



UNICAMP

NÚMERO: 439/2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

ALICE BOSCO SANTOS

**Concentrações de elementos químicos em fígado e
músculo de peixes demersais do sistema estuarino de
Santos-Cubatão (SP): aspectos temporal e espacial**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva

CAMPINAS – SÃO PAULO

Agosto de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

Sa59c Santos, Alice Bosco, 1987-
Concentrações de elementos químicos em fígado e
músculo de peixes demersais do sistema estuarino de
Santos-Cubatão (SP): aspectos temporal e espacial /
Alice Bosco Santos-- Campinas,SP.: [s.n.], 2011.

Orientador: Wanilson Luiz Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências.

1. Estuários – Cubatão (SP). 2. Estuários – Santos
(SP). 3. Peixes. 4. Elementos químicos – Análise. I.
Silva, Wanilson Luiz, 1965- II. Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências. III.Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em ingles: Concentrations of chemical elements in liver and muscle of demersal fish of Santos - Cubatão estuarine system (SP): spatial and temporal aspects..

Palavras-chaves em ingles:

Estuaries – Cubatão (SP)

Estuaries – Santos (SP)

Fish

Chemical elements - Analysis

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora:

Wanilson Luiz Silva (Presidente)

Emmanoel Viera da Silva Filho

Jacinta Enzweiler

Data da defesa: 29-08-2011

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: Alice Bosco Santos

“Concentrações de elementos químicos em fígado e músculo de peixes demersais do sistema esturiano de Santos-Cubatão (SP): aspectos temporal e espacial.”

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

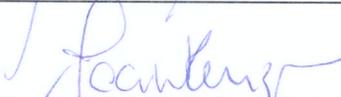
Aprovada em: 29 / 08 / 2011

EXAMINADORES:

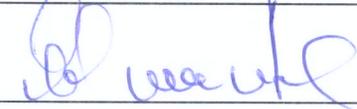
Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva


_____ - Presidente

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler



Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho



Campinas, 29 de agosto de 2011

Ao meu amigo Gabriel Martins

“Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

(Lavoisier)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva pela paciência, apoio, motivação, crédito e a todos os ensinamentos passados sempre com muito bom humor.

À Profa. Dra. Jacinta Enzweiler pelo apoio, por acreditar no meu trabalho, pelos inúmeros ensinamentos e pelas colocações na qualificação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Borba pelas sugestões e colocações na qualificação e antes dela.

À Margareth pela ajuda e apoio incalculável, sempre com bom humor e boas sugestões.

À Lúcia por aturar o cheiro das minhas amostras.

Aos professores do Departamento de Geologia e Recursos Naturais pela dedicação, pelo acolhimento e pelos ensinamentos passados.

À Valdirene, Gorete e Dilma da secretaria da pós pela atenção e força.

Aos meus colegas da geoquímica, Juliana, Veridiana, Érico, Carol, Tehra, Guilherme, Geraldo, Aloísio, Paty e Eliza pelos momentos de descontração e de conversas muito bem aproveitadas na construção deste trabalho.

Ao Zé e a Tehra pela ajuda na pescaria.

Aos meus pais e aos meus irmãos por me darem toda a base emocional necessária e por acreditarem em mim sempre.

Aos meus avós Bebeco, Cléa e Ely por toda ajuda desde sempre.

Ao Vitor pela paciência e por me buscar no IG tarde da noite.

Aos meus amigos Vinicius, Lívia, Carol, Eliza, Cynthia, Claudinha, Thais, Godz e Bruno que sempre estão dispostos a tudo pra me ajudar.

À FAPESP pela viabilização do projeto (Processo No. 08/11511-8).

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

BIOGRAFIA

Alice Bosco Santos é graduada em Biologia, Habilitação Bacharel Tutorial em Ciências Ambientais pela Universidade Federal Fluminense (UFF) no Estado do Rio de Janeiro. Com ingresso em 2005 na universidade, iniciou estágio na Fundação Oswaldo Cruz no Laboratório de Parasitologia ainda no primeiro semestre da faculdade. Em 2007, o interesse nas áreas ligadas à questão ambiental a fez procurar outra vaga de estágio, desta vez no Departamento de Geoquímica da UFF. Orientada pelo Prof. Dr. Renato Campello, foi aluna com bolsa de estudos do CNPq no Laboratório de Sedimentologia durante dois anos. Em julho de 2009, graduou-se defendendo a monografia intitulada “Indicadores sedimentares e biogeoquímicos de mudanças do uso da terra em Alta Floresta (MT).”

Após o término da graduação, trabalhou de julho a dezembro de 2009 como estagiária no projeto “Guamaré” da Petrobrás, ainda no Laboratório de Sedimentologia de UFF.

Apresentações em eventos

Santos, A.B., Luiz-Silva, W., Enzweiler, J., Navarro, M.
Concentração de metais, As e Se em peixes do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)
In: XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Simpósio de Geoquímica dos Países do MERCOSUL, Gramado (RS), 2011.
Apresentado em exposição oral e poster

Trabalhos publicados em anais de eventos

Santos, A.B., Luiz-Silva, W., Enzweiler, J., Navarro, M.
Concentrações Sazonais de metais e metalóides em peixes do estuário de Cubatão (SP)
In: 3º Congresso Brasileiro de Biologia Marinha, 2011, Natal/ RN.
3º Congresso Brasileiro de Biologia Marinha. , 2011.

Martins, G.S., Rodrigues, R. C., Cordeiro, R.C., Santos, A.B.
Climatic and anthropogenic changes in savannah and forest transition area (Humaitá; AM) In: The Meeting of the Americas, 2010, Foz do Iguaçu.
The meeting of the Americas. , 2010.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	7
3. LIMITES DE REFERÊNCIA PARA CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS	9
4. HISTÓRICO DO MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS- CUBATÃO	13
5. ÁREA DE ESTUDO	19
5.1 Aspectos gerais	19
5.2 Caracterização do sistema estuarino de Santos-Cubatão	20
5.3 Clima, vegetação e hidrografia	21
6. MATERIAIS E MÉTODOS	23
6.1 Espécies selecionadas	23
6.1.1 <i>Diapterus rhombeus</i>	23
6.1.2 <i>Genidens genidens</i>	24
6.1.3 <i>Centropomus parallelus</i>	25
6.1.4 <i>Mugil liza</i>	26
6.2 Amostragem	27

6.3 Preparação e digestão das amostras	28
6.4 Cálculo da idade aproximada dos peixes	30
7. RESULTADOS	31
7.1 Biometria dos espécimes analisados	31
7.2 Controle de qualidade dos resultados	34
7.3 Concentrações de elementos químicos em tecidos hepático e muscular	39
7.3.1 Arsênio	44
7.3.2 Cádmio	46
7.3.3 Chumbo	48
7.3.4 Cromo	50
7.3.5 Cobre	52
7.3.6 Ferro	54
7.3.7 Manganês	56
7.3.8 Níquel	58
7.3.9 Selênio	60
7.3.10 Zinco	62
8. DISCUSSÃO	65
8.1 Variabilidade sazonal das concentrações de elementos químicos no ambiente sedimentar e implicações na biota	65
8.2 Principais vias de captação de metais, As e Se por peixes da área de estudo	68
8.2.1 Hábitos alimentares como principal via de contaminação de peixes	68

8.2.2 Água como principal via de contaminação de peixes	71
8.2.3 Sedimento como principal via de contaminação de peixes	72 ✓
8.3 Incorporação preferencial de contaminantes pelos tecidos hepático versus muscular	75
9. CONCLUSÕES	77 ✓
10. REFERÊNCIAS	79 ✓

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Manguezal do Sistema estuarino de Santos-Cubatão.	19
Figura 2 – Sistema estuarino de Santos-Cubatão e a situação das áreas de estudo deste projeto: (1) bacia do rio Morrão; (2) sistema Moji-Cubatão; (3) e (4) sistema Cubatão-Cascalho-Casqueiro. Foto: Google Earth	22
Figura 3 – Distribuição geográfica de <i>Diapterus rhombeus</i> compreende águas subtropicais e tropicais do atlântico ocidental, sendo encontrada da Carolina do Norte (EUA) até a região sudeste do Brasil. Fishbase (2010).	24
Figura 4 – Mapa de distribuição geográfica de <i>Centropomus parallelus</i> da costa do Atlântico, desde a Carolina do Norte (EUA) até a região sul do Brasil, e na costa do Pacífico, do sul do México até o Peru (Rivas 1986). Fishbase (2010).	26
Figura 5 – Distribuição geográfica de <i>Mugil liza</i> pelo Atlântico ocidental, compreendendo os mares de Bermudas, Flórida, Bahamas e todo mar do Caribe até a Argentina. Fishbase (2010)	27
Figura 6 – Concentrações médias de As (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – ANVISA (1998) (1 mg kg^{-1}).	44
Figura 7 – Concentrações de As (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – ANVISA (1998) (1 mg kg^{-1}).	45
Figura 8 – Concentrações médias de Cd (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).	46
Figura 9 – concentrações de Cd (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.	47
Figura 10 – Concentrações médias de Pb (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – ANVISA (1998) (2 mg kg^{-1}).	48
Figura 11 – Concentrações de Pb (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de espécimes de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – ANVISA (1998) ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$)	49
Figura 12 – Concentrações médias de Cr (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).	50
Figura 13 – Concentrações de Cr (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.	51
Figura 14 - Concentrações médias de Cu (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) (30 mg kg^{-1}).	52
Figura 15 – Concentrações de Cu (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de espécimes de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) ($30,00 \text{ mg}$	53

kg⁻¹).

Figura 16 – Concentrações médias de Fe (mg kg⁻¹) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – EPA (1999) (946,3 mg kg⁻¹).

54

Figura 17 – Concentrações de Fe (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – EPA (1999) (946,3 mg kg⁻¹).

55

Figura 18 – Concentrações médias de Mn (mg kg⁻¹) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).

56

Figura 19 – Concentrações de Mn (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletadas no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

57

Figura 20 – Concentrações médias de Ni (mg kg⁻¹) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).

58

Figura 21 – Concentrações de Ni (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

59

Figura 22 – Concentrações médias de Se (mg kg⁻¹) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) (0,3 mg kg⁻¹).

60

Figura 23 – Concentrações de Se (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) (0,3 mg kg⁻¹).

61

Figura 24 – Concentrações médias de Zn (mg kg⁻¹) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) (50,00 mg kg⁻¹).

62

Figura 25 – Concentrações de Zn (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) (50 mg kg⁻¹).

63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos determinados pelo Ministério da Saúde pelo decreto de número 55.871 de 26 de março de 1965.	10
Tabela 2 – Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em pescados determinados pela Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde pela portaria N° 685 de 27 de agosto de 1998.	10
Tabela 3 – Limites máximos tolerantes (mg kg^{-1}) para contaminantes inorgânicos em produtos de pesca determinados por órgãos internacionais.	11
Tabela 4 – Intervalos, concentrações pontuais ou concentrações médias acompanhadas dos desvios-padrões (valores em mg kg^{-1} ou em $\mu\text{g kg}^{-1}$, quando o valor encontra-se sublinhado) de elementos químicos em tecidos muscular e hepático de peixes da área de Cubatão (SP). Os limites máximos de tolerância (LMT) determinados pelo Ministério da Saúde também são mostrados (MS 1965; ANVISA 1998).	15
Tabela 5 – Levantamento do percentual de participação de cada pescado na atividade de pesca na região do estuário de Santos e São Vicente. Adaptada de CETESB (2006).	17
Tabela 6 – Espécies de peixes residentes do Sistema estuarino de Santos-Cubatão selecionadas para o presente estudo.	23
Tabela 7 – Resultado de biometria de peixes coletados no sistema estuarino de Santos-Cubatão.	33
Tabela 8 – Resultado de concentração (mg kg^{-1}) para análises em duplicata. (a) e (b) referem-se às amostras em duplicata.	35
Tabela 9 - Precisão do método analítico em condições de repetitividade para os elementos químicos analisados. DPR é a diferença percentual relativa e os valores para Cd e Ni não foram expressos porque as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do ICP-MS.	36
Tabela 10 – Valores certificados (ou de referência quando sublinhados) obtidos ($n=8$) e o percentual de recuperação do material de referência DOLT-4. Concentrações em mg kg^{-1} .	38
Tabela 11 – Valores certificados (ou de referência quando sublinhados) obtidos ($n=8$) e o percentual de recuperação do material de referência DORM-3. Concentrações em mg kg^{-1} .	39
Tabela 12 – Concentrações médias (mg kg^{-1}), desvios-padrões (quando existentes) e concentrações pontuais nos tecidos muscular e hepático de alguns elementos químicos em espécimes de Robalo-Peva ($n = 16$), Bagre-Branco ($n = 1$) e Tainha ($n = 5$) coletados no rio Morrão.	40
Tabela 13 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões (quando existentes) nos tecidos muscular e hepático de elementos químicos em espécimes de Robalo-Peva ($n=2$), Bagre-Branco ($n=8$), Tainha ($n=4$) e Carapeba ($n=2$) coletados no rio Casqueiro.	40
Tabela 14 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões (quando existentes) nos tecidos muscular e hepático dos elementos químicos em espécimes de Bagre-Branco ($n=2$) e Carapeba ($n=3$) coletados no rio Cubatão.	14
Tabela 15 – Limites máximos toleráveis determinados pela legislação brasileira e pela EPA em mg kg^{-1} e os respectivos limites de detecção da análise realizada por ICP-MS.	15
Tabela 16 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões (quando existentes) dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de Robalos-Peva	42

(n=18).

Tabela 17 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de Bagres-Branco (n=11).

42

Tabela 18 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões (quando existentes) dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de Tainhas (n=9).

43



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Concentrações de elementos químicos em fígado e músculo de peixes demersais do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP): aspectos temporal e espacial

RESUMO: A região de Cubatão (SP) abriga o maior polo industrial da América Latina e nos anos de 1980 ficou internacionalmente conhecida como um dos lugares mais seriamente poluídos do planeta por consequência de atividades industriais que ocasionaram grandes perturbações ambientais locais. Desde então, a contaminação da biota do sistema estuarino de Santos-Cubatão vem sendo monitorada e tem apresentado níveis elevados de elementos químicos nos organismos. Entretanto, ainda não foram realizados estudos que levem em consideração amostragens sazonais, que poderiam refletir as consequências das variações físico-químicas do ambiente na transferência de elementos químicos para a biota. No presente estudo, concentrações de As, Se e metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram determinadas em tecidos hepático e muscular de quatro espécies de peixes demersais do sistema estuarino em foco. No inverno/2010 e verão/2011, exemplares de *Diapterus rhombeus*, *Genidens genidens*, *Centropomus parallelus* e *Mugil Liza* foram coletados nos rios Morrão, Casqueiro e Cubatão. As amostras foram liofilizadas e os elementos químicos extraídos por digestão ácida com posterior análise por ICP-MS. Os resultados foram comparados ao LMT (limite máximo de tolerância) determinado pelo Ministério da Saúde do Brasil. Concentrações de As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se e Zn foram, em geral, acima do LMT estabelecido pela legislação brasileira, e o tecido hepático apresentou concentrações químicas muito superiores às registradas no tecido muscular. *Mugil Liza* foi a espécie que acumulou mais elementos químicos em ambos os tecidos e é a melhor bioindicadora da área de estudo. As associações com o substrato e o hábito alimentar mostraram-se fatores decisivos na absorção de elementos químicos pelos organismos. Variabilidades sazonais foram observadas para as concentrações de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn nos tecidos dos organismos analisados. Apesar de o rio Morrão ser considerado um dos cenários mais impactados do sistema estuarino de Santos-Cubatão, a biodisponibilidade de elementos químicos naquele ambiente não parece diferente de ambientes historicamente menos impactados, como os rios Casqueiro e Cubatão.

Palavras – chave: Estuário de Santos-Cubatão, peixes, elementos químicos, contaminação, poluição.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Concentrations of chemical elements in liver and muscle of demersal fish of the Santos – Cubatão estuarine system: spatial and temporal aspects

ABSTRACT: The city of Cubatão (SP) holds the largest industrial center in Latin America. During the 1980s, this region became internationally known as one of the most polluted cities in the world. This was a result of local industrial activities that caused large local environmental disturbances. Since then, biota contamination along the Santos-Cubatão estuarine system has been monitored, and high levels of contamination amongst organisms have been found. Environmental monitoring of the biota, taking into account the importance of seasonal variability, has not been considered. Concentrations of As, Se and metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) were determined in liver and muscle tissue of four species of demersal fishes of the Santos-Cubatão estuarine system. Specimens of *Diapterus rhombeus*, *Genidens genidens*, *Centropomus parallelus* and *Mugil Liza* were collected in summer and winter, in the Morrão, Casqueiro and Cubatão rivers. The samples were freeze-dried, underwent acid digestion and subsequently were analyzed using an ICP-MS. The results were compared to the LMT (maximum allowable) guidelines determined by the Brazilian Ministry of Health. Concentrations of As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se, and Zn were generally above the LMT, as established by Brazilian legislation. Specific organs were analyzed and compared, for instance, liver tissue had contaminant concentrations much higher than those recorded in the muscle tissue. *Mugil Liza* was the species that accumulated more chemical elements in both tissues. The association with the substrate and eating habits proved to be decisive factors in the absorption of specific contaminants by the organisms. Seasonal variability was observed for concentrations of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, and Zn in the tissues of organisms analyzed. Although the Morrão river is considered one of the scenarios most impacted of the Santos-Cubatão estuarine system, the bioavailability of specific chemical pollutants in this work does not support this scenario, as indicated by the results found in the less impacted environments, such as Cubatão and Casqueiro rivers.

Key – words: Estuary Santos-Cubatão, fish, chemical elements, contamination, pollution.

1. INTRODUÇÃO

Ambientes estuarinos despertam interesse da comunidade científica pela capacidade de reter material proveniente de sistemas continentais. Receptores das descargas dos rios, os estuários funcionam como “armadilhas” para poluentes e outros materiais transportados dos continentes, que chegam ao litoral tanto em fase dissolvida, quanto em suspensão na forma particulada (Day *et al.* 1989). Os elementos e compostos químicos transportados podem permanecer solubilizados na coluna d’água ou retidos na matriz sedimentar. Dessa forma, é possível estabelecer que os estuários funcionam como uma barreira geoquímica para os poluentes e demais compostos, e limitam o transporte destes para outros ambientes (Lacerda 1994; Cardoso *et al.* 2001). Assim, os estuários podem apresentar altos níveis de contaminação e seus organismos são potenciais bioindicadores da qualidade do ambiente, pois estão expostos constantemente à água contaminada (Nsikak *et al.* 2007).

Poluentes como metais-traço são comuns em áreas costeiras próximas a regiões altamente urbanizadas e industrializadas. Quando esses poluentes se encontram em concentrações acima das concentrações naturais do ambiente, são capazes de afetar os processos biológicos e causar impactos ambientais (Baptista-Neto *et al.* 2006). Por isso, muitos estudos realizados são focados em determinar impactos em estuários por atividade industrial, por meio de análises de poluentes, principalmente metais, em tecidos de organismos aquáticos (Mzimela *et al.* 2003; Alquezar *et al.* 2006; Neetu Malik *et al.* 2010).

Os ecossistemas costeiros provêm as principais fontes de proteína animal de origem marinha (Förstner *et al.* 1983). Eles recebem grandes quantidades de agentes poluidores de diferentes fontes naturais e antrópicas, como esgotos domésticos e industriais, escoamento superficial, atividades marítimas e portuárias, e deposições atmosféricas (Lacerda 1998), tornando a produção pesqueira a principal via de transferência de poluentes para a população humana. No entanto, a concentração de poluentes em amostras de água indica apenas a situação ambiental no momento da amostragem, enquanto concentrações de poluentes medidas em organismos do ecossistema em questão fornecem informações mais completas a respeito da contaminação passada e atual no ambiente (Ravera *et al.* 2003).

A poluição por metais em ecossistemas aquáticos é tipicamente monitorada por amostras biológicas. Os peixes, por exemplo, ocupam tanto posições de consumidores primários como de organismos topos de cadeia nestes ambientes e, portanto, suas concentrações de metais se tornam

um indicador ambiental do estado destes sistemas (Widianarko *et al.* 2000; Mansour & Sidky 2002). O aumento da concentração de poluentes via cadeia alimentar é um processo extremamente competente e faz com que várias espécies de peixes, que são organismos consumidos por diferentes níveis tróficos e estão em constante exposição a poluentes, sejam amplamente utilizados como bioindicadores de contaminação por metais (Svobodova *et al.* 2004).

Bioindicadores são espécies, grupos de espécies ou comunidades biológicas, cuja presença, abundância e condições são indicativos biológicos de uma determinada condição ambiental. Os bioindicadores são uma importante ferramenta na avaliação da integridade ecológica (condição de “saúde” de uma área, definida pela comparação da estrutura e função de uma comunidade biológica entre uma área impactada e áreas de referência) (Callisto & Moreno 2006). Os peixes são intensamente utilizados como bioindicadores, no entanto, nem todas as espécies existentes são boas bioindicadoras. A EPA (*Environmental Protection Agency*; Estados Unidos da América), recomenda que as melhores espécies a serem utilizadas como bioindicadoras sejam, por exemplo, sedentárias e comuns na área de estudo; acumulem poluentes sem perder a vida; que representem comunidades persistentes; de fácil amostragem; que possuam vida longa (de 2 a 10 anos ou mais); que a taxonomia dos peixes seja bem estabelecida em laboratório ou no próprio campo (EPA 2000).

Peixes de altos níveis tróficos são mais propensos a acumular metais em seus tecidos (Wang *et al.* 2010). Os níveis dos metais-traço variam em cada espécie e entre os indivíduos da mesma espécie, dependendo de vários fatores como habitat, comportamento migratório, hábitos alimentares, condições metabólicas, idade, tamanho e sexo (Canli & Furness 1993; Linde *et al.* 1998; Canle & Atii 2003; Karadede *et al.* 2004; Turkman *et al.* 2009). Além disso, os metais-traço são sorvidos de forma e intensidade diferentes pelos tecidos dos organismos aquáticos, ocasionando concentrações de metais diferenciadas entre eles (Rao & Padmaja 2000). Wang *et al.* (2010) afirmam que órgãos que apresentam altas taxas metabólicas, como o fígado, costuma acumular mais metal, se comparados àqueles com taxas menores. Agah *et al.* (2009) afirmam que tecidos muscular e hepático são bons bioindicadores de contaminação de áreas expostas a metais. Análises de músculo são realizadas para investigar possíveis transferências de metais à população humana via consumo (Yildirim *et al.* 2009), enquanto análises de fígado são realizadas para determinar a contaminação mais recente (Lima Júnior *et al.* 2002).

Klaassen *et al.* (1995) afirmam que a toxicidade dos metais é baseada na sua capacidade de interferir nos processos enzimáticos e na sua pequena mobilidade, o que ocasiona acúmulo nos tecidos vivos. Segundo o mesmo autor, os elementos-traço são divididos entre: (i) aqueles que não apresentam nenhuma função fisiológica (e.g. Pb, Hg, Cd, As) e, portanto, são tóxicos, mesmo em pequenas quantidades; e (ii) aqueles que apresentam importantes funções fisiológicas (e.g. Zn, Cu, Mn, Fe), mas, em concentrações muito elevadas, podem apresentar efeitos tóxicos nos organismos que vierem a ingeri-los ou absorvê-los.

Os organismos que compõem a biota aquática utilizam o material em suspensão ou presente no sedimento dos corpos d'água para obter alimento e os nutrientes necessários ao funcionamento de seu metabolismo, e conseqüentemente, captam metais. É importante ressaltar que um contaminante pode estar presente em uma forma que não é absorvida pelos seres vivos, ou seja, não está biodisponível no ambiente. A biodisponibilidade é o grau no qual um contaminante em uma fonte potencial está livre para ser absorvido pelos organismos vivos, podendo gerar uma resposta fisiológica ou toxicológica adversa (Plumlee *et al.* 1998). De acordo com Bervotes *et al.* (2003), os organismos podem captar metais em ambientes aquáticos de três maneiras principais: (1) através da dieta pelo consumo de outros organismos contaminados da cadeia trófica; (2) interação com a coluna d'água por exposição direta nas brânquias ou por ingestão de água contaminada; e (3) interação com o sedimento, por ingestão de partículas contendo contaminantes.

Os organismos aquáticos possuem vários mecanismos metabólicos de acúmulo, retenção e excreção (e.g. urina e fezes) de contaminantes (Sorensen 1991). Um dos mecanismos mais eficientes de desintoxicação de peixes por metais é o metabolismo das proteínas citosólicas metalotioneínas. Essas proteínas participam ativamente na manutenção das concentrações homeostáticas de íons metálicos essenciais e não essenciais por processo de quelação nos organismos. As metalotioneínas, exercem, portanto, a função de redução da toxicidade de metais nos peixes. Vários estudos em diferentes espécies de peixes têm demonstrado que metalotioneínas ligam íons metálicos e que seus níveis estão correlacionados diretamente com os níveis teciduais de metal (Olsvik *et al.* 2000; Filipovi & Raspor 2003; Zhang & Wang 2005). Metais sequestrados por metalotioneínas são considerados detoxificados, e não mais biodisponíveis a alvos celulares (Linde *et al.* 2001). Quando as concentrações dos metais são

baixas, possivelmente a atividade celular das metalotionéinas é suficiente para reduzir seus níveis, e não coloca em risco os próprios organismos e seus predadores.

Em ecossistemas aquáticos, os poluentes se acumulam potencialmente em organismos e no sedimento e, subsequentemente, acumulam-se no homem através da cadeia alimentar (Giordano *et al.* 1991). A bioacumulação de elementos-traço nos organismos vivos proporciona o fenômeno de biomagnificação. Os poluentes se transferem e se acumulam de um nível trófico a outro, exibindo um aumento nas concentrações em relação ao nível trófico inferior (Castilhos & Bidone 2000; Nayaka *et al.* 2009). Por essa razão é importante determinar níveis de elementos químicos potencialmente contaminantes em organismos que vivem nestes ecossistemas a fim de avaliar os possíveis riscos à saúde humana como consequência do processo de biomagnificação (Tuzen 2003; Yildirim *et al.* 2009).

Neste contexto, de ambientes impactados antropicamente, encontra-se o sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP), com ocupação européia e atividades relacionadas desde os primórdios da colonização do Brasil (século XVI), e atividades industriais mais intensivas a partir dos anos 1950 (Luiz-Silva *et al.* 2008). Nos anos de 1980, a cidade de Cubatão (SP) ficou internacionalmente conhecida como uma das áreas urbanas mais poluídas do mundo por consequência de atividades industriais, responsáveis por emissões de gases, líquidos e sólidos de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgica e de fertilizantes (Nizoli & Luiz-Silva 2009). Estas atividades respondem por grandes descargas de efluentes no sistema estuarino em foco e os elevados níveis de metais e semi-metais presentes em seus sedimentos (Luiz-Silva *et al.* 2006) representam um risco ao equilíbrio da biota local (Nsikak *et al.* 2007).

A bioacumulação de metais na biota do sistema estuarino de Santos-Cubatão vem sendo monitorada desde a década de 1980 e ainda apresenta níveis elevados, embora o cenário aparente estar em constante melhora (CETESB 1981; Boldrini & Navas-Pereira 1987; CETESB 2001; Fonseca *et al.* 2009). Portanto, há a necessidade de se monitorar constantemente o nível de contaminantes nos organismos do estuário, uma vez que, além de informar sobre a qualidade ambiental, representam alto risco de transferência a outros organismos (inclusive a população humana) via cadeia alimentar.

Estudos anteriores no sistema estuarino de Santos-Cubatão focados no monitoramento da biota local têm sido realizados com coletas de organismos de forma aleatória ao longo do ano (CETESB 2001), e isso coloca em dúvida a questão sazonal. Portanto, estudos sazonais na biota

de estuários da Baixada Santista são fundamentais para uma avaliação mais criteriosa quanto à contaminação. É importante compreender a variação da biodisponibilidade de contaminantes, especialmente metais, ao longo do ano, de forma a promover um entendimento real do impacto à fauna aquática local e, conseqüentemente, a outros organismos (aves e homens) por bioacumulação.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar os níveis de alguns elementos químicos (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Se e Zn) em amostras de tecidos muscular e hepático de quatro espécies de peixes demersais do sistema estuarino de Santos-Cubatão, para:

- Realizar uma avaliação da concentração sazonal de elementos químicos nos tecidos dos organismos.
- Identificar espécies de peixe que se comportem como potenciais bioindicadoras da qualidade ambiental da área em questão.
- Determinar concentrações de elementos químicos em tecido hepático de peixes como rastreador de contaminação recente.
- Avaliar o potencial dos tecidos hepático e muscular em acumular elementos químicos e, assim, indicar o melhor tecido para estudos de biomonitoramento no ambiente em questão.
- Comparar a situação da contaminação da biota atual com a biota retratada em estudos anteriores.
- Determinar a principal via de transferência dos contaminantes à biota exposta.

3. LIMITES DE REFERÊNCIA PARA CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS

Devido à necessidade de controlar sanitariamente a área de alimentos e de proteger à saúde humana, diversos órgãos competentes estabeleceram regulamentos técnicos sobre os níveis de contaminantes em alimentos (Mercado Comum do Sul – MERCOSUL, Organização Mundial de Saúde – OMS, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, entre outros). No Brasil, o decreto de número 55.871 de 26 de março de 1965 do Ministério da Saúde, estabeleceu normas reguladoras para aditivos em alimentos, dentre os quais estava estabelecido o limite máximo permissível ou limite máximo de tolerância (LMT) para elementos como Sb, As, Cd, Cu, Cr, Sn, Hg, Ni, Se, Zn e Pb (Tabela 1). Neste decreto, a maioria dos valores de LMT foi generalizada para qualquer alimento.

Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos especificamente para pescados foram estabelecidos pela ANVISA do Ministério da Saúde (MS), por meio da portaria Nº 685 de 27 de agosto de 1998 (Tabela 2). Nesta tabela são mostrados os limites estabelecidos para produtos de pescado. Na portaria supracitada, o Ministério da Saúde apenas se deteve aos principais contaminantes inorgânicos, e deixou lacunas sobre demais poluentes desta natureza.

Esses limites são essenciais em estudos que avaliam contaminação em pescados ou utilizam estes como bioindicadores ambientais. Concentrações obtidas nos espécimes devem ser comparadas às concentrações determinadas como limite pela legislação. Quando as concentrações obtidas estão acima do LMT, o alimento pode ser considerado impróprio para consumo humano (Lima-Junior *et al.* 2002).

Tabela 1 – Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos determinados pelo Ministério da Saúde pelo decreto de número 55.871 de 26 de março de 1965.

CONTAMINANTES INORGÂNICOS	ALIMENTOS EM QUE PODEM SER ENCONTRADOS	LMT (mg kg ⁻¹)
Sb	QUALQUER ALIMENTO *	2,00
As	QUALQUER ALIMENTO *	1,00
Cd	QUALQUER ALIMENTO *	1,00
Cu	QUALQUER ALIMENTO *	30,00
Cr	QUALQUER ALIMENTO	0,10
Sn	QUALQUER ALIMENTO	250,00
Hg	PEIXES, CRUSTÁCEOS E MOLUSCOS	0,50
Ni	QUALQUER ALIMENTO **	5,00
Se	ALIMENTOS SÓLIDOS	0,3
Zn	QUALQUER ALIMENTO *	50,00
Pb	PESCADO	2,00

*(COM EXCEÇÃO DE BEBIDAS ALCOOLICAS, SUCOS, REFRIGERANTES E XAROPES)

** (COM EXCEÇÃO DE BEBIDAS ALCOOLICAS, SUCOS, REFRIGERANTES, XAROPES E PRODUTOS HIDROGENADOS).

Tabela 2 – Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em pescados determinados pela Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde pela portaria N° 685 de 27 de agosto de 1998.

Contaminante	Limite máximo de tolerância (mg kg ⁻¹)
Arsênio	1
Chumbo	2
Cádmio	1
Mercurio	0,5 e 1*

*(para peixes predadores)

Órgãos internacionais também determinam limites de tolerância para contaminantes inorgânicos em produtos de pesca. A título de comparação, estão apresentados os LMT determinados por algumas instituições (Tabela 3). Cabe ressaltar a importância dos dados gerados pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S. EPA ou EPA) via programa *Integrated Risk Information* (IRIS) que avalia os riscos e efeitos quantitativos e qualitativos para a saúde humana resultantes da exposição a contaminantes ambientais. Este programa foi base para a criação do *Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories* (EPA 2000) que gerou dados sobre riscos do consumo de peixes contaminados pela população humana. Foram determinadas doses letais, doses de contaminação crônica e doses carcinogênicas para alguns contaminantes inorgânicos. Os dados apresentados por EPA (1999) para peixes e

produtos de pesca foram gerados a partir de análises químicas que levaram em conta o peso seco das amostras do tecido destes organismos.

Tabela 3 – Limites máximos toleráveis (mg kg⁻¹) para contaminantes inorgânicos em produtos de pesca determinados por órgãos internacionais.

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	Se	Mn	Ni
EPA (1999)	0,41	0,8	20,0	0,3	50,0	946	6,8	54	27*
MERCOSUL (1995)	1,0	1,0		2,0					
FAO (Irwin <i>et al.</i> 1998)	1	1,0	10	0,2	50,0				
BRASIL (MS 1965/ ANVISA 1998)	1,0	1,0	30,0	2,0	50,0		0,3		5,00
NOVA ZELÂNDIA (Irwin <i>et al.</i> 1998)	1,0	1,0	30,0	2,0	40,0				
HONG KONG (Irwin <i>et al.</i> 1998)	1,4	2,0		6,0					
EU (2006)	1	0,1	10	0,3	50,0				
VENEZUELA (Irwin <i>et al.</i> 1998)	0,1	0,0	10						
CHILE (Irwin <i>et al.</i> 1998)			10				0,05		

*para qualquer alimento

(*Food and Agriculture Organization – FAO; European Union – EU*)

4. HISTÓRICO DO MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO

Tendo em vista o histórico de contaminação da região de Cubatão, existe a necessidade de se monitorar alguns organismos aquáticos presentes no estuário, particularmente aqueles consumidos pela população local. Desde a década de 1980, poucos trabalhos foram realizados neste sentido, abrindo uma lacuna sobre a real situação da biota aquática local.

Boldrini & Navas-Pereira (1987) apresentaram o primeiro estudo sobre bioacumulação, com peixes dos estuários de Santos e São Vicente. Foram analisadas concentrações de Cu, Pb, Zn, Hg, Cr e Cd em musculatura e vísceras de 20 espécies filtradoras, onívoras e carnívoras (Tabela 4).

CETESB (1990) apresentou seu primeiro estudo com dados relativos à contaminação química de alguns organismos aquáticos coletados (em 1989) no sistema estuarino de Santos-Cubatão (Tabela 4). Adicionalmente, CETESB (2001) publicou outro relatório com dados de monitoramento de alguns organismos aquáticos do estuário (coletados em 1999) (Tabela 4). Este último estudo apontou uma redução histórica da contaminação destes organismos, incluindo alguns metais (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) e compostos orgânicos, se comparados a dados gerados pelos relatórios do anos de 1990. Naquele estudo, as concentrações de arsênio nos organismos não foram verificadas. Os resultados de CETESB (2001) mostraram concentrações de Cd, Pb e Hg com menores níveis nos organismos, se comparados aos dados de CETESB (1990). Ainda nesta comparação, o Zn mostrou semelhança de valores médios em peixes, siris e mexilhões em ambos os períodos de estudo, com diversas amostras superando os limites recomendáveis para consumo humano, com base no Ministério da Saúde (1965).

Vários estudos recentes têm mostrado os níveis de vários elementos químicos em tecidos de peixes da área do presente estudo. Farias *et al.* (2009) analisaram Se e Hg em cinco espécies de peixes (Pescada, Perna-de-Moça, Corvina, Tainha e Sardinha) coletadas nos mercados locais da cidade de Cubatão (Tabela 4). Em adição, Curcho *et al.* (2009) determinaram Ca, Fe, K, Na, Se e Zn em amostras de tecido muscular de Pescada, Perna-de-Moça, Corvina, Tainha e Sardinha obtidas em mercados locais do município de Cubatão (Tabela 4). Já Fonseca *et al.* (2009) avaliaram o teor de alguns elementos-traço (As, Br, Co, Cr e Rb e Hg) em músculo de pescados comprados em mercados locais de Cubatão (Tabela 4). As espécies analisadas incluíram Pescada, Perna-de-Moça, Corvina, Tainha e Sardinha. Azevedo *et al.* (2009) avaliaram o uso do peixe

Cathorops spixii como organismo bioindicador de poluição por metais na Baía de Santos (Tabela 4). Para isso, determinaram as concentrações Co, Fe, Se e Zn no tecido hepático, e mercúrio e metilmercúrio (MeHg) em tecido muscular. Carmo *et al.* (2011) determinaram a concentração de Fe, Cr, Ni, Zn, Mn e Cu em tecidos branquial e hepático em exemplares de *Mugil curema* coletados no rio Branco, sistema estuarino de Santos-Cubatão (Tabela 4).

Todos esses trabalhos acima citados compararam as concentrações de elementos químicos nos espécimes avaliados com os níveis de LMT para contaminantes inorgânicos determinados pelo Ministério da Saúde (Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965; Port. N° 685 de 27 de agosto de 1998). O resultado da comparação entre as concentrações obtidas nestes estudos e os LMT para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Se, Zn e Hg (Tabela 4), apresenta risco ao consumo humano pela ingestão dos organismos analisados. Portanto, ainda recentemente, níveis nocivos de elementos químicos foram registrados em amostras de organismos aquáticos do estuário em foco. Não obstante, estes estudos não levaram em consideração a coleta seletiva de espécimes de peixes por rio da região, como também não foi dada importância à coleta sazonal. Como há sazonalidade na flutuação de valores de elementos químicos em águas e sedimentos da área de estudo (detalhes abaixo), aspectos temporais e espaciais são importantes na condução de estudos de biomonitoramento.

Tabela 4 – Intervalos, concentrações pontuais ou concentrações médias acompanhadas dos desvios-padrões (valores em mg kg⁻¹ ou em µg kg⁻¹ quando o valor encontra-se sublinhado) de elementos químicos em tecidos muscular e hepático de peixes da área de Cubatão (SP). Os limites máximos toleráveis (LMT) determinados pelo Ministério da Saúde também são mostrados (MS 1965; ANVISA 1998).

ESTUDO	Tecido muscular ou Tecido Hepático (média das concentrações em mg kg ⁻¹)										
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Mn	Pb	Se	Zn	Hg
[1] Boldrini & Navas-Pereira (1987)		0,03 a 0,06	0,04 a 0,63	0,12 a 57,5				0,08 a 0,10		3,76 a 725	0,09 a 1,01
[2] CETESB (1990)		0,03 ±0,02		0,27 ±0,15		0,35 ±0,42		0,5 ±0,16		8,18 ±3,82	0,2 ±0,14
[3] CETESB (2001)		<0,01	0,25 ±0,29	0,16 ±0,26		0,06 ±0,10		<0,05		8,76 ±7,67	0,10 ±0,08
[4] Curcho <i>et al.</i> (2001)		<0,01	0,25 ±0,29	0,16 ±0,26		0,06 ±0,10		<0,05		8,76 ±7,67	0,1 ±0,08
[5] Farias <i>et al.</i> (2009)									20		0,79
[6] Curcho <i>et al.</i> (2009)					10				0,29	4,8	
[7] Fonseca <i>et al.</i> (2009)	4,33		0,41								0,042
[8] Azevedo <i>et al.</i> (2009)					14,67					1,243	1,6
[9] Carmo <i>et al.</i> (2011)				998,68	24,37	4,59	7,67			103,49	
LMT*	1,00	1,00	0,10	30,00		5,00		2,00	0,3	50,00	1,00

[1] Concentrações no tecido muscular (intervalos de variação) em 20 espécies de peixes coletados no estuário de Santos e São Vicente (SP)

[2] Concentrações no tecido muscular de peixes coletados em rios de Cubatão (SP)

[3] Concentrações no tecido muscular de peixes coletados em rios de Cubatão (SP)

[4] Concentrações no tecido muscular de peixes coletados em rios de Cubatão (SP)

[5] Concentrações no tecido muscular de *Mugil Liza* coletados em mercados da região de Cubatão (SP)

[6] Concentrações no tecido muscular de *Mugil Liza* coletados em mercados da região de Cubatão (SP)

[7] Concentrações no tecido muscular de *Mugil Liza* coletados em mercados da região de Cubatão (SP)

[8] Concentrações no tecido hepático de *Cathorops spixii* coletados na Baía de Santos (SP)

[9] Concentrações no tecido hepático de *Mugil curema* coletados no rio Branco no sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP).

*LMT para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pesca determinados pela Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde pela portaria N° 685 de 27 de agosto de 1998 e pelo decreto de número 55.871 de 26 de março de 1965, que estabeleceram normas reguladoras para aditivos em alimentos.

Estudos que consideram a variabilidade sazonal das concentrações de metais e semi-metais em tecidos de organismos aquáticos ainda são escassos, embora estudos sobre biodisponibilidade de contaminantes em ambientes aquáticos tenham revelado que a temporalidade da exposição de organismos aos metais varia em amplitude e frequência (Mzimela *et al.* 2003). Luiz-Silva *et al.* (2006) e Berno (2010), por exemplo, demonstraram que existe sazonalidade na magnitude das concentrações de alguns elementos-traço nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão, as quais são modificadas em função das estações do ano. A sazonalidade é mais evidente quando se trata de elementos introduzidos no ambiente por

atividades industriais (Berno 2010). Ainda neste ambiente, Gonçalves (2009) e Nizoli (inédito) têm documentado a existência de variações nas concentrações de metais em águas intersticiais ao longo das estações do ano, variações estas fortemente controladas por pH, Eh e salinidade, especialmente. Isso implica em uma emergente necessidade de estudos que levem em conta coletas sazonais de organismos aquáticos, uma vez que a biodisponibilidade de elementos-traço neste ambiente estuarino é alterada em razão das condições físico-químicas do meio, conforme documentado por Nizoli & Luiz-Silva (2009).

Na região de Cubatão (SP), a pesca, além de ser realizada com o objetivo de consumo da população local, também atende a recreação e turismo. Santos Filho *et al.* (1993) observaram que 46,13 % das famílias de seis bairros de Cubatão consumiam peixes e/ou outros organismos pescados na região. Entretanto, os autores apontaram que 42% dessas famílias consideraram os produtos dos rios de Cubatão impróprios para o consumo e 54% concordaram com a afirmação de que o consumo de peixes da região poderia causar problemas à saúde. Além disso, os mesmos autores apontam para uma questão sócio-econômica envolvida no consumo destes organismos aquáticos oriundos dos rios de Cubatão, uma vez que constataram que o consumo destes varia na relação inversa ao consumo de outras proteínas de origem animal. Assim, a atividade de pesca parece representar uma fonte alternativa de proteína animal para as famílias de menor nível sócio-econômico.

Estudo realizado por CETESB (2006) apontou o tipo e a origem dos organismos aquáticos consumidos pela população da região dos estuários de Santos e São Vicente que integram o sistema estuarino de Santos-Cubatão. De um total de 41 mil famílias entrevistadas, 85% consumiam peixes, 24% caranguejos, 16% mariscos e 15% siris. O estudo acima constatou também que aproximadamente 50% destes organismos são originários da própria região. A frequência do consumo de peixes originários da região de Cubatão demonstra que aproximadamente 50% da população local consomem esses organismos pelo menos uma vez por semestre (CETESB 2006). Além disso, Gefe *et al.* (2004) estimaram que 10 mil pessoas vivem diretamente ou indiretamente da pesca artesanal na Baixada Santista. Em contrapartida, os mesmos autores alertaram que a profissão de pescador está em desaparecimento na região como consequência da poluição e da escassez do pescado. Os autores ainda fizeram um levantamento sobre o percentual de participação de cada pescado na atividade de pesca local (Tabela 5). Em

suma, a atividade pesqueira desempenha um papel sócio-econômico importante na região de Cubatão, sendo uma alternativa para alimentação, lazer e fonte de renda por turismo.

Tabela 5 – levantamento do percentual de participação de cada pescado na atividade de pesca na região do estuário de Santos e São Vicente. Adaptada de CETESB (2006).

Pescados	%
Anchova	1,2
Mexilhão	1,7
Carapeva	1,8
Siri	2,3
Pescada	2,6
Parati	3,0
Bagre	3,0
Ostra	3,6
Corvina	3,8
Tainha	4,0
Robalo	4,1
Outros	4,6
Camarão	4,7
Caranguejo	5,6
Marisco	8,2
Camarão sete-barbas	9,5
Peixes	12,7
Manipulação de Camarão	23,7
Total 11	100

5. ÁREA DE ESTUDO

5.1 Aspectos gerais

O município de Cubatão (148 km²) está localizado na Baixada Santista (aproximadamente 1 milhão de habitantes residentes), litoral sul do Estado de São Paulo, sendo fortemente marcada pela presença de estuários, restingas e manguezais, ecossistemas de alta produtividade biológica (Leitão Filho *et al.* 1993) (Figura 1).



Figura 1 – Manguezal do Sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Nesta localidade, *ca.* 50 km da capital do Estado de São Paulo localiza-se o maior polo industrial da América Latina, com atividades iniciadas na década de 1950. Nos anos 1980, a região de Cubatão foi considerada pela Organização Mundial da Saúde como uma das mais poluídas do mundo devido à grande descarga de efluentes industriais como emissões de gases, líquidos e sólidos de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgica e de fertilizantes (Gutberlet 1996). A partir de 1984, programas governamentais iniciaram controle da emissão destes poluentes na região (CETESB 2001).

Goldstein (1965) destaca a ausência de planejamento na instalação das indústrias na região, que acarretou uma ocupação espontânea e desordenada, gerando, já no início da década de 1980, o esgotamento na disponibilidade de áreas e ocasionando sérios problemas de contaminação. Atualmente, o polo industrial de Cubatão abriga 21 indústrias de grande porte (10 indústrias químicas/petroquímicas, sete indústrias de fertilizantes, uma siderúrgica, uma fábrica

de celulose, uma de cimento e uma de gesso), além de outras de pequeno e médio portes (CETESB 2001). A pluralidade das indústrias instaladas no complexo de Cubatão diversifica quimicamente os efluentes emitidos na região.

O programa de controle da poluição ambiental em Cubatão, lançado em 1983 e executado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo do Estado de São Paulo, tiveram como diretrizes básicas o controle das fontes de poluição ambiental, o desenvolvimento de estudos, pesquisas e atividades que pudessem revelar um quadro mais preciso da problemática no município. Isso seria um importante subsídio à conscientização das entidades, instituições e comunidades locais (CETESB 1986). Embora o governo de Estado de São Paulo tenha iniciado este programa de controle da poluição no sistema estuarino de Santos-Cubatão em 1983, estudos recentes como os de Nizoli & Luiz-Silva (2009) e Luiz-Silva *et al.* (2006) mostraram a complexidade da poluição local, e destacaram elevados níveis de elementos contaminantes que são potencialmente nocivos à biota.

5.2 Caracterização do sistema estuarino de Santos-Cubatão

O sistema estuarino de Santos-Cubatão, inserido na região metropolitana da Baixada Santista, é formado pela Baía de Santos e um complexo emaranhado de rios (Cubatão, Morrão, Moji, Bertioga, Casqueiro, Cascalho, Santana, entre outros) (Figura 2), além de vários canais de maré. A região também se caracteriza por conter cidades densamente povoadas como São Vicente (332.424 hab.), Cubatão (118.797 hab.), Santos (419.557 hab.), Guarujá (290.607 hab.) e Bertioga (47.572 hab.) (IBGE 2010).

O estuário investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar (localmente denominada Serra do Cubatão), a qual é geologicamente marcada por uma falha de expressão regional (falha de Cubatão) com direção NE, que põe em contato rochas de diferentes resistências à erosão, como rochas metassedimentares que incluem xistos, filitos, quartzitos e rochas cálcio-silicatadas, no bloco norte da falha, e um complexo gnáissico migmatítico, ao sul da falha (Almeida & Carneiro 1998).

Silva *et al.* (1983) constataram neste ambiente que a baixa velocidade dos rios e da maré e a interrupção dos fluxos naturais por drenagem e aterros dificultam que os resíduos despejados nas águas estuarinas sejam facilmente levados ao mar aberto, ocasionando o comprometimento do estuário com todo tipo de substância tóxica, incluindo metais. Luiz-Silva *et al.* (2008) mostraram, por exemplo, que a taxa de sedimentação no canal do rio Morrão pode alcançar

recentemente 1,8 cm ano⁻¹, embora valores milimétricos (2 mm ano⁻¹) possam ser encontrados em rios como o Casqueiro (Hoshika *et al.* 1996). Toda essa sedimentação acompanhada por elevada taxa de deposição de componentes químicos de fontes antrópicas, provenientes de atividades do polo industrial de Cubatão, as quais colocam em risco o equilíbrio da biota local.

5.3 Clima, vegetação e hidrografia

O clima da região é caracterizado por uma precipitação anual entre 2500 mm na costa e 4000 mm nas inclinações da montanha, elevada umidade relativa e temperaturas médias de 18 °C no platô da Serra do Mar, e 25 °C na costa (Klumpp *et al.* 1996). Na região de Cubatão, os menores índices pluviométricos encontram-se entre os meses de março e setembro, ocorrendo uma tendência de aumento dos índices pluviométricos em direção ao alto da Serra do Mar (Gutberlet 1996).

A região da área de estudo é parte do bioma Mata Atlântica, apontado como um dentre os cinco *hotspots* mais importantes do mundo em termos de espécies endêmicas (Myers *et al.* 2000). Com clima tropical, o estuário abriga um vasto e exuberante manguezal, que constitui um ecossistema dinâmico de grande importância ecológica, pela alta produtividade. Os mangues são de extrema importância tanto para a manutenção dos seres aquáticos quanto para os estoques de pesca (Magnoli & Araujo 2001). Na fauna presente nesse tipo de ambiente destacam-se peixes, siris, caranguejos e camarões, além de diversas espécies de aves, tais como o guará, garças e socós.

A rede hidrográfica da região de Cubatão é formada por vários rios de pequena extensão que se originam no alto da Serra do Mar. Em virtude das acentuadas declividades nos cursos superior e médio, os rios apresentam características torrenciais. De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2008), torrentes mais vigorosas, com deslocamento de grande volume de massa de detritos da Serra do Mar, são episódicas na área e estão evidentes em perfis sedimentares com registro da sedimentação dos últimos 50 anos no rio Morrão. Ali, o registro de fluxo gravitacional de detritos se dá por meio de camadas centimétricas de sedimentos arenosos em meio aos sedimentos silte-argilosos peculiares àquele ambiente de sedimentação. A paisagem fisiográfica da área de estudo é marcada por planície costeira, na qual ocorre uma drástica perda de energia dos rios que nascem na Serra do Mar, permitindo a deposição de sedimentos e formação de meandros circundados por manguezais (Alfonso 2006).

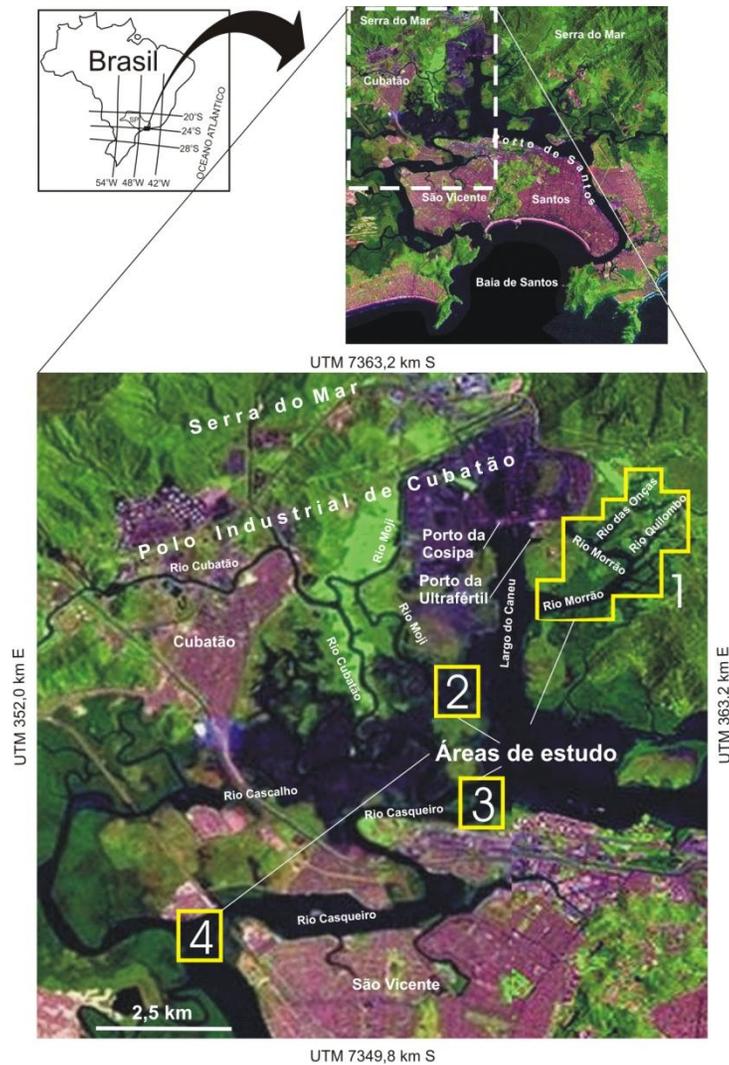


Figura 2. Sistema estuarino de Santos-Cubatão e a situação das áreas de estudo deste projeto: (1) bacia do rio Morrão; (2) sistema Moji-Cubatão; (3) e (4) sistema Cubatão-Cascalho-Casqueiro (também conhecido como estuário de São Vicente). Foto: Google Earth.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Espécies selecionadas

As espécies de peixes selecionadas para a presente pesquisa e que atendem aos objetivos do estudo foram *Diapterus rhombeus* (Cuvier 1829), *Genidens genidens* (Cuvier 1829), *Centropomus parallelus* (Poey 1860) e *Mugil Liza* (Valenciennes 1836) (Tabela 6). Estas espécies atendem alguns dos requisitos estabelecidos pela EPA (2000), especialmente no que se refere aos diferentes nichos ecológicos e potencial risco à saúde humana.

Tabela 6 – Espécies de peixes residentes do Sistema estuarino de Santos-Cubatão selecionadas para o presente estudo.

NOME POPULAR	NOME CIENTÍFICO	HÁBITO ALIMENTAR	HÁBITAT
Carapeba	<i>Diapterus rhombeus</i>	Algas e pequenos invertebrados	Demersal
Bagre-Branco	<i>Genidens Genidens</i>	Carnívoro	Demersal
Robalo-Peva	<i>Centropomus parallelus</i>	Carnívoro	Demersal
Tainha	<i>Mugil liza</i>	Onívoro	Demersal

6.1.1 *Diapterus rhombeus*

Diapterus rhombeus é a espécie conhecida popularmente como Carapeba, Acará-Peba ou Caratinga. Pertence à ordem dos Perciformes, classe Actinopterygii e à família Gerreidae. Sua distribuição geográfica compreende águas subtropicais e tropicais do Atlântico Ocidental, sendo encontrada da Carolina do Norte (EUA) até a região sudeste do Brasil (Figura 3). Os indivíduos preferem águas rasas mais quentes, com fundo de areia e pedras, podendo ser encontrados em águas salobras. Indivíduos adultos preferem formar cardumes. Possuem hábito demersal e estima-se que os adultos desovem em regiões de maior profundidade, enquanto os jovens utilizam as águas rasas de praias e canais de mangue como criadouro (Menezes & Figueiredo 1980). Os indivíduos são comumente encontrados em estuários (Chaves & Otto 1998), e alimentam-se de algas e invertebrados que encontram no fundo das correntes. Chegam a apresentar 40 cm de comprimento e a pesar 8 kg. Não possuem alto valor comercial.

A espécie tem capacidade de adaptação e superação de condições ambientais adversas considerada alta (resiliência), de forma que em um período de 12 meses a população, no mínimo, duplica o número de indivíduos (Fishbase 2010). *Diapterus rhombeus* não realiza grandes deslocamentos para se alimentar ou reproduzir. A desova ocorre durante o ano todo e não é estritamente necessário o deslocamento até o mar, desde que ocorra ambiente adequadamente profundo (Fishbase 2010) no habitat em que vivem. Essa espécie atinge a maturidade sexual com aproximadamente um ano de idade e 22 cm de comprimento (Fishbase 2010). A estimativa de vida não excede muito os 4,5 anos (Fishbase 2010).



Figura 3 – Distribuição geográfica de *Diapterus rhombeus* que compreende águas subtropicais e tropicais do Atlântico ocidental, sendo encontrada da Carolina do Norte (EUA) até a região sudeste do Brasil. Fishbase (2010).

6.1.2 *Genidens genidens*

Genidens genidens é conhecida popularmente como Bagre-Branco. Pertence à ordem Siluriforme, classe Actinopterygii e à família Ariidae. Os indivíduos distribuem-se geograficamente pelo sudoeste do Oceano Atlântico, vivendo na drenagem de rios do sul da América do Sul, podendo ser encontrados em águas salgadas e salobras. Essa espécie é muito comum no Brasil e aparece em grande número nos estuários e lagoas estuarinas. Quando jovem, formam cardumes muito grandes. Seu tamanho máximo já registrado é de 35 cm (Chaves & Vendel 1996). Segundo estes autores, essa espécie não é essencialmente carnívora, apesar de ainda não se saber a importância energética dos vegetais na sua alimentação. Fazem parte dos itens alimentares da espécie: algas e vegetais superiores, crustáceos, moluscos, poliquetas e peixes (Chaves & Vendel 1996).

Sua importância comercial não é relativamente alta. O Bagre-Branco prefere áreas de lama em baías e estuários, bem como mares e praias com águas mais escuras, muitas vezes após chuvas fortes. São altamente associados ao substrato e, portanto, são conhecidos como urubus do mar por ingerirem lama, detritos animais e matéria em decomposição (Fishbase 2010).

A resiliência desta espécie é estimada matematicamente como muito baixa, com tempo mínimo de duplicação da população maior que 14 anos (Fishbase 2010). A espécie *Genidens Genidens* é considerada sedentária com hábitos de migração de pequena distância na época da desova que ocorre entre os meses de novembro e abril (Fishbase 2010). No Brasil, a Lagoa de Maricá é reconhecidamente um local de desova da espécie (Fishbase 2010), e isso mostra que a espécie não necessita de um deslocamento até o mar durante seu ciclo reprodutivo.

Genidens Genidens atinge a maturidade sexual com aproximadamente 21 cm de comprimento, quando possuem aproximadamente dois anos de idade. Estima-se que a idade dos pais quando seus primeiros filhotes nascem seja de 2,9 anos. Essa espécie vive em média até os 10 anos de vida (Fishbase 2010).

6.1.3 *Centropomus parallelus*

Centropomus parallelus é conhecido popularmente como Robalo-Peva ou Robalo-Peba. Pertence à ordem Perciforme, classe Actinopterygii e à família Centropomidae. Os exemplares distribuem-se na costa do Atlântico, desde a Carolina do Norte (EUA) até a região sul do Brasil, e na costa do Pacífico, do sul do México até o Peru (Rivas 1986) (Figura 4). As espécies do gênero *Centropomus* são estenotérmicas e estão restritas às regiões tropicais e subtropicais das Américas (Rivas 1962), sendo encontradas na região costeira, geralmente em águas quentes (em torno de 24 °C) (Rivas 1986). Estes indivíduos estão presentes no mar e em águas continentais, geralmente nas águas salobras de ambientes estuarinos, onde são encontrados em maior número (Cháves 1961; Pérez-Pinzon 1991). Os peixes desta família também podem ser encontrados nos mangues, praias, bocas de rios, recifes costeiros, pântanos salgados, córregos de gramíneas e lagos. Os Robalos-Peva atingem o comprimento máximo de 70 cm e chegam a pesar 4,5 kg (Szpilman 2001). O tempo de resiliência da população desta espécie é considerado médio, com tempo mínimo para duplicação da população de 1,4 a 4,4 anos (Fishbase 2010).

Os Robalos possuem hábito alimentar carnívoro, sendo peixes e crustáceos os alimentos mais importantes. Quanto à reprodução, evidências histológicas demonstraram que os Robalos

são hermafroditas protândricos, ou seja, começam a vida como machos e depois se transformam em fêmeas (Taylor *et al.* 2000; Muller 2000). Ainda que o Robalo adulto possa utilizar habitat de águas continentais, eles não são capazes de se reproduzir em água doce, pois os espermatozóides ficam ativos somente em águas com salinidade elevada (Hill 2004). Portanto, essa espécie realiza migrações para ambiente marinho com objetivo de reprodução. A reprodução dos *Centropomus parallelus* ocorre em frequência baixa, muitas vezes em intervalos que excedem um ano. A maturação sexual ocorre aos 3,5 anos de idade e 40 cm de comprimento, aproximadamente. Estima-se que somente aos 4,7 anos de idade dos pais, os primeiros filhotes nasçam. A estimativa de vida é de aproximadamente 16 anos (Fishbase 2010).

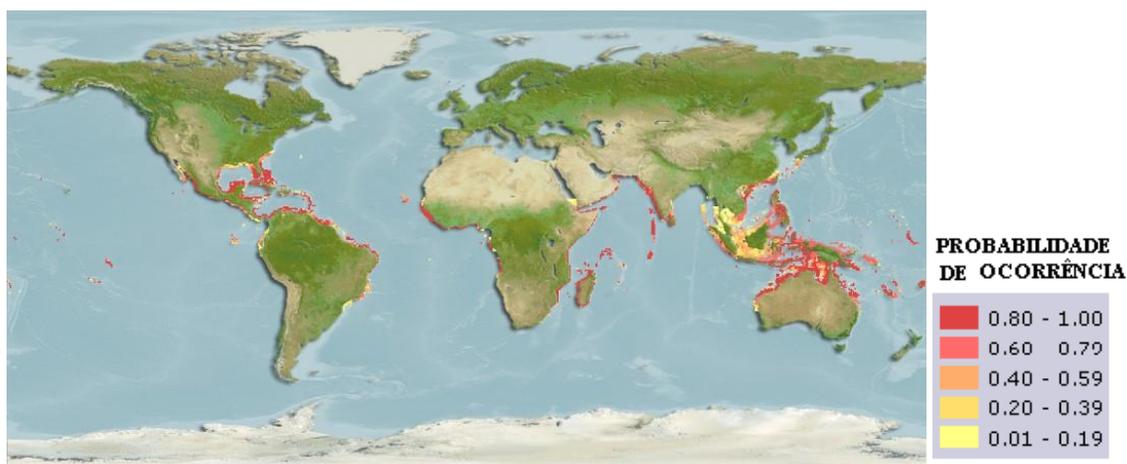


Figura 4 – mapa de distribuição geográfica de *Centropomus parallelus* da costa do Atlântico, desde a Carolina do Norte (EUA) até a região sul do Brasil, e na costa do Pacífico, do sul do México até o Peru (Rivas 1986). Fishbase (2010).

6.1.4 *Mugil liza*

Mugil liza representa indivíduos conhecidos popularmente como Tainha ou Tainhota no sudeste do Brasil. Pertence à ordem Mugiliforme, classe Actinopterygii e à família Mugilidae. Distribuem-se pelo Atlântico ocidental, compreendendo os mares de Bermudas, Flórida, Bahamas e todo mar do Caribe até a Argentina (Figura 5).

Habita águas marinhas costeiras e estuários de água salobra, e também podem ser encontrados em menores proporções em lagoas hiper-salinas e águas doces próximas ao mar. Seu hábito alimentar é onívoro, compreendendo detritos orgânicos encontrados no lodo e areia, além

de algas filamentosas (80% são algas diatomáceas). Possuem hábito demersal e se reproduzem no mar por ovos pelágicos e não aderentes. Apesar de a desova ocorrer em alto mar, uma fase estuarina é obrigatória para os juvenis, à qual se segue o período de migração reprodutiva para o mar (Bizerril & Costa, 2001). A maturidade sexual é alcançada aproximadamente aos três anos de idade e 40 cm de comprimento. Estima-se que os primeiros filhotes nasçam aos quatro anos dos pais (Fishbase 2010). A expectativa de vida da espécie *Mugil Liza* é em média de 13 anos (Fishbase 2010).

Mugil liza apresenta grande importância comercial e é muito frequente na dieta humana. Os indivíduos atingem no máximo 80 cm de comprimento, e podem pesar até 8 kg. A resiliência da espécie é estimada entre 1,4 e 4,4 anos, sendo este espaço de tempo necessário para a duplicação da população.

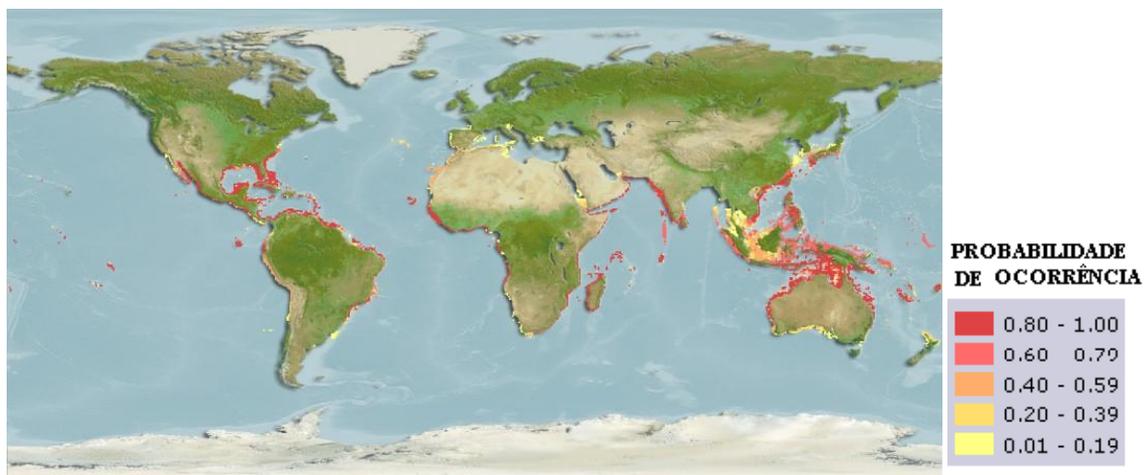


Figura 5 – Distribuição geográfica de *Mugil liza* pelo Atlântico ocidental, compreendendo os mares de Bermudas, Flórida, Bahamas e todo mar do Caribe até a Argentina. Fishbase (2010).

6.2 Amostragem

Foram realizadas duas campanhas de coleta, uma na estação seca (inverno/2010) e uma na úmida (verão/2011). Em cada campanha, foram coletadas amostras de peixes para determinação das concentrações de As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn na musculatura e tecido hepático. Os sítios de amostragem compreenderam diferentes áreas do sistema estuarino em foco, uma vez que, dependendo das correntes, das atividades e, conseqüentemente, dos efluentes descartados, a concentração de elementos químicos nos tecidos de peixes pode variar significativamente de um

ponto de coleta para outro (Dshpande *et al.* 2009). Portanto, os sítios de amostragem incluíram as três principais portas de saída de contaminantes do sistema estuarino de Santos-Cubatão para a Baía de Santos, contemplando os rios Morrão, Cubatão, Casqueiro/Cascalho (Figura 2).

Dificuldades encontradas durante a coleta referente à estação seca não permitiram uma amostragem equilibrada quanto ao número de espécimes coletados em relação à estação úmida. Portanto as análises sazonais representam uma tendência do comportamento dos elementos químicos determinados consequentemente as variações físico-químicas do estuário de Santos – Cubatão.

Embora peixes sejam organismos migratórios, a amostragem foi realizada considerando-se que o deslocamento dos organismos entre os rios não seja frequente, possibilitando uma abordagem espacial do nível de contaminantes. As espécies Carapeba e Bagre-Branco, por exemplo, realizam deslocamentos de pequena distância, e os exemplares de Tainha e Robalo-Peva usados no presente estudo ainda não atingiram a idade para realizar migrações de longa distância (discussão abaixo).

A coleta foi realizada em conjunto com pescadores locais, utilizando-se vara de pesca e tarrafa convencionais. Os organismos coletados nas duas campanhas foram similares em relação ao comprimento e peso para possibilitar a comparação adequada dos resultados de cada coleta (Lima-Júnior *et al.* 2002; Wang *et al.* 2010). Todos os espécimes analisados foram pesados e medidos em laboratório, após o descongelamento dos mesmos. Esses dados são de extrema relevância, pois o tamanho e peso dos peixes estão diretamente relacionados à sua idade e, portanto, ao tempo de exposição aos poluentes. Nos espécimes coletados, foram medidos o comprimento total (da boca até o fim da nadadeira caudal) e o comprimento padrão (da boca até o início da nadadeira caudal).

6.3 Preparação e digestão das amostras

Após coletados, todos os exemplares de peixes foram armazenados individualmente em sacos plásticos devidamente identificados, vedados e congelados em freezer ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) até o momento da dissecação dos tecidos de interesse. As amostras foram descongeladas, medidas e pesadas. A dissecação foi realizada em superfície limpa e os cortes foram realizados com facas de plástico para evitar contaminação por metais (Lima-Junior *et al.* 2002; Tepe 2009). O músculo dissecado foi aquele da parte dorsal superior do animal, de acordo com o método sugerido por

Eaton *et al.* (1998). Também foram retirados os fígados dos espécimes, cortando a cavidade ventral do peixe a partir do ânus. Tecidos muscular e hepático foram separados, novamente armazenados em sacos plásticos individuais e congelados para a liofilização. As amostras dissecadas e congeladas foram liofilizadas por 48 h em temperatura de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão de 250 mbar. Depois de liofilizadas, as amostras foram homogeneizadas e levemente maceradas manualmente no próprio saco plástico de armazenagem.

O material liofilizado e macerado foi digerido segundo o método adaptado de Ferreira *et al.* (1990) e Agah *et al.* (2009) em sistema aberto em placa aquecedora. No método, aproximadamente 0,2500 g do tecido liofilizado foi digerido em 7 mL de ácido nítrico (HNO_3) destilado e concentrado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas.

Todo o procedimento de preparação e digestão das amostras foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UNICAMP. Após a digestão, os extratos foram analisados para determinação de alguns elementos químicos de interesse (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) em espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Para garantir a exatidão do método analítico escolhido, foram analisados os materiais de referência certificados DOLT-4 (*Dogfish Liver Reference Materials for Trace Metals*) e DORM-3 (*Dogfish Muscle Certified Reference Material for Trace Metals*) produzidos pela *National Research Council Canada* (NRCC). Para verificar o nível de precisão das análises realizadas, foram medidas algumas amostras em duplicata, e a partir dos resultados foi calculada a diferença percentual relativa (DPR) que dá uma medida de precisão, segundo a fórmula:

$$\text{DPR (\%)} = [X_1 - X_2] / \bar{X} \times 100,$$

onde: X_1 e X_2 representam as concentrações e \bar{X} , a média destas concentrações. As duplicatas foram selecionadas pela separação de duas porções do tecido dissecado após sua liofilização e homogeneização.

A incerteza (u) das medidas analíticas foi calculada segundo a equação:

$$u = \text{DP} / \sqrt{n},$$

onde: DP representa o valor do desvio-padrão das medidas e n representa o número de vezes em que o material foi analisado.

6.4 Cálculo da idade aproximada dos peixes

A idade aproximada dos indivíduos de cada espécie de peixes foi calculada segundo FAO (1997) que sugere um modelo matemático que expressa o comprimento medido (L) em função da idade do peixe (t):

$$L(t) = L_{\infty} * [1 - \exp (K*(t-t_0))]$$

Onde: L representa o comprimento das amostras; L_{∞} representa o comprimento máximo da espécie; K representa a razão de crescimento da espécie e t_0 expressa à idade teórica que um peixe de um determinado stock tem no comprimento zero. Essas três variáveis já são predeterminadas para cada espécie e estão disponíveis em Fishbase (2011).

Cabe ressaltar que este cálculo de idade representa apenas uma estimativa, permitindo separar os indivíduos entre jovens e adultos. Idades reais podem ser calculadas pela análise de otólitos.

7. RESULTADOS

7.1 Biometria dos espécimes analisados

Os dados da biometria apresentados na Tabela 7 mostram o peso e os comprimentos das espécies coletadas. As menores variações de peso (460,6 a 91,6 g) e comprimento (35,3 a 16,7 cm) ocorreram nas amostras de Bagres-Branco (n=11), com médias de 212,9 g e 25,3 cm, enquanto as maiores variações foram encontradas em Carapebas (n=5), com médias de 250,0 g (798,3 a 67,8 g) e 20,60 cm (43,9 a 16,5 cm). Os espécimes de Robalo-Peva (n=18) apresentaram, em média, comprimento total de 28,64 cm (intervalo de 18,9 a 37,7 cm), comprimento parcial de 24,15 cm (19,5 a 30,6 cm) e peso de 223,2 g (121,4 a 507,4 g). Já as amostras de Tainhas (n=9) mostraram, em média, comprimento total de 29,0 cm (24,2 a 47,1 cm), comprimento parcial de 24,26 (19,8 a 38,2 cm) e peso médio de 269,0 g (122,1 a 979,4 g).

Os resultados da biometria não apresentaram nenhum padrão especial para exemplares de uma mesma espécie e, em geral, a média de pesos (ca. 223 a 269 g) e média de comprimentos totais (ca. 25 a 29 cm) de todas as espécies foram muito semelhantes. Isso permite uma comparação dos resultados das concentrações médias dos elementos químicos determinados entre as espécies estudadas.

As variações no peso e comprimento dos exemplares de cada amostra coletada foram consideravelmente grandes, mas os valores encontrados foram semelhantes a valores divulgados em outras pesquisas semelhantes. A título de comparação, Azevedo (2009) utilizou em seu estudo espécimes de *Cathorops spixii* (Bagre-Amarelo) coletados na Baía de Santos (SP) com variações de comprimento total entre 17,5 e 29,6 cm, e peso entre 55,3 e 152,6 g. Terra *et al.* (2008) utilizaram espécimes de *Geophagus brasiliensis* (Cará) coletados no rio Paraíba do Sul, com comprimento total entre 17 e 24 cm.

Com base na idade estimada a partir de modelo matemático (Tabela 7), estimativa esta que leva em consideração o comprimento de cada exemplar estudado (FAO 1997), conforme apresentado anteriormente, os indivíduos de Robalo-Peva coletados não atingiram ainda a maturidade sexual (3,5 anos) e, portanto, podem ser considerados jovens (Fishbase 2011) (idades calculadas entre 1 e 2,5 anos, ocasionalmente superiores a 3 anos). Nessas condições, é possível supor que estes indivíduos devem ter permanecido no estuário de estudo durante toda a sua vida e ainda não realizaram migração para o mar com objetivo de reprodução. Não obstante, os

exemplares de Bagre-Branco coletados apresentaram idades predominantemente entre quatro e dez anos (raramente 1,5 ou 2 anos) e são na grande maioria adultos com maturidade sexual geralmente alcançada aos 2,5 anos (Fishbase 2011). Como esta espécie é considerada sedentária, os exemplares coletados devem ser representativos de populações que habitam a região estuarina. Os espécimes de Carapeba coletados (espécie pouco migratória) estão na idade em que se considera a maturação sexual (1 ano) e podem também ser considerados exemplares representativos do estuário em foco (sua migração só ocorre quando as condições do habitat são desfavoráveis, tais como profundidade da água, escassez de alimento) (Fishbase 2011). Os exemplares de Tainha coletados (1 a 3 anos de idade), a exemplo dos espécimes de Robalo-Peva, são jovens e ainda não atingiram a maturidade sexual (3,5 anos). Portanto, os exemplares destas espécies não devem ter realizado migração para o mar, considerando que permanecem no estuário durante toda sua juventude (Fishbase 2011).

Correlações entre o tamanho dos peixes e a concentração dos elementos químicos determinados (não mostradas) não foram identificadas, e, portanto, a idade dos organismos coletados não influenciou o resultado das concentrações encontradas. Embora na teoria a concentração de contaminantes nos peixes deva aumentar proporcionalmente ao tamanho dos organismos (Leung *et al.* 2001), vários trabalhos também já relataram a ausência deste efeito (Henry *et al.* 2004; Pourang *et al.* 2005; Agah *et al.* 2009).

Tabela 7 – Resultado de biometria de peixes coletados no sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Código	Espécie	Data de coleta	Rio de coleta	Comprimento Total (cm)	Comprimento Parcial (cm)	Peso (g)	Idade aproximada (anos)
P7	Robalo-Peva	6/9/2010	Casqueiro	18,9		121,4	1
P11	Robalo-Peva	6/9/2010	Casqueiro	32,5	27,2	356,3	2,5
P25	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	24,5	20,3	145,1	1,5
P26	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	29,1	22,3	204,5	2
P27	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	27,0	22,1	200,0	2
P28	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	25,7	21,5	140,6	2
P29	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	28,0	23,9	198,8	2
P30	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	26,6	22,5	186,0	2
P31	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	32,7	27,5	331,0	2,5
P32	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	28,5	23,6	178,0	2
P33	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	28,0	23,5	183,5	2
P34	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	30,1	25,0	254,7	2,5
P35	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	37,3	31,0	279,5	3,5
P36	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	25,1	20,8	148,6	1,5
P37	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	24,0	19,5	123,1	1,5
P38	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	31,0	25,9	248,2	2,5
P39	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	37,7	30,6	507,4	3,5
P40	Robalo-Peva	20/3/2011	Morrão	28,9	23,3	211,0	1,5
			MÉDIA	28,6	24,2	223,2	
P1	Bagre-Branco	6/9/2010	Casqueiro	18,3		97,1	2
P2	Bagre-Branco	6/9/2010	Casqueiro	16,7		91,6	1,5
P20	Bagre-Branco	6/9/2010	Cubatão	29,0	23,3	210,3	6
P21	Bagre-Branco	6/9/2010	Cubatão	35,3	30,1	460,6	10
P57	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	33,8	28,5	340,8	9
P58	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	34,0	28,0	253,1	10
P59	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	29,0	25,1	176,4	6
P60	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	29,6	24,4	210,2	6
P61	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	29,1	24,0	190,4	6
P62	Bagre-Branco	20/3/2011	Casqueiro	28,0	23,1	185,7	5,5
P42	Bagre-Branco	20/3/2011	Morrão	25,4	21,1	125,7	4
			MÉDIA	28,0	25,3	212,9	
P15	Carapeba	6/9/2010	Casqueiro	24,2	19,0	202,7	1
P16	Carapeba	6/9/2010	Cubatão	21,5	16,7	95,8	1
P22	Carapeba	6/9/2010	Casqueiro	44,0	39,2	798,3	9
P23	Carapeba	6/9/2010	Cubatão	16,5	13,7	67,8	1
P24	Carapeba	6/9/2010	Cubatão	17,7	14,4	85,5	1
			MÉDIA	24,7	20,6	250,0	
P6	Tainha	6/9/2010	Casqueiro	22,8		238,0	1
P19	Tainha	20/3/2011	Casqueiro	47,1	38,2	979,4	3
P44	Tainha	20/3/2011	Morrão	27,0	22,0	154,1	1,5
P45	Tainha	20/3/2011	Morrão	27,1	22,6	155,4	1,5
P46	Tainha	20/3/2011	Morrão	24,2	20,0	122,0	1
P47	Tainha	20/3/2011	Morrão	25,6	21,0	136,0	1
P48	Tainha	20/3/2011	Morrão	26,0	20,5	158,2	1
P49	Tainha	20/3/2011	Casqueiro	30,0	24,4	194,6	1,5

P50	Tainha	20/3/2011	Casqueiro	31,0	25,5	281,0	1,5
			MÉDIA	29,0	24,3	269,0	

7.2 Controle de qualidade dos resultados

As amostras em duplicata foram retiradas de uma porção única de tecido muscular após liofilização e homogeneização. Ao todo foram analisadas 9 amostras em duplicata. Os resultados das análises em duplicata de nove amostras (quatro exemplares de Robalo-Peva, duas de Tainha e três de Carapeba) de tecido muscular estão apresentados na Tabela 8. Em geral, a DPR (não mostrada) foi baixa (<20%) na maioria das observações, embora, localmente, diferenças mais expressivas foram notificadas especialmente para Mn, Pb e Zn. O As foi o elemento que apresentou maior precisão analítica para todas as espécies, e as concentrações de Cd e Ni ficaram abaixo do limite de detecção do método na maioria das amostras.

A precisão do método em condições de repetitividade para cada elemento analisado foi avaliada com base na mediana das DPRs das amostras em duplicata (Tabela 9). A mediana representa uma tendência da precisão do método em relação a cada elemento químico analisado na condição descrita acima. Quanto menor a mediana, menor é a diferença entre as DPR, e, portanto, mais preciso é o método em relação à repetitividade. A melhor precisão analítica foi do arsênio, seguido do Zn, Cu, Fe e Mn.

Tabela 8 – Resultado de concentração (mg kg⁻¹) de análises de amostras em duplicata de tecido muscular dos peixes, representadas por a e b.

Elementos	Robalo-Peva		Robalo-Peva		Robalo-Peva	
	P27M(a)	P27M(b)	P31M(a)	P31M(b)	P36M(a)	P36M(b)
As	0,7	0,7	1,4	1,3	0,9	0,9
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	0,03	0,02	<LD	<LD	<LD	0,007
Cu	0,55	0,6	0,54	0,53	0,60	0,64
Fe	8,06	6,74	8,39	<LD	7,6	6,8
Mn	0,97	0,81	0,39	0,43	0,75	0,69
Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	0,02	0,02	<LD	<LD	0,01	0,01
Se	7,25	8,13	3,3	4,5	4,0	4,6
Zn	16,6	16,2	20,7	13,6	18,3	19,2
	Robalo-Peva		Tainha		Tainha	
	P40M(a)	P40M(b)	P45M(a)	P45M(b)	P6M(a)	P6M(b)
As	1,0	1,0	0,7	0,8	0,9	0,9
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	<LD	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03
Cu	0,70	0,65	0,57	0,53	1,15	1,05
Fe	7,4	6,8	13,8	13,4	29,31	30,09
Mn	0,68	0,63	0,35	0,4	0,83	1,03
Ni	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,07	<0,07
Pb	<LD	<LD	0,01	0,01	0,07	0,05
Se	3,5	3,9	2,0	1,6	0,55	0,59
Zn	18	20,0	9,3	9,3	13,2	13,5
	Carapeba		Carapeba		Carapeba	
	P24M(a)	P24M(b)	P15M(a)	P15M(b)	P22M(a)	P22M(b)
As	2,2	2,2	4,4	4,5	2,6	2,6
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	0,10	0,05	<0,02	<0,02	0,27	0,02
Cu	0,8	0,9	0,9	1,0	0,43	0,48
Fe	9,64	10,79	9,52	8,96	14,88	8,46
Mn	0,59	0,53	2,21	0,38	0,41	0,75
Ni	<0,1	<0,1	<0,07	<0,07	<0,1	<0,1
Pb	<0,004	0,01	0,11	0,03	2,8	0,05
Se	4,83	5,17	2,86	2,85	2,48	2,12
Zn	28,6	29,9	37,3	39,2	11,7	12,6

Tabela 9 – Precisão do método analítico em condições de repetitividade para os elementos químicos analisados. DPR é a diferença percentual relativa e os valores para Cd e Ni não foram expressos porque as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do ICP-MS (LD).

Elementos	Mediana DPR (%)	LD
As	0,9	0,1
Cd	–	0,002
Cr	56,0	0,007
Cu	7,4	0,1
Fe	10,1	1,2
Mn	10,8	0,02
Ni	–	0,1
Pb	16,7	0,004
Se	11,4	0,2
Zn	4,8	0,2

A exatidão do método foi checada pela análise de dois materiais de referência certificados. As médias dos valores obtidos e o percentual de recuperação para os materiais de referência DOLT-4 e DORM-3 estão apresentados nas tabelas 10 e 11, respectivamente. Cada material de referência certificado foi analisado oito vezes (n=8), permitindo calcular a incerteza (u) associada às medidas realizadas.

Embora nem todos os elementos com concentrações certificadas nestes materiais de referência tenham sido utilizados no presente estudo, a seguir são apresentados todos eles como um registro para trabalhos futuros.

No material de referência DOLT-4, as recuperações de Ag, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Na e Zn estão entre 90 e 110%. Para esses elementos a média dos valores obtidos encontra-se dentro do intervalo sugerido pelo valor certificado, tornando seus resultados confiáveis. As recuperações de As, Co, Mg, Mo, Pb, Se, Sr e V estão entre 70 e 90%. Para esses elementos, a média dos valores obtidos encontra-se fora do intervalo sugerido pelo valor certificado e eles devem ser usados com cautela (concentrações subestimadas). Em geral, valores que apresentaram margem de incerteza de 30% para mais ou menos em relação à média do material de referência certificado têm sido considerados satisfatórios na literatura. Para os elementos Cr, Ni e Sn a recuperação não foi satisfatória, e ficou abaixo de 50% no DOLT-4. Para esses elementos nesta matriz, outros métodos de digestão devem ser testados futuramente para se obter uma melhor recuperação. A disponibilidade comercial do material de referência DOLT-4 é relativamente nova e ainda não há muitos registros de sua utilização na literatura. Entretanto, Ashoka *et al.* (2009) e Raessler *et al.*

(2005) afirmam que Cr e Ni são, de fato, difíceis de recuperar em análises químicas de matrizes orgânicas. Reis & Almeida (2008) reportaram baixos valores de recuperação para Cr e Ni após digestão com ácido nítrico no material de referência DORM-2, o qual é semelhante ao DOLT-4 segundo o fabricante. Estes autores concluíram que a baixa recuperação foi ocasionada por perda por volatilização.

No material de referência certificado DORM-3, a recuperação dos elementos Cd, Cu, Fe, Se, Zn ficou entre 90 e 110%. Para esses elementos a média dos valores obtidos encontra-se dentro do intervalo sugerido pelo valor certificado, e isso propicia resultados confiáveis. A recuperação dos elementos As, Ni, Ag, Cr, Mn ficou entre 60 e 90%, enquanto a recuperação do Sn ultrapassou 110%. Para esses elementos a média dos valores obtidos encontra-se fora do intervalo sugerido pelo valor certificado (subestimados). Para o DORM-3, apenas a recuperação do Pb ficou abaixo dos 50%. Ashoka *et al.* (2009) consideraram que o DORM-3 contém uma pequena quantidade de material resistente à digestão por todos os ácidos, exceto ácido fluorídrico (HF). Os autores acreditam que este material residual pode ser um tipo de refratário da matriz orgânica, talvez, associado a um componente mineral de silicato que só se dissolve em HF. Como tecidos de peixes normalmente não contêm silicatos, é provável que esse material resistente encontrada no DORM-3 seja originado de sedimentos presentes no sistema digestivo dos peixes, a partir do qual o material de referência é preparado (Ashoka *et al.* 2009).

Ashoka *et al.* (2009) compararam seis métodos de digestão de tecidos de peixes para determinação de elementos-traço por ICP-MS. Os testes foram realizados com o material de referência DORM-3 e apontaram que metodologias de digestão com auxílio de microondas apresentaram resultados mais aceitáveis. Os mesmos autores ainda sugerem a adição de peróxido de hidrogênio como uma alternativa a digestão com ácido nítrico. Portanto, a digestão em microondas e a utilização de peróxido de hidrogênio no método utilizado neste estudo podem ser testadas futuramente na tentativa de aprimorá-lo.

No presente estudo, apenas os elementos As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn serão apresentados e discutidos quanto às concentrações nos espécimes de peixes investigados, devido ao maior número de publicações que tratam desses elementos, permitindo a comparação entre os resultados. Os elementos que tiveram sua recuperação entre 90 e 110% em pelo menos um dos materiais de referência (Cd, Cu, Fe e Se) podem ter seus resultados de concentração nas análises dos tecidos validados sem nenhuma ressalva. Por outro lado, os elementos com recuperação entre

60 e 90% nos materiais de referência (As, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn) podem apresentar valores subestimados de concentração nas espécimes de peixes do presente estudo.

Tabela 10 – Valores certificados (ou de referência quando sublinhados) obtidos (n=8) e o percentual de recuperação do material de referência DOLT-4. Concentrações em mg kg⁻¹.

ELEMENTOS	VALOR CERTIFICADO ± INCERTEZA	MÉDIA DO VALOR OBTIDO ± INCERTEZA	RECUPERAÇÃO %
Ag	0,93±0,07	0,87±0,03	94
As	9,66±0,62	6,86 ±0,14	71
Ca	<u>680</u>	697±21	102
Cd	24,3±0,8	22,7±0,4	94
Co	<u>0,25</u>	0,21±0,02	84
Cr	<u>1,4</u>	0,33±0,02	24
Cu	31,2±1,1	30,3±0,5	97
Fe	1833±75	1721±38	94
K	<u>9800</u>	9544±93	97
Mg	<u>1500</u>	1151±50	77
Mo	<u>1</u>	0,87±0,02	87
Na	<u>6800</u>	6268±137	92
Ni	0,97±0,11	0,33±0,05	34
Pb	0,16±0,04	0,13	84
Se	8,3±1,3	7,24±0,21	87
Sn	<u>0,17</u>	0,08±0,02	48
Sr	<u>5,5</u>	4,7±0,1	85
V	<u>0,6</u>	0,44±0,01	74
Zn	116±6	106,5±2,7	92

Tabela 11 – Valores certificados (ou de referência quando sublinhados) obtidos (n=8) e o percentual de recuperação do material de referência DORM-3. Concentrações em mg kg⁻¹.

ELEMENTOS	VALOR CERTIFICADO ± INCERTEZA	MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS ± INCERTEZA	RECUPERAÇÃO (%)
Ag	<u>0,04</u>	0,02	62
As	6,88±0,30	5,80±0,07	84
Cd	0,29±0,02	0,30±0,01	100
Cr	1,89±0,17	1,27±0,05	67
Cu	15,5±0,63	15,2±0,3	98
Fe	347±20	327±7	94
Mn	<u>4,6</u>	2,80±0,06	60
Ni	1,28±0,24	1,06±0,03	83
Pb	0,395±0,05	0,15±0,02	40
Se	<u>3,3</u>	3,3±0,1	100
Sn	0,066±0,012	0,09±0,03	135
Zn	51,3±3,1	46,1±0,7	90

7.3 Concentrações de elementos químicos em tecidos hepático e muscular

As concentrações médias de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn nas amostras de peixes dos três rios investigados (Robalo-Peva n = 18; Bagre-Branco n = 11; Tainha n = 9; Carapeba n = 5), para os tecidos muscular e hepático, estão apresentadas nas tabelas 12 (rio Morrão), 13 (rio Casqueiro) e 14 (rio Cubatão).

Para comparação com os resultados do presente estudo, os limites máximos tolerantes (LMT) determinados pelo Ministério da Saúde (MS, Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965) e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (ANVISA, port. N° 685 de 27 de agosto de 1998) são mostrados na tabela 15. Na ausência de dados da legislação brasileira, referências da EPA são também mostrados na tabela 15. Essa tabela exibe também os limites de detecção (LD) da análise por ICP-MS do presente estudo.

Uma abordagem sazonal (verão/inverno) da concentração dos elementos químicos também foi realizada. As variações sazonais nas concentrações dos elementos analisados em tecidos muscular e hepático foram realizadas em exemplares de Robalo-Peva (Tabela 16), Bagre-Branco (Tabela 17) e Tainha (Tabela 18). Espécimes de Carapeba foram coletados apenas no inverno.

Tabela 12 – Concentrações médias (mg kg^{-1}), desvios-padrões (quando existentes) e concentrações pontuais nos tecidos muscular e hepático de alguns elementos químicos em espécimes de Robalo-Peva ($n = 16$), Bagre-Branco ($n = 1$) e Tainha ($n = 5$) coletados no rio Morrão.

RIO MORRÃO						
	ROBALO-PEVA		BAGRE-BRANCO		TAINHA	
	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO
As	0,95 ± 0,34	1,44 ± 0,44	2,76	1,15	0,74 ± 0,03	9,0 ± 1,0
Cd	0,003	0,06 ± 0,03	0,004	0,37	<LD	0,37 ± 0,03
Cr	0,02 ± 0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,04 ± 0,01
Cu	0,61 ± 0,06	12 ± 4	1,34	35,7	0,70 ± 0,26	189 ± 42
Fe	7,8 ± 2,0	738 ± 216	36,29	2720,04	15,14 ± 2,74	2036 ± 466
Mn	0,65 ± 0,16	3,8 ± 0,9	0,8	5,82	0,35 ± 0,05	4,7 ± 1,5
Ni	0,13	0,11	<LD	<LD	<LD	1,5 ± 0,4
Pb	0,01	0,02	0,02	0,9	0,01	1,3 ± 0,3
Se	4,6 ± 1,6	6,70 ± 1,43	1,68	10,7	1,76 ± 0,27	15,4 ± 1,6
Zn	17,00 ± 2,17	62,0 ± 14,0	70,4	1601	10,10 ± 1,34	123,6 ± 8,0

Tabela 13 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões (quando existentes) nos tecidos muscular e hepático de elementos químicos em espécimes de Robalo-Peva ($n = 2$), Bagre-Branco ($n = 8$), Tainha ($n = 4$) e Carapeba ($n = 2$) coletados no rio Casqueiro.

RIO CASQUEIRO								
	ROBALO-PEVA		BAGRE-BRANCO		TAINHA		CARAPEBA	
	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO
As	0,93 ± 0,31	1,26 ± 0,94	2,98 ± 0,84	0,79 ± 0,22	1,0 ± 0,1	5,4 ± 2,0	3,53 ± 1,05	4,96 ± 0,06
Cd	<LD	0,05 ± 0,01	0,00	0,20 ± 0,02	<LD	0,16	0,01	0,4
Cr	0,03	0,05 ± 0,03	0,02	0,04	0,03	0,07 ± 0,01	0,14	0,02
Cu	0,54 ± 0,05	11,7 ± 0,9	1,1 ± 0,2	17,0 ± 12,4	0,86 ± 0,28	164 ± 88	0,70 ± 0,02	12,18 ± 0,90
Fe	8,76 ± 2,71	1449 ± 175	37,05 ± 5,87	12678 ± 5198	24,1 ± 6,7	2135 ± 120	10,45 ± 2,40	2777 ± 110
Mn	1,27 ± 1,19	8,5 ± 5,6	0,57 ± 0,16	5,0 ± 1,6	1,12 ± 0,88	11,5 ± 3,5	0,94 ± 0,08	12,9 ± 2,1
Ni	<LD	0,07	0,07	0,19 ± 0,07	<LD	0,81 ± 0,02	<LD	0,66
Pb	0,02	0,06 ± 0,02	0,08 ± 0,02	12,0 ± 8,8	0,09 ± 0,04	0,9 ± 0,1	0,75 ± 0,03	0,82
Se	2,0 ± 1,0	7,5 ± 0,7	0,8 ± 0,3	10,5 ± 4,5	0,8 ± 0,2	6,9 ± 3,4	2,58 ± 0,05	8,2 ± 0,8
Zn	19,26 ± 1,86	85,2 ± 6,6	49,5 ± 17,8	1139 ± 49	13,06 ± 1,73	252 ± 11	25,23 ± 0,05	138 ± 20

Tabela 14 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões (quando existentes) nos tecidos muscular e hepático dos elementos químicos em espécimes de Bagre-Branco ($n = 2$) e Carapeba ($n = 3$) coletados no rio Cubatão.

CUBATÃO				
	BAGRE-BRANCO		CARAPEBA	
	MÚSCULO	FÍGADO	MÚSCULO	FÍGADO
As	2,55	0,93	$1,76 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,1$
Cd	<0,002	0,21	<LD	0,13
Cr	0,03	<0,01	0,08	0,13
Cu	1,7	42,2	0,88	10 ± 3
Fe	50,0	4457	$9,0 \pm 0,6$	1923 ± 58
Mn	0,93	5,7	0,56	$8,7 \pm 0,5$
Ni	<0,1	<0,1	<LD	$0,16 \pm 0,03$
Pb	0,08	1,49	0,01	0,17
Se	2,0	15,8	$3,9 \pm 1,4$	$10,8 \pm 3,3$
Zn	190	986	$25,2 \pm 4,7$	138 ± 71

Tabela 15 – Limites máximos toleráveis determinados pela legislação brasileira e pela EPA em mg kg^{-1} e os respectivos limites de detecção da análise realizada por ICP-MS.

	MS (1965)*	ANVISA (1998)	EPA (1999)	LD
As	1,0	1,0	0,41	0,1
Cd	1,0	1,0	0,8	0,002
Cr	0,1	–	–	0,007
Cu	30,0	–	20,0	0,1
Fe	–	–	946	1,2
Mn	–	–	54	0,02
Ni	5,0	–	27*	0,1
Pb	2,0	2,0	0,3	0,004
Se	0,3	–	6,8	0,2
Zn	50,0	–	50	0,2

MS (1965)(Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965); ANVISA (1998) (Port. N° 685 de 27 de agosto de 1998); EPA (1999) (*Integrated risk information – IRIS 1999*). LD – Limite de detecção; *para qualquer alimento.

Tabela 16 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões (quando existentes) dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de espécimes de Robalo-Peva ($n = 18$).

ROBALO-PEVA				
	MÚSCULO		FÍGADO	
	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO
As	0,95 ± 0,34	0,93 ± 0,31	1,44 ± 0,34	1,3 ± 0,7
Cd	0,00	<LD	0,06	0,05
Cr	0,02	0,03	0,01	0,05
Cu	0,61 ± 0,06	0,54 ± 0,05	13,00 ± 0,06	11,7 ± 0,6
Fe	8,0 ± 2,0	8,8 ± 0,7	738 ± 1	1449 ± 124
Mn	0,65 ± 0,16	1,3 ± 0,2	3,8 ± 0,2	8,5 ± 1,0
Ni	0,13	<LD	0,11	0,07
Pb	0,01	0,02	0,02	0,06
Se	4,6 ± 1,5	2,0 ± 1,0	6,70 ± 1,58	7,5 ± 0,5
Zn	17,0 ± 2,2	19,3 ± 2,0	62,0 ± 2,2	85,0 ± 5,0

Tabela 17 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de espécimes de Bagre-Branco ($n = 11$).

BAGRE-BRANCO				
	MÚSCULO		FÍGADO	
	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO
As	2,76	2,87 ± 0,72	1,14	0,8 ± 0,2
Cd	0,00	0,00	0,36	0,20 ± 0,01
Cr	0,02	0,02	0,04	0,04
Cu	1,34	1,26 ± 0,33	36	23,3 ± 1,6
Fe	36,3	40,24 ± 2,71	2720	10623 ± 1123
Mn	0,8	0,66 ± 0,22	5,8	5,13 ± 0,35
Ni	<LD	0,07	<LD	0,20 ± 0,01
Pb	0,02	0,08	0,9	9,4 ± 0,9
Se	1,7	1,08 ± 0,02	10,7	11,8 ± 2,4
Zn	70,4	84,3 ± 5,6	1601	1101,4 ± 8,6

Tabela 18 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) sazonais e desvios-padrões (quando existentes) dos elementos químicos em tecidos muscular e hepático de espécimes de Tainha (n = 9).

TAINHA				
	MUSCULO		FIGADO	
	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO
As	$0,74 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,03$	$9,0 \pm 1,0$	$5,4 \pm 2,0$
Cd	<LD	<LD	$0,37 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,01$
Cr	0,02	0,03	$0,03 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$
Cu	$0,70 \pm 0,06$	$0,90 \pm 0,08$	189 ± 13	164 ± 8
Fe	$15,14 \pm 0,65$	$24,2 \pm 2,7$	2035 ± 66	2135 ± 90
Mn	$0,35 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,5$	$11,5 \pm 1,3$
Ni	<LD	<LD	$1,53 \pm 0,07$	$0,81 \pm 0,02$
Pb	0,01	$0,09 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,28$	$0,9 \pm 0,2$
Se	$1,76 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,05$	$15,4 \pm 1,6$	$7,0 \pm 0,4$
Zn	$10,0 \pm 1,3$	$13,0 \pm 1,7$	$123,0 \pm 8,0$	$252,0 \pm 7,0$

7.3.1 Arsênio

Concentrações médias de As (Figura 6) acima do LMT ($1,00 \text{ mg kg}^{-1}$) foram registradas nas amostras coletadas nos três rios investigados. No rio Morrão, as concentrações médias de As no tecido hepático das três espécies analisadas (Robalo-Peva – $1,44 \pm 0,44 \text{ mg kg}^{-1}$, Bagre-Branco – $1,15 \text{ mg kg}^{-1}$, Tainha – $9,0 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) ultrapassaram o LMT. Já no rio Cubatão, além do tecido hepático das duas espécies analisadas ter registrado concentrações críticas (Bagre-Branco – $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$, Carapeba – $1,5 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$), as concentrações médias no tecido muscular (Bagre-Branco – $2,55 \text{ mg kg}^{-1}$, Carapeba – $1,76 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$) foram superiores ao LMT. Na Figura 6, pode ser notado que as concentrações médias de As nos tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Carapeba foram muito similares. A espécie Tainha foi a que apresentou maior capacidade de assimilação do não-metal no tecido hepático se comparado ao muscular (e.g. muscular $1,0 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$; hepático $5,4 \pm 2,00 \text{ mg kg}^{-1}$). Este estudo mostrou que todas as espécies de peixe analisadas apresentaram níveis de As acima do nível determinado pela ANVISA (Port. N° 685 de 27 de agosto de 1998) em no mínimo um rio.

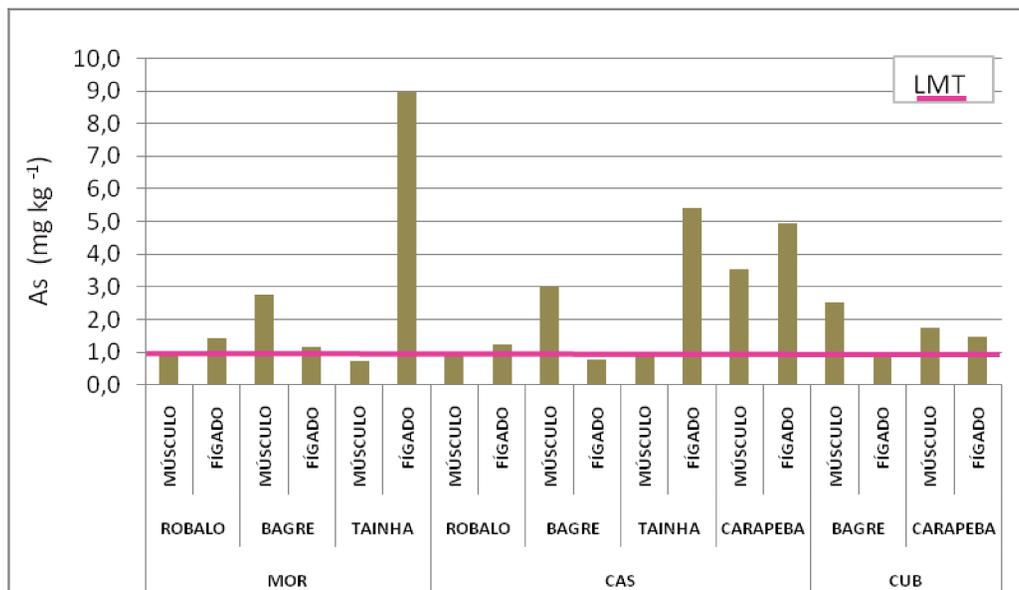


Figura 6 – Concentrações médias de As (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – ANVISA (1998) (1 mg kg^{-1}).

Os resultados deste estudo mostraram que as concentrações de As não apresentaram padrão de comportamento sazonal (Figura 7), quando foram comparadas concentrações médias em amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha. Para as amostras de Robalo-Peva, por exemplo, tanto as concentrações médias no tecido muscular (verão – $0,95 \pm 0,34 \text{ mg kg}^{-1}$; inverno – $0,93 \pm 0,31 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto no tecido hepático (verão – $1,44 \pm 0,34 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $1,3 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$) foram muito semelhantes nas duas estações do ano analisadas. As amostras de Bagre-Branco também apresentaram concentrações similares nas duas estações do ano para o tecido muscular (verão – $2,76 \text{ mg kg}^{-1}$; inverno – $2,87 \pm 0,72 \text{ mg kg}^{-1}$) e tecido hepático (verão – $1,14 \text{ mg kg}^{-1}$; inverno – $0,8 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Com exceção das concentrações em amostras de fígado de Tainha (verão – $9,0 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$; inverno – $5,4 \pm 2,0 \text{ mg kg}^{-1}$), não foram verificadas diferenças significativas nas concentrações de As nos espécimes das duas estações do ano avaliadas.

As concentrações de As encontradas nos espécimes deste estudo podem não representar o conteúdo total do não-metal, a julgar pela recuperação deste elemento nos materiais de referência (DOLT-4 – 70,98%; DORM-3 – 84,25%). Portanto, as concentrações de As nos tecidos muscular e hepático dos espécimes analisados podem ser superiores aos verificados.

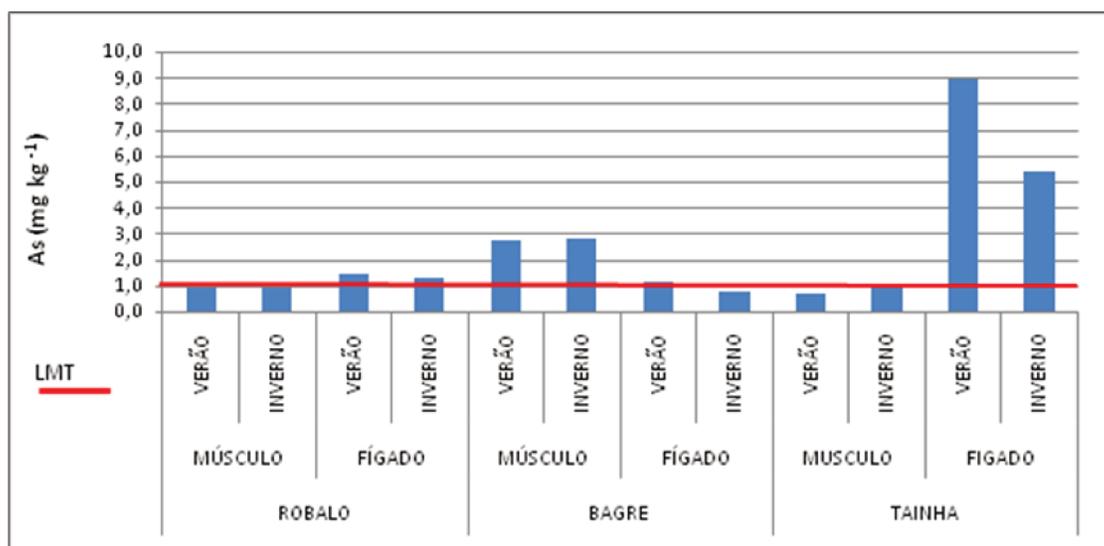


Figura 7 – concentrações de As (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – ANVISA (1998) (1 mg kg^{-1}).

7.3.2 Cádmiio

Nenhuma amostra de nenhuma espécie analisada neste estudo ultrapassou o LMT determinado pela ANVISA (port. N° 685 de 27 de agosto de 1998) ($1,00 \text{ mg kg}^{-1}$) para Cd (Figura 8). Para este metal, as maiores concentrações foram registradas nas amostras do rio Morrão, especialmente no tecido hepático das espécies analisadas (Robalo-Peva – $0,06 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$, Bagre-Branco – $0,37 \text{ mg kg}^{-1}$, Tainha – $0,37 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$). O tecido hepático das quatro espécies analisadas apresentou maior capacidade de retenção do metal se comparada àquela do tecido muscular (e.g. Carapeba do rio Caqueiro, muscular – $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ e hepático – $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Concentrações médias no tecido muscular estiveram próximas ou abaixo do limite de detecção em exemplares de Tainha, Bagre-Branco e Carapeba no rio Cubatão, Tainha no rio Morrão e Robalo-Peva no rio Casqueiro. Os exemplares de Robalo-Peva foram os que apresentaram as menores concentrações médias de Cd em ambos os tecidos analisados.

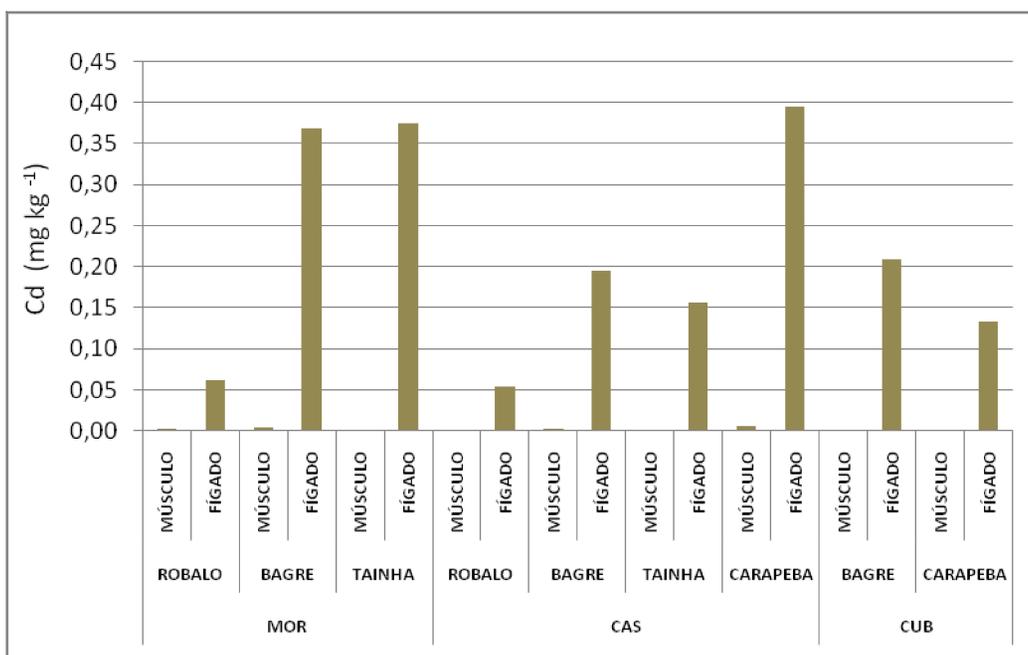


Figura 8 – Concentrações médias de Cd (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).

As concentrações médias de Cd no tecido hepático de amostras de Robalos-Peva, Bagre-Branco e Tainha variaram sazonalmente de forma considerável (Figura 9). Em amostras de tecido hepático de Bagre-Branco (verão – $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $0,20 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), Tainhas (verão

– $0,37 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $0,16 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), as concentrações de Cd entre verão e inverno foram bem expressivas.

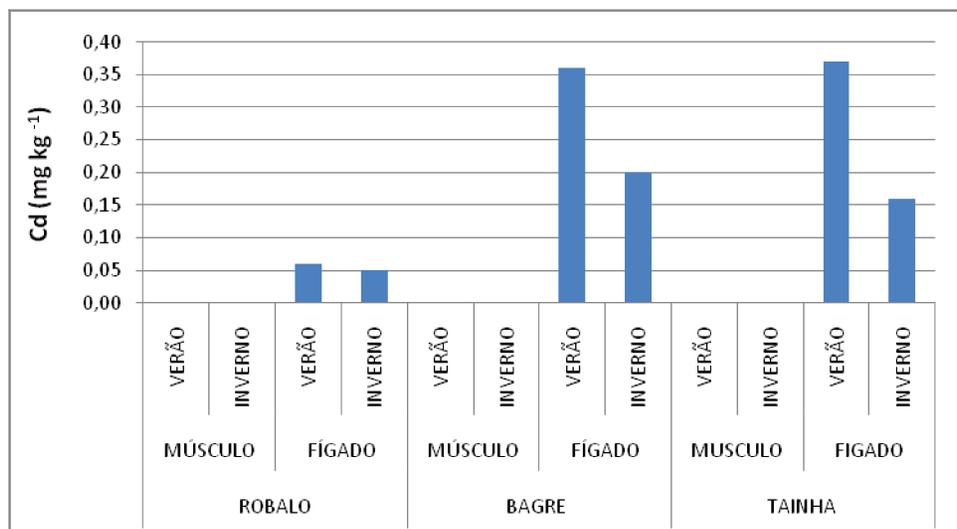


Figura 9 – concentrações de Cd (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

7.3.3 Chumbo

Concentrações médias de Pb acima do LMT determinado pela ANVISA (Port. N° 685 de 27 de agosto de 1998) ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$) foram registradas apenas em tecido hepático de amostras de Bagre-Branco coletadas no rio Casqueiro ($12,0 \pm 8,8 \text{ mg kg}^{-1}$). O tecido hepático demonstrou maior tendência em acumular esse metal, como pode ser observado em Bagres-Branco (músculo – $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e Tainhas (músculo – $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $1,3 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) do rio Morrão, e Carapebas (músculo – $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$) do rio Cubatão (Figura 10).

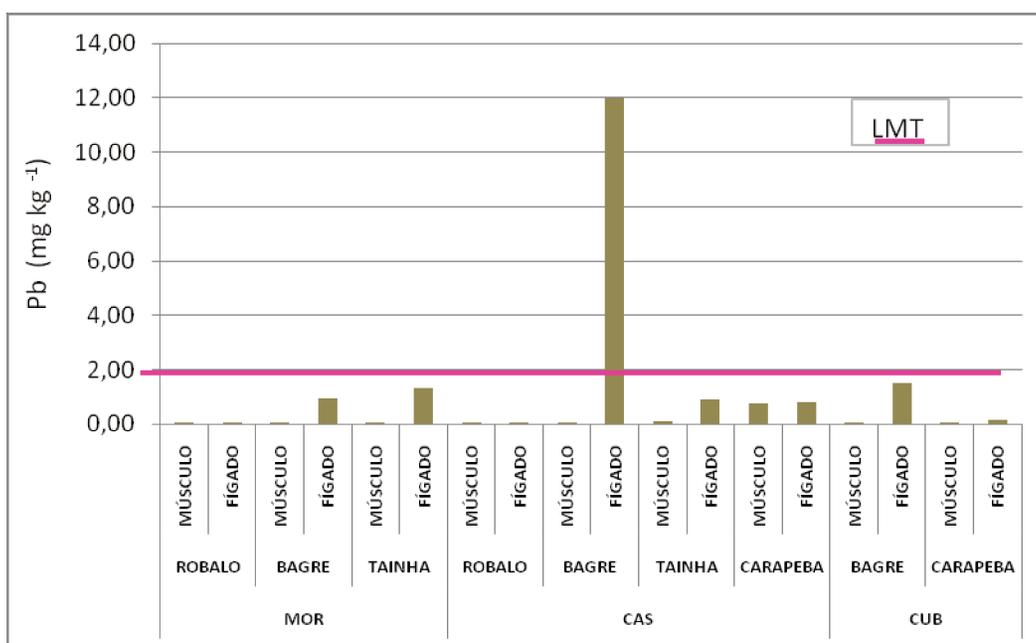


Figura 10 – Concentrações médias de Pb (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – ANVISA (1998) (2 mg kg^{-1}).

Os resultados deste estudo mostraram que as concentrações de Pb apresentaram comportamento sazonal, com incremento das concentrações no inverno se comparadas ao verão (com exceção de amostras de tecido hepático de Tainhas). A variação sazonal apresentada (Figura 11) para exemplares de Bagre-Branco, tanto no tecido muscular (verão – $0,02 \pm 0,00 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $0,08 \pm 0,00 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto no tecido hepático (verão – $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $9,4 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$), foram bem expressivas.

As concentrações de Pb acima apresentadas podem ser menores que o valor real, conforme sugere a recuperação deste elemento nos materiais de referência certificados (DOLT-4 – 83,91%; DORM-3 – 38,14%).

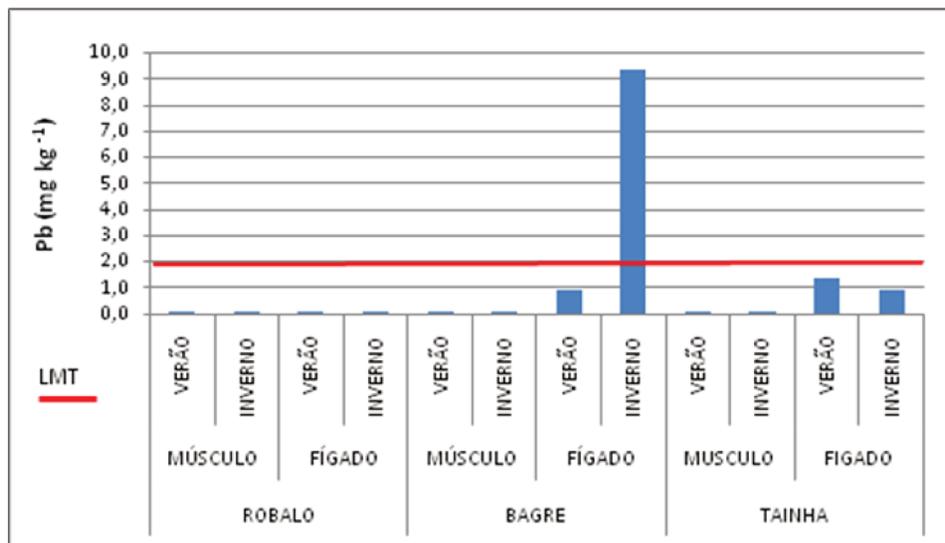


Figura 11 – concentrações de Pb (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de espécimes de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – ANVISA (1998) (2,00 mg kg⁻¹)

7.3.4 Cromo

Concentrações de Cr acima do LMT determinado pelo MS (Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965) ($0,10 \text{ mg kg}^{-1}$) foram registradas no tecido muscular da espécie Carapeba coletada no rio Casqueiro ($0,14 \text{ mg kg}^{-1}$) e no tecido hepático da mesma espécie coletada no rio Cubatão ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 12). Com exceção dos Carapebas, os níveis de Cr foram similares nas demais amostras de peixes coletadas nos três rios da área de estudo. Os tecidos muscular e hepático não mostraram capacidades de retenção de Cr muito similares. Em amostras de Bagre-Branco coletadas no rio Casqueiro, as concentrações nos tecidos muscular ($0,02 \pm 0,00 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) praticamente não variaram, e o mesmo ocorreu com exemplares de Robalo-Peva do mesmo rio (músculo – $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado $0,05 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$).

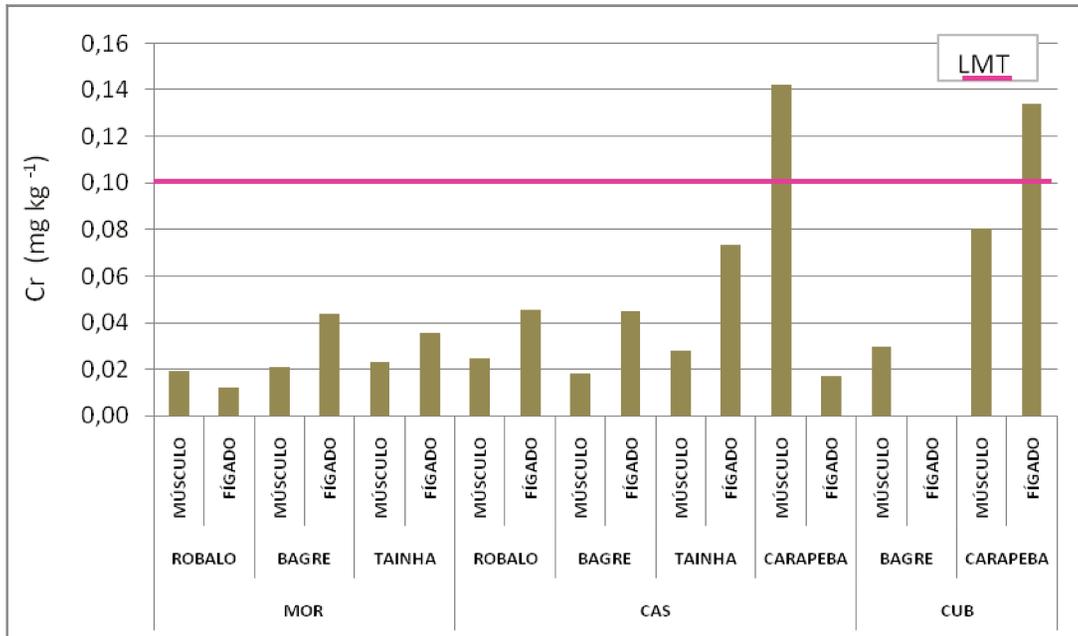


Figura 12 – Concentrações médias de Cr (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

Apesar dos resultados encontrados não apontarem concentrações nocivas de Cr nos tecidos muscular e hepático dos organismos analisados (exceção dos Carapebas), com base na legislação brasileira vigente, existe uma diferença sazonal sistemática nas concentrações encontradas (Figura 13). Embora com pequenas diferenças, as amostras coletadas no inverno para ambos os tecidos analisados apresentaram maiores concentrações de Cr, indicando que a

biodisponibilidade do elemento no ambiente de estudo aumenta na estação seca. Para Tainhas, por exemplo, as concentrações nos tecidos muscular (verão – 0,02 mg kg⁻¹, inverno – 0,03 mg kg⁻¹) e hepático (verão – 0,03 ± 0,02 mg kg⁻¹, inverno – 0,07 ± 0,01 mg kg⁻¹) no inverno foram superiores às encontradas no verão. O mesmo ocorreu com exemplares de Robalo-Peva em relação as concentrações nos tecidos muscular (verão – 0,02 mg kg⁻¹, inverno – 0,03 mg kg⁻¹) e hepático (verão – 0,01 mg kg⁻¹, inverno – 0,05 mg kg⁻¹).

Espera-se que os resultados de concentração para o Cr devam estar muito abaixo das concentrações reais nos tecidos analisados, devido à recuperação insatisfatória deste elemento nos materiais de referência certificados analisados (DOLT-4 – 23,66% ; DORM-3 – 67,02%).

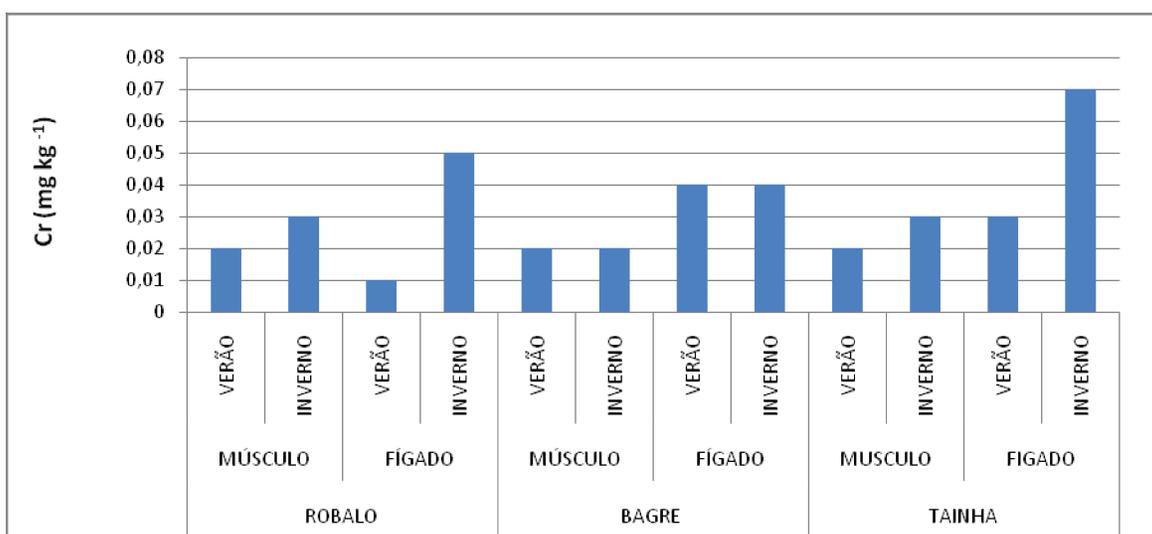


Figura 13 – Concentrações de Cr (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

7.3.5 Cobre

Concentrações médias de Cu acima do LMT determinado pelo MS (Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965) (30 mg kg^{-1}) foram registradas apenas em tecido hepático de espécimes de Tainha coletados no rio Morrão ($189 \pm 42 \text{ mg kg}^{-1}$) e no rio Casqueiro ($164 \pm 88 \text{ mg kg}^{-1}$) e Bagres-Branco do rio Morrão ($35,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cubatão ($42,2 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 14). Amostras de Tainha apresentaram concentrações de Cu no tecido hepático 5 vezes maiores que os valores do LMT. Nas quatro espécies analisadas, o tecido hepático concentrou Cu em níveis muito maiores se comparados às concentrações registradas em tecido muscular. Essa diferença é claramente observada em concentrações nos tecidos muscular ($0,70 \pm 0,26 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático ($189 \pm 42 \text{ mg kg}^{-1}$) de exemplares de Tainha coletados no rio Morrão. Em geral, todas as espécies avaliadas no presente estudo apresentaram intervalos similares nos rios em que foram coletadas (e.g. Robalo-Peva no tecido muscular $0,61 \pm 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ / $0,54 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$; Bagres-Branco no tecido muscular $1,34 \text{ mg kg}^{-1}$ / $1,1 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$).

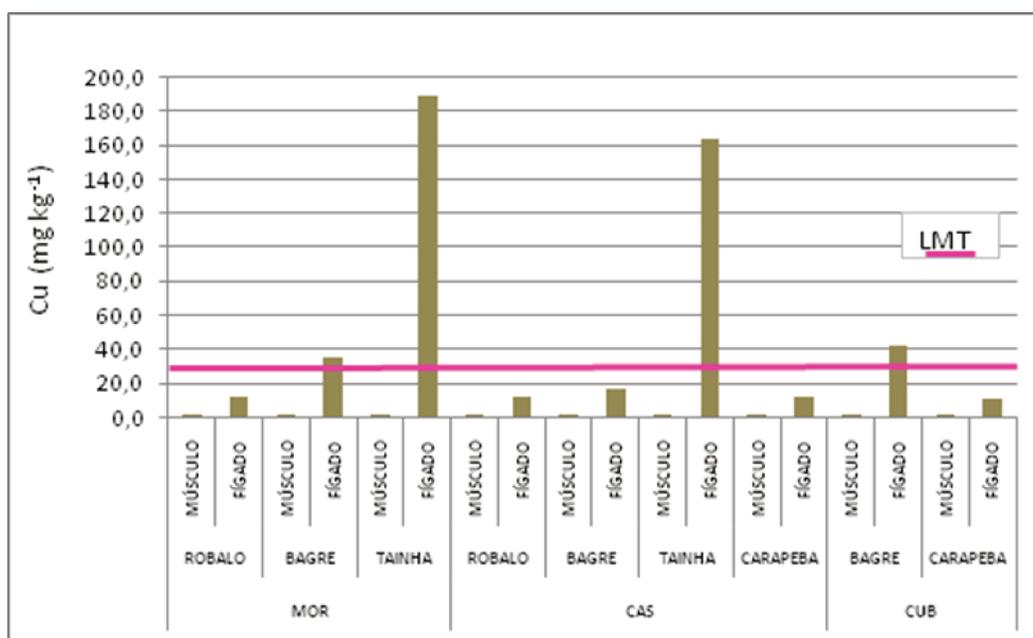


Figura 14 – Concentrações médias de Cu (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) (30 mg kg^{-1}).

As concentrações de Cu no tecido hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagres-Branco e Tainha apresentaram variabilidade sazonal com incremento nas amostras de verão

(Figura 15). A variação sazonal é mais evidente em amostras do tecido hepático de Bagres-Branco (verão – 36,0 mg kg⁻¹, inverno – 23,3 ± 1,6 mg kg⁻¹) e Tainha (verão – 189 ± 13 mg kg⁻¹, inverno – 164 ± 8 mg kg⁻¹).

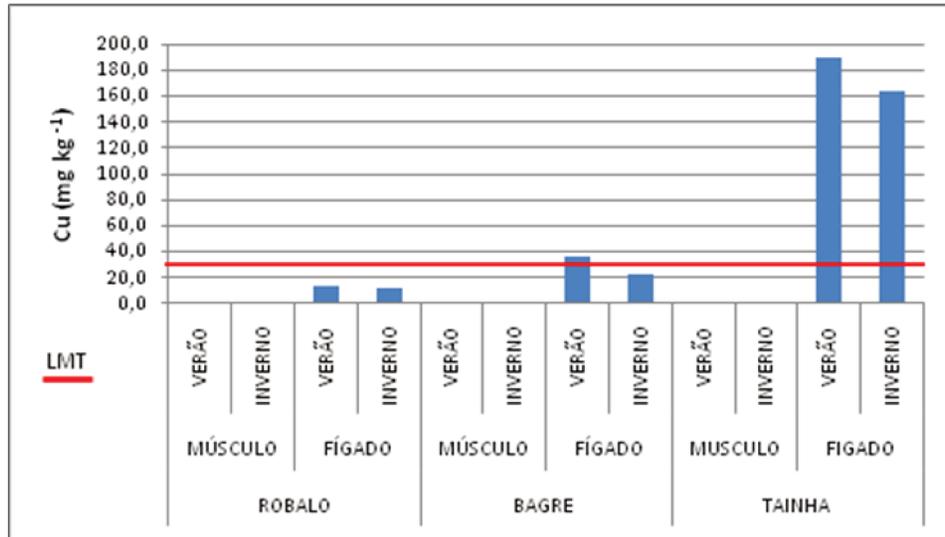


Figura 15 – Concentrações de Cu (mg kg⁻¹) em tecidos muscular e hepático de espécimes de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) (30,00 mg kg⁻¹).

7.3.6 Ferro

Concentrações de Fe acima do LMT estabelecido pela EPA-IRIS (1999) ($946,3 \text{ mg kg}^{-1}$) foram notificadas em todas as espécies do presente estudo, ao menos em um dos rios investigados. As concentrações deste metal no tecido hepático encontram-se acima do LMT para todas as espécies em todos os rios, com exceção do Robalo-Peva ($738 \pm 216 \text{ mg kg}^{-1}$) no rio Morrão. A maior concentração média foi registrada em tecido hepático de exemplares de Bagre-Branco coletados no rio Casqueiro ($12.678 \pm 5198 \text{ mg kg}^{-1}$). Essa espécie acumulou maiores concentrações de Fe em ambos os tecidos analisados se comparada às demais espécies. Para o tecido muscular, nenhuma concentração de Fe ultrapassou o LMT ($7,8 \pm 2,0$ a $50,0 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 16).

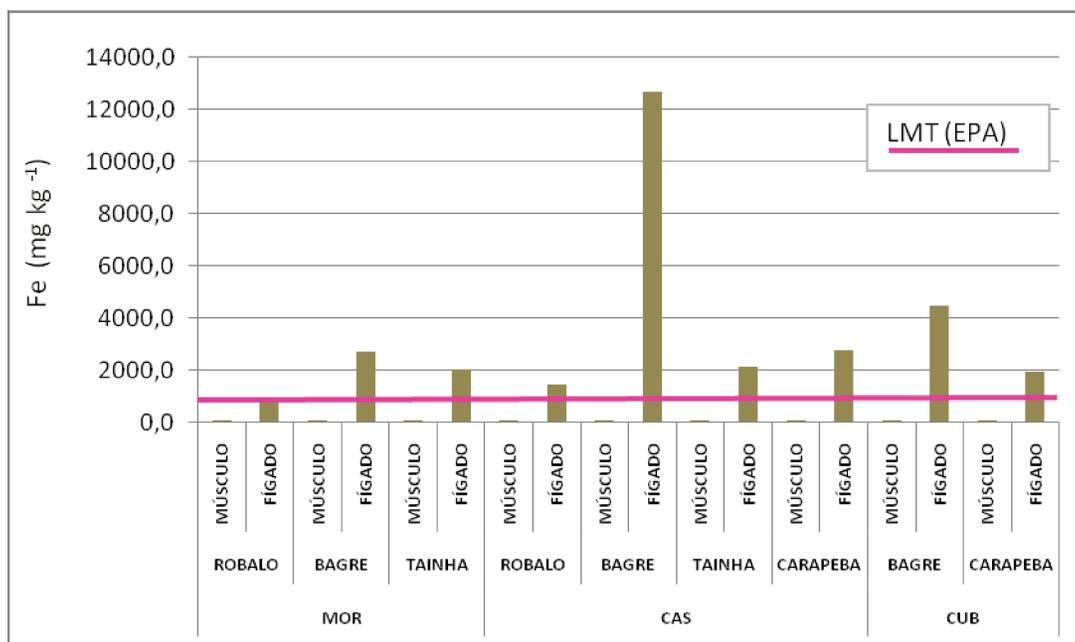


Figura 16 – Concentrações médias de Fe (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – EPA (1999) ($946,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

As concentrações de Fe no tecido hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha foram superiores em amostras coletadas no inverno (Figura 17). Concentrações de Fe em tecidos muscular (verão – $36,3 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $40,24 \pm 2,71 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático (verão – 2720 mg kg^{-1} , inverno – $10623 \pm 1123 \text{ mg kg}^{-1}$) de Bagre-Branco apresentaram as maiores variações sazonais, com menores oscilações para exemplares de Robalo-Peva e Tainha.

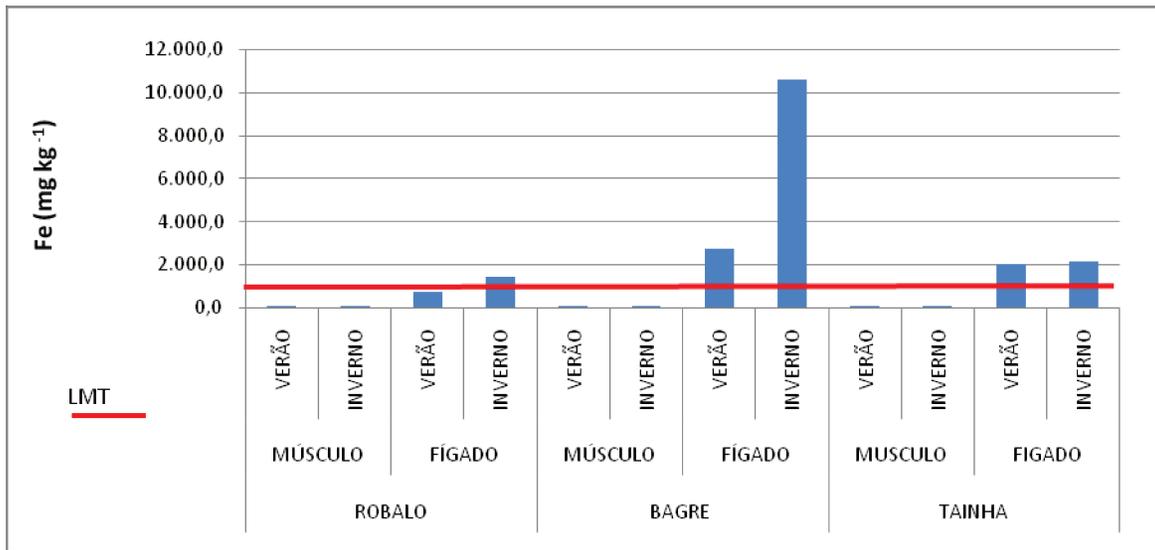


Figura 17 – Concentrações de Fe (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – EPA (1999) ($946,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

7.3.7 Manganês

Concentrações de Mn acima do LMT estabelecido pela EPA-IRIS (1999) ($54,0 \text{ mg kg}^{-1}$) não foram observadas em nenhuma amostra das espécies de peixes avaliadas no presente estudo. O tecido hepático das quatro espécies analisadas apresentou maior capacidade de concentrar o metal se comparada às concentrações encontradas nos tecidos musculares. No rio Morrão, as concentrações de Mn no tecido hepático ($3,8 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$) de exemplares de Robalo-Peva foram três vezes maiores que as registradas no tecido muscular ($0,65 \pm 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$). Amostras do rio Casqueiro apresentaram as maiores concentrações médias de Mn, e as concentrações deste metal em amostras de Tainha coletadas neste rio (músculo – $1,12 \pm 0,88 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $11,5 \pm 3,5 \text{ mg kg}^{-1}$) foram superiores às coletadas no rio Morrão (músculo – $0,35 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $4,7 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), por exemplo. A maior concentração de Mn foi registrada em tecido hepático de exemplares de Carapeba ($12,9 \pm 2,1 \text{ mg kg}^{-1}$) coletados no rio Casqueiro (Figura 18).

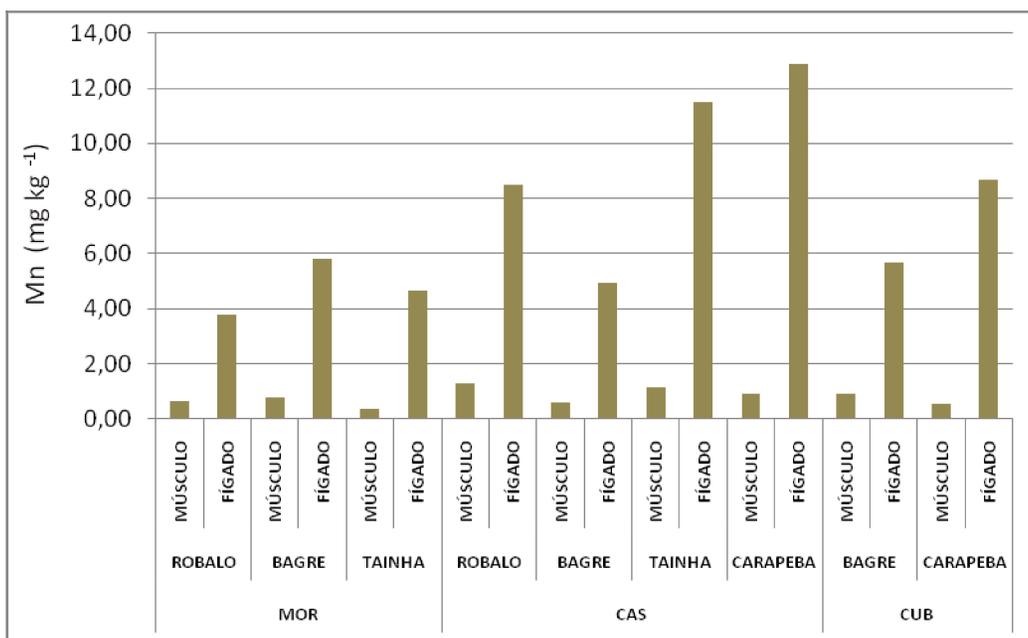


Figura 18 – Concentrações médias de Mn (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).

As concentrações de Mn em amostras de Tainha e Robalo-Peva sugerem um incremento de valores especialmente no inverno nos dois tecidos analisados (Figura 19). Exemplares de Tainha apresentaram maiores concentrações de Mn no inverno no tecido muscular (verão – $0,35 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $1,12 \pm 0,08 \text{ mg kg}^{-1}$) e no tecido hepático (verão – $4,7 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$,

inverno – $11,5 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Amostras de Robalo-Peva apresentaram maiores concentrações de Mn no inverno nos tecidos muscular (verão – $0,65 \pm 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $1,3 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático (verão – $3,79 \pm 0,16 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $8,51 \pm 0,98 \text{ mg kg}^{-1}$). Em contraste, as concentrações médias registradas em amostras de Bagre-Branco apresentaram comportamento sazonal oposto, com maiores concentrações registradas no verão (músculo – $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$) se comparadas às do inverno (músculo – $0,66 \pm 0,22 \text{ mg kg}^{-1}$, fígado – $5,13 \pm 0,35 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 17).

As concentrações médias de Mn registradas neste estudo podem ser um pouco menor que as concentrações reais, pois a recuperação deste elemento no material de referência certificado foi inferior a 90% (DORM-3 – 60,50%).

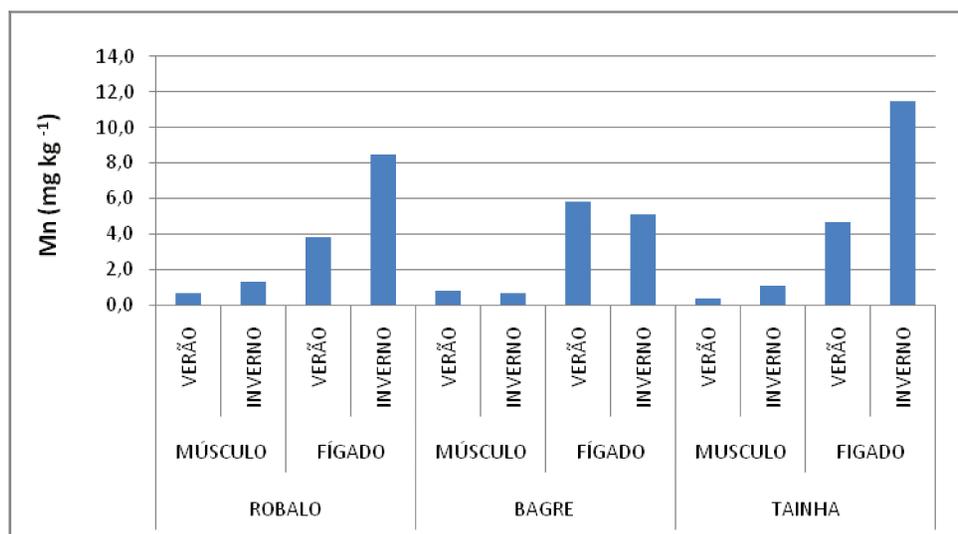


Figura 19 – Concentrações de Mn (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de amostras de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletadas no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

7.3.8 Níquel

Nenhuma amostra de peixe estudada apresentou concentrações médias de Ni acima do LMT determinado pelo MS (Dec. Nº 55.871 de 26 de março de 1965) ($5,00 \text{ mg kg}^{-1}$). O tecido hepático concentrou os maiores níveis de Ni se comparado ao tecido muscular para as quatro espécies analisadas (Figura 20). Concentrações médias de Ni no tecido muscular estiveram abaixo dos limites de detecção em quase todas as amostras investigadas. Espécimes de Tainha e Carapeba apresentaram concentrações maiores deste metal se comparadas às encontradas em amostras de Robalo-Peva e Bagre-Branco. No tecido hepático dos espécimes coletados no rio Casqueiro, por exemplo, os valores foram $0,81 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,19 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tainha, Carapeba, Robalo-Peva e Bagre-Branco, respectivamente). As maiores concentrações de Ni foram registradas no tecido hepático de amostras de Tainha coletadas no rio Morrão ($1,5 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e no rio Casqueiro ($0,81 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$).

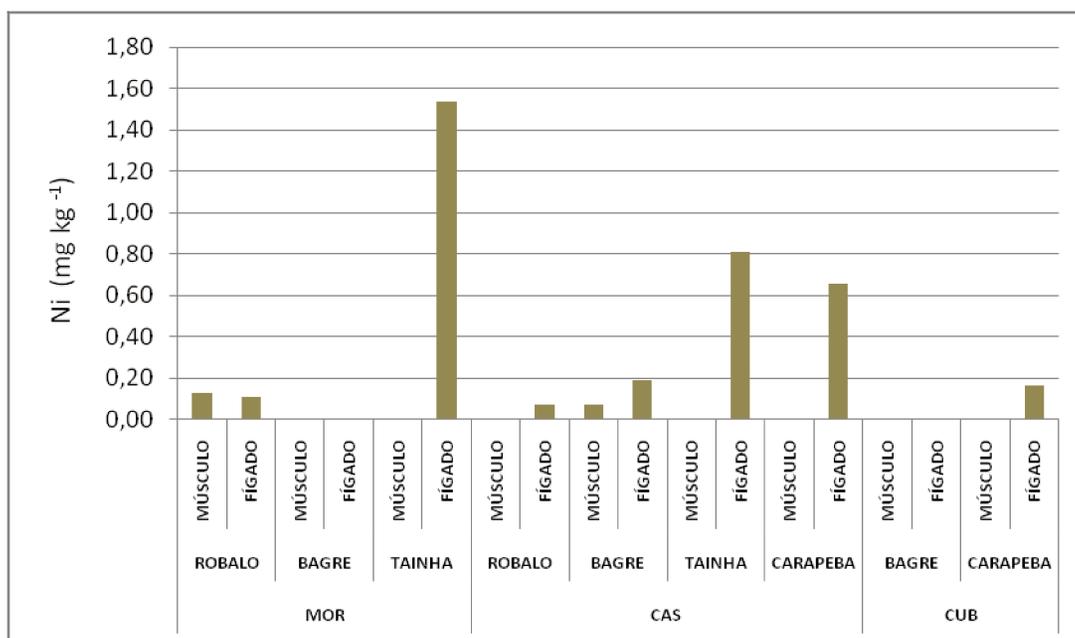


Figura 20 – Concentrações médias de Ni (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB).

As variações sazonais das concentrações de Ni nas amostras de peixes analisadas neste estudo não foram expressivas. Apenas as concentrações observadas em tecido hepático de amostras de Tainha apresentaram diferenças consideráveis entre verão ($1,53 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) e inverno ($0,81 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 21).

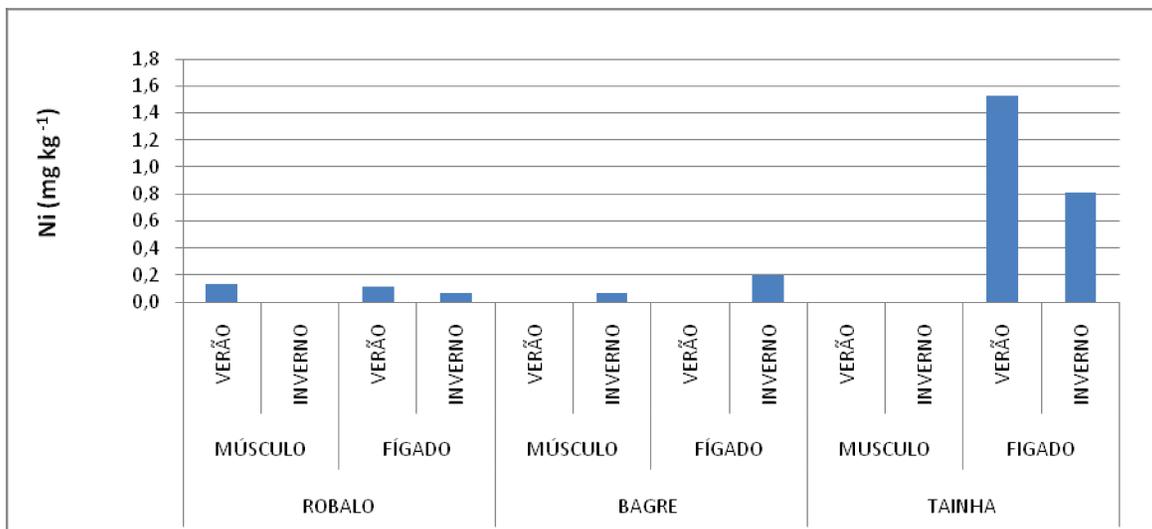


Figura 21 – Concentrações de Ni (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão.

7.3.9 Selênio

Concentrações médias de Se foram acima do LMT determinado pelo MS (Dec. N° 55.871 de 26 de março de 1965) ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) para todas as amostras de todas as espécies de peixes e em ambos os tecidos examinados nos três rios onde ocorreram coletas (Figura 22). As maiores concentrações deste não-metal foram registradas em tecido hepático de amostras de Bagre-Branco coletadas no rio Cubatão ($15,83 \text{ mg kg}^{-1}$) e Tainha, no rio Morrão ($15,4 \pm 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$). O tecido muscular apresentou concentrações menores de Se se comparadas às registradas no tecido hepático. Os Intervalos de concentração em tecidos musculares de Robalo-Peva (2,0 a $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Bagre-Branco (0,8 a $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$), Tainha (0,8 a $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Carapeba (2,58 a $3,9 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram valores menores que as concentrações em tecido hepático das mesmas espécies (Robalo-Peva – 6,7 a $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$; Bagre-Branco – 10,5 a $15,8 \text{ mg kg}^{-1}$; Tainha – 6,9 a $15,4 \text{ mg kg}^{-1}$; e Carapeba – 8,2 a $10,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Para espécimes de Tainha coletados no rio Casqueiro, as concentrações no tecido hepático ($6,9 \pm 3,4 \text{ mg kg}^{-1}$) chegaram a ser oito vezes maiores que as registradas no tecido muscular ($0,8 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) desta espécie. Nenhuma espécie em particular demonstrou concentrações mais elevadas de Se, e todas apresentaram concentrações médias muito acima do LMT (Figura 22).

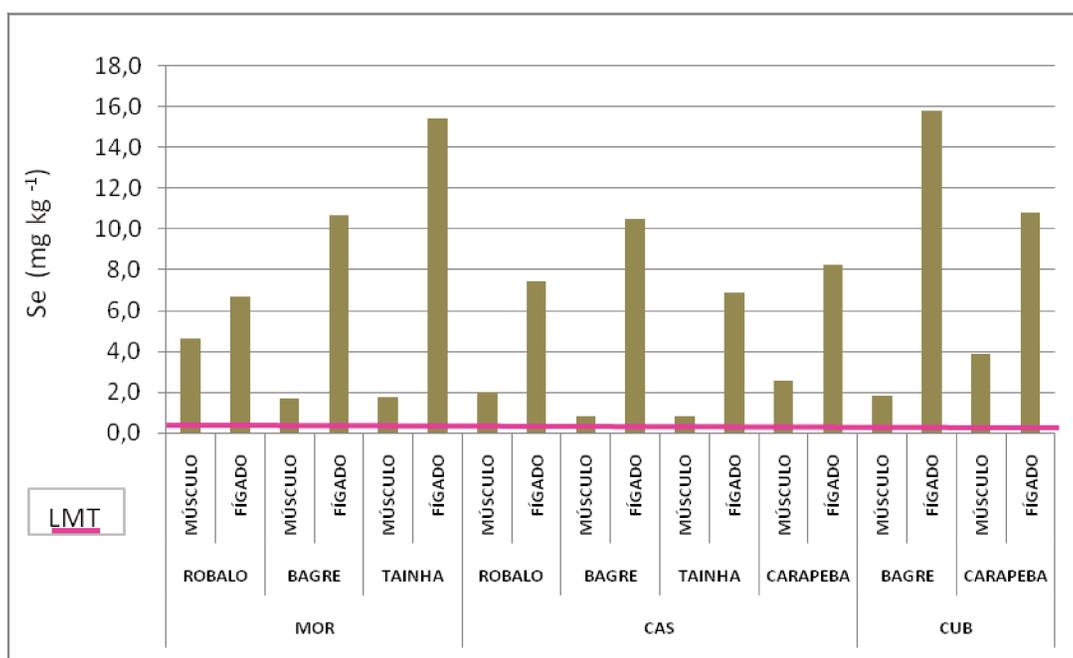


Figura 22 – Concentrações médias de Se (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

As concentrações de Se não apresentaram diferenças sazonais significativas nos tecidos das espécies de peixes estudadas. Entretanto, diferenças temporais menores foram verificadas para os tecidos musculares de Bagre-Branco, por exemplo, com tendência de enriquecimento no verão ($1,7 \text{ mg kg}^{-1}$) se comparado ao inverno ($1,08 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$). Pouca variação foi notada com respeito ao tecido hepático desta espécie, com média de Se no inverno ($11,8 \pm 2,4 \text{ mg kg}^{-1}$) semelhante a do verão ($10,7 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 23). Para os exemplares de Robalo-Peva, as concentrações no tecido muscular também demonstraram tendência de enriquecimento no verão ($4,6 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$) em comparação ao inverno ($2,03 \pm 1,01 \text{ mg kg}^{-1}$). O mesmo ocorreu com os exemplares de Tainha no verão ($1,76 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) se comparada ao inverno ($0,83 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$).

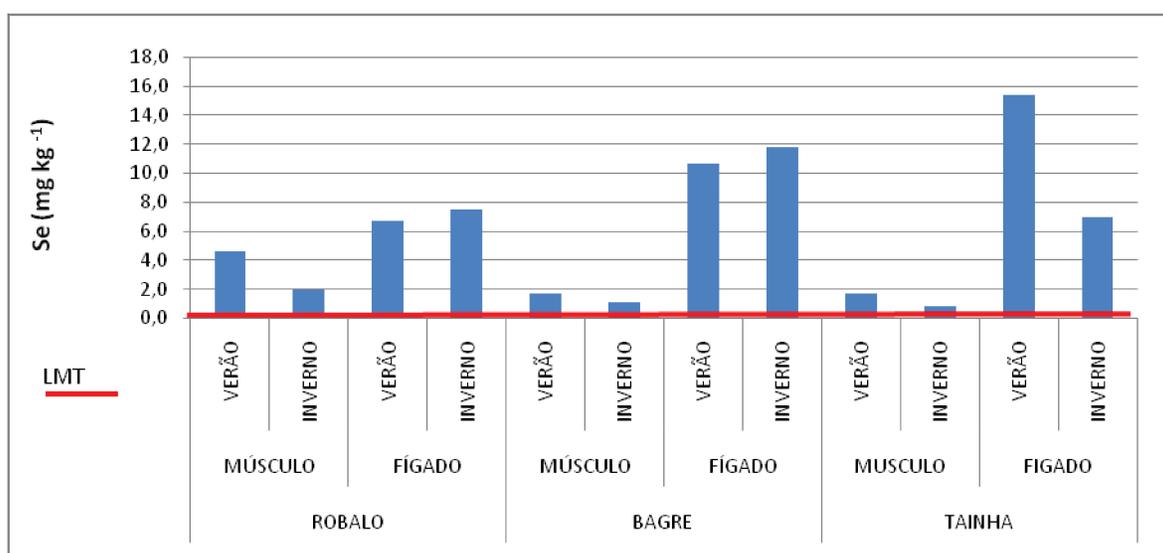


Figura 23 – Concentrações de Se (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

7.3.10 Zinco

O Zn apresentou concentrações médias acima do LMT determinado pelo MS (Dec. Nº 55.871 de 26 de março de 1965) (50 mg kg^{-1}) em amostras de tecido hepático de todas as espécies de peixes dos três rios investigados (Figura 24). As maiores concentrações de Zn foram registradas no tecido hepático de exemplares de Bagre-Branco no rio Morrão ($1601 \pm 0,00 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido das amostras do rio Casqueiro ($1139 \pm 49 \text{ mg kg}^{-1}$) e do rio Cubatão (986 mg kg^{-1}). O tecido muscular mostrou menor capacidade de acúmulo deste metal, embora a média encontrada nas amostras de Bagre-Branco tenha ultrapassado o LMT, tanto no rio Morrão ($70,4 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto no Cubatão (190 mg kg^{-1}). Em adição, níveis críticos de Zn foram notificados neste tipo de tecido no rio Casqueiro ($49,5 \pm 17,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Embora não tão altas, as concentrações de Zn em tecidos hepáticos de Robalo-Peva (Morrão – $62,0 \pm 14,0 \text{ mg kg}^{-1}$; Casqueiro – $85,2 \pm 6,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Tainha (Morrão – $123,6 \pm 8,0 \text{ mg kg}^{-1}$; Casqueiro – $252,0 \pm 11,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e Carapeba (Casqueiro – $138 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$; Cubatão – $138 \pm 71 \text{ mg kg}^{-1}$) também foram acima do LMT (Figura 24).

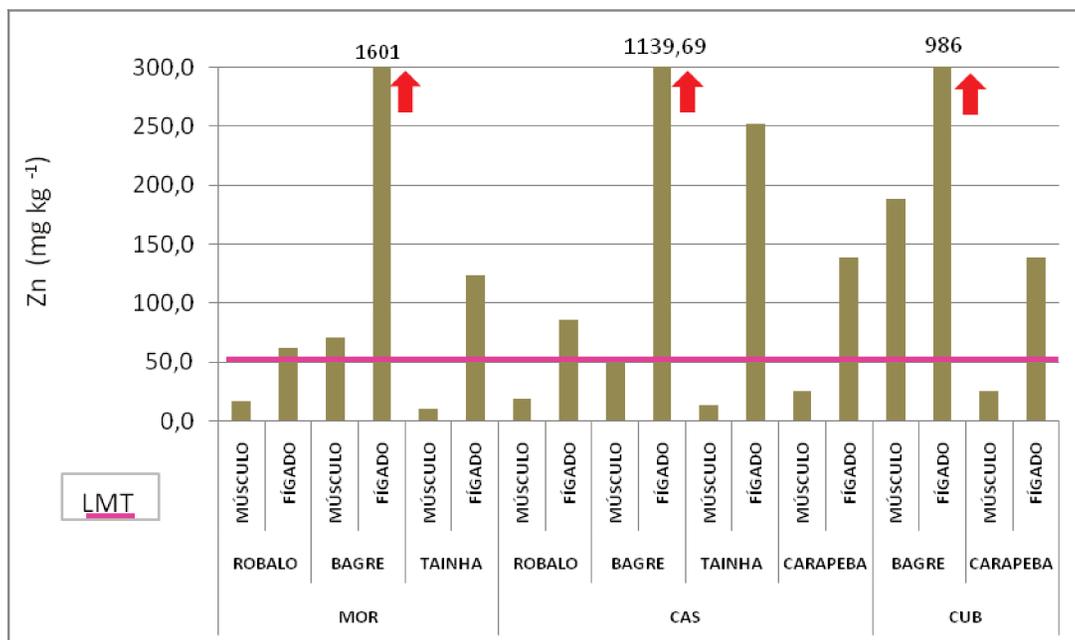


Figura 24 – Concentrações médias de Zn (mg kg^{-1}) para amostras de tecidos muscular e hepático em espécimes coletados nos rios Morrão (MOR), Casqueiro (CAS) e Cubatão (CUB). LMT – MS (1965) ($50,00 \text{ mg kg}^{-1}$).

Em geral, as concentrações de Zn apresentaram variação sazonal em amostras de tecidos muscular e hepático, com valores superiores no inverno. É possível observar esse padrão, por

exemplo, em tecidos muscular (verão – $17,0 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $19,3 \pm 2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático (verão – $62,0 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $85,0 \pm 5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) de exemplares de Robalo-Peva. Esse padrão foi reproduzido para a Tainha nos tecidos muscular (verão – $10,0 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $13,06 \pm 1,73 \text{ mg kg}^{-1}$) e hepático (verão – $123,0 \pm 8,0 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $252,0 \pm 7,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Para exemplares de Bagre-Branco, o padrão foi reproduzido no tecido muscular (verão – $70,4 \text{ mg kg}^{-1}$, inverno – $84,3 \pm 5,6 \text{ mg kg}^{-1}$), mas não no tecido hepático (verão – 1601 mg kg^{-1} , inverno – $1101,4 \pm 8,6 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura 25).

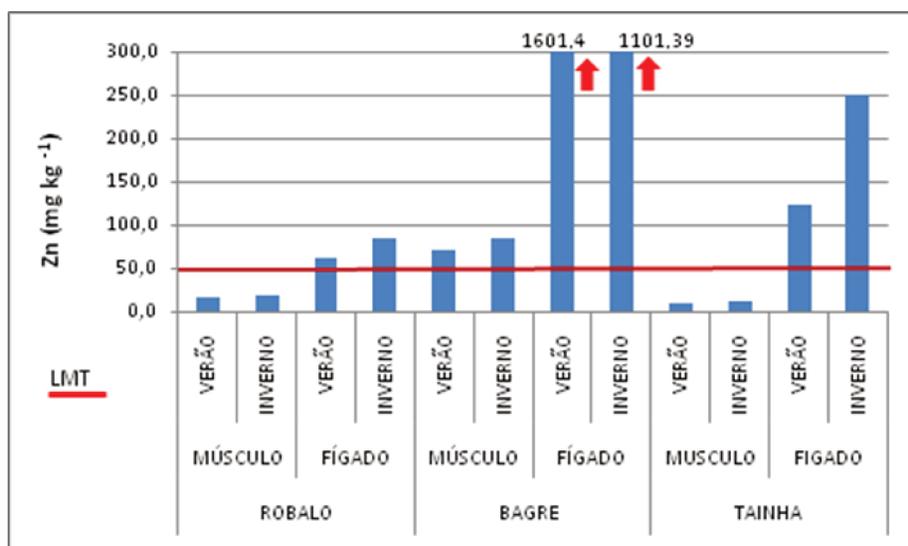


Figura 25 – Concentrações de Zn (mg kg^{-1}) em tecidos muscular e hepático de exemplares de Robalo-Peva, Bagre-Branco e Tainha coletados no verão/2011 e inverno/2010 nos rios Cubatão, Casqueiro e Morrão. LMT – MS (1965) (50 mg kg^{-1}).

8 DISCUSSÃO

8.1 Variabilidade sazonal das concentrações de elementos químicos no ambiente sedimentar e implicações na biota

Os resultados do presente estudo representam uma tendência de flutuações temporais nas concentrações de determinados elementos químicos nos tecidos das espécies de peixes examinadas. Cádmio e Cu, por exemplo, apresentaram níveis diferentes de concentrações nos tecidos (músculo e fígado) dos organismos analisados, com valores, em média, maiores nos exemplares coletados no verão se comparados aos de inverno. Outros elementos (Cr, Fe, Mn, Pb e Zn) apresentaram comportamento oposto das concentrações químicas nos tecidos de peixes, com concentrações médias maiores nas amostras de inverno em relação às de verão. Estas variações podem ser resultado de uma combinação de fatores físico-químicos do ambiente estuarino investigado, os quais flutuam sazonalmente, conforme estudos já realizados e comentados abaixo.

O estudo mais recente acerca da sazonalidade de elementos químicos nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão foi realizado por Berno (2010), o qual mostrou haver expressivas oscilações nos níveis de metais e semi-metais no compartimento sedimentar, especialmente quando estes elementos são de origem antrópica. É importante destacar que a sazonalidade neste caso pode estar ligada a diferentes fatores, que vão daqueles intrínseca e extrinsecamente associados ao ambiente sedimentar (oscilações físico-químicas do meio, pluviosidade, temperatura, regime de marés, etc.), até aqueles relacionados à taxa de produção industrial que pode promover níveis diferenciados de lançamento de efluentes ricos em componentes químicos no estuário. Não obstante, o trabalho de Berno (2010) resgatou estas possibilidades e aventou a produção industrial local como a fonte de contaminantes metálicos para o ambiente, mas sem relação com as flutuações sazonais de suas concentrações nos sedimentos.

Outro trabalho sobre sazonalidade geoquímica em sedimentos da área de estudo foi apresentado por Luiz-Silva *et al.* (2006), o qual pode sugerir algumas relações entre esta variação temporal e a conseqüente implicação na biota aquática. Estes autores notificaram maiores concentrações de Cd no verão ($1,6 \text{ mg kg}^{-1}$), em relação ao inverno ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$), em amostras de sedimento do rio Morrão. Neste sentido, Sorensen (1991), que estudou um estuário na Flórida (EUA), notou que a toxicidade do Cd aumenta com a temperatura como conseqüência do

incremento metabólico dos peixes. Para o cobre, Luiz-Silva *et al.* (2006) sugeriram que o elemento sofre variabilidade sazonal em sedimentos da área de estudo, também com incremento no verão (108 mg kg^{-1}) em relação ao inverno (78 mg kg^{-1}). Portanto, no verão, Cádmiio e Cu devem estar mais disponíveis à biota local. É possível que alterações nas condições físico-químicas do ambiente devam influenciar a biodisponibilidade destes metais na época quente e chuvosa do ano.

Elementos como Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, com maiores concentrações nos tecidos dos espécimes do presente estudo coletados no inverno, mostraram relação antagônica ao comportamento destes elementos nos sedimentos. O estudo de Berno (2010), por exemplo, mostrou que estes metais apresentaram maiores concentrações nos sedimentos de verão, especialmente no rio Morrão (o mais poluído da área de estudo), com razões verão/inverno entre 1,3 e 1,4 vezes. Nos rios menos poluídos (Cubatão, Cascalho e Casqueiro) está relação alcançou no máximo 1,1 vezes. Neste caso, é provável que os sedimentos não sejam o principal meio de transferência de metais para a biota local, e sim a água. Corrobora esta possibilidade o fato de Gonçalves (2009), ao estudar a geoquímica de águas do rio Morrão, ter encontrado maiores concentrações de Zn em amostras coletadas no inverno. Também neste ambiente, este autor reportou maiores níveis de Fe em águas superficiais coletadas no inverno ($44 \mu\text{g L}^{-1}$ contra $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$ no verão). Em águas intersticiais (ou a água que impregna os poros dos sedimentos), essa relação foi muito maior, com valores máximos de ferro da ordem de $5484 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas de inverno e $59,6 \mu\text{g L}^{-1}$, no verão. O mesmo aconteceu com o Mn em águas intersticiais, com concentrações em amostras de inverno (até $1832 \mu\text{g L}^{-1}$) superiores às de verão (até $1030 \mu\text{g L}^{-1}$). Estudos recentes (2010-2011) e ainda inéditos (Luiz-Silva com. pess.) corroboram também a tendência de maiores concentrações de Fe, Mn, Pb e Zn em águas de superfície de inverno dos rios Casqueiro/Cascalho, Cubatão e Morrão. Como resultado, a água pode ser possivelmente o principal regulador das maiores concentrações destes metais encontradas nos espécimes de peixes coletados no período de inverno do presente estudo.

Em geral, as relações entre a maior ou menor disponibilidade do elemento químico no sedimento ou na água em determinadas épocas do ano, os hábitos alimentares dos peixes, seu habitat preferencial, entre outros fatores, devem governar a flutuação das concentrações destes constituintes químicos nos organismos expostos. Por exemplo, não foram observadas neste estudo variabilidades sazonais nas concentrações de Ni, As e Se nos tecidos dos peixes

analisados, sugerindo que a biodisponibilidade destes elementos no ambiente não foi alterada de forma substancial por mudanças temporais nas condições físico-químicas. Este aspecto é bastante coerente com os dados de Luiz-Silva *et al.* (2006) que apontaram ausência de sazonalidade para Ni e As em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (selênio não foi investigado), elementos estes de origem geogênica no ambiente de acordo com algumas literaturas (Luiz-Silva *et al.* 2006, 2008; Berno 2010, Boden 2010).

Embora este trabalho apresente uma tendência acerca do comportamento geoquímico sazonal dos elementos químicos nos peixes do estuário, outras investigações com número e variedade maior de espécimes são necessárias para realizar um diagnóstico mais preciso e real.

Apesar de já existirem outros trabalhos que levam em consideração diferenças sazonais nas concentrações dos elementos químicos em tecidos de peixes (Retief *et al.* 2009; Neetu Malik *et al.* 2010), resultados deste tipo de abordagem devem ser analisados considerando-se o metabolismo e tempo de resiliência em que os organismos são capazes de excretar o contaminante. Na ausência de informações sobre o tempo de excreção ou metabolização dos contaminantes, as considerações sobre as diferenças sazonais na concentração de elementos químicos, em geral, devem ser analisadas com cautela. Por exemplo, sazonalidade geoquímica pode ser confundida com bioacumulação.

O tempo necessário para metabolizar ou excretar um contaminante é dependente da espécie do peixe e da natureza do elemento, embora algumas estimativas possam ser feitas de modo generalizado. O As é excretado especialmente pelo fígado juntamente à bile, de forma que sua meia-vida biológica corresponda a sete dias no fígado e no trato gastro-intestinal, contra 21 dias para o tecido muscular (Sorensen 1991). Peixes também excretam Pb rapidamente. No fim de um período de 12 semanas, as concentrações de Pb nos tecidos hepático e muscular estão muito reduzidas se comparadas ao início do período (Sorensen 1991). Os elementos Cd e Zn têm sua homeostase regulada pelas proteínas citosólicas metalotioneínas, que também atuam na desintoxicação de outros metais através de quelação, tornando-os bioindisponíveis. A remoção do Cd do organismo dos peixes corresponde a uma eliminação de, aproximadamente, 90% do nível (considerando-se o corpo todo) em 180 dias (Sorensen 1991). Para o Zn, por exemplo, após 96 horas de exposição a 6 ppm de Zn, 43% do contaminante é perdido em um período de 24 horas, e em 168 horas, aproximadamente, 54% (Sorensen 1991).

Esses dados, embora generalizados, permitem dimensionar a velocidade com que os peixes conseguem metabolizar os contaminantes, como subsídio à abordagem sazonal das concentrações dos elementos químicos analisados. Assim, os dados de concentração multi-elementares nos espécimes de peixes investigados no presente estudo (espaço de amostragem de seis meses) devem refletir episódios de acumulação de curto prazo, cuja variações temporais parecem estar mais ligadas a eventos sazonais do que bioacumulação.

8.2 Principais vias de captação de metais, As e Se por peixes da área de estudo

Como já citado anteriormente, Bervotes *et al.* (2003) documentaram que os organismos podem captar metais em ambientes aquáticos de três maneiras principais: (1) através da dieta pelo consumo de outros organismos contaminados da cadeia trófica; (2) interação com a coluna d'água por exposição direta nas brânquias ou por ingestão de água contaminada; e (3) interação com o sedimento, por ingestão de partículas contendo contaminantes. Assim, os resultados encontrados no presente estudo devem ser interpretados levando-se em consideração, hábitos alimentares e habitat de cada espécie, e as concentrações dos elementos analisados em sedimentos e água da área.

Adicionalmente cabe ressaltar que os elementos-traço são divididos entre: (i) aqueles que não apresentam nenhuma função fisiológica (e.g. Pb, Hg, Cd, As, Ni) e, portanto, são tóxicos, mesmo em pequenas quantidades; e (ii) aqueles que apresentam importantes funções fisiológicas (e.g. Zn, Cu, Mn, Fe, Se), mas, em concentrações muito elevadas, podem apresentar efeitos tóxicos nos organismos que vierem a ingeri-los ou absorvê-los (Klaassen *et al.* 1995). Desta forma, tanto a ingestão de alimentos contendo concentrações razoáveis destes elementos pode trazer benefícios a saúde humana, por exemplo, como estes peixes aqui analisados só apresentarão risco a saúde humana se forem consumidos em grandes quantidades na dieta. Mesmo o consumo de organismos que apresentam concentrações de elementos não essenciais acima do LMT podem não trazer malefícios a saúde dependendo da quantidade de organismos ingeridos na dieta.

8.2.1 Hábitos alimentares como principal via de contaminação de peixes

Os dados deste estudo revelaram que as concentrações médias de As, Cu e Se foram mais elevadas em Tainhas, espécie com hábito alimentar onívoro-detritívoro. O consumo de algas

pode explicar as altas concentrações destes elementos, uma vez que o fitoplâncton é um compartimento aquático com grande capacidade de concentrar Cu (EPA 1972) e As (Barra *et al.* 2000; Gomes *et al.* 2007). Bordajandi *et al.* (2003) concluíram em seu estudo que a dieta é o fator mais importante no processo de bioconcentração do Cu. Entretanto, a concordância das variações sazonais observadas entre os elementos químicos no sedimento e na biota sugere que na área de estudo a associação da biota com o substrato do estuário deva exercer relevante papel na transferência química, como discutido a seguir.

Alquezar *et al.* (2006) relacionaram os altos níveis de As em amostras de peixes de um estuário na Austrália diretamente com seus hábitos alimentares herbívoros. No presente estudo, todas as espécies de peixes analisadas apresentaram elevados níveis de arsênio, independente do hábito alimentar, com concentrações acima do LMT determinado pela ANVISA (1998) ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e EPA (1999) ($0,41 \text{ mg kg}^{-1}$). Provavelmente um conjunto de fatores que inclui além do hábito alimentar (biomagnificação), ingestão de sedimento e água, deve contribuir para este cenário. Luiz-Silva *et al.* (2006) e Boden (2010) consideraram as concentrações de As em sedimentos desta área não anômalas e indicativas de contribuição apenas geogênica. Estes autores relataram valores de As (entre 5 e 12 mg kg^{-1}) semelhantes à média crustal. As concentrações encontradas nos organismos sugerem que, apesar de o As não estar diretamente relacionado à atividade antrópica na região e não ser um elemento contaminante, os organismos que lá residem conseguem assimilar e acumular o semi-metal. A ingestão de sedimentos durante a alimentação poderia explicar esse fenômeno, especialmente porque Gonçalves (2009) encontrou baixas concentrações de As na água do ambiente ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$). Os resultados do presente estudo para as concentrações médias de As em peixes estão de acordo com o trabalho de Fonseca *et al.* (2009) realizado na mesma região, o qual também apontou concentrações em amostras de Corvina ($1,38 \text{ mg kg}^{-1}$), Sardinha ($5,66 \text{ mg kg}^{-1}$) e Tainha ($4,33 \text{ mg kg}^{-1}$), oriundas de Cubatão, acima do LMT preconizado pela ANVISA (Port. N° 685 de 27 de agosto de 1998).

Altas concentrações de As em organismos marinhos são bem documentadas (Bohn 1975; Falconer *et al.* 1983; Peakall & Burger 2003; Francesconi 2007), embora a EPA (1999) alerte que concentrações acima de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ já ocasionam efeitos nocivos aos próprios peixes e aos seus predadores. Francesconi (2007) afirma que, embora sejam comuns concentrações de As que ultrapassam os limites estabelecidos por órgãos competentes, as espécies do semi-metal presente em organismos marinhos normalmente não são nocivas. O As^{5+} é a forma dominante em

ambientes marinhos, enquanto As^{3+} forma mais tóxica aos seres vivos constitui apenas um percentual pequeno do As nos oceanos (*ca.* $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$) (Peakall & Burger 2003). Adicionalmente, Neff (1997) afirma que organismos marinhos têm habilidade limitada para bioconcentrar As inorgânico, mas conseguem acumular componentes orgânicos, como o Arsenobetaina ($(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{CO}_2$), que é facilmente excretado e pouco nocivo aos vertebrados (Barra *et al.* 2000).

As maiores concentrações médias de selênio foram encontradas em Tainhas no presente estudo, com valores de até $15,4 \pm 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ em tecido hepático de espécimes do rio Morrão. Em concordância, Azevedo *et al.* (2009) registraram altas concentrações de Se em tecido hepático de Bagres Amarelos coletados na Baía de Santos (média de $15,39 \pm 2,51 \text{ mg kg}^{-1}$), valores estes acima do LMT estabelecido pela legislação brasileira (ver comentário abaixo). Em adição, Farias *et al.* (2009) registraram concentrações deste semi-metal em tecidos hepáticos de Corvinas (20 mg kg^{-1}) e Tainhas ($10,90 \text{ mg kg}^{-1}$) oriundos de Cubatão também acima do LMT. Girling (1984) considerou as plantas como as maiores responsáveis pela entrada de Se na cadeia alimentar, enquanto Bhattacharya *et al.* (2003) afirmaram que os macroinvertebrados bentônicos e os detritos são as principais fontes de selênio para a biota aquática.

Embora a legislação brasileira não tenha determinado um LMT para Se especificamente em peixes e produtos de pesca, Maher *et al.* (1992) mostraram que concentrações de Se em organismos aquáticos de ambientes considerados não contaminados encontram-se na faixa entre $0,5$ e $4,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em peso seco. Adicionalmente, a EPA (1999) estabeleceu um LMT para selênio ($6,8 \text{ mg kg}^{-1}$) especificamente para pescados. Em relação ao LMT estabelecido pela EPA (1999), todas as amostras de tecido hepático analisadas no presente estudo foram consideradas contaminadas, enquanto nenhuma amostra de tecido muscular analisada ultrapassou esse LMT. Estes dados permitem caracterizar os peixes analisados no presente estudo como organismos contaminados por Se.

Estudos preliminares de testemunhos curtos coletados na área de estudo apresentaram indícios de impacto antrópico sobre as concentrações de Se nos sedimentos (Luiz-Silva *com. pess.*). Dados dos rios Morrão e Cubatão apresentaram background de Se entre $1,4$ e $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, contra o intervalo relacionado à atividade antrópica na região de $2,2$ a $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ nos sedimentos. Desta forma o sedimento também pode estar contribuído para as concentrações altas de Se reportadas para os tecidos dos organismos analisados.

8.2.2 Água como principal via de contaminação de peixes

Os valores de Fe encontrados em tecido muscular de exemplares de Tainha ($15,14 \pm 2,74$ mg kg⁻¹), Robalo-Peva ($7,8 \pm 2,0$ mg kg⁻¹) e Carapeba ($10,4 \pm 2,4$ mg kg⁻¹) deste estudo estão de acordo com valores encontrados para Tainha (10 mg kg⁻¹) e Corvina ($7,8$ mg kg⁻¹) publicados por Curcho *et al.* (2009) em amostras da mesma área. As concentrações de Fe no tecido hepático de espécimes de Robalo-Peva, Tainha e Carapeba estão de acordo com os resultados apresentados para o mesmo tecido em amostras de Bagre coletadas na Baía de Sepetiba (Lima-Junior *et al.* 2002) e no Rio Paraíba do Sul (Azcue *et al.* 1988), onde a poluição por Fe é bem reconhecida e documentada. Em adição, Azevedo *et al.* (2009) determinaram concentrações de Fe em tecidos hepáticos de Bagre-Amarelo coletados na Baía de Santos (14.676 mg kg⁻¹) equiparadas às encontradas no presente estudo para exemplares de Bagre-Branco (12.678 ± 5.198 mg kg⁻¹) coletados no rio Casqueiro.

As anomalias de Fe na água e no sedimento do sistema estuarino de Santos-Cubatão são bem documentadas (Luiz-Silva *et al.* 2006; Luiz-Silva *et al.* 2008; Gonçalves 2009; Berno 2010 e Boden 2010), e podem ser a razão dos valores elevados do metal encontrados nos organismos deste estudo. A concentração deste metal em sedimento pode alcançar 32,52% no rio Morrão, cuja principal fonte é a siderurgia. Entretanto, concentrações menores de ferro (< 5%) foram encontradas nos sedimentos dos demais rios da área (Berno 2010). Em amostras de água, Faccini (2010) registrou concentrações de Fe com variações entre 5,84–7119 µg L⁻¹ no rio Cubatão, e Gonçalves (2009) apresentou variações entre 11,7 e 5484 µg L⁻¹ no rio Morrão, cujos valores menores estão nas águas de superfície e os maiores, em águas intersticiais (águas de poro dos sedimentos).

Os resultados das concentrações de Mn no tecido hepático deste estudo (e.g. $8,1 \pm 5,6$ mg kg⁻¹ – Robalos-Peva, rio Casqueiro) estão em concordância com aqueles apresentados por Carmo *et al.* (2011) em amostras de Parati ($7,67 \pm 1,22$ mg kg⁻¹) coletadas na porção sul da área de estudo (próximo à cidade de São Vicente). Luiz-Silva *et al.* (2006) e Luiz-Silva *et al.* (2008) consideraram o Mn como um elemento fortemente anômalo em sedimentos dos rios Morrão e Cascalho e correlacionaram seus níveis elevados a fontes difusas de contaminação (especialmente siderurgia). Faccini (2010) e Gonçalves (2009) determinaram concentrações de Mn em águas do rio Cubatão ($1,46$ – 429 mg L⁻¹) e Morrão ($0,12$ – $1,8$ mg L⁻¹), respectivamente. Concentrações deste metal são altíssimas (4526 ± 1291 mg kg⁻¹) em sedimentos do rio Morrão se comparadas às

concentrações determinadas em sedimentos do rio Casqueiro ($236 \pm 39 \text{ mg kg}^{-1}$) (Luiz-Silva *et al.* 2006).

A correspondência entre as variações sazonais nas concentrações de Fe e Mn verificadas nos tecidos dos organismos analisados, somada aos níveis elevados dos dois elementos nas águas de rios como o Cubatão e Morrão, sugerem o meio fluido como a principal via de incorporação destes metais pela biota exposta.

8.2.3 Sedimento como principal via de contaminação de peixes

Alguns trabalhos realizados em ambientes com grandes concentrações de metais no sedimento também registraram maiores concentrações de metais nos organismos demersais com hábito alimentar onívoro e com alta associação ao substrato (Alquezar *et al.* 2006; Carmo *et al.* 2011). Portanto, outro hábito, além da dieta, que deve estar relacionado aos resultados obtidos neste estudo é a associação ao substrato. Tainha é a espécie mais associada ao substrato das quatro espécies analisadas, seguida de Bagre-Branco, Carapeba e Robalo-Peva. A afinidade com o substrato implica em ingestão de lodo e eventualmente sedimentos por vezes ricos em metais.

Luiz-Silva *et al.* (2006), Luiz-Silva *et al.* (2008), Gonçalves (2009), Boden (2010) e Faccini (2010) realizaram análises da concentração de metais e semi-metais em sedimentos de vários rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Concentrações anômalas de vários elementos foram observadas (e.g. Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) especialmente no rio Morrão, o qual tem sido considerado o pior cenário ambiental do estuário. Luiz-Silva *et al.* (2006) mostraram que os níveis de Cd são fortemente anômalos nos sedimentos do ambiente estudado, com concentrações mais elevadas no rio Morrão ($0,5 - 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Nenhuma amostra de organismo investigada no presente estudo registrou concentrações de Cd nocivas se comparadas ao LMT estabelecido pela ANVISA (1998) ($1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) ou pela EPA (1999) ($0,68 \text{ mg kg}^{-1}$). Portanto, apesar do sedimento registrar concentrações anômalas, este metal não deve estar biodisponível, pelo menos em níveis significantes. Um fator limitante da biodisponibilidade do Cd é a alcalinidade da água, onde o pH é inversamente proporcional à solubilidade do metal (Sorensen 1991). A limitada solubilidade do Cd nestas condições é corroborada por Faccini (2010) que registrou concentrações muito baixas de Cd ($<0,004-0,09 \mu\text{g L}^{-1}$) em águas intersticiais (água de poro) e superficiais do rio Cubatão. As concentrações de Cd registradas nos tecidos dos organismos deste estudo assemelham-se àquelas publicadas por Lima-Junior *et al.* (2002) para os tecidos muscular

e hepático de exemplares de Tainha coletados nas baías de Ilha Grande e Sepetiba (RJ), com valores entre 0,2 e 0,5 mg kg⁻¹. Concentrações anômalas de Cd no sedimento, e sua concordância com a variabilidade sazonal registrada para as concentrações do metal nos tecidos dos organismos analisados, sugerem que o substrato é a principal via de exposição deste elemento à biota local.

Luiz-Silva *et al.* (2006) consideraram o Cr outro elemento com concentrações anômalas em sedimentos do estuário em foco (117-138 mg kg⁻¹). Boden (2010) também apontou o Cr como contaminante em sedimentos do rio Morrão, com concentrações variando de 12 a 154 mg kg⁻¹. Embora as concentrações de Cr nos sedimentos sejam elevadas, o metal não apresentou grandes indícios de assimilação pelos organismos. Vale lembrar, que a recuperação deste elemento nos materiais de referência (DOLT-4 e DORM-3) foi de no máximo 67,02% (Tabelas 10 e 11), e os resultados obtidos no presente estudo podem estar subestimados. Essa possibilidade é corroborada por Fonseca *et al.* (2009) que apontaram contaminação de Cr em todos os tecidos de espécimes de Tainha coletados no estuário de Cubatão (concentração média 0,24 mg kg⁻¹ contra 0,02 mg kg⁻¹ encontradas em amostras do rio Morrão no presente estudo).

Luiz-Silva *et al.* (2006) consideraram o Cu como elemento contaminante nos sedimentos analisados do rio Morrão (91 ± 21 mg kg⁻¹). A associação com o substrato parece ser a principal responsável pelas concentrações de Cu registradas nos tecidos dos organismos analisados neste estudo. Reforça essa proposta o fato de duas espécies que mantêm uma relação mais estreita com o sedimento (Tainhas e Bagres - Brancos) registrarem os maiores níveis do contaminante. Entretanto, as concentrações médias registradas não apresentaram um cenário tão alarmante quanto aquele observado no sedimento. Adicionalmente, análises de água no rio Cubatão, realizadas por Faccini (2010), reportaram baixas concentrações de Cu (<0,1–2,08 mg L⁻¹). Portanto, é possível sugerir que o sedimento funciona como a principal via de transferência do metal para a biota, e o hábito alimentar das espécies de peixes parece exercer grande influência neste cenário, como discutido anteriormente.

Luiz-Silva *et al.* (2006) não registraram grandes anomalias de Ni no estuário em foco (33-39 mg kg⁻¹). Boden (2010) encontrou baixos fatores de enriquecimento para este metal em sedimentos do rio Morrão. Fancini (2010) também reportou baixas concentrações de Ni em águas do rio Cubatão (<0,07–1,46 mg L⁻¹). Todos estes baixos valores em sedimentos e água do ambiente estuarino concordam com as baixas concentrações de Ni nos organismos investigados

(tabelas 10, 11 e 12). Situação semelhante foi encontrada em outra região por Lima Junior *et al.* (2002) que não registraram problemas de contaminação em tecidos muscular e hepático de exemplares de Tainha e Bagre coletados na Baía de Sepetiba e Ilha Grande (RJ). Almeida *et al.* (2008) também registraram concentrações muito baixas ($<0,6 \mu\text{g g}^{-1}$) de Ni no tecido muscular de peixes demersais de vários pontos do litoral sudeste do Brasil. Entretanto, Carmo *et al.* (2011) registraram concentrações médias de Ni no tecido hepático de amostras de Parati ($4,59 \pm 1,38 \mu\text{g g}^{-1}$) coletadas no rio Branco (sul da área de estudo), valores estes muito próximos ao LMT em vigor no Brasil ($5,00 \text{ mg kg}^{-1}$).

Luiz-Silva *et al.* (2006) apontaram o Pb como elemento contaminante em sedimentos do rio Morrão ($104 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$), com concentrações até 12 vezes superiores aos níveis de background local ($15 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, os valores deste metal foram baixos nos sedimentos dos demais rios da área de estudo, como baixas foram as concentrações de Pb em águas do rio Cubatão ($<0,02\text{--}0,36 \text{ mg L}^{-1}$; Faccini 2010). Os resultados deste estudo sugerem que o Pb não está sendo muito assimilado pela biota, uma vez que apenas a concentração média em tecido hepático de espécimes de Bagre-Branco do rio Casqueiro ($12,00 \pm 8,08 \text{ mg kg}^{-1}$) ultrapassou o LMT determinado pela legislação brasileira ($2,00 \text{ mg kg}^{-1}$). Se considerado o LMT determinado pela EPA (1999) ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$), as amostras de tecido hepático de espécimes de Bagre-Branco, Tainha e Carapeba possuem concentrações do contaminante acima do permitido. Lima Junior *et al.* (2002) documentaram concentrações de Pb no músculo (1 mg kg^{-1}) de exemplares de Tainha coletados na Baía de Sepetiba (RJ) muito inferiores às registradas no tecido hepático (10 mg kg^{-1}), e em ambos os tecidos as concentrações reportadas são muito maiores que as verificadas no presente estudo (tabelas 10, 11 e 12). Em geral, a transferência do chumbo para a biota marinha é limitada, conforme já observado por Phillips *et al.* (1982), e, no presente estudo, o sedimento deve ser a via preferencial de incorporação do metal pelos organismos.

Faccini (2010) registrou concentrações de Zn no sedimento ($95,1$ a $115,2 \text{ mg kg}^{-1}$) do rio Cubatão que caracterizam contaminação. Também documentou altas concentrações de Zn em águas do mesmo rio ($<0,3\text{--}62,38 \text{ mg L}^{-1}$). Luiz-Silva *et al.* (2006) também caracterizaram o Zn como elemento contaminante em sedimentos do rio Morrão ($440 \pm 31 \text{ mg kg}^{-1}$). Concentrações de Zn em tecido hepático de amostras de Parati ($103,49 \pm 18,92 \text{ mg kg}^{-1}$) coletadas no rio Branco/sul da área de estudo (Carmo *et al.* 2011) são similares às concentrações encontradas em

exemplares de Tainha coletados no rio Morrão ($123,6 \pm 8,0 \text{ mg kg}^{-1}$) neste estudo. Estas espécies pertencem ao mesmo gênero. Tecido hepático de espécimes de Bagre-Amarelo (1243 mg kg^{-1}) coletados na Baía de Santos também aponta contaminação por Zn (Azevedo *et al.* 2009). Portanto, neste caso, é possível sugerir que o contaminante não tenha uma via preferencial de exposição à biota, e a água e o sedimento devam explicar a contaminação dos organismos analisados.

8.3 Incorporação preferencial de contaminantes pelos tecidos hepático versus muscular

No cenário geral do presente estudo, as concentrações de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn foram maiores no tecido hepático do que no tecido muscular. A diferença entre as concentrações encontradas nos tecidos muscular e hepático está provavelmente relacionada à alta taxa metabólica do fígado dos organismos (Wang *et al.* 2010). O tecido muscular de peixes, na maioria das vezes, acumula quantidades muito inferiores do metal se comparadas aos valores registrados no tecido renal, branquial, hepático e em gônadas (Sorensen 1991).

Sorensen (1991) afirma que na maior parte dos estudos realizados para a determinação de níveis de elementos contaminantes, o fígado parece ser o órgão mais recomendado para avaliar o nível de contaminação, por participar do regulamento da homeostase interna de elementos químicos em geral e da metabolização e excreção de contaminantes como apresentado no item 7.1. O mesmo autor afirma que concentrações químicas no fígado de peixes refletem contaminação crônica de um dado elemento. Em adição, concentrações altas de metais em fígado de peixes, se comparadas às concentrações em demais tecidos, podem caracterizar incorporação recente pelo trato digestivo (Lima Junior *et al.* 2002).

Os altos níveis de As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em tecido hepático notificados no presente estudo podem, portanto, refletir contaminação crônica ou incorporação recente destes elementos pelos peixes. Quando o contraste entre as concentrações encontradas nos tecidos muscular e hepático é pequeno (e.g. concentrações de As em Robalos Peva do rio Morrão para tecidos muscular $1,0 \pm 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e hepático $1,4 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$), há um indício de contaminação crônica por aquele elemento, uma vez que o primeiro tecido tem metabolismo baixo e precisa de mais tempo para assimilar o contaminante. Em contrapartida, quando o contraste entre as concentrações é muito grande (e.g. concentrações de Zn em amostras de Robalo-Peva do rio Morrão para tecidos muscular $17,0 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e hepático $62,0 \pm 14,0 \text{ mg kg}^{-1}$), a possibilidade

de se caracterizar uma exposição recente ao contaminante é maior. Usando-se estes pressupostos, as concentrações dos elementos As, Cd, Ni e Pb podem estar refletindo contaminação crônica dos organismos por esses elementos. Em contraste, concentrações de Cu, Fe, Mn, Se e Zn devem refletir contaminação recente dos organismos a esses poluentes.

9. CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que as concentrações de As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se e Zn em amostras de peixes do sistema estuarino de Santos-Cubatão estão acima dos limites máximos de tolerância (LMT) estabelecidos pela legislação brasileira em pelo menos uma das espécies analisadas, podendo apresentar risco à saúde humana por ingestão e à cadeia alimentar, em geral, por biomagnificação trófica, dependendo das quantidades ingeridas na dieta. Concentrações de Cd e Ni estão muito abaixo do LMT.

Os metais Cd, Cr, Cu e Pb estudados em trabalhos anteriores mostraram concentrações muito superiores em sedimentos do estuário em foco, se comparadas àquelas registradas nos tecidos dos organismos analisados neste estudo. Isto pode indicar uma diminuição nos níveis de transferência de metais do ambiente sedimentar para a biota exposta, embora os níveis de Cr e Pb notificados no presente estudo possam estar subestimados, devido a recuperações insatisfatórias no material de referência (< 67% e 84% respectivamente).

O tecido hepático apresentou concentrações de elementos químicos muito superiores às registradas no tecido muscular devido à sua alta taxa metabólica. Os dados corroboram que o fígado dos organismos analisados se comporta como um centro desintoxicante. Esse tecido parece ser altamente indicado para estudos de contaminação de peixes por poluentes, e mostrou-se um ótimo bioindicador da qualidade ambiental local.

Amostras de espécies de níveis tróficos mais baixos (Tainha e Bagre-Branco) apresentaram maiores concentrações de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn se comparadas às concentrações encontradas na espécie de maior nível trófico (Robalo-Peva). A espécie Tainha foi a que acumulou mais elementos químicos, seguida de Bagre-Branco, Carapeba e Robalo-Peva. Isso sugere que as duas primeiras sejam mais adequadas à função de espécies bioindicadoras da qualidade ambiental no sistema estuarino de Santos-Cubatão. A associação entre o substrato e o hábito alimentar mostrou-se um fator decisivo na absorção de metais pelos organismos.

Variações sazonais nas concentrações de Cd e Cu (maiores valores na coleta de verão) e Cr, Fe, Mn, Pb e Zn (maiores valores na coleta de inverno) nos tecidos musculares e/ou hepáticos das espécies de peixes analisadas foram encontradas. Estes elementos têm histórico de contaminação industrial na área estuarina deste estudo. Em contraste, não foram observadas variações temporais significativas nas concentrações de As, Ni (elementos historicamente não contaminantes da área de estudo) e Se nos tecidos das espécies examinadas. Variabilidade

sazonal nas concentrações de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn Pb, e Zn em águas e sedimentos, conforme estudos anteriores, parece regular a disponibilidade desses elementos à biota local. A abordagem sazonal permite sugerir que a água é principal via de transferência especialmente de Fe e Mn para a biota, enquanto o sedimento é a principal via de transferência particularmente de Cd, Cu, Cr e Pb. O Zn não apresentou uma via de transferência preferencial e As e Se parecem se transferir via dieta. Estudos futuros de monitoramento em organismos do sistema estuarino de Santos-Cubatão devem levar em consideração a variabilidade sazonal a que estão sujeitos os contaminantes.

Apesar de o rio Morrão ser considerado um dos cenários sedimentares mais impactados do sistema estuarino de Santos-Cubatão, como preconiza a literatura, os níveis de As, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, Se e Zn encontrados nos espécimes de peixes dos rios Casqueiro e Cubatão (rios historicamente menos poluídos) foram semelhantes. Isso indica que os sedimentos contaminados deste ambiente não potencializam a transferência de elementos químicos para a biota, pelo menos na mesma ordem de magnitude em que se encontram os contaminantes no ambiente sedimentar.

10. REFERÊNCIAS

- Agah H., Leermakers M., Elskens M., Mohamad Rez Fatemi S., Baeyens W. 2009. Accumulation of trace metals in the muscle and liver tissues of five fish species from the Persian Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157: 499-514.
- Alfonso, C. M. 2006. A Paisagem da Baixada Santista: Urbanização, Transformação e Conservação. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- Almeida F.F.M. & Carneiro C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, 28 (2): 135-150.
- Almeida M. G., Costa J. R., Gaelzer L. R., Rezendo C. E. 2008. Metais pesados em peixes costeiros demersais originários do litoral sueste do Brasil. III Congresso Brasileiro de Oceanografia e I Congresso Ibero-Americano de Oceanografia. Fortaleza (CE).
- Alquezar R., Markich S.J., Booth D.J. 2006. Metal accumulation in the smooth toadfish, *Tetractenos glaber*, in estuaries around Sydney, Austrália. *Environmental Pollution*, 142: 123-131.
- Ashoka S., Peake B. M., Bremner G., Hageman K. J., Reid M. R. 2009. Comparison of digestion methods for ICP-MS determination of trace elements in fish tissues. *Analytica Chimica Acta*, 653: 191-199.
- Azcue J. M. P., Pfeiffer W. C., Donangelo C. M., Fiszman M., Malm O. 1988. Heavy metals in foods from the Paraíba do Sul River Valley, Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis* 1: 250-258.
- Azevedo J.S., Fernandez W.S., Farias L.A., Fávaro D.T.I., Braga E.S. 2009. Use of *Cathorops spixii* as bioindicator of pollution of trace metals in the Santos Bay, Brazil. *Ecotoxicology*, 18: 577-586.
- Baptista-Neto J.A., Gingele F.X., Leipe T., Brehme I. 2006. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*, 49: 1051-1063.
- Barra C.M., Santelli R. E., Abrão J. J., Guardia. 2000. Arsenic speciation – a review. *Química nova*, 23 (1): 58-70.
- Berno L. 2010. Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações granulométricas de sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Dissertação de Mestrado em Geociências - Universidade Estadual de Campinas.
- Bervotes L., Blust R. 2003. Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: relationship with fish condition factor. *Environmental Pollution*, 126: 9-19.
- Bhattacharya B., Sarkar S. K., Das R. 2003. Seasonal variations and inherent variability of selenium in marine biota of a tropical wetland ecosystem: implications for bioindicator species. *Ecological Indicators*, 2: 360-367.

- Bizerril C.R.S.F. & Costa P.A.S., 2001. Peixes Marinhos do Estado do Rio de Janeiro. Fundação de Estudos do Mar - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 233 pgs.
- Boden A. B. S. 2010. Geoquímica de sedimentos de fundo e parâmetros físico-químicos da bacia do rio Morrão, região do estuário de Cubatão: implicações sobre contaminação industrial. Trabalho de conclusão de curso, graduação em geologia, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Bohn A. 1975. Arsenic in marine organisms from West Greenland. *Marine Pollution Bulletin*, 6: 87-89.
- Boldrini C. V. & Navas-Pereira D. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente: Bioacumulação. *Ambiente*, 1(3): 118-127.
- Bordajandi L.R., Gomez G., Fernandez M.A., Abad E., Rivera J., Gonzalez M.J. 2003. Study on PCBs, PCDD/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere*, 53: 163-171.
- Callisto M. & Moreno P. 2006. Bioindicadores como ferramentas para o manejo, gestão e conservação ambiental. In: simpósio sul de gestão e conservação ambiental, Erechim. Anais. 1: 67-78.
- Canli M. & Atli G. 2003. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe,Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, 121(1): 129–136.
- Canli M. & Furness R. W. 1993. Toxicity of heavy metals dissolved in sea water and influences of sex and size on metal accumulation and tissue distribution in the Norway lobster *Nephrops norvegicus*. *Marine Environment and Toxicological Chemistry*, 14: 819–828.
- Cardoso A.G.A., Boaventura G.R., Silva Filho E.V., Broad J.A. 2001. Metal distribution in sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro – Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 12: 767–774.
- Carmo C. A., Abessa D. M. de S., Neto J. G. M. 2011. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente – SP, Brasil. *O mundo da saúde* 35 (1): 64 – 70.
- Castilhos Z.C., Bidone E.D. 2000. Hg biomagnification in the ichthyofauna of the Tapajós River Region, Amazônia, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64: 693-700.
- Cháves H. 1961. Estudio de una nueva especie de robalo del Golfo de México y redescrpción de *Centropomus undecimalis* (BLOCH). Contribución de La Estación de Biología Marina del Instituto Tecnológico de Veracruz. México: *Ciência*, 21(1): 75-83.
- Chaves P. de T. da C. & Otto G. 1998. Aspectos biológicos de *Diapterus rhombeus* (CUVIER) (teleostei, gerreidae) na baía de Guara Tuba, Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, 15 (2): 289 – 295.

- Chaves P. T. C. & Vendel A. L. 1996. Aspectos da alimentação de *Genidens genidens* (Valenciennes) (Siluriformes, Ariidae) na Baía de Guaratuba, Paraná. *Revista Brasileira de Zoologia*, 13 (3): 669-675.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) 1981. Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. Relatório Técnico 231 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 1982. Bioacumulação de metais pesados em peixes da Baía de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil. Relatório Técnico.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 1986. Avaliação da toxicidade das águas e sedimentos dos rios e efluentes industriais da região de Cubatão. Relatório Técnico 226 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 2001. Sistema Estuarino de Santos - São Vicente. Relatório Técnico.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 2006. Levantamento do tipo e origem dos organismos aquáticos consumidos pela população da região do estuário de Santos e São Vicente. Relatório Técnico.
- Curcho M. R. S. M., Farias L. A., Fonseca B. C., Nascimento S. M., Kuniyoshi L. S., Braga E. S., Baggio S. R., Fávaro D. I. T. 2009. Micronutrients (ca, fe, k, na, se, zn) assessment and fatty acids profile in fish most consumed by cubatão community, São Paulo, Brazil. *International Nuclear Atlantic Conference - Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009* Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN - ISBN: 978-85-99141-03-8.
- Day Jr. J. W., Hall C. A. S., Kemp W. M., Yáñez-Arancibia A. 1989. Estuarine Ecology. *Nova York, Wiley-interscience publication*, 558 p.
- Deshpande A., Bhendigeri S., Shirsekar T., Dhaware D., Khandekar R.N. 2009. Analysis of heavy metals in marine fish from Mumbai Docks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 493-500.
- Eaton A. D.; Greenberg A. E.; Clesceri L. S. Fish. 1998. IN: Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington D. C.: APHA, p.1092-10107.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 1972. Water quality criteria. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 1999. Integrated risk information system (IRIS) on elemental mercury. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). 2000. Guidance for assessment contaminant data for use in fish advisories. Washington DC.

- EUROPEAN UNION (EU). 2006. Commission regulation N° 1881. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union.
- Faccini P. 2010. Geoquímica de elementos-traço na interface água-sedimento no Sistema Estuarino Santos-Cubatão. Estudo de caso do Rio Cubatão, Estado de São Paulo. Trabalho de conclusão de curso, graduação em geologia, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Falconer C.R., Shepherd R.J., Pirie J.M., Topping G. 1983. Arsenic levels in fish and shellfish from the North Sea. *Experimental Marine Biology and Ecology* 71: 193-203.
- Farias L. A., Fávaro D. I. T., Curcho M. R. S. M., Fonseca B. C., Nascimento S. M., Kuniosh L., Braga E. S. 2009. Mercury and selenium accumulation assessment in fish most consumed by cubatão community, São Paulo, Brazil. *International Nuclear Atlantic Conference - Rio de Janeiro, RJ, Brazil*. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN - ISBN: 978-85-99141-03-8.
- Ferreira A., Cortesão C., Castro O., Vale C. 1990. Accumulation of metals and organochlorines in tissues of the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado estuary. *Science Total Environmental*, 97/98: 627–639.
- Filipovi V & Raspor B. 2003. Metallothionein and metal levels in cytosol of liver, kidney and brain in relation to growth parameters of *Mullus surmuletus* and *Liza aurata* from the Eastern Adriatic Sea. *Water Research*, 13: 3253-3262.
- Fishbase (2010). Disponível em <http://www.fishbase.org>. Acessado em novembro de 2010.
- Fishbase (2011). Disponível em <http://www.fishbase.org>. Acessado em julho de 2011.
- Fonseca B. C., Farias L. A., Curcho M. R. S. M., Braga E. S., Fávaro D. I. T. 2009. Avaliação da concentração de elementos traço e de mercúrio total em pescados comercializados na cidade de Cubatão, estado de São Paulo. *International nuclear atlantic conference - Rio de Janeiro, RJ, Brazil*. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN - ISBN: 978-85-99141-03-8.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATION (FAO). 1997 – Introdução à avaliação de mananciais de peixes tropicais. Documento técnico sobre as pescas. 404 pgs.
- Forstner U., Wittman G.T.W., Prosi F., Lierde J.H. van. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd. Ed.Rev. Berlin: Springer. 483 p.
- Francesconi K. A. 2007. Toxic metal species and food regulations making a healthy choice. *Analyst* 132: 17-20.
- Gefe W., Amorim L.F.C., Amorim A.C., Amorim A.F.C. 2004. Aspectos sócio-econômicos da pesca artesanal na região da Baixada Santista. IV Congresso brasileiro de pesquisas ambientais e saúde, Santos. p. 13-21.

- Giordano R., Arata P., Ciaralli L., Rinaldi S., Giani M., Cicero A.M., Costantini S. 1991. Heavy metals in mussels and fish from Italian coastal Waters. *Marine Pollution Bulletin*, 22: 10- 14.
- Girling C. A. 1984. Selenium in agriculture and the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 11: 37 – 65.
- Goldenstein L. *et al* 1965. A baixada Santista – Aspectos Geográficos. São Paulo: Edusp v. 4.
- Gomes C. Q., Franco M. W., de Souza E. A., Aguiar R. 2007. Absorção e toxicidade do arsênio em Geitlerinema UFV-E01 (Cyanobacteria) e Stigeoclonium UFV-02 (Chlorophyta). *Revista Brasileira de Biociências*, 5 (2): 1125-1127.
- Gonçalves W. F. de L. 2009. Sazonalidade geoquímica em águas intersticiais, superficiais e sedimentos estuarinos de Cubatão (SP), impactados por atividades industriais. Campinas, 2007. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 40p.
- Gutberlet, J. 1996. Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 244 pp.
- Henry F., Amara R., Courcot L., Lacouture D., Bertho M. L. 2004. Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International*, 30: 675-683.
- Hill K. 2004. Smithsonian Marine Station at Fort Pierce. Disponível em: <www.sms/irlspec/Centro_undeci.htm>. Acesso em: 2 junho de 2011.
- Hoshika K., Suguio K., Hirata S., Tessler M. G., Mishima Y., Mahiques M.M. 1996. Variações decadais nos teores de elementos metálicos nos sedimentos do estuário santista. Simpósio sobre Oceanografia - IOUSP, 5. São Paulo, Inst. Oceanográfico da USP. Resumos 353 pgs.
- IBGE (2010) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo demográfico 2010. Disponível em <http://www.censo2010.ibge.gov.br/> (acessado em 25 de junho de 2011)
- Irwin R.J., VanMouwerik M., Stevens L., Seese M.D., Basham W. 1998. Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. Distributed on the Internet via the Nature Net portion of the Park Service Home Page (www.nps.gov).
- Karadede H., Oymak S. A., Unlu E. 2004. Heavy metals in mullet, Liza abu, and catfish, Silurus triostegus, from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environment International* 30: 183-188.
- Klaassen C.D Louis J., Casarett L.J., Doull J. (eds.). 1995. Casarett & Doull's - Toxicology : the basic science of poisons. New York, McGraw-Hill, 1051 pp.

- Klumpp A., Domingos M., Klumpp G. 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertilizer industries at Cubatão, Brazil. *Science of the Total Environment*, 192: 219-228.
- Lacerda L. D. 1998. Biogeochemistry of trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. Mangrove ecosystems occasional papers N°2. *International Society for Mangrove Ecosystems*, Okinawa, 65 p.
- Lacerda L.D.D. 1994. Biogeoquímica de metais pesados em ecossistemas de manguezal. Tese de pós – doutorado, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 69 pp.
- Leitão Filho H. de F., Pagano D.N., Cesar O., Timoni J.L., Rueda J.J. 1993. Ecologia da mata atlântica em Cubatão. Campinas, Editora UNESP/ Editora da Unicamp: São Paulo/ Campinas, 184p.
- Leung K. M. Y., Morgan I. J., Wu R. S. S., Lau T. C., Svavarson J., Furness R. W. 2001. Growth rate as a factor confounding the use of dogwhelk *Nucella lapillus* as biomonitor of heavy metal contamination. *Marine Ecology Progress Series*, 221: 145-159.
- Lima-Júnior R.G. de S., Araújo F. G., Maia M. F., Pinto A. S. da S. B. 2002. Evaluation of Heavy Metals in Fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section A*, 89: 171-179.
- Linde A. R., Sánchez-Galán S., Vallés-Mota P., Garcia-Vázquez E. 2001. Metallothionein as bioindicator of freshwater metal pollution: European eel and browntrout. *Ecotoxicol. Environmental Safety*, 49: 60–63.
- Linde A. R., Sanchez-Galan S., Izquierdo J. I., Arribas P., Maranon E., Garcia-Vazquez E. 1998. Brown Trout as biomonitor of heavy metal pollution: effect of age on the reliability of the assessment. *Ecotoxicological and Environmental Safety*, 40: 120–125.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, 29: 256–263.
- Luiz-Silva W., Machado W., Matos R. H R. 2008. Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System-Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 19 (8): 1490-1500.
- Magnoli D & Araujo R. 2001. Geografia: Paisagem e Território: Geral e Brasil. São Paulo: Editora Moderna, 3 ed., 432 pp.
- Maher W., Baldwin S., Deaker M., Irving M. 1992. Characteristic of selenium in Australian marine biota. *Applied Organometallic Chemistry*, 6: 103-112.
- Mansour S.A., Sidky M.M. Ecotoxicological studies. 2002. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry*. 78: 15-22.

- Menezes N. A. & Figueiredo J. L. 1980. Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil. Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo.
- MERCOSUL – Mercado Comum do Sul – Resolução N° 102/94 de 1° de janeiro de 1995 - Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, Decreto N° 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o decreto de N° 50.040 de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras de emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto N° 691 de 13 de março de 1962.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância Sanitária, Portaria N° 685, de 27 de agosto de 1998. Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos.
- Muller R. G. 2000. The 2000 stock assessment update of common snook, *Centropomus undecimalis*. Fish and Wildlife Conservation Commission. *Florida Marine Research Institute*. St. Petersburg, Florida, 22 p.
- Mzimela H. M., Wepener V., Cyrus D.P. 2003. Seasonal variation of selected metals in sediments, water and tissues of the groovy mellet, *Liza dumerelii* (Mugilidade) from the Mhlatheze Estuary, South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 659-676.
- Nayaka B. M. S., Ramakrishna S., Jayaprakash, Delvi M. R. 2009. Impact of heavy metals on water, fish (*Cyprinus carpio*) and sediments from a water tank at Tumkur, India. *International Journal of Oceanography and Hydrobiology*, 38 (2): 17-28.
- Neetu Malik, Biswas A.K., Qureshi T.A., Borana K., Rachna Virha. 2010. Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160: 267-276.
- Neff J. M. 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environmental Toxicological Chemistry*. 16: 917-927.
- Nizoli E. 2007. Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Campinas, 2007. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 47p.
- Nizoli E.C., Luiz-Silva, W. 2009 O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, Sudeste do Brasil. *Química Nova*, 32: 365–372.
- Nsikak U.B., Joseph P.E., Akan B.W., David E.B. 2007. Mercury accumulation in fishes from tropical Aquatic ecosystems in the Niger Delta, Nigeria. *Current Science*, 92:781–785.

- Olsvik P.A., Gundersen A.R.A., Zachariassen K.E. 2000. Metal accumulation and metallothionein in two populations of brown trout, *Salmo trutta*, exposed to different natural water environments during a run-off episode. *Aquatic Toxicology*. 50: 301 - 316.
- Peakall D. & Burger J. 2003. Methodologies for assessing exposure o metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 110-121.
- Pérez-Pinzón M. A., Lutz P. L. 1991. Activity related cost of osmoregulation in the juvenile snook (*Centropomus undecimalis*). *Florida: Bulletin of Marine Science*. 48 (1): 58-66.
- Phillips D. H., Thompson G. B., Gabuji K. M., Ho C. T. 1982. Trace metals of toxicological significance to man in Hong-Kong seafood. *Environmental Pollution* 3: 38-45.
- Plumlee G.S., Logsdon M.J. 1998. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologists. INC., BookCrafters: Chelsea, 371 p.
- Pourang N., Tanabe S., Rezvan S., Dennis J. H. 2005. Trace elements accumulation in edible tissues of five sturgeon species from the Caspian Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 100: 89-108.
- Raessler M., Rothe J., Hilke L. 2005. Accurate determination of Cd, Cr, Cu, and Ni in woodlice and their skins is moulting a means of detoxification?. *Science of Total Environmental*, 337: 83-90.
- Rao L. M., & Padmaja G. 2000. Bioaccumulation of heavy metals in *M. cyprinoids* from the harbor waters of Visakhapatnam. *Bulletin of Pure and Applied Science*, 19(2): 77-85.
- Ravera R.C., Beone G.M., Dantas M., Lodigiani P. 2003. Trace element concentrations in fresh water mussels and macrophytes as related to those in their environment, *Journal of Limnology*, 62(1): 61-70.
- Reis P.A. & Almeida C. M. R. 2008. Matrix importance in animal material pre - treatment for metal determination. *Food Chemistry* 107: 1294-1299.
- Retief N.R., Avenant-Oldewage A., Du Preez H.H. 2009. Seasonal study on *Bothriocephalus* as indicator of metal pollution in yellowfish, South Africa. *Water SA* (online), 35(3).
- Rivas L. R. 1986. Sistematic Review of the Perciform fishes of the genus *Centropomus*. American Society of Ichthyologist and Herpetologist. *Copeia*, 3: 579-611,
- Rivas L. R. 1962. The Florida fishes of the genus *Centropomus*, commonly known as snook. Quarterly Journal of the Florida Academy of Science. Ichthyological Laboratory and Museum, Departament of Zoology, University of Miami. Contribution n. 42. Florida: Florida Academy of Sciences, 25 (1): 53-64

- Santos Filho E., Souza e Silva R., Barretto H. H. C., Inomata O. N. K., Lemes V. R. R., Kussumi T. A., Rocha S. O. B. 1993. Concentrações sanguíneas de metais pesados e praguicidas organoclorados em crianças de 1 a 10 anos. *Revista Saúde Pública*, 27 (1): 59-67.
- Silva C. C. do A., Tomassi L. R., Pereira D. N., Boldrini A. 1983. Níveis de mercúrio na baixada Santista. *Ciência e Cultura*, 35 (6): 771-773.
- Sorensen E.M. 1991. Metal Poisoning in Fish. Boca Raton, Flórida, CRC Press, 374 p.
- Svobodova Z., Celechovska O., Kolara J., Randak T., Zlabek V. 2004. Assessment of metal contamination in the upper reaches of the Ticha Orlice River. *Czech Journal of Animal Science*, 49: 458-64.
- Szpilman M. 2001. Peixes marinhos do Brasil. Guia Prático de Identificação. Instituto Ecológico Aqualung. Ed. MAUAD. 288 pgs.
- Taylor R. G., Whittington J. A., Grier H. J., Crabtree R. E. 2000. Age, growth, maturation, and protandric sex reversal in the common snook, *Centropomus undecimalis*, from South Florida waters. *Fishery Bulletin*, 98 (3): 612-624.
- Tepe Y. 2009. Metal concentrations in eight fish species from Aegean and Mediterranean Seas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 501-509.
- Terra B. F., Araújo F. G., Calza C. F., Lopes R. T. Teixeira T.P. 2008. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. *Water Air Soil Pollution* 187: 275-284.
- Turkmen A., Tepe Yalçm, Mustafa T., Mutlu E., 2009. Heavy Metal Contaminants in Tissues of Garfish, *Belone belone* L., 1761, and the Bluefish, *Pomatomus saltatrix* L., 1766, from Turkey Waters. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology* 82: 70-74.
- Tuzen M. 2003. Determination of heavy metals in fish sample of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 80: 119-123.
- Wang Y., Chen P., Cui R., Si W., Zhang Y., Ji W. 2010. Heavy metal concentrations in water, sediment, and tissues of two fish species (*Triplophysa pappenheimi*, *Gobio hwanghensis*) from the Lanzhou section of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 165: 97-102
- Widianarko B., Van Gestel C.A.M., Verweij R.A., Van Staelen N.M. 2000. Associations between trace metals in sediment, water, and guppy, *Poecilia reticulata* (Peters) from urban streams of Semarang, *Indonésia*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46: 101 – 107.
- Yildirim Y., Gonulalan Z., Narin I., Soylak M. 2009. Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149: 223-228.

Zhang L. & Wang W. X. 2005. Effects of Zn pre-exposure on Cd and Zn bioaccumulation and metallothionein levels in two species of marine fish. *Aquatic Toxicology*, 73: 353–369.