceptable, contributing to the general Hazard Index in all samples.

Considering the pollution index, Al, Se, and As are the principal pollutants, with samples achieving PI values above 1. Since the canned tuna samples had a high concentration of heavy metals, they could serve as bioindicators of seas and oceans pollution that may be contaminated with various heavy metals. Yet, it is not possible to disregard the role of packaging contaminations for some elements, such as aluminum.

With the high concentration of heavy metals in our samples and other studies, it is not safe to maintain the annual intake established by the FAO/FDA for fish consumption when canned samples are the only source, considering that the average serving amount of canned tuna sold in Brazil is 130 g, which can be harmful from an elementary point of view. Lower amounts may be more adequate. This statement does not mean that fresh fish is free from contamination, and further studies should be carried out.

Author Contributions: Conceptualization, N.V.d.L.; methodology, N.V.d.L. and E.S.d.P.M.; formal analysis, N.V.d.L. and E.S.d.P.M.; investigation, N.V.d.L. and D.J.M.; writing—original draft preparation, N.V.d.L., D.G.A. and V.A.d.N.; writing—review and editing, N.V.d.L., D.G.A., V.A.d.N.; visualization, N.V.d.L., D.G.A. and V.A.d.N.; supervision, V.A.d.N.; project administration, V.A.d.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Federal University of Mato Grosso do Sul-UFMS and Coordination of Superior Level Staff Improvement (CAPES). This study was financed in part by the CAPES—finance code 001.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data will be available upon reasonable request to the corresponding author.

Acknowledgments: The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Brazil (CNPq: Process N° 310621/2020-8) for supporting this work. In addition, this study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Machate, D.J.; Melo, E.S.d.P.; Arakaki, D.G.; Guimarães, R.d.C.A.; Hiane, P.A.; Bogo, D.; Pott, A.; Nascimento, V.A.d. High Concentration of Heavy Metal and Metalloid Levels in Edible Campomanesia Adamantium Pulp from Anthropic Areas. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 5503. [\[CrossRef\]](#)
- Palma-Lara, I.; Martínez-Castillo, M.; Quintana-Pérez, J.C.; Arellano-Mendoza, M.G.; Tamay-Cach, F.; Valenzuela-Limón, O.L.; García-Montalvo, E.A.; Hernández-Zavala, A. Arsenic Exposure: A Public Health Problem Leading to Several Cancers. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2020**, *110*, 104539. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Rai, P.K.; Lee, S.S.; Zhang, M.; Tsang, Y.F.; Kim, K.-H. Heavy Metals in Food Crops: Health Risks, Fate, Mechanisms, and Management. *Environ. Int.* **2019**, *125*, 365–385. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Srivastava, V.; Sarkar, A.; Singh, S.; Singh, P.; de Araujo, A.S.F.; Singh, R.P. Agroecological Responses of Heavy Metal Pollution with Special Emphasis on Soil Health and Plant Performances. *Front. Environ. Sci.* **2017**, *5*, 64. [\[CrossRef\]](#)
- Withanachchi, S.S.; Ghambashidze, G.; Kunchulia, I.; Urushadze, T.; Ploeger, A. Water Quality in Surface Water: A Preliminary Assessment of Heavy Metal Contamination of the Mashavera River, Georgia. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15*, 621. [\[CrossRef\]](#)
- Custodio, M.; Cuadrado, W.; Peñaloza, R.; Montalvo, R.; Ochoa, S.; Quispe, J. Human Risk from Exposure to Heavy Metals and Arsenic in Water from Rivers with Mining Influence in the Central Andes of Peru. *Water* **2020**, *12*, 1946. [\[CrossRef\]](#)
- Landrigan, P.J.; Stegeman, J.J.; Fleming, L.E.; Allemand, D.; Anderson, D.M.; Backer, L.C.; Brucker-Davis, F.; Chevalier, N.; Corra, L.; Czerucka, D.; et al. Human Health and Ocean Pollution. *Ann. Glob. Health* **2020**, *86*, 151. [\[CrossRef\]](#)
- Fernandes, A.C.; Medeiros, C.O.; Bernardo, G.L.; Ebone, M.V.; Di Pietro, P.F.; de Assis, M.A.A.; Vasconcelos, F.d.A.G.d. Benefits and Risks of Fish Consumption for the Human Health. *Rev. Nutr.* **2012**, *25*, 283–295. [\[CrossRef\]](#)
- Mei, J.; Ma, X.; Xie, J. Review on Natural Preservatives for Extending Fish Shelf Life. *Foods* **2019**, *8*, 490. [\[CrossRef\]](#)
- Machate, D.J.; Figueiredo, P.S.; Marcelino, G.; Guimarães, R.d.C.A.; Hiane, P.A.; Bogo, D.; Pinheiro, V.A.Z.; de Oliveira, L.C.S.; Pott, A. Fatty Acid Diets: Regulation of Gut Microbiota Composition and Obesity and Its Related Metabolic Dysbiosis. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 4093. [\[CrossRef\]](#)
- FAO. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. In *Brief: Sustainability in Action*; FAO: Rome, Italy, 2020; ISBN 978-92-5-132773-9.
- Ababneh, F.A.; Al-Momani, I.F. Levels of Mercury, Cadmium, Lead and Other Selected Elements in Canned Tuna Fish Commercialised in Jordan. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2013**, *93*, 755–766. [\[CrossRef\]](#)
- Al Ghoul, L.; Abiad, M.G.; Jammoul, A.; Matta, J.; El Darra, N. Zinc, Aluminium, Tin and Bis-Phenol a in Canned Tuna Fish Commercialized in Lebanon and Its Human Health Risk Assessment. *Heliyon* **2020**, *6*, e04995. [\[CrossRef\]](#)
- Alva, C.V.; Mársico, E.T.; Ribeiro, R.d.O.R.; da Carneiro, C.S.; Simões, J.S.; da Ferreira, M.S. Concentrations and Health Risk Assessment of Total Mercury in Canned Tuna Marketed in Southeast Brazil. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *88*, 103357. [\[CrossRef\]](#)
- Andayesh, S.; Hadiani, M.R.; Mousavi, Z.; Shoeibi, S. Lead, Cadmium, Arsenic and Mercury in Canned Tuna Fish Marketed in Tehran, Iran. *Food Addit. Contam. Part B* **2015**, *8*, 93–98. [\[CrossRef\]](#)
- Bouffleur, L.A.; dos Santos, C.E.I.; Debastiani, R.; Yoneama, M.L.; Amaral, L.; Dias, J.F. Elemental Characterization of Brazilian Canned Tuna Fish Using Particle Induced X-ray Emission (PIXE). *J. Food Compos. Anal.* **2013**, *30*, 19–25. [\[CrossRef\]](#)
- de Paiva, E.L.; Morgano, M.A.; Milani, R.F. Cadmium, Lead, Tin, Total Mercury, and Methylmercury in Canned Tuna Commercialised in São Paulo, Brazil. *Food Addit. Contam. Part B* **2017**, *10*, 185–191. [\[CrossRef\]](#)
- Idriss, A.A.; Ahmad, A.K. Heavy Metal Concentrations in Fishes from Juru River, Estimation of the Health Risk. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2015**, *94*, 204–208. [\[CrossRef\]](#)
- Ikem, A.; Egiebor, N.O. Assessment of Trace Elements in Canned Fishes (Mackerel, Tuna, Salmon, Sardines and Herrings) Marketed in Georgia and Alabama (United States of America). *J. Food Compos. Anal.* **2005**, *18*, 771–787. [\[CrossRef\]](#)
- Mol, S. Levels of Selected Trace Metals in Canned Tuna Fish Produced in Turkey. *J. Food Compos. Anal.* **2011**, *24*, 66–69. [\[CrossRef\]](#)
- Russo, R.; Lo Voi, A.; De Simone, A.; Serpe, F.P.; Anastasio, A.; Pepe, T.; Cacace, D.; Severino, L. Heavy Metals in Canned Tuna from Italian Markets. *J. Food Prot.* **2013**, *76*, 355–359. [\[CrossRef\]](#)
- Hosseini, S.V.; Sobhanardakani, S.; Tayebi, L. Heavy Metals Contamination of Canned Fish and Related Health Implications in Iran. *Turk. J. Fish. Aquat. Sci.* **2018**, *18*, 951–957.
- Tuzen, M.; Soylak, M. Determination of Trace Metals in Canned Fish Marketed in Turkey. *Food Chem.* **2007**, *101*, 1378–1382. [\[CrossRef\]](#)
- De Lima, N.V.; Melo, E.S.d.P.; Arakaki, D.G.; Tschinkel, P.F.S.; de Souza, I.D.; de Oliveira Ulbrecht, M.O.; Mendes dos Reis, F.J.; Rosa, A.C.G.; Rosa, R.H.; Aragão do Nascimento, V. Data on Metals, Nonmetal, and Metalloid in the Samples of the Canned Tuna and Canned Sardines Sold in Brazil. *Data Brief* **2021**, *35*, 106865. [\[CrossRef\]](#)
- Hong, Y.-S.; Song, K.-H.; Chung, J.-Y. Health Effects of Chronic Arsenic Exposure. *J. Prev. Med. Public Health* **2014**, *47*, 245–252. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Klotz, K.; Weistenhöfer, W.; Neff, F.; Hartwig, A.; van Thriel, C.; Drexler, H. The Health Effects of Aluminum Exposure. *Dtsch. Arztebl. Int.* **2017**, *114*, 653–659. [\[CrossRef\]](#)
- Inan-Eroglu, E.; Ayaz, A. Is Aluminum Exposure a Risk Factor for Neurological Disorders? *J. Res. Med. Sci* **2018**, *23*, 51. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Roney, N. *Toxicological Profile for Zinc*; Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, GA, USA, 2005.

29. Wessling-Resnick, M. Excess Iron: Considerations Related to Development and Early Growth. *Am. J. Clin. Nutr.* **2017**, *106*, 1600S–1605S. [CrossRef]
30. Petrović, M. Selenium: Widespread yet Scarce, Essential yet Toxic. *ChemTexts* **2021**, *7*, 11. [CrossRef]
31. Peana, M.; Medici, S.; Dadar, M.; Zoroddu, M.A.; Pelucelli, A.; Chasapis, C.T.; Björklund, G. Environmental Barium: Potential Exposure and Health-Hazards. *Arch. Toxicol.* **2021**, *95*, 2605–2612. [CrossRef]
32. Song, W.; Qi, R.; Zhao, L.; Xue, N.; Wang, L.; Yang, Y. Bacterial Community Rather than Metals Shaping Metal Resistance Genes in Water, Sediment and Biofilm in Lakes from Arid Northwestern China. *Environ. Pollut.* **2019**, *254*, 113041. [CrossRef]
33. Qu, B.; Song, J.; Yuan, H.; Li, X.; Li, N.; Duan, L.; Liang, X. Historical Evolutions of Sediment Quality in Bays under Serious Anthropogenic Influences in China, Basing on Fuzzy Comprehensive Assessment of Heavy Metals. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 25933–25942. [CrossRef] [PubMed]
34. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; World Health Organization. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Fifty-Third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2000.
35. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; World Health Organization. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: Sixty-First Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2004; Volume 61, ISBN 92-4-120922-4.
36. National Academies of Sciences, E.; Oria, M.; Harrison, M.; Stallings, V.A. Dietary Reference Intakes (DRIs): Tolerable Upper Intake Levels, Elements, Food and Nutrition Board, National Academies. Available online: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK545442/table/appJ_tab9/ (accessed on 5 October 2020).
37. WHO; JECFA Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Available online: <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=298> (accessed on 6 October 2020).
38. World Health Organization. *Barium in Drinking-Water. Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*; WHO: Geneva, Switzerland, 2004; Available online: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf (accessed on 20 September 2021).
39. World Health Organization. *Principles and Methods for the Risk Assessment of Chemicals in Food*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2009; ISBN 92-4-157240-X.
40. AOAC. *Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*; AOAC: Arlington, VA, USA, 2002.
41. Mermet, J.-M.; Poussel, E. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. *Appl. Spectrosc. AS* **1995**, *49*, 12A–18A. [CrossRef]
42. FDA, E. 06/09/2014: FDA and EPA Issue Updated Draft Advice for Fish Consumption/Advice Encourages Pregnant Women and Breastfeeding Mothers to Eat More Fish That Are Lower in Mercury. Available online: https://archive.epa.gov/epapages/newsroom_archive/newsreleases/b8edc480d8cfe29b85257cf20065f826.html (accessed on 17 August 2021).
43. Means, B. *Risk-Assessment Guidance for Superfund. Volume 1. Human Health Evaluation Manual. Part A. Interim Report (Final)*; Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1989.
44. Thompson, M.; Ellison, S.L.R.; Wood, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 835–855. [CrossRef]
45. USEPA. Integrated Risk Information System. Available online: <https://www.epa.gov/iris> (accessed on 13 February 2021).
46. USEPA. *Guidance Manual for Assessing Human Health Risks from Chemically Contaminated, Fish and Shellfish*; USEPA: Washington, DC, USA, 1989.
47. Adebiyi, F.M.; Ore, O.T.; Ogunjimi, I.O. Evaluation of Human Health Risk Assessment of Potential Toxic Metals in Commonly Consumed Crayfish (*Palaemon Hastatus*) in Nigeria. *Heliyon* **2020**, *6*, e03092. [CrossRef]
48. Hosomi, R.; Yoshida, M.; Fukunaga, K. Seafood Consumption and Components for Health. *Glob. J. Health Sci.* **2012**, *4*, 72–86. [CrossRef] [PubMed]
49. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Codex Nutrient Reference Values: Especially for Vitamins, Minerals and Protein*; Food & Agriculture ORG: Rome, Italy, 2019; ISBN 978-92-5-131957-4.
50. USEPA. Program Information about the Integrated Risk Information System: Chronic Oral Reference Dose (RfD). Available online: <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments> (accessed on 11 September 2021).
51. Liang, Y.; Yi, X.; Dang, Z.; Wang, Q.; Luo, H.; Tang, J. Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment in the Vicinity of a Tailing Pond in Guangdong, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, *14*, 1557. [CrossRef]
52. ANVISA. Resolução RDC No. 42 de 29 de Agosto de 2013, Dispõe Sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL Sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos Em Alimentos. 2013. Available online: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html#:~:text=Disp%C3%B5e%20sobre%20o%20Regulamento%20T%C3%A9cnico,III%20e%20IV%2C%20do%20art (accessed on 19 August 2021).
53. Joint FAO/WHO. WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. 2011. Available online: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/committees/committee/en/?committee=CCCF> (accessed on 20 September 2021).

54. NRS National Residue Survey (NRS) Annual Report 2010–11. Available online: <https://nla.gov.au/nla.obj-763108559> (accessed on 30 August 2021).
55. European Commission. Commission Regulation (EC) No 1881/2006. *Off. J. Eur. Union* **2006**, *49*, 5–24. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF> (accessed on 20 September 2021).
56. Türkmen, A.; Türkmen, M.; Tepe, Y.; Akyurt, İ. Heavy Metals in Three Commercially Valuable Fish Species from İskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chem.* **2005**, *91*, 167–172. [\[CrossRef\]](#)
57. Dordevic, D.; Buchtova, H.; Jancikova, S.; Macharackova, B.; Jarosova, M.; Vitez, T.; Kushkevych, I. Aluminum Contamination of Food during Culinary Preparation: Case Study with Aluminum Foil and Consumers' Preferences. *Food Sci. Nutr.* **2019**, *7*, 3349–3360. [\[CrossRef\]](#)
58. Bondy, S.C. Prolonged Exposure to Low Levels of Aluminum Leads to Changes Associated with Brain Aging and Neurodegeneration. *Toxicology* **2014**, *315*, 1–7. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
59. Stahl, T.; Falk, S.; Rohrbeck, A.; Georgii, S.; Herzog, C.; Wiegand, A.; Hotz, S.; Boschek, B.; Zorn, H.; Brunn, H. Migration of Aluminum from Food Contact Materials to Food—A Health Risk for Consumers? Part I of III: Exposure to Aluminum, Release of Aluminum, Tolerable Weekly Intake (TWI), Toxicological Effects of Aluminum, Study Design, and Methods. *Environ. Sci. Eur.* **2017**, *29*, 19. [\[CrossRef\]](#)
60. Ciminelli, V.S.T.; Gasparon, M.; Ng, J.C.; Silva, G.C.; Caldeira, C.L. Dietary Arsenic Exposure in Brazil: The Contribution of Rice and Beans. *Chemosphere* **2017**, *168*, 996–1003. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
61. Lee, S.G.; Kim, D.H.; Lee, Y.S.; Cho, S.-Y.; Chung, M.-S.; Cho, M.; Kang, Y.; Kim, H.; Kim, D.; Lee, K.-W. Monitoring of Arsenic Contents in Domestic Rice and Human Risk Assessment for Daily Intake of Inorganic Arsenic in Korea. *J. Food Compos. Anal.* **2018**, *69*, 25–32. [\[CrossRef\]](#)
62. Roya, A.Q.; Ali, M.S. Heavy Metals in Rice Samples on the Torbat-Heidarieh Market, Iran. *Food Addit. Contam. Part B* **2017**, *10*, 59–63. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
63. Tao, S.; Bolger, P.M. Dietary Arsenic Intakes in the United States: FDA Total Diet Study, September 1991–December 1996. *Food Addit. Contam.* **2010**, *16*, 465–472. [\[CrossRef\]](#)
64. Huq, S.M.I.; Joardar, J.C.; Parvin, S.; Correll, R.; Naidu, R. Arsenic Contamination in Food-Chain: Transfer of Arsenic into Food Materials through Groundwater Irrigation. *J. Health Popul. Nutr.* **2006**, *24*, 305–316.
65. Santra, S.C.; Samal, A.C.; Bhattacharya, P.; Banerjee, S.; Biswas, A.; Majumdar, J. Arsenic in Foodchain and Community Health Risk: A Study in Gangetic West Bengal. *Procedia Environ. Sci.* **2013**, *18*, 2–13. [\[CrossRef\]](#)
66. Shankar, S.; Shanker, U. Shikha Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, e304524. [\[CrossRef\]](#)
67. Pearson, A.J.; Ashmore, E. Risk Assessment of Antimony, Barium, Beryllium, Boron, Bromine, Lithium, Nickel, Strontium, Thallium and Uranium Concentrations in the New Zealand Diet. *Food Addit. Contam. Part A* **2020**, *37*, 451–464. [\[CrossRef\]](#)
68. Montanari, A. Inorganic Contaminants of Food as a Function of Packaging Features. In *Food Packaging Hygiene*; Barone, C., Bolzoni, L., Caruso, G., Montanari, A., Parisi, S., Steinka, I., Eds.; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; pp. 17–41. ISBN 978-3-319-14827-4.
69. European Commission. Commission Regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food. *Off. J. Eur. Union* **2011**, *L12*, 1–89. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:en:PDF> (accessed on 20 September 2021).
70. Cormick, G.; Belizán, J.M. Calcium Intake and Health. *Nutrients* **2019**, *11*, 1606. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
71. Hussein, A.; Khaled, A. Determination of Metals in Tuna Species and Bivalves from Alexandria, Egypt. *Egypt J. Aquat. Res.* **2014**, *40*, 9–17. [\[CrossRef\]](#)
72. Gonoodi, K.; Moslem, A.; Darroudi, S.; Ahmadnezhad, M.; Mazloun, Z.; Tayefi, M.; Zadeh, S.A.T.; Eslami, S.; Shafiee, M.; Khashayarmanesh, Z.; et al. Serum and Dietary Zinc and Copper in Iranian Girls. *Clin. Biochem.* **2018**, *54*, 25–31. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
73. Bost, M.; Houdart, S.; Oberli, M.; Kalonji, E.; Huneau, J.-F.; Margaritis, I. Dietary Copper and Human Health: Current Evidence and Unresolved Issues. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2016**, *35*, 107–115. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
74. Mehta, R.; Templeton, D.M.; O'Brien, P.J. Mitochondrial Involvement in Genetically Determined Transition Metal Toxicity: II. Copper Toxicity. *Chem. Biol. Interact.* **2006**, *163*, 77–85. [\[CrossRef\]](#)
75. Brewer, G.J. Copper-2 Ingestion, Plus Increased Meat Eating Leading to Increased Copper Absorption, Are Major Factors Behind the Current Epidemic of Alzheimer's Disease. *Nutrients* **2015**, *7*, 10053–10064. [\[CrossRef\]](#)
76. De Romaña, D.L.; Olivares, M.; Uauy, R.; Araya, M. Risks and Benefits of Copper in Light of New Insights of Copper Homeostasis. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2011**, *25*, 3–13. [\[CrossRef\]](#)
77. Rahmani, J.; Fakhri, Y.; Shahsavani, A.; Bahmani, Z.; Urbina, M.A.; Chirumbolo, S.; Keramati, H.; Moradi, B.; Bay, A.; Bjørklund, G. A Systematic Review and Meta-Analysis of Metal Concentrations in Canned Tuna Fish in Iran and Human Health Risk Assessment. *Food Chem. Toxicol.* **2018**, *118*, 753–765. [\[CrossRef\]](#)
78. Girolametti, F.; Annibaldi, A.; Carnevali, O.; Pignatola, P.; Illuminati, S.; Truzzi, C. Potential Toxic Elements (PTEs) in Wild and Farmed Atlantic Bluefin Tuna (*Thunnus Thynnus*) from Mediterranean Sea: Risks and Benefits for Human Consumption. *Food Control* **2021**, *125*, 108012. [\[CrossRef\]](#)
79. Abbaspour, N.; Hurrell, R.; Kelishadi, R. Review on Iron and Its Importance for Human Health. *J. Res. Med. Sci.* **2014**, *19*, 164–174.

80. Pasricha, S.-R.; Low, M.; Thompson, J.; Farrell, A.; De-Regil, L.-M. Iron Supplementation Benefits Physical Performance in Women of Reproductive Age: A Systematic Review and Meta-Analysis. *J. Nutr.* **2014**, *144*, 906–914. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
81. Annibaldi, A.; Truzzi, C.; Carnevali, O.; Pignalosa, P.; Api, M.; Scarponi, G.; Illuminati, S. Determination of Hg in Farmed and Wild Atlantic Bluefin Tuna (*Thunnus thynnus* L.) Muscle. *Molecules* **2019**, *24*, 1273. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
82. WHO. *Trace Elements in Human Nutrition and Health*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1996; ISBN 92-4-156173-4.
83. Rayman, M.P. Selenium Intake, Status, and Health: A Complex Relationship. *Hormones* **2020**, *19*, 9–14. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
84. Stranges, S.; Marshall, J.; Natarajan, R.; Donahue, R.; Trevisan, M.; Combs, G.; Cappuccio, F.; Ceriello, A.; Reid, M. Effects of Long-Term Selenium Supplementation on the Incidence of Type 2 Diabetes: A Randomized Trial. *Ann. Intern. Med.* **2007**, *147*, 217–223. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
85. Behne, D.; Weiler, H.; Kyriakopoulos, A. Effects of Selenium Deficiency on Testicular Morphology and Function in Rats. *Reproduction* **1996**, *106*, 291–297. [[CrossRef](#)]
86. Hill, K.E.; Zhou, J.; McMahan, W.J.; Motley, A.K.; Burk, R.F. Neurological Dysfunction Occurs in Mice with Targeted Deletion of the Selenoprotein P Gene. *J. Nutr.* **2004**, *134*, 157–161. [[CrossRef](#)]
87. Vézina, D.; Mauffette, F.; Roberts, K.D.; Bleau, G. Selenium-Vitamin E Supplementation in Infertile Men. *Biol. Trace Elem. Res.* **1996**, *53*, 65–83. [[CrossRef](#)]
88. Plum, L.M.; Rink, L.; Haase, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 1342–1365. [[CrossRef](#)]
89. Han, J.-L.; Pan, X.-D.; Chen, Q.; Huang, B.-F. Health Risk Assessment of Heavy Metals in Marine Fish to the Population in Zhejiang, China. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 11079. [[CrossRef](#)]
90. Ashraf, W. Levels of Selected Heavy Metals in Tuna Fish. *Arab. J. Sci. Eng.* **2006**, *31*, 89.
91. Eriksson, B.K. Long-Term Changes in Macroalgal Vegetation on the Swedish Coast: An Evaluation of Eutrophication Effects with Special Emphasis on Increased Organic Sedimentation. Ph.D. Thesis, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, Sweden, 2002.
92. Kojadinovic, J.; Potier, M.; Le Corre, M.; Cosson, R.P.; Bustamante, P. Bioaccumulation of Trace Elements in Pelagic Fish from the Western Indian Ocean. *Environ. Pollut.* **2007**, *146*, 548–566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
93. Omar, W.A.; Saleh, Y.S.; Marie, M.-A.S. Integrating Multiple Fish Biomarkers and Risk Assessment as Indicators of Metal Pollution along the Red Sea Coast of Hodeida, Yemen Republic. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *110*, 221–231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
94. Hydes, D.J. Dissolved Aluminium Concentration in Sea Water. *Nature* **1977**, *268*, 136–137. [[CrossRef](#)]
95. Hydes, D.J. Aluminum in Seawater: Control by Inorganic Processes. *Science* **1979**, *205*, 1260–1262. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
96. Simal-Gándara, J. Selection of Can Coatings for Different Applications. *Food Rev. Int.* **1999**, *15*, 121–137. [[CrossRef](#)]
97. Ninčević Grassino, A.; Grabarić, Z.; Pezzani, A.; Squitieri, G.; Fasanaro, G.; Impembo, M. Corrosion Behaviour of Tinplate Cans in Contact with Tomato Purée and Protective (Inhibiting) Substances. *Food Addit. Contam. Part A* **2009**, *26*, 1488–1494. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
98. Lemly, A.D. Guidelines for Evaluating Selenium Data from Aquatic Monitoring and Assessment Studies. *Environ. Monit. Assess.* **1993**, *28*, 83–100. [[CrossRef](#)]
99. Hamilton, S.J. Review of Selenium Toxicity in the Aquatic Food Chain. *Sci. Total Environ.* **2004**, *326*, 1–31. [[CrossRef](#)]
100. Neff, J.M. Ecotoxicology of Arsenic in the Marine Environment. *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 917–927. [[CrossRef](#)]
101. UN. The Second World Ocean Assessment. Available online: <https://www.un.org/regularprocess/woa2launch> (accessed on 2 September 2021).

Apêndice

Apêndice A

Tabela 9. Conteúdo elementar presente no atum enlatado com análise estatística comparativas entre amostras de mesmo tipo de corte

Elemento	Atum Ralado ao Natural (mg/Lata 130g)				Atum Ralado em Óleo (mg/Lata 130g)				P	Atum Sólido ao Natural (mg/Lata 130g)				Atum Sólido em Óleo (mg/Lata 130g)				P
	ARN-G	ARN-C	ARN-O	ARN-P	ARO-G	ARO-C	ARO-O	ARO-P		ASN-G	ASN-C	ASN-O	ASN-P	ASO-G	ASO-C	ASO-O	ASO-P	
Al	1,8702 ^b	1,3330 ^b	2,3765 ^b	1,7033 ^b	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<0,0001	2,5912 ^b	2,6586 ^b	6,1538 ^c	3,2533 ^b	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007 ^a	<0,0001
As	0,2526 ^a	0,2096 ^a	0,2135 ^a	0,1915 ^a	0,2318 ^a	0,2201 ^a	0,1793 ^a	0,2093 ^a	NS	0,1729 ^a	0,1999 ^a	0,1662 ^a	0,2172 ^a	0,2438 ^a	0,2189 ^a	0,2283 ^a	0,2423 ^a	0,0495
Ba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0039 ^a	0,0017 ^a	NS	<LOD	15,1536 ^b	9,6450 ^b	<LOD	0,0077 ^a	0,0302 ^a	0,0173 ^a	0,0172 ^a	0,0168
Ca	0,0738 ^b	0,0147 ^a	0,0272 ^a	0,0285 ^a	<LOD	<LOD	<LOD	0,0379 ^{a,b}	0,007	5,4418 ^a	5,2614 ^a	5,7353 ^a	6,2141 ^a	8,9567 ^a	8,1961 ^a	9,2222 ^a	8,8095 ^a	0,0068
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Cu	0,0835 ^{a,b}	0,0671 ^{a,b}	0,0871 ^{a,b}	0,0377 ^a	0,0599 ^{a,b}	0,0308 ^a	0,0415 ^a	0,1037 ^b	0,0028	<LOD	0,0083 ^{a,b}	<LOD	0,0179 ^{b,c}	0,0439 ^d	0,0221 ^c	0,0250 ^c	0,0272 ^c	<0,0001
Fe	3,8133 ^b	3,3077 ^b	3,2787 ^b	3,9672 ^b	2,2768 ^a	1,4166 ^a	1,8487 ^a	2,7704 ^b	<0,0001	1,0316 ^a	1,9731 ^b	1,0716 ^a	2,1713 ^c	1,2071 ^a	1,0985 ^a	1,1591 ^a	1,4196 ^b	<0,0001
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Se	0,3385 ^b	0,2248 ^a	0,2597 ^{a,b}	0,2461 ^a	0,2253 ^a	0,2525 ^a	0,2639 ^{a,b}	0,2565 ^a	0,0012	0,1650 ^a	0,1902 ^a	0,1920 ^a	0,1633 ^a	0,1997 ^{a,b}	0,2595 ^b	0,2596 ^b	0,2653 ^b	<0,0001
Zn	0,0530 ^d	0,0229 ^{a,b}	0,0361 ^c	0,0329 ^c	0,0333 ^c	0,0156 ^a	0,0255 ^{b,c}	0,0489 ^d	<0,0001	0,0131 ^a	0,0216 ^c	0,0118 ^a	0,0174 ^b	0,0209 ^c	0,0144 ^a	0,0163 ^{a,b}	0,0130 ^a	<0,0001

Nota: Letras diferentes na mesma linha representam diferenças estatísticas entre os grupos ($p < 0,05$) por ANOVA.

Apêndice B

Tabela 10. Conteúdo elementar presente no atum enlatado com análise estatística comparativas entre amostras de mesmo tipo de líquido de cobertura

Elemento	Atum Ralado ao Natural (mg/Lata 130g)				Atum Sólido ao Natural (mg/Lata 130g)				P	Atum Ralado em Óleo (mg/Lata 130g)				Atum Sólido em Óleo (mg/Lata 130g)				P
	ARN-G	ARN-C	ARN-O	ARN-P	ASN-G	ASN-C	ASN-O	ASN-P		ARO-G	ARO-C	ARO-O	ARO-P	ASO-G	ASO-C	ASO-O	ASO-P	
Al	1,8702 _a	1,3330 ^a	2,3765 ^a	1,7033 ^a	2,5912 ^a	2,6586 ^a	6,1538 ^b	3,2533 ^{a,b}	<0,0001	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007 ^a	0,9995
As	0,2526 _a	0,2096 ^a	0,2135 ^a	0,1915 ^a	0,1729 ^a	0,1999 ^a	0,1662 ^a	0,2172 ^a	NS	0,2318 ^b	0,2201 ^b	0,1793 ^a	0,2093 _b	0,2438 ^c	0,2189 ^b	0,2283 ^b	0,2423 ^{b,c}	0,0012
Ba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	15,1536 ^b	9,6450 ^b	<LOD	0,032	<LOD	<LOD	0,0039 ^a	0,0017 _a	0,0077 ^a	0,0302 ^a	0,0173 ^a	0,0172 ^a	0,006
Ca	0,0738 _a	0,0147 ^a	0,0272 ^a	0,0285 ^a	5,4418 ^{b,c}	5,2614 ^b	5,7353 ^c	6,2141 ^d	<0,0001	<LOD ^a	<LOD ^a	<LOD ^a	0,0379 _a	8,9567 ^b	8,1961 ^b	9,2222 ^b	8.8095 ^b	<0,0001
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Co	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Cu	0,0835 _b	0,0671 ^b	0,0871 ^b	0,0377 ^b	<LOD	0,0083 ^a	<LOD	0,0179 ^a	<0,0001	0,0599 ^b	0,0308 ^a	0,0415 ^a	0,1037 _c	0,0439 ^{a,b}	0,0221 ^a	0,0250 ^a	0,0272 ^a	<0,0001
Fe	3,8133 _c	3,3077 ^c	3,2787 ^c	3,9672 ^c	1,0316 ^a	1,9731 ^b	1,0716 ^a	2,1713 ^b	<0,0001	2,2768 ^{a,b}	1,4166 ^a	1,8487 ^a	2,7704 _b	12071 ^a	1,0985 ^a	1,1591 ^a	1,4196 ^a	0,0001
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	NS
Se	0,3385 _c	0,2248 ^{a,b}	0,2597 ^{a,b}	0,2461 ^{a,b}	0,1650 ^a	0,1902 ^a	0,1920 ^a	0,1633 ^a	<0,0001	0,2253 ^a	0,2525 ^a	0,2639 ^b	0,2565 _a	0,1997 ^a	0,2595 ^{a,b}	0,2596 ^{a,b}	0,2653 ^b	0,0057
Zn	0,0530 _d	0,0229 ^b	0,0361 ^c	0,0329 ^c	0,0131 ^a	0,0216 ^{a,b}	0,0118 ^a	0,0174 ^a	<0,0001	0,0333 ^c	0,0156 ^a	0,0255 ^b	0,0489 _d	0,0209 ^{a,b}	0,0144 ^a	0,0163 ^a	0,0130 ^a	<0,0001

Nota: Letras diferentes na mesma linha representam diferenças estatísticas entre os grupos (p < 0,05) por ANOVA.