

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA BIOLÓGICA**

**ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
ORGANISMOS NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS
PATOS**

JANICE GORIS GARCIA

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Oceanografia Biológica da
Universidade Federal do Rio
Grande, como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE.

Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe Niencheski

RIO GRANDE

Março/2011

À minha vovó amada (*in memoriam*)

*“De todo o amor que eu tenho
Metade foi tu que me deu
Salvando minh’alma da vida
Sorrindo, e fazendo o meu eu...”*

*Desaprender para aprender. Deletar para escrever em cima.
Houve um tempo em que pensava que para isso, seria preciso nascer de novo, mas hoje sei que dá para renascer várias vezes nesta mesma vida. Basta desaprender o receio de mudar."*

Martha Medeiros

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, tenho que agradecer à minha mãe (*in memorian*). Por todo o amor, carinho e apoio incondicionais que me deste, por teres sido tão presente e teres exercido o teu papel de mãe de forma tão perfeita. Estarás sempre comigo, no que há de melhor em mim.

A minha vovó querida (*in memorian*), que não conseguiu me acompanhar até o fim de mais esta etapa da minha vida. Foste minha segunda mãe, e uma das pessoas mais puras que já conheci. Muito obrigada por todo o amor, zelo e atenção que me deste.

A minha dinda, por todo o amor, carinho, apoio, amizade, incentivo e segurança que sempre me proporcionaste.

A minha família em geral, meu pai, tia Maria e tia Beta, pelo carinho e apoio, por acreditarem na minha capacidade e me incentivarem a seguir em frente.

A Wanessa, por estar sempre comigo, há 18 anos. Por ter me ensinado o verdadeiro sentido da palavra amizade, e que ainda é possível acreditar nas pessoas. És o meu porto seguro.

As minhas grandes amigas de longa data Tati, Tati, Marisa, Jani, Gabi, Ju. Por estarem sempre presentes, de alguma forma. Vocês são imprescindíveis na minha vida!!

As minhas amigas mais recentes, que hoje fazem parte da minha vida e que jamais quero perder o contato: Bárbara, Fabby e Taci.

À Gabi, minha irmãzinha, por todos os anos de convívio diário perfeito, quando morávamos juntas no Cassino. Hoje em dia, tu, o João e a Aline são a prova viva de que uma amizade verdadeira continua a crescer mesmo a longas distâncias.

À Paulete, pela amizade, pela convivência maravilhosa que temos, pelas conversas e conselhos e por tornar meu último lar no Cassino um ambiente tão agradável!

Ao Vini, pela amizade, pelas conversas, pelos ótimos momentos juntos, por estar perto sempre que precisei ou não. És um dos presentes que o Cassino me trouxe.

À Karina, pela amizade, confiança, pelas conversas, risadas, conselhos, por sempre me ouvir e ter um comentário certo, muitas vezes engraçado sobre todas as minhas dúvidas, pessoais ou não. Mais um presente, dessa vez trazido pelo Laboratório.

Ao Carlos, por ter me auxiliado, desde o começo quando entrei para o laboratório, pela amizade, conversas, pela paciência nos meus dias de mau-humor causados pela TPM, por sempre me escutar e estar pronto a ajudar no que for.

Ao meu orientador Felipe pelos ensinamentos, por me escutar sempre que precisei, mesmo que o momento não era o mais adequado, pela paciência, por acreditar na minha capacidade, pelas conversas, idéias, dicas, questionamentos e alguns puxões de orelha tão necessários para o meu crescimento. Tenho certeza de que evoluí muito nesses dois anos.

À Mônica, por ter sido a primeira a me orientar nesse mundo científico, pelos ensinamentos, por ter me aceitado e me inserido no Laboratório, pelo incentivo, paciência, por estar sempre pronta a me ouvir e auxiliar, e por participar da minha banca avaliadora.

À Graça, ao Márcio e à Idel, pela amizade, pelas conversas, pelas dicas, por terem me auxiliado tantas vezes, estarem sempre dispostos a ajudar e também, por terem aceitado avaliar meu trabalho.

Ao professor Bemvenuti, por ter aceitado fazer parte da banca avaliadora do meu trabalho.

À Mari, à Liara, ao Bruninho e ao Vandeco pela amizade, ajuda, risadas, por tornar o dia-a-dia no Laboratório tão prazeroso, e muitas vezes fora dele também! Adoro vocês!

Aos colegas do Laboratório de Hidroquímica em geral, por todos esses anos de convívio maravilhoso que com certeza vão deixar muitas saudades e que jamais vou esquecer.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa durante o mestrado.

Muito obrigada!!

ÍNDICE

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	9
INTRODUÇÃO.....	10
CAPÍTULO 1: AVALIAÇÃO CRONOLÓGICA DA ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM CRACAS (<i>Balanus improvisus</i>) NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS.....	14
INTRODUÇÃO.....	14
MATERIAL E MÉTODOS.....	18
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
Comparação entre matrizes analíticas.....	23
Comparação sazonal.....	25
Comparações espacial e interanual.....	27
Comparações com outros estudos.....	34
CONCLUSÕES.....	38
CAPÍTULO 2: ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM MEXILHÕES (<i>Perna perna</i>) NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS.....	40
INTRODUÇÃO.....	40
MATERIAL E MÉTODOS.....	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
Metais traço no mexilhão <i>Perna perna</i> : Molhe Leste x Farol da Conceição.....	46
Comparação interanual.....	49
Aspecto de Consumo Humano.....	54
Comparações com outros estudos	56

CONCLUSÕES.....	61
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO TEMPORAL DA ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO CAMARÃO-ROSA (<i>Farfantepenaeus paulensis</i>) NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS, RS, BRASIL.....	62
RESUMO.....	62
ABSTRACT.....	63
INTRODUÇÃO.....	63
MATERIAL E MÉTODOS.....	66
RESULTADOS.....	68
DISCUSSÃO.....	73
CONCLUSÃO.....	79
REFERÊNCIAS.....	80
CONCLUSÃO GERAL.....	88
REFERÊNCIAS.....	90

RESUMO

Neste trabalho teores de elementos traço As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Ni e Zn foram determinados no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis*, no cirripédio *Balanus improvisus* e no mexilhão *Perna perna*, coletados entre os anos de 2006 e 2010 no estuário da Lagoa dos Patos. Os resultados foram avaliados em função das variações hidrológicas interanuais ocorridas neste estuário e da comparação com resultados anteriores de trabalhos desenvolvidos com estas espécies neste estuário. As cracas inteiras analisadas mostraram-se adequadas ao monitoramento de As, Cd, Pb e Mn, cujos teores relacionaram-se positivamente às concentrações da água estuarina e inversamente à salinidade. Da mesma forma, os mexilhões juvenis apresentaram maiores concentrações de As, Cd, Cr, Pb, Mn e Zn quando o estuário apresentava-se sob condições menos salinas, exibindo o mesmo comportamento destes metais na água. Já os teores de cobre nesses organismos estiveram associados de forma direta à salinidade do estuário. As maiores concentrações de alguns metais nos mexilhões e cracas amostrados no Farol da Conceição, local sem aporte antrópico direto, com relação à região portuária, podem estar relacionadas a um maior aporte de água subterrânea na região de praia. Os resultados obtidos na região do Farol podem ser usados na comparação qualitativa das flutuações de concentrações de metais ocorrentes na região portuária. A análise do camarão inteiro refletiu melhor as condições ambientais do que a fração limpa, com teores de As, Mn, Pb relacionados inversamente à salinidade e teores de cobre relacionados de forma direta a essa variável. A avaliação temporal de metais acumulados nos organismos mostrou uma redução das concentrações da maioria dos elementos analisados, sendo observado um aumento somente nas concentrações de Cd e Zn com relação ao estudo realizado, em mexilhões,

há 10 anos, o que também foi observado para o Cd e Pb nas cracas. A avaliação sanitária dos teores de metais em mexilhões e camarões indicou teores de As, Cr e Cu acima dos limites máximos permitidos pela legislação, indicando a relevância da continuidade do estudo da acumulação de elementos por esses organismos para a identificação de possíveis fontes de contaminação. Soma-se a isso a necessidade de se obter um conhecimento mais aprofundado da variabilidade das concentrações metálicas associadas a aportes continentais e a variações biogeoquímicas do estuário e, sobretudo discernir as frações naturais das antrópicas.

PALAVRAS CHAVE: Metais, bioacumulação, salinidade, condições hidrológicas.

ABSTRACT

In this study concentrations of trace elements As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Ni and Zn were analyzed in the pink shrimp, barnacles *Balanus improvisus* and in the mussel *Perna perna*, sampled between 2006 and 2010 in the Patos Lagoon estuary. The results were evaluated in terms of interannual hydrological variations occurred in this estuary and by comparison with previous data from studies with these species in this estuary. Barnacles total assessed presented to be suitable for monitoring of As, Cd, Pb and Mn, which levels have been correlated positively with concentrations of estuarine water and inversely related to salinity. Likewise, the juvenile mussels showed higher concentrations of As, Cd, Cr, Pb, Mn and Zn when the estuary is presented under less saline conditions, exhibiting the same behavior of these metals in the water. In contrast, the Cu in these organisms was associated directly with salinity of the estuary. The highest concentrations of some metals in mussels and barnacles sampled in Conceição Lighthouse, place without direct anthropogenic contribution, in relation with the port region, it may be related to a major input of groundwater in the coastal area. The data from the region of the Conceição lighthouse can be used in the qualitative comparison of the fluctuations of metal concentrations occurring in the port area. The analysis of whole shrimp reflect better the environmental conditions of the edible part, showed concentrations of As, Mn, Pb inversely related to salinity and concentration of Cu directly related to this variable. Temporal evaluation of metals accumulated in organisms showed a reduction in the concentrations of most elements analyzed. It has been observed an increase only in the concentrations of Cd and Zn in mussels and of Pb in barnacles, compared to the study conducted 10 years ago. The health assessment of the metal levels in mussels and shrimp showed concentrations of As, Cr and Cu

exceeded the maximum allowed by law, indicating the relevance of studies related to element accumulation by these organisms in order to identify possible sources of contamination. Furthermore it is necessary to get a deeper understanding of the variability of metal concentrations associated with continental inputs and biogeochemical changes in the estuary and, especially, to discern the nature fraction to the anthropogenic one.

KEYWORDS: Metals, bioaccumulation, salinity, hydrologic conditions.

INTRODUÇÃO GERAL

Grande quantidade de poluentes chega ao ambiente marinho todos os dias através de transporte e deposição atmosférica, erosão natural, ciclos geoquímicos, e como produtos de atividades antrópicas (Firat *et al.*, 2008).

Nesse contexto, os estuários, zonas de transição entre os ambientes oceânico costeiro e de água continental, representam uma das principais fontes de poluentes para os oceanos.

Dentre os poluentes mais relevantes estão os metais, cuja característica principal é a sua persistência no ambiente, uma vez que não sofrem degradação bacteriana, representando um risco potencial à biota, devido ao seu caráter acumulativo e a sua capacidade de transferência na cadeia trófica (Clarck, 2001).

Os metais podem ser biologicamente essenciais em baixas concentrações, como é o caso do Zinco, Cobre e Ferro, mas que em altas concentrações podem ser tóxicos, ou não essenciais, que não são necessários às funções metabólicas e são tóxicos mesmo em baixas concentrações, como por exemplo, o Arsênio, Cádmiio e o Chumbo (Kennish, 1998).

Uma vez no ambiente marinho, os metais podem afetar os organismos diretamente pelo acúmulo no corpo, ou indiretamente por transferência para os níveis tróficos mais altos na cadeia alimentar (Altindag & Yigıt, 2005).

Tendo em vista o potencial risco de transferência desses contaminantes para a população, em especial através consumo de organismos estuarinos, há uma necessidade de análise e mesmo monitoramento das condições ambientais em termos de contaminação por metais nos ambientes aquáticos.

O uso de organismos marinhos na avaliação do comportamento de metais no ambiente apresenta uma importante função do ponto de vista ecotoxicológico, devido ao fato de que os organismos provêm estimativas da fração biodisponível dos metais no ambiente, originados ambos de fontes naturais e antrópicas (Ruelas-Inzunza & Paez-Osuna, 2000).

Animais marinhos podem acumular metais a partir da água, alimentação, partículas suspensas, sedimento, e através da cadeia trófica (Rainbow, 1995). As concentrações metálicas nos seus tecidos são resultado do balanço entre acumulação, excreção (ambos variam de acordo com a estratégia de acumulação adotada por cada organismo), e diluição pelo desenvolvimento corporal (Blackmore, 2001).

Para uma melhor avaliação da biodisponibilidade dos metais no ambiente é necessário, dessa forma, o uso de um grupo de organismos, no lugar de apenas uma espécie, refletindo a biodisponibilidade dos metais sobre uma variedade de fontes, tais como coluna d'água, partículas em suspensão, sedimentos, fontes específicas de alimentação, etc. (Rainbow *et al.*, 2002; Defew *et al.*, 2005).

Biomonitores ideais devem ser sésseis ou sedentários, de fácil identificação e coleta, abundantes, disponíveis para amostragens que forneçam material suficiente para análises, tolerantes a variações nos parâmetros físico-químicos ambientais, e acumuladores do metal em questão de forma a refletir a disponibilidade deste metal no ambiente em certo período de tempo (Rainbow, 1995).

Cracas e mexilhões são comumente empregados em programas de monitoramento por atenderem a todos os pré-requisitos mencionados, acumulando metais traço da solução e através da alimentação, em ambos os casos a partir do material em suspensão, do plancton e de detritos na água (Rainbow *et al.*, 2002).

No Rio Grande do Sul, o cirripédio *Balanus improvisus* foi utilizado por Baumgarten (1987) na avaliação do estuário da Lagoa dos Patos, e o mexilhão *Perna perna* foi empregado por Furley (1993), para avaliação da região costeira do estado. Ambas as espécies foram validadas nesses estudos como excelentes bioindicadores de metais para a região interna do estuário e para a costa, respectivamente.

Corradi (2002) utilizou estas espécies novamente na avaliação das condições da costa e do estuário, atribuindo as diferenças de concentrações encontradas entre ambos estudos, em parte, devido à variação no aporte de água continental, principalmente por ação das chuvas, sugerindo amostragens de organismos submetidos a diferentes condicionantes ambientais para uma melhor avaliação do comportamento dos metais no estuário. Este autor também avaliou de forma pioneira os teores de metais no camarão-rosa, encontrando teores elevados de Cr. Esta espécie foi novamente utilizada neste estudo, em decorrência da crescente exploração do camarão-rosa e do atual desenvolvimento do seu cultivo em cercados em fazendas nos municípios de São José do Norte e Rio Grande, representando um dos principais recursos econômico da região. (Valentini *et al.*, 2001).

Embora o estuário da Lagoa dos Patos tenha sido alvo de diversos estudos ambientais (Ustra, 2001; Vilas Boas, 1990; Baumgarten & Niencheski, 1990), assim como alguns estudos mostram os efeitos de metais em organismo estuarinos, falta muito conhecimento desses efeitos combinados com fatores ambientais como salinidade e temperatura (Barbieri *et al.*, 2005), e não consta na literatura científica estudos que demonstrem os reflexos das variações hidrológicas interanuais deste estuário na acumulação de metais.

Dessa forma, este estudo teve como foco a avaliação das concentrações dos metais cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, chumbo, arsênio, níquel e zinco bioacumulados no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis*, no cirripédio *Balanus improvisus* e no mexilhão *Perna perna* frente às flutuações nas condições hidrológicas no estuário da Lagoa dos Patos, entre os anos de 2006 e 2010.

Além disso, este estudo também objetivou realizar uma avaliação temporal das concentrações de metais (Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn) em *Balanus improvisus* e *Perna perna*, mediante dados obtidos neste projeto e dados pretéritos, para fornecer um panorama do lançamento de contaminantes na região estuarina da Lagoa dos Patos.

O trabalho foi dividido em três capítulos, correspondente a avaliação dos teores de metais em cada um dos três organismos abordados neste estudo. O último capítulo foi apresentado no formato de artigo, seguindo a formatação da revista *Tropical Oceanography*, a qual será submetido.

CAPÍTULO 1: AVALIAÇÃO CRONOLÓGICA DA ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM CRACAS *Balanus improvisus* NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS

1.1 Introdução

A Lagoa dos Patos, situada entre 30° e 32° de latitude sul constitui-se na maior laguna costeira do Atlântico Sul Ocidental (Garcia & Vieira, 2001). Suas características hidrográficas são dominadas pelos ciclos hidrológicos da sua bacia de drenagem. Aproximadamente 85% da água desta bacia são derivados dos rios Guaíba, Camaquã e do Canal São Gonçalo, que deságuam na lagoa (Herz, 1977). Esta se liga ao Oceano Atlântico através de um pequeno canal, formando uma região estuarina, que abrange uma área da Barra do Rio Grande até uma linha imaginária que liga a Ponta da Feitoria (31°41'S e 52°02'W) à Ponta dos Lençóis (31°48'S e 51°52'W) (Figura 1.1) (Möller & Fernandes, 2010).

No estuário da Lagoa dos Patos, encontra-se um complexo portuário, um dos maiores do país, formado por três portos: o Porto Velho, inaugurado em 1872 e localizado no centro da cidade de Rio Grande, frequentado principalmente por embarcações à vela; o Porto Novo, inaugurado em 1915, onde ocorre movimentação de contêineres, carga e descarga em geral, e o Superporto, uma área de expansão do porto, implantado entre as décadas de 1950 e 1980 (SUPRG, 2011).

Além de abrigar este importante complexo portuário, a região estuarina da Lagoa dos Patos encontra-se em uma posição que a condiciona a fortes pressões ambientais, também em consequência do aumento populacional que vem ocorrendo na

cidade de Rio Grande nos últimos anos, de um parque industrial, e da recente formação de um pólo naval, que representam atividades potencialmente poluidoras.

Alguns estudos desenvolvidos neste ambiente demonstraram, sob certas condições, um fator de enriquecimento para arsênio, cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro e zinco no sedimento e no material em suspensão (Niencheski & Baumgarten, 2000; Vilas Boas, 1990; Baumgarten & Niencheski, 1990). Uma vez que o estuário é utilizado como berçário de espécies de peixes e crustáceos, amplamente consumidos, monitoramentos que envolvam análises de metais neste ambiente devem ser realizados, devido ao potencial risco à população.

Organismos marinhos são amplamente utilizados como biomonitores do ambiente, uma vez que provêm informações acerca da biodisponibilidade de metais (Rainbow, 1995). Dentre os organismos empregados, as cracas são fortes acumuladoras desses elementos, através da alimentação, tolerando uma ampla faixa de cargas de metais, que são acumulados, tanto em seus tecidos moles, no caso de metais essenciais, como na carapaça (Wang & Rainbow, 2000). Alguns estudos demonstram o uso das carapaças na investigação histórica das concentrações de alguns metais, baseado na idéia de que a composição das carapaças reflete a composição do ambiente no qual foram formadas (Hockett *et al.*, 1996). Da mesma forma, as partes moles também podem ser utilizadas como bioindicadoras dos teores de Cd, Pb e Cu associados às suspensões (Baumgarten, 1990).

Para o estuário da Lagoa dos Patos, o uso da craca *Balanus improvisus* foi validado por Baumgarten (1987), que demonstrou a capacidade desta espécie de acumular alguns metais em seus tecidos de forma proporcional às concentrações encontradas no ambiente, e foi novamente utilizada por Corradi (2002) para avaliação

das variações de concentração num intervalo de 15 anos, que observou uma elevação nas concentrações de Mn e Cu bioacumuladas pelas cracas.

A craca *Balanus improvisus* pertence à classe Cirripedia, a qual engloba organismos filtradores suspensívoros, com seis pares de apêndices torácicos para alimentação - os cirros - sendo capazes de capturar partículas de plâncton de diversos tamanhos. São organismos hermafroditas, de fertilização cruzada, e seus ovos desenvolvem-se na cavidade do manto. As formas juvenis são lançadas na água como náuplios (as 20 primeiras mudas costumam ocorrer numa média de 2 a 3 dias de intervalo), e quando estão prontas para a metamorfose final, se fixam a um substrato. (Barnes, 1984).

Sua distribuição geográfica no continente americano ocorre, na costa leste, do Canadá à Patagônia; e na oeste da Califórnia à Columbia. Esses organismos possuem um importante papel na cadeia trófica, servindo de alimento de crustáceos e peixes. (Araújo, 1984; Rainbow & Wang, 2001).

Devido às comprovadas características de *Balanus improvisus* como bioindicador, o presente estudo deu seguimento aos trabalhos anteriores desenvolvidos no estuário da Lagoa dos Patos com esta espécie (Baumgarten, 1987 e Corradi, 2002), através da determinação das concentrações de metais em cracas coletadas em um ponto do complexo portuário de Rio Grande.

Adicionalmente, no presente estudo está sendo contemplada de forma inédita a determinação das concentrações de metais em cracas provenientes do Farol da Conceição, situado na zona de arrebentação ao norte do estuário da Lagoa dos Patos, cerca de 65km da cidade de Rio Grande, como forma de se obter um comparativo das alterações ambientais causadas por atividades portuárias, partindo-se do princípio de

que este local é livre de atividades antrópicas diretas, conforme já demonstrado em estudos anteriores (Furley, 1993; Corradi, 2002).

1.1.1. Objetivos:

- Avaliar as concentrações dos metais arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco bioacumuladas pela craca *Balanus improvisus* entre os anos 2006 e 2010, provenientes do estuário da Lagoa dos Patos e do Farol da Conceição.

- Realizar avaliação cronológica das concentrações de metais em *Balanus improvisus*, mediante a comparação de dados obtidos entre os anos de 2006 e 2010, com dados similares anteriores obtidos por Baumgarten (1987) e Corradi (2002) no estuário da Lagoa dos Patos.

- Realizar avaliação sazonal das concentrações de metais encontradas nas cracas.

- Fazer um comparativo entre as concentrações de metais observadas nas cracas provenientes do Farol da Conceição e da região portuária.

1.2. Material e métodos

1.2.1. Procedimento em campo

As cracas foram obtidas junto a um amostrador de material inerte, que consiste de duas placas de cerâmica de 50cm² colocadas no ambiente, fixadas em um suporte natural, a 1m de profundidade a partir da superfície, conforme indicado por Baumgarten (1987).

Os amostradores foram fixados no estuário da Lagoa dos Patos, em um ponto do Porto Novo (32° 02 482' S; 52° 04 447' W) (Figura 1.1) e no Farol da Conceição (31° 43 834' S e 51° 28 932' W) (Figura 1.1).

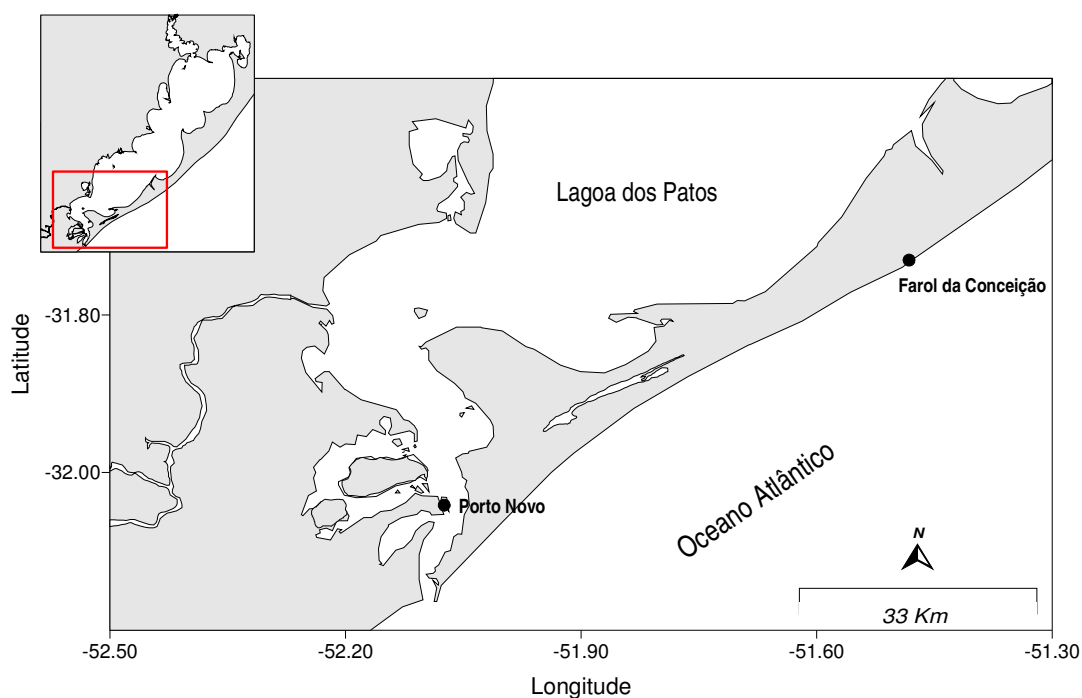


Figura 1.1: Área de estudo com a localização dos pontos de amostragem das cracas.

As placas com as cracas aderidas foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao Laboratório de Hidroquímica da FURG, onde foram congeladas até a análise.

1.2.2. Procedimento em laboratório

1.2.2.1. Limpeza do material

Todo o material utilizado para o processamento das amostras foi lavado com água destilada e água ultrapura antes de ser colocado em uma solução de HNO_3 , com concentrações de 20% para os materiais plásticos e de 5 mol L^{-1} para a vidraria por 5 dias. Após foi enxaguado com água ultrapura, seco em capela de fluxo laminar e selado em sacos plásticos até o momento de sua utilização (Milani *et al.*, 2005).

1.2.2.2. Processamento das amostras

As placas contendo as cracas foram descongeladas, e lavadas com água destilada para a retirada de sedimentos e algas aderidas. As cracas foram retiradas das placas por raspagem com uma espátula plástica, colocadas em uma bandeja forrada com plástico. Inicialmente foi realizada a etapa de biometria, sendo medidos o diâmetro e a altura, e após, a etapa de pesagem.

As tabelas abaixo indicam as datas das coletas dos organismos, os diâmetros médios, máximos e mínimos e o número de réplicas utilizadas para representar cada período de amostragens.

Tabela 1.1: Datas de coletas das cracas *Balanus improvisus* com o número de réplicas representativas de cada período entre parênteses e o diâmetro médio e máximo e mínimo entre parênteses são apresentados.

	PORTO				FAROL			
	VERÃO		INVERNO		VERÃO		INVERNO	
	Data	L (cm)	Data	L (cm)	Data	L (cm)	Data	L (cm)
2006	26/01 (1)	0,67 (0,5 - 1,0)	17/08 (1)	A.D.	26/12/2005 (1)	1,2 (1,1 - 1,5)	17/08 (1)	A.D.
2008	28/01 (3)	0,53(0,4 - 0,8)	18/07 (1)	0,6 (0,3 - 0,9)	28/01 (3)	0,83 (0,5 - 1,1)	---	---
2009	04/03 (4)	0,8 (0,3 -1,2)	---	---	21/01 (2)	0,9 (0,6 - 1,1)	08/07 (2)	1,04 (0,9 - 1,3)
2010	27/04 (2)	0,76 (0,6 - 0,9)	---	---	26/01 (1)	1,06 (0,7 - 1,4)	---	---

*A.D.: Ausência de dados.

Em 2008 não foram obtidos dados de inverno na região do Farol da Conceição, e no ano de 2009, as coletas da área portuária não foram realizadas devido aos cabos de fixação dos amostradores terem sido rompidos, causando submersão das placas, que ao serem recuperadas, não apresentaram organismos fixados.

No verão de 2006, as cracas foram dissecadas sendo retiradas as partes moles para análises. Já nos demais períodos, foram analisadas as cracas inteiras (partes moles e carapaça juntas). Os organismos foram colocados em placas de Petry (cada placa correspondeu a uma réplica) e secas em estufa a 60°C até atingirem peso constante.

Após a secagem, os organismos foram macerados em gral de ágata, sendo pesada massa de aproximadamente 0,5g em frascos de Teflon[®] com tampa, usando balança com precisão de 0,1mg (Niencheski & Baumgarten, 2006).

A cada frasco foi adicionado 5mL de HNO₃ Suprapur[®] e estes permaneceram à temperatura ambiente, fechados, por uma noite. Após este período, foi adicionado 1mL de HCl Suprapur[®], os tubos foram fechados e colocados sobre uma chapa aquecedora a 100°C por 3h. O material digerido, após o esfriamento em temperatura ambiente foi transferido para tubos de polipropileno graduados com tampa. Os frascos foram avolumados a 25 mL com água ultrapura, e mantidos resfriados até o momento da determinação (Niencheski, 2006).

1.2.2.3. Determinação do conteúdo de metais-traço

Os metais Cu, Fe e Zn foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (modelo CG AA 7000 SBC). Já os demais metais, que possuem um histórico de baixas concentrações, também foram determinados por EAA, porém em forno de grafite (modelo ZEISS AAS 5), devido a este último utilizar uma técnica de vaporização eletrotérmica, a qual apresenta maior sensibilidade (Milani, 2009). Para assegurar a qualidade analítica, foram utilizados em cada batelada de análises, o material certificado de referência IAEA-350 (Tuna-Fish, músculo), seguindo o mesmo procedimento metodológico aplicado nas amostras. A recuperação média do material de referência não ultrapassou uma variação de 10% do valor certificado. As concentrações encontradas encontram-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Limite de detecção dos metais ($\mu\text{g.L}^{-1}$), valores certificados ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) e valores encontrados ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) do material de referência IAEA 350 (valores médios, mínimos e máximos entre parênteses) são apresentados.

	Valores certificados	Valores encontrados (n=5)	Limite de Detecção
As	3,73 (2,5 - 5,71)	1,53 (1,27 - 3,53)	0,17
Cd	0,032 (0,018 - 0,05)	0,034 (0,033 - 0,04)	0,01
Cr	0,75 (0,55 - 1,01)	0,73 (0,48 - 0,79)	0,39
Cu	2,83 (2,55 - 3,1)	2,79 (2,52 - 2,79)	0,02
Fe	72,1 (66,7 - 77,3)	75,61 (68,91 - 86,1)	0,19
Mn	0,6 (0,52 - 0,74)	0,68 (0,42 - 0,96)	0,03
Ni	0,46 (0,32 - 1,13)	0,34 (0,33 - 0,4)	0,34
Pb	0,48 (0,2 - 0,86)	0,49 (0,46 - 0,53)	0,04
Zn	17,4 (16,6 - 18,5)	17,61 (15,98 - 20,01)	0,002

1.2.2.4. Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas através do programa Statistica 6.0. Primeiramente, foram testadas a normalidade dos dados de metais relativos às cracas coletadas no Farol da Conceição e na região portuária, através do teste Shapiro-Wilk. A homogeneidade das variâncias foi avaliada através do teste Cochran.

As concentrações de Cd e Mn determinadas nas cracas coletadas em ambos locais não apresentaram distribuição normal nem homocedasticidade com nenhuma das transformações indicadas por Zar (1984), sendo então aplicado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis para avaliar as diferenças entre os anos e entre os locais. As mesmas diferenças foram testadas para os demais metais pela aplicação de ANOVA bifatorial, com teste de *Tukey* a posteriori, uma vez que apresentaram distribuição normal.

A comparação interanual foi feita para os dois locais em separado. Também foram utilizados somente os resultados relativos às coletas de verão, tendo em vista a ausência de dados para tal comparação no período de inverno em ambos locais.

Para as comparações cronológicas foi utilizada ANOVA de uma via, para a comparação dos metais Fe, Zn, e Cu entre os estudos de Baumgarten (1987), Corradi (2002) e do presente estudo. Como os dados para Mn não foram homogêneos, foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. Já os metais Pb, Cd e Cr só foram comparados entre os resultados de Corradi (2002) e o presente estudo, uma vez que em Baumgarten (1987) estes metais foram determinados por uma técnica analítica distinta dos outros dois. Para tal comparação, foi utilizado então, o teste-t. Os metais As e Ni não foram contemplados em Baumgarten (1987) nem em Corradi (2002).

Os gráficos foram gerados no software SigmaPlot 11, sendo representados o valor médio e o desvio padrão dos resultados.

1.3. Resultados e Discussão

1.3.1. Comparação entre matrizes analíticas

A avaliação entre matrizes analíticas foi feita através da comparação das concentrações de metais encontradas nas cracas coletadas no ano de 2006, onde foram analisadas somente as partes moles, com as cracas coletadas nos demais anos, as quais foram analisadas as cracas inteiras (carapaça e partes moles juntas).

As partes moles analisadas apresentaram concentrações mais altas de Zn, Cu e Fe com relação aos teores encontrados ao analisar todo organismo, tanto para as cracas amostradas na região portuária quanto no Farol da Conceição (Figura 1.2).

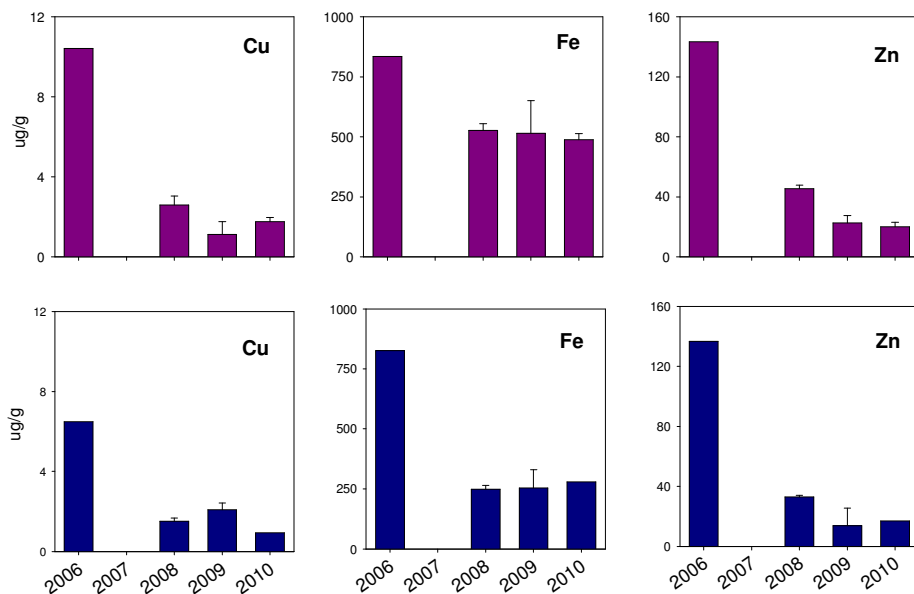


Figura 1.2: Concentrações médias e desvio padrão de Cu, Fe e Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em *Balanus improvisus* no estuário da Lagoa dos Patos (rosa) e no Farol da Conceição (azul). Em 2006, foram analisadas somente as partes moles, e nos demais anos as cracas inteiras.

Alguns metais traço são incorporados nas conchas de moluscos e cracas através da substituição do cálcio na fase cristalina da concha, enquanto que outros estão associados à matriz orgânica (Hockett *et al.*, 1997).

Como Cu, Fe e Zn são considerados oligoelementos sendo requisitados para diversas funções biológicas, altas concentrações tendem a ser encontradas nos tecidos internos (Phillips, 1990; Powell & White, 1990). O Cu é utilizado em grandes quantidades em crustáceos devido a sua grande capacidade de carrear oxigênio estando presente em altas concentrações nos pigmentos sanguíneos. (Firat *et al.*, 2008). Já o Fe e Zn participam de processos enzimáticos e respiratórios (Frenet & Alliot, 1985).

Al-Thaqafi & White (1991) mediram concentrações metálicas em conchas e em tecidos moles de cracas e encontraram concentrações de Cu e Zn de 2 a 10 vezes maiores nos tecidos moles em comparação às conchas das cracas.

Baumgarten (1987) também encontrou maiores concentrações de metais essenciais nas partes moles da mesma espécie, enquanto que metais não essenciais, como Cd e Pb, assim como Mn, apresentaram as maiores concentrações na carapaça, onde podem ficar adsorvidos e, conseqüentemente, em organismos inteiros, uma vez que a carapaça representa cerca de 90% da massa das cracas.

1.3.2. Comparação sazonal

Área portuária: 2008

A comparação visual demonstrou que todos os metais apresentaram concentrações mais altas para o período de inverno, com exceção do Zn, que não variou entre os períodos (Figura 1.3).

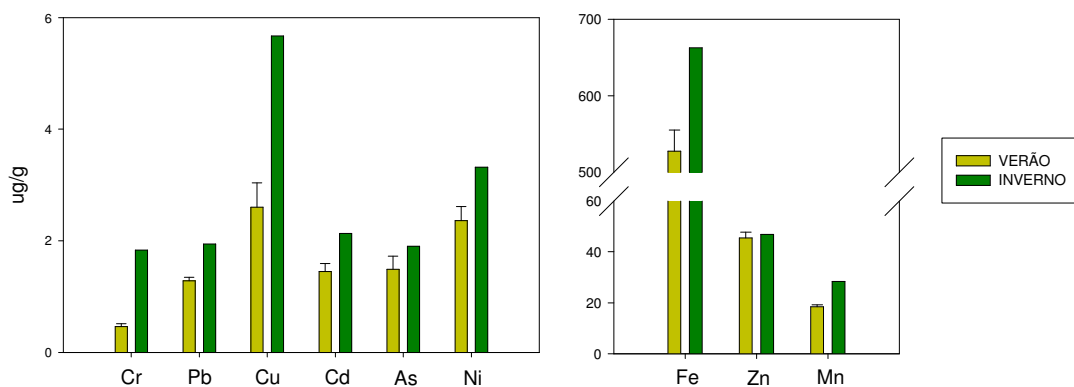


Figura 1.3: Concentrações médias e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em cracas nos períodos de verão e inverno de 2008 na região portuária. No inverno não foram apresentados desvios-padrão por haver somente um dado representativo do período.

O período de inverno apresentou um regime de vazante (SUPRG, 2011) ocasionado pela alta pluviosidade neste período e conseqüentemente uma maior descarga de material através dos rios. Com isso, as maiores concentrações de metais observadas no inverno podem refletir o aporte de metais das atividades industriais,

urbanas ou provenientes de atividades agrícolas realizadas ao longo da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos.

Já o verão apresentou um regime de enchente, comum para este período na região, causando uma maior penetração de água salina no estuário e, conseqüentemente uma diluição dos aportes (SUPRG, 2011), além de reduzir o tempo de permanência dos metais dissolvidos na coluna d'água, pois são removidos, principalmente pelo fenômeno clássico da floculação (Windom *et al.*, 1999; Vreumingen, 2007).

Baumgarten (1987) observou que os teores de Zn bioacumulados por *Balanus improvisus* não refletiram positivamente as alterações de Zn no ambiente, possivelmente por processos internos de regulação deste metal.

Farol da Conceição: ano de 2009

Os metais As e Zn não foram incluídos nesta comparação pela ausência de dados no período do inverno.

Assim como na região portuária, no Farol da Conceição as concentrações dos metais foram maiores no inverno que no verão ($p < 0,05$), com exceção do Ni e do Pb (Figura 1.4).

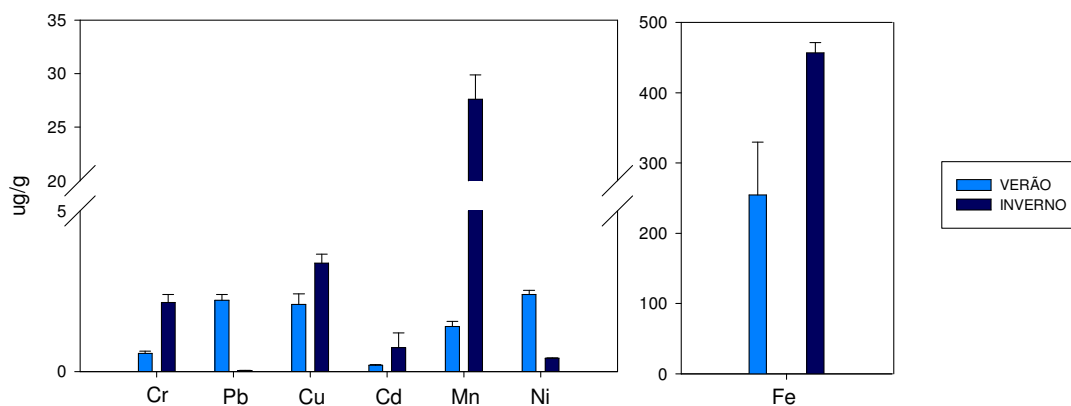


Figura. 1.4: Teores médios e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) em cracas amostradas no Farol da Conceição nos períodos de inverno e verão de 2009.

As maiores concentrações dos elementos no inverno eram esperadas, uma vez que neste período há uma maior pluviosidade e o nível da lagoa tende a aumentar em decorrência das chuvas, aumentando o aporte de material da lagoa para a região de praia.

Já com relação aos metais Ni e Pb, as maiores concentrações nas cracas coletadas no período de verão podem estar associadas a diferenças fisiológicas dos organismos causadas por variações de temperatura, que podem alterar a metabolização dos compostos (Watson *et al.*, 1995; Brock, 1998; Wang & Fischer, 1999). No entanto, são necessários estudos mais aprofundados para um melhor entendimento do comportamento dos metais nessa região.

1.3.3. Comparações espacial e interanual

De forma geral, os maiores valores de metais foram encontrados nas cracas amostradas na região portuária, com exceção dos metais As no ano de 2008, Cr no ano de 2009 e Pb, neste ano e em 2010, que apresentaram teores significativamente mais altos nas cracas coletadas no Farol da Conceição ($p < 0,05$). (Figura 1.5).

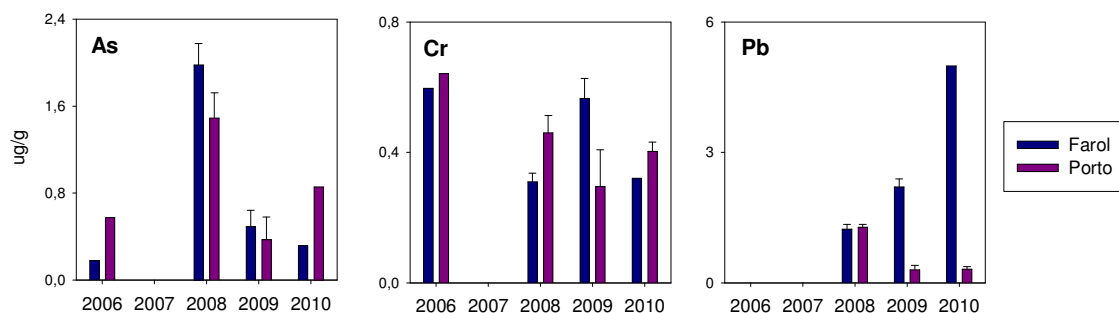


Figura 1.5: Teores médios e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) em cracas, entre os anos de 2006 e 2010. Em 2006 foram analisadas somente as partes moles e nos demais anos as cracas inteiras. A ausência de desvio-padrão em alguns anos correspondem a somente um valor representativo para o período.

As concentrações mais altas de alguns metais nas cracas amostradas no Farol da Conceição, local sem aporte antrópico direto (Furley, 1993) indicam a existência de alguma fonte que não se relaciona às atividades portuárias, indicando a necessidade de uma investigação de possíveis fontes de contaminação nesta região ou mesmo, a determinação do background local.

Além de fatores relacionados ao próprio ambiente, outros associados ao metabolismo das cracas também podem influenciar nas diferenças de concentração observadas entre os locais, como a variabilidade existente nas concentrações metálicas entre indivíduos de uma mesma população que se desenvolvem inclusive no mesmo local de assentamento (Watson *et al.*, 1995; Langston & Spence, 1995).

Adicionalmente, diversos estudos relatam uma forte correlação entre a concentração de metais não essenciais, com o diâmetro médio das carapaças (Boyden, 1974; Baumgarten, 1987), bem como com o peso médio dos tecidos de bivalves e cracas (Boalch *et al.*, 1981; Phillips & Rainbow, 1988; Blackmore *et al.*, 1998), e estes fatores devem ser levados em consideração para a comparação entre diferentes locais (Watson *et al.*, 1995). No presente estudo, tanto no ano de 2008, como no ano de 2010, as cracas coletadas no Farol da Conceição apresentaram diâmetros e pesos médios

maiores do que as cracas coletadas na região portuária, o que pode ter influenciado nas diferenças de concentrações nas cracas de ambos locais.

Para a minimização desses problemas as coletas em diferentes locais devem ser realizadas no mesmo dia, e deve ser empregado um maior número de réplicas de amostras compostas, a fim de diminuir a variabilidade intrapopulacional.

Além disso, deve-se utilizar de cracas pertencentes à mesma faixa de tamanho, como forma de homogeneizar os possíveis efeitos dos diferentes tamanhos e das mudas sobre as variações dos teores metálicos bioacumulados (Baumgarten, 1987).

Região portuária

Diferenças significativas foram observadas entre os anos de 2008 e 2010, neste local. Concentrações maiores de As, Pb e Cd foram observadas nas cracas coletadas em 2008 e de Mn nos organismos amostrados em 2010 ($p < 0,05$) (Figura 1.6).

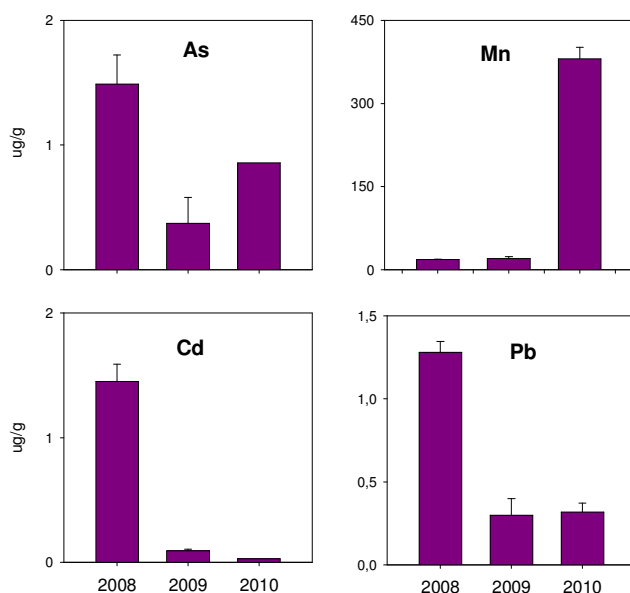


Figura 1.6: Teores médios e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ – peso seco) em cracas da área portuária, entre os anos de 2008 e 2010.

A bioacumulação depende, em grande parte, da biodisponibilidade de contaminantes no ambiente (Sokolowski *et al.*, 2004) que está associada, além da concentração total dos metais presentes no meio, à salinidade. Baixas salinidades são conhecidas por aumentar a biodisponibilidade de alguns metais (Nugegoda & Rainbow, 1995), especialmente os que são complexados por cloretos, como é o caso do Pb e Cd, onde sua absorção por muitos invertebrados é ampliada em salinidades reduzidas (Rainbow *et al.*, 2004). Esta maior absorção em águas menos salinas ocorre porque, nessas condições, há uma menor disponibilidade de cálcio no meio e como estes metais apresentam similaridade química com o cálcio, substituem este elemento durante as carbonatações da carapaça, formando carbonatos de Cd e de Pb (Bryan *et al.*, 1965, *In* Baumgarten, 1987)

Os altos valores desses metais encontrados no ano de 2008 condizem com essa observação, uma vez que o período que antecedeu a coleta desse ano foi considerado chuvoso e, conseqüentemente, a salinidade no estuário da Lagoa dos Patos estava em torno de 15 em janeiro (Pereira, 2010), quando os organismos foram amostrados. Rainbow *et al.* (2003) também encontrou uma absorção significativamente mais alta de Cd por cracas da espécie *Balanus amphitrite* expostas à salinidade 15, em comparação a salinidades em torno de 30, o que foi observado neste estudo no ano de 2009 (Tabela 1, capítulo 3).

Além de aumentar a biodisponibilidade dos metais pela redução de processos de complexação, em períodos chuvosos há um maior aporte continental, trazendo uma maior quantidade de contaminantes para o estuário, o que ficou evidenciado pelas maiores concentrações de Cd, e especialmente de Pb e As na água estuarina amostrada em 2008, com relação aos demais anos (SUPRG, 2010).

O período que antecedeu o verão de 2010, assim como o de 2008, também foi considerado chuvoso. Entretanto, durante o mês de abril de 2010, anterior à coleta deste ano, a salinidade atingiu valores em torno de 25, tendo em vista a redução de chuvas ocorrida para a região de Rio Grande, o que possibilitou a penetração de água salgada no estuário. Com isso, houve uma maior diluição dos aportes, com menores concentrações desses elementos na coluna d'água com relação ao ano de 2008 (SUPRG, 2010), bem como uma redução na disponibilidade de Cd, Pb e As por processos de complexação com cloretos, e conseqüentemente menor absorção desses elementos pelas cracas.

Contrariamente a esses metais, em 2010 a água estuarina apresentou uma maior concentração de Fe e Mn (SUPRG, 2010), sendo este último também observado em maiores concentrações nas cracas amostradas neste ano.

Alguns estudos mostram uma grande correlação entre Fe e Mn (Lacerda & Marins, 2006; Lacerda *et al.*, 2005; Blackmore, 1999) em sedimentos, e a alta disponibilidade deste último, juntamente com o Fe pode estar associada à ressuspensão de partículas de sedimentos ricas em matéria orgânica (Blackmore, 1999; Rainbow & Blackmore, 2001). A penetração da água marinha junto ao fundo, que ressuspende o sedimento depositado pode ter contribuído para a maior disponibilidade de Mn, que foi absorvido pelas cracas.

Além disso, Baumgarten (1987) verificou que em águas mais salinas (as quais estão associadas a maiores valores de pH) o equilíbrio hidroquímico do meio desloca-se em favor de uma maior disponibilidade dos carbonatos, favorecendo a formação e crescimento das carapaças. Esta constatação foi observada neste estudo, no qual as

cracas coletadas no verão de 2008 apresentaram diâmetro médio em torno de 0,5cm enquanto que no de 2010, no qual o estuário apresentou salinidade um pouco maior, o diâmetro médio foi de 0,76cm.

Alguns estudos indicam uma correlação negativa entre tamanho e concentração de alguns metais para organismos filtradores (Bryan, 1979; Baumgarten, 1987; Pourang & Dennis, 2005; Mantelatto & Christofolletti, 2001), devido ao fato dos animais menores possuírem um alto metabolismo, aumentando a absorção de metais via alimentação (Gerhardt, 1990).

Neste estudo, este comportamento inverso entre diâmetro médio e conteúdo de metais só não foi observada para o Mn, resultado também encontrado por Baumgarten (1987) e atribuído ao fato de que cracas maiores possuem carapaças mais carbonatadas e menos porosas, tendendo a acumularem maiores teores de Mn por associação ao carbonato na formação das carapaças. Entretanto, as carapaças muitas vezes são irregulares, uma vez que um indivíduo pode crescer sobre outro quando em condições favoráveis. Dessa forma, a melhor maneira de verificar a relação do tamanho do indivíduo com o conteúdo de metais se dá pelo peso das partes moles (Blackmore *et al.*, 1998; Powell & White, 1990; Rainbow *et al.*, 2002; Rainbow *et al.*, 2004), o que não pode ser realizado neste estudo pelas cracas não terem sido dissecadas.

Farol da Conceição

As cracas amostradas no Farol da Conceição também apresentaram diferenças significativas na concentração dos metais avaliados entre os anos de amostragens.

As cracas coletadas no ano de 2008 exibiram as maiores concentrações de As, Cd e Ni, e as do ano de 2010, de Pb e Mn (Figura 1.7).

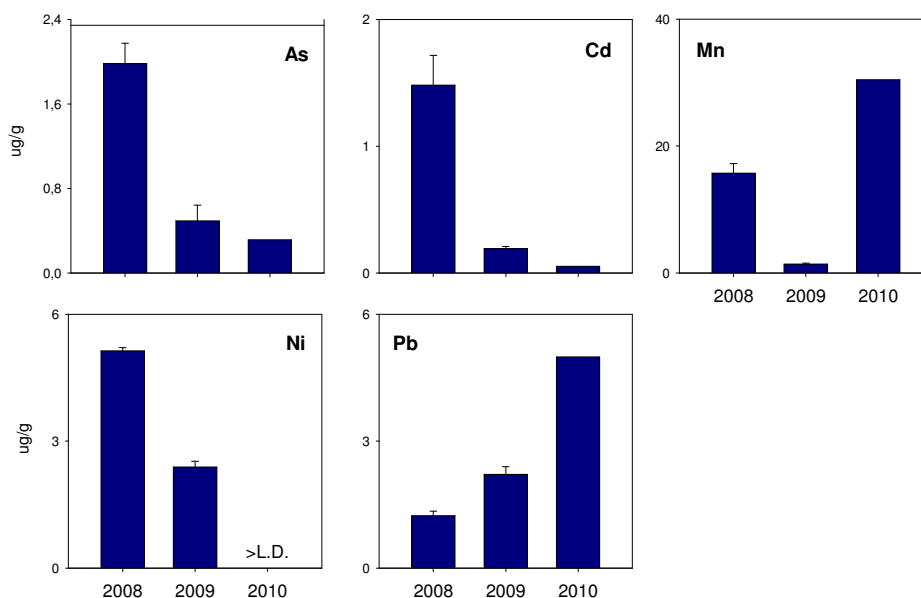


Figura 1.7: Concentrações médias e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ – peso seco) em cracas, entre os anos de 2008 e 2010 no Farol da Conceição. L.D = Limite de Detecção.

As diferenças encontradas podem estar associadas a variações ambientais. Alguns estudos demonstraram claramente a importância das águas subterrâneas e dos processos químicos que ocorrem no estuário subterrâneo como causadores de impactos naturais nos ecossistemas marinhos, uma vez que essas descargas podem aumentar o fluxo de metais e a exposição de organismos filtradores e de plantas a contaminantes (Charette & Buesseler, 2004; Kim *et al.*, 2005). Esta influência já foi constatada para a região costeira do Sul do Brasil (Windom & Niencheski, 2003; Windom *et al.*, 2006; Niencheski *et al.* 2007), cuja intensidade dos fluxos está associada ao balanço hidráulico entre a Lagoa dos Patos e a região costeira adjacente. Dessa forma, as maiores concentrações de alguns elementos, em especial nos anos de 2008 e 2010 podem estar associadas à intensa pluviosidade ocorrida no período anterior à coleta

desses anos, que elevou o nível da Lagoa dos Patos, e conseqüentemente o nível do lençol freático, aumentando assim o gradiente hidráulico em relação ao oceano, fazendo com que houvesse um maior fluxo de elementos através da água subterrânea para a região praial. Também nestes sistemas, a recirculação da água oceânica pelos sedimentos permeáveis atua no incremento de elementos dissolvidos para a coluna d'água costeira.

Além disso, a região do Farol da Conceição é um dos locais com maior ocorrência de sangradouros da região costeira do extremo sul do estado, especialmente associados a eventos de intensa pluviosidade (Figueiredo & Calliari, 2005). Estes sangradouros transportam grande quantidade de material e de sedimento e geralmente estão associados à formação de depósitos de turfa (Figueiredo & Calliari, 2006) que apresenta grande capacidade de adsorver metais, devido ao elevado teor de substâncias húmicas em sua estrutura (Franchi, 2004; Firmino *et al.*, 2004). A presença de metais, como Zn, Pb, Mn e Cr são comumente observadas na turfa (Franchi, 2004).

Assim sendo, os diversos processos citados acima, podem estar ocasionando a elevação das concentrações de metais em alguns períodos, sendo necessário um estudo mais amplo na região, para um melhor entendimento dos resultados encontrados.

1.3.4 Comparações com outros estudos

Conforme citado na Introdução deste capítulo, foram utilizados dados dos estudos de Baumgarten (1987) e Corradi (2002) para a avaliação temporal das concentrações de metais em *Balanus improvisus* no estuário da Lagoa dos Patos.

Baumgarten (1987) avaliou 5 pontos dentro do estuário, e nenhum destes correspondeu à localização exata de coleta do presente estudo. Dessa forma, a escolha

do ponto a ser comparado com o presente estudo levou em conta a semelhança nas características de cada local no que tange a possíveis fontes de contaminação e hidrodinâmica.

Em vista disso, foi selecionado de Baumgarten (1987) o ponto localizado na entrada do saco da Mangueira, mais próximo do ponto de coleta dentro do estuário no presente estudo e sujeito a regime hidrodinâmico semelhante.

É importante salientar que somente foram utilizados os dados dos metais Mn, Fe, Zn e Cu de Baumgarten (1987), devido à utilização de técnicas analíticas distintas entre este e o presente estudo na determinação dos demais metais. De Corradi (2002), foram utilizados os teores médios dos metais entre as 9 coletas realizadas neste estudo.

Os resultados de Baumgarten (1987) e de Corradi (2002) relativos às cracas inteiras, foram comparados com a média das concentrações de cada metal nas cracas, entre os anos de 2008 e 2010 em conjunto (Figura 1.8). O ano de 2006 foi excluído pelos dados serem somente relativos às partes moles.

As concentrações de Fe não apresentaram diferenças significativas entre os 3 estudos ($p > 0,05$). Para as concentrações de Zn, foi observada uma redução ao longo dos três estudos; o Cu, que não apresentou diferenças entre os estudos de Corradi (2002) e Baumgarten (1987), sofreu uma redução no presente estudo. Por fim, o Mn, que havia apresentado concentrações significativamente maiores nas cracas amostradas por Corradi (2002) com relação ao estudo antecedente, também sofreu uma redução no presente estudo, atingindo valores menores inclusive que os encontrados por Baumgarten (1987).

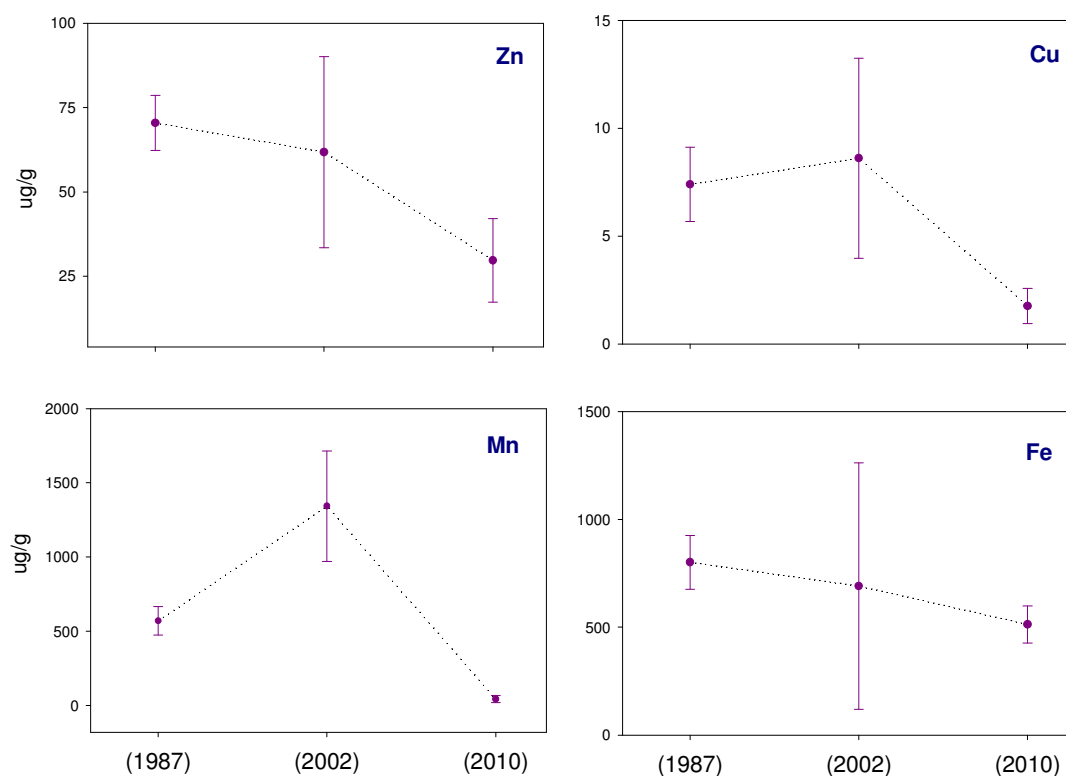


Figura 1.8: Concentrações de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em *Balanus improvisus* (cracas inteiras) amostradas no estuário da Lagoa dos Patos em 3 estudos cronologicamente distintos.

A absorção de Mn se dá principalmente na carapaça e em condições de menor disponibilidade de Ca no meio, onde o Mn substitui o Ca durante a carbonatação das carapaças. Esta redução de Ca pode ocorrer associada a lançamentos de efluentes não-tratados, onde há geralmente um grande aporte de fosfato, no qual o Ca precipita na forma de fosfato de Ca. Como o ponto de coleta no estudo de Baumgarten (1987) estava associado ao lançamento de um efluente não-tratado, que atualmente inexistente, a redução nas concentrações de Mn, bem como de Zn e Cu observadas podem estar associadas a este fator.

As concentrações de Pb, Cd e Cr foram comparadas, então, somente ao estudo de Corradi (2002), que utilizou a mesma técnica analítica do presente estudo (Figura 1.9).

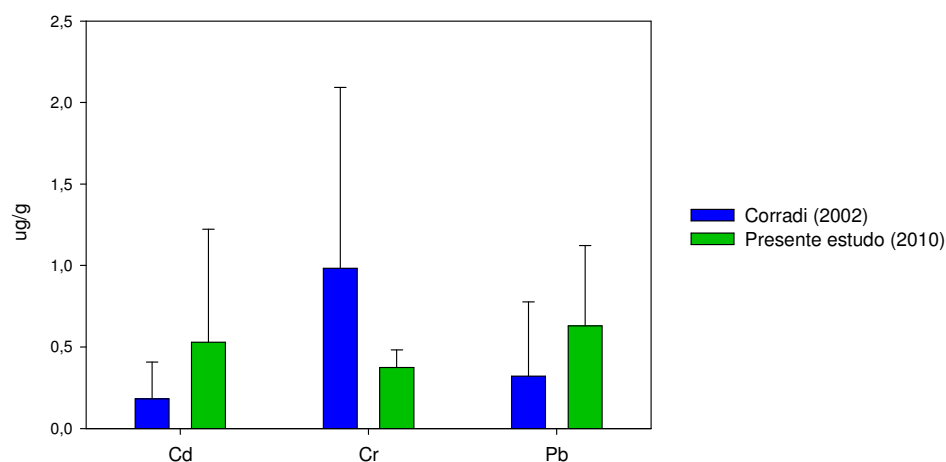


Figura 1.9: Concentrações médias e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ – peso seco) em cracas *Balanus improvisus* em 2 estudos cronologicamente distintos.

Devido ao elevado desvio-padrão observado em todos os metais, as diferenças encontradas entre os dois estudos não foram significativas ($p < 0,05$).

Comparando os valores de concentração de metais encontrados neste estudo com resultados de estudos realizados em outros locais do mundo (Tabela 1.3) cabe salientar as baixas concentrações para todos os metais neste trabalho, especialmente Zn, para a mesma espécie.

Tabela 1.3 :Concentração média de elementos-traço ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) em tecidos moles de espécies de cracas do gênero *Balanus*.

Espécie	Local	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Referência
<i>B. improvisus</i>	Estuário da Lagoa dos Patos	1,27	10,41	834,63	14,44	1,01	143,36	Presente estudo
<i>B. improvisus</i>	Gulf of Gdansk, Mar Báltico	6,37	59,1	4184	85,9	23,8	5689	Rainbow <i>et al.</i> , 2004
<i>B. improvisus</i>	Estuário Thames	7,37	143	4870	81,4	----	----	Rainbow <i>et al.</i> , 2002
<i>B. improvisus</i>	Gulf of Gdansk, Mar Báltico	18,7	42,5	6740	187	39,1	4962	Rainbow <i>et al.</i> , 2000
<i>B. amphitrite</i>	Salton Sea, California	6	40	1150	----	----	620	Fialkowski & Newman, 1998
<i>B. amphitrite</i>	Estuário Potengi, RN	5,13	23,6	466	9,6	9,1	1185	Silva <i>et al.</i> , 2006

Com relação a *B. amphitrite*, foram observados valores maiores de Fe e Mn no presente estudo. A grande discrepância entre os estudos, especialmente envolvendo a mesma espécie, podem estar relacionadas a diferenças na biodisponibilidade, ou concentração total dos metais presentes nos diferentes ambientes.

1.4. Conclusões

As maiores concentrações dos metais essenciais (Cu, Fe e Zn) foram encontradas nas partes moles, devido ao requerimento destes metais para diversas funções biológicas. Já os demais metais apresentaram teores mais elevados nas cracas inteiras, por estas serem constituídas de sua maior parte pela carapaça, onde a concentração desses metais é maior, por adsorção, ou por serem incorporados durante a carbonatação das carapaças.

As maiores concentrações de metais foram encontradas no inverno, tanto na região portuária, quanto no Farol da Conceição, em função da intensa pluviosidade característica desse período, ocasionando um aumento de material carreado pelos rios, bem como uma redução da salinidade e, conseqüentemente maior disponibilidade de alguns metais.

Em geral, os maiores teores de metais foram encontrados na região portuária, onde diferenças significativas foram encontradas entre os anos nas cracas totais analisadas. Os anos que apresentaram os maiores teores de As, Cd, Pb e Mn coincidiram com os anos em que a água estuarina apresentou os maiores teores médios desses metais totais, bem como com períodos em que o estuário encontrava-se em condições menos salinas.

A grande maioria dos metais apresentou valores mais baixos comparados a estudos anteriores desenvolvidos com a mesma espécie tanto no estuário da Lagoa dos Patos, bem como em outras regiões do mundo. Entretanto, metais considerados tóxicos como Pb e Cd, apresentaram maiores teores médios no presente estudo quando comparados a Corradi (2002).

Tendo em vista o potencial risco indireto que as cracas apresentam a população, através da cadeia trófica, uma vez que servem de alimento a crustáceos e peixes, amplamente consumidos pela população, deve ser dada continuidade ao monitoramento dessa espécie no estuário, já que foram encontrados teores elevados de alguns metais na região portuária, quando comparados ao Farol da Conceição, local caracterizado por não sofrer impacto antrópico direto. Soma-se a isso o fato das cracas totais terem refletido positivamente os níveis dos metais totais como As, Cd, Pb e Mn observados na coluna d'água. Para monitoramento de Zn e Cu, recomenda-se o uso das partes moles, onde são observadas as maiores concentrações desses metais.

CAPÍTULO 2: ACUMULAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM MEXILHÕES *Perna perna* NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS

2.1. Introdução

Estudos de monitoramento ambiental podem empregar diferentes organismos sésseis. Moluscos têm sido utilizados para monitorar o ambiente marinho por mais de 4 décadas (Baraj *et al.*, 2003), estando os bivalves entre os melhores indicadores biológicos da poluição costeira (Unlü *et al.*, 2008).

Diferentes países empregam mexilhões para o monitoramento da poluição dentro do chamado “Mussel Watch Programme” (Unlü *et al.*, 2008). No Brasil, O IBAMA instituiu estes organismos como ideais para projetos de controle ambiental do sistema hídrico da costa brasileira.

Os mexilhões têm sido utilizados para avaliar uma série de parâmetros relacionados aos contaminantes, incluindo padrões temporais, espaciais e sazonais, gradientes geográficos de contaminação e efeitos relacionados ao tamanho e salinidade (Morrisey *et al.*, 1994; Rainbow, 1995).

Esses organismos exibem características vantajosas que os tornam excelentes indicadores de poluição. Como possuem alta tolerância a flutuações em parâmetros hidrológicos tais como temperatura, salinidade, e oxigênio dissolvido, são capazes de habitar uma grande variedade de ambientes (Szefer *et al.*, 2006), onde em geral há indivíduos suficientes para serem amostrados sem afetar a população; são sésseis, de fácil coleta e identificação, e possuem tamanho razoável, o que fornece uma boa quantidade de material para análises (Przytarska *et al.*, 2010). Além disso, representam uma fonte de alimento comercialmente importante ao redor do mundo. Como sua

biologia é bem conhecida, análises químicas realizadas utilizando esses organismos podem ser interpretadas em um contexto ecotoxicológico (Conti & Cecchetti, 2003).

Por fim, diversos estudos já demonstraram sua capacidade de concentrar contaminantes em seus tecidos proporcionalmente às concentrações externas, dessa forma, refletindo os níveis do ambiente (Rainbow, 1995; Storelli *et al.*, 2000; Chase *et al.*, 2001). Como se fixam em substratos de águas rasas, são expostos a fatores ambientais em uma escala local, o que também permite a comparação entre diferentes locais (Sun *et al.*, 2004; Chou *et al.*, 2004).

A costa do Rio Grande do Sul é relativamente rica em mitilídeos, que se encontram distribuídos ao longo de todo o litoral, em locais que tenham substrato adequado para sua fixação, como rochas, “beach rocks”, barcos naufragados, molhes, e até mesmo cordas submersas. Dentre as espécies encontradas destacam-se *Perna perna*, *Brachidontes rodriguezii* e *Mytilus edulis platensis* sendo o *Perna perna* a mais abundante e de maior distribuição geográfica (Furley, 1993).

O mexilhão *Perna perna* é considerado cosmopolita e euritérmica. São filtradores, alimentando-se de partículas suspensas na água e de plâncton, especialmente fitoplâncton, capturado através das brânquias (Barnes, 1984). A concha tem forma variável, desde alargada até quase triangular com o periostraco espesso e de cores variáveis. A altura da concha varia de acordo com as condições de arrebentação. As populações de locais abrigados ou que vivem sobre flutuadores artificiais colocados longe da arrebentação, apresentam indivíduos maiores do que as populações de locais mais batidos pelo mar (Boffi, 1979).

Sua distribuição abrange África, Ásia e a América do Sul, desde a costa brasileira (mais abundante do Rio de Janeiro ao Rio Grande do Sul), até o Uruguai.

(Rios, 1984). É o maior dos mitilídeos brasileiros, podendo alcançar 170mm de comprimento.

O amadurecimento sexual parece iniciar entre 26 e 29 mm de comprimento. São dióicos e não há dimorfismo sexual. A única diferença é a coloração das gônadas, que nos machos é esbranquiçada e nas fêmeas é vermelho-tijolo, salmão ou alaranjada dependendo do estágio sexual em que se encontra. A liberação de gametas ocorre durante todo o ano, com maior intensidade na primavera e no outono (Lunneta, 1969).

No Rio Grande do Sul, Furley (1993) demonstrou a eficácia de *Perna perna* como bioindicador e Corradi (2002) utilizou esta espécie novamente para avaliar as condições da costa, 10 anos depois.

Dessa forma, devido a sua comprovada capacidade bioindicadora, o presente estudo utilizou novamente o mexilhão *Perna perna*, com a pretensão de mostrar a tendência de acumulação de metais através da comparação com dados anteriores para a mesma região (Furley, 1993 e Corradi, 2002).

2.1.1. Objetivos

- Avaliar as concentrações dos metais arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco bioacumulados nos mexilhões *Perna perna* entre os anos 2006 e 2010.
- Realizar avaliação da tendência das concentrações de metais em *Perna perna*, mediante a comparação de dados obtidos no presente estudo com dados obtidos nos estudos de Furley (1993) e Corradi (2002).
- Comparar as concentrações de metais encontradas nos mexilhões da região costeira e estuarina, bem como com outros locais no mundo.

- Comparar os resultados obtidos com as concentrações estabelecidas pela Legislação Brasileira.

2.2. Material e métodos

2.2.1. Área de estudo e coleta dos organismos

Foram selecionados dois locais para a obtenção dos organismos (Figura 2.1):

- **Molhe Leste (32° 09 050' S; 52° 04 550' W):** local próximo a cidade de Rio Grande, em uma enseada na base do molhe de São José do Norte, situada na desembocadura da Lagoa dos Patos, em que apresenta um substrato inerte, constituído de rochas graníticas. É um local sujeito a aportes continentais oriundos da Lagoa dos Patos, pois cerca de 70% das águas do estado escoam por esse local. Foi citada no trabalho de Furley (1993) como “uma forte candidata a ter problemas sanitários, sendo importante fazer um acompanhamento contínuo desta estação a fim de avaliar as tendências futuras com relação à contaminação”.

- **Farol da Conceição (31° 43 834' S e 51° 28 932' W):** situado na zona de arrebentação a 65km ao norte da cidade de Rio Grande, como estação representativa de um local isolado de aporte antropogênico direto.

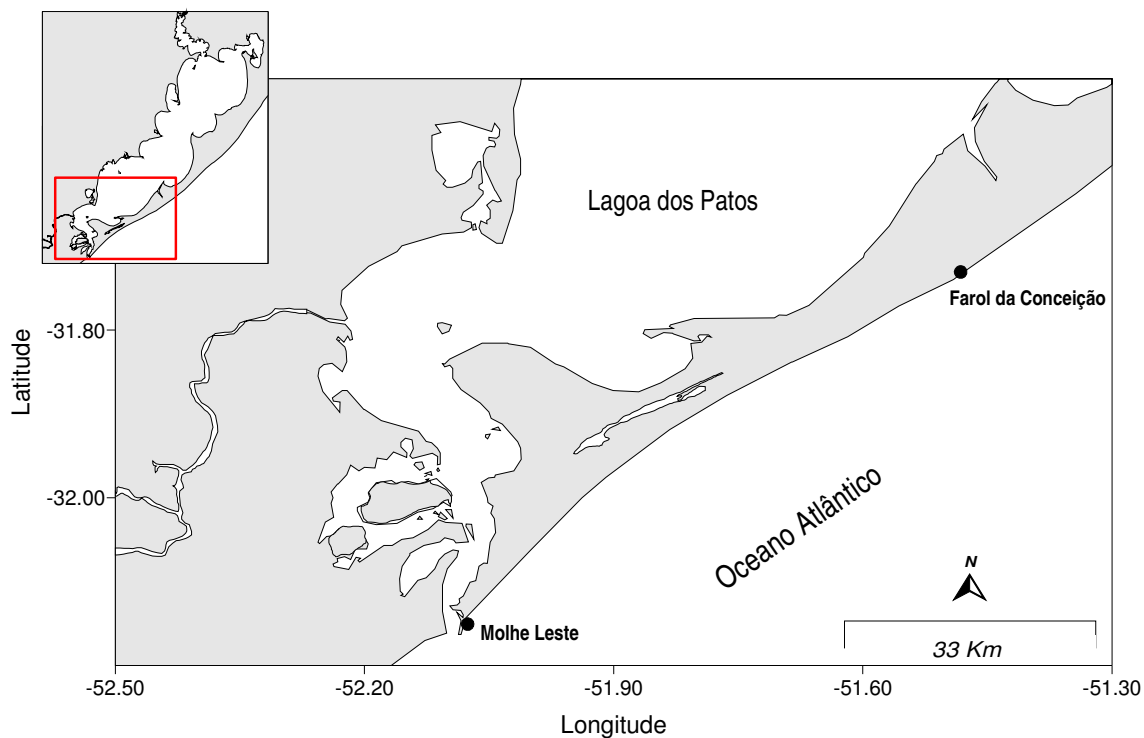


Figura 2.1: Área de estudo com a localização dos pontos de amostragem dos mexilhões.

Os mexilhões encontravam-se fixados a substratos, sendo retirados com o auxílio de uma pinça plástica. Foram coletados em torno de 30 organismos, que foram acondicionados em sacos plásticos e encaminhados ao Laboratório de Hidroquímica, onde permaneceram congelados até a análise.

A tabela abaixo mostra as datas de coletas e o comprimento médio (L) da concha dos mexilhões coletados em cada ano.

Tabela 2.1: Datas de coletas dos mexilhões e comprimento total médio (comprimento máximo e mínimo entre parênteses).

	MOLHE LESTE		FAROL	
	Data	L (cm)	Data	L (cm)
2006	26/jan	5,2 (4,3 - 6,0)	26/jan	4,2 (3,4 - 6,2)
2008	11/jan	2,9 (2 - 3,8)	11/jan	4,4 (3,8 - 6,5)
2009	21/jan	2,7 (2,2 - 3)	21/jan	4,1 (3,6 - 4,9)
2010	26/jan	5,7 (5,4 - 6,4)	26/jan	4,8 (4,2 - 5,3)

2.2.2. Procedimento em laboratório

2.2.2.1. Limpeza do material

O procedimento de limpeza do material foi realizado conforme descrito no item 1.2.2.1.

2.2.2.2. Processamento das amostras

Primeiramente, os mexilhões foram pesados e foi feita a biometria, sendo medidos o comprimento, a largura e altura da concha. Após, foram retiradas as partes moles, colocadas em placas de Petry (em torno de 5 organismos em cada placa), e secas em estufa à 60°C a peso constante (Niencheski & Santos, 2006).

As demais etapas estão descritas no item 1.2.2.2.

2.2.2.3. Determinação do conteúdo de metais-traço

A determinação analítica dos teores de metais traço nas amostras de mexilhões foi realizado conforme descrito anteriormente no item 1.2.2.3.

2.2.2.4. Análises estatísticas

Análises estatísticas foram realizadas através do programa Statistica 6.0 e os gráficos foram gerados no SigmaPlot 11. Primeiramente, foram testadas em separado, a normalidade dos dados relativos ao Farol da Conceição e à região portuária, através do teste Shapiro-Wilk e a homogeneidade das variâncias, através do teste Cochran. As concentrações dos metais Fe e Zn não apresentaram distribuição normal nem homocedasticidade com nenhuma das transformações indicadas por Zar (1984), sendo então aplicado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis para avaliar as diferenças entre os

anos e entre os locais. As mesmas diferenças foram testadas para os demais metais pela aplicação de ANOVA bifatorial, com teste de *Tukey* a posteriori.

Os organismos amostrados nos anos de 2006 e 2010 eram organismos imaturos sexualmente, com um tamanho médio de 2,7cm, sendo assumidos como juvenis, enquanto que os organismos amostrados em 2008 e em 2009 apresentaram um tamanho superior a 5cm, sendo considerados adultos (Tabela 2.1). Dessa forma, a comparação interanual se deu, principalmente, entre os anos em que os organismos pertenceram à mesma faixa de tamanho (adultos: 2006 e 2010; juvenis: 2008 e 2009).

A comparação com estudos anteriores foi realizada apenas através de gráficos, devido à existência de somente um valor representativo de cada local em Corradi (2002).

2.3. Resultados e Discussão

2.3.3.1. Comparação espacial: Molhe Leste x Farol da Conceição.

A Tabela 2.2 apresenta os teores médios encontrados nas amostras de mexilhões para o Molhe Leste e Farol da Conceição para o período em estudo.

Tabela 2.2: Concentrações de metais no mexilhão *Perna perna*. Valores médios ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) \pm desvio-padrão são apresentados.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
MOLHE									
2006	0,29	1,34 \pm 0,49	0,31 \pm 0,11	9,14 \pm 1,47	669,11 \pm 186,9	5,81 \pm 0,67	2,41 \pm 0,53	---	97,23 \pm 50,58
2008	1,37 \pm 0,1	0,97 \pm 0,06	0,52 \pm 0,1	3,15 \pm 0,1	982,96 \pm 3,25	42 \pm 1,62	10,9 \pm 1,08	1,85 \pm 0,13	93,59 \pm 0,58
2009	0,19	0,58 \pm 0,05	<L.D.	5,61 \pm 1,28	791,75 \pm 3,85	2,41 \pm 0,07	4,39 \pm 0,1	0,3 \pm 0,04	45,52 \pm 1,9
2010	7,22 \pm 0,05	0,3 \pm 0,07	0,88	4,01 \pm 0,69	976,32 \pm 94,7	21,85 \pm 5,59	3,88 \pm 0,03	0,06 \pm 0,08	21,05 \pm 1,32
FAROL									
2006	0,13	0,98 \pm 0,12	0,21 \pm 0,2	7,52 \pm 0,54	548,2 \pm 35,1	5,37 \pm 1,58	2,27 \pm 0,59	----	75,51 \pm 30,4
2008	1,76 \pm 0,15	0,95 \pm 0,07	0,36 \pm 0,05	2,47 \pm 0,06	822,91 \pm 6,66	32,85 \pm 1,51	10,82 \pm 0,52	1,96 \pm 0,15	152,99 \pm 2,73
2009	0,5 \pm 0,13	0,32	0,56 \pm 0,04	1,46 \pm 0,18	819,49 \pm 2,29	1,36 \pm 0,17	4,64 \pm 0,37	0,2 \pm 0,02	55,11 \pm 5,59
2010	7,81 \pm 0,71	0,36 \pm 0,14	0,77 \pm 0,14	3,48 \pm 0,14	874,22 \pm 71,39	19,01 \pm 0,6	3,2 \pm 0,43	0,09 \pm 0,01	25,76 \pm 3,94

Em geral, as concentrações dos metais nos mexilhões amostrados no Molhe Leste foram levemente mais elevadas quando comparadas ao Farol da Conceição, sendo essas diferenças significativamente maiores para o cobre no ano de 2009 ($p < 0,05$). Maiores concentrações nos mexilhões do Farol da Conceição foram encontradas somente para o Zn e para o Cr, nos anos de 2008 e de 2009, respectivamente ($p < 0,05$) (Figura 2.2).

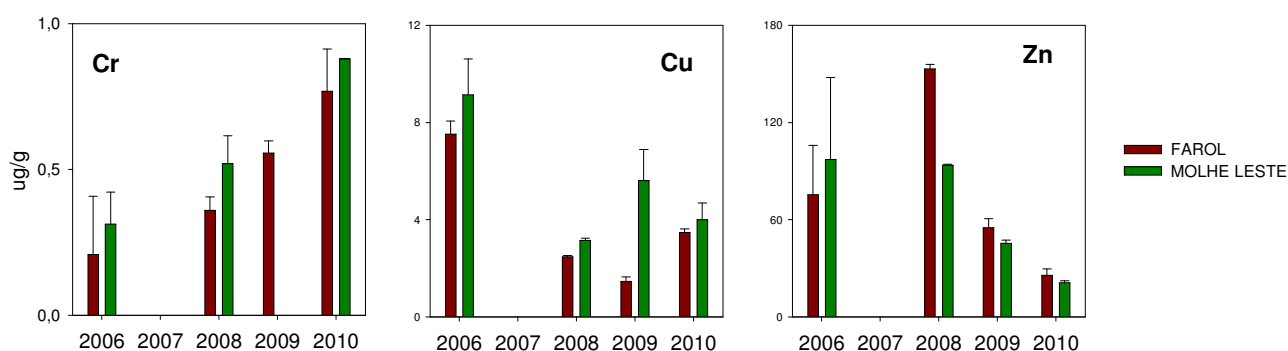


Figura 2.2: Teores de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em mexilhões, entre os anos de 2006 e 2010.

Este resultado observado para o Zn e Cr na região costeira foi inesperado, uma vez que o local, a princípio, não recebe aporte antrópico direto.

Apesar da influência do tamanho de mexilhões na concentração de alguns elementos metálicos ser ambígua e dependente das condições ambientais locais (Saavedra *et al.*, 2004; Przytarska *et al.*, 2010), tem sido demonstrado em vários estudos a variação das concentrações de elementos de acordo com o tamanho do corpo do organismo (Casas *et al.*, 2004; Wallace *et al.*, 2003; Mubiana *et al.*, 2005), os quais requerem que se elimine este efeito antes de se fazer comparações entre locais (Przytarska *et al.*, 2010). Observou-se que nestes dois anos onde ocorreram diferenças significativas entre os teores de alguns metais nos mexilhões amostrados no Molhe

Leste e no Farol da Conceição, os organismos amostrados neste local apresentaram tamanhos significativamente maiores do que os do Molhe Leste ($p < 0,05$).

Burger & Gochfeld (2006) encontraram correlação positiva entre as concentrações de Cr e o tamanho de mexilhões. Resultado semelhante também foi encontrado para o Zn em *Perna perna* (Carvalho *et al.*, 2001; Resende & Lacerda, 1986) e este aumento foi atribuído ao maior tempo de vida do organismo, ou seja, organismos mais velhos provavelmente tenham ficado mais tempos expostos aos contaminantes, tendo um fator de acumulação maior.

Dessa forma, as maiores concentrações de Cr e Zn observadas no Farol da Conceição com relação ao Molhe Leste podem estar relacionadas a diferenças no tamanho dos organismos, e não a uma maior disponibilidade ou aporte de metais no ambiente. Já o cobre apresentou concentrações superiores em organismos menores (aqueles amostrados no Molhe Leste) no presente estudo, contrariamente aos resultados encontrados por Resende & Lacerda (1986) na mesma espécie e ao comportamento dos metais citados anteriormente. As concentrações de Cu observadas nos mexilhões do Molhe Leste, podem, dessa forma, estarem ligadas a atividades portuárias, uma vez que óxidos de cobre representam um dos principais constituintes de tintas anti-incrustantes, bem como esgotos industriais e águas de drenagem urbanas (Clark, 2001).

2.3.3.2. Comparação interanual

Molhe Leste

A Figura 2.3 mostra as concentrações de metais encontradas em mexilhões *Perna perna* durante o período de estudo.

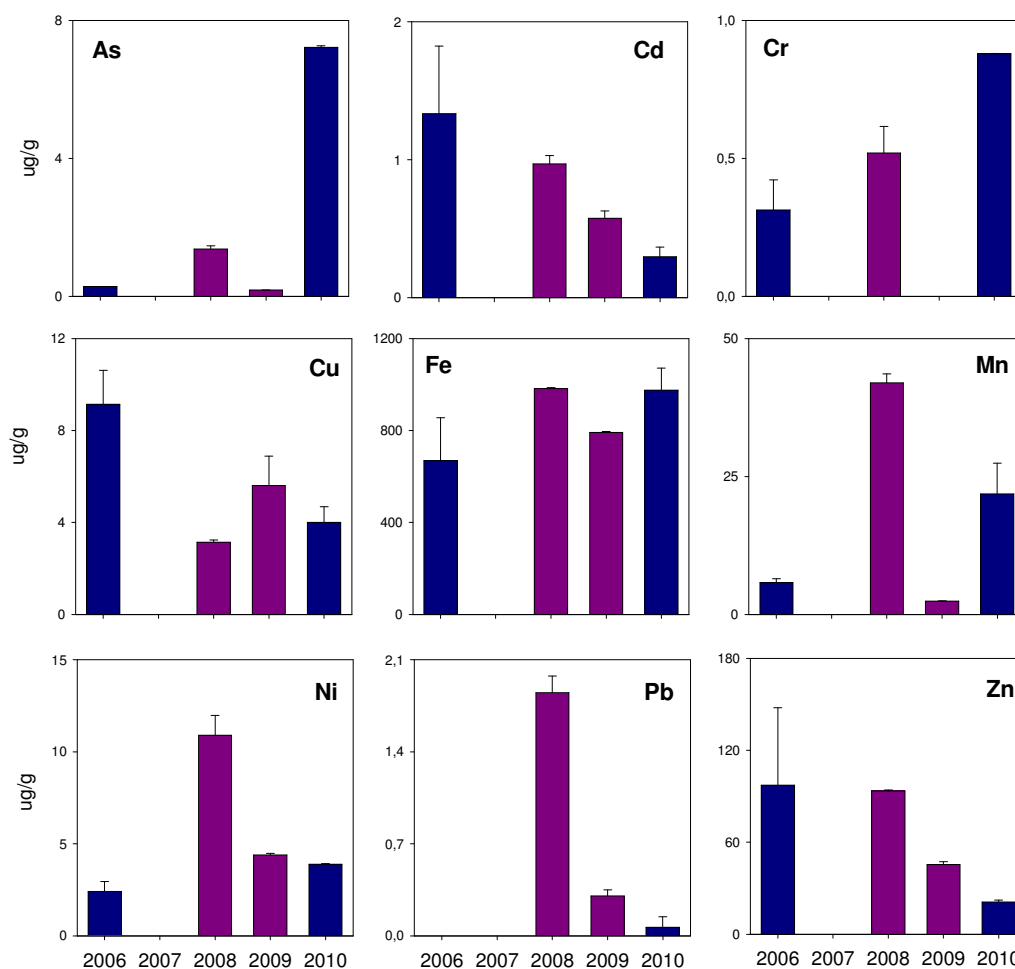


Figura 2.3: Concentrações de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) em mexilhões *Perna perna* juvenis (rosa) e adultos (azul) no Molhe Leste, entre os anos de 2006 a 2010.

Cobre: os organismos adultos apresentaram maiores concentrações no ano de 2006. No período anterior à coleta de 2006 o estuário encontrava-se dominado por águas mixohalinas com evidente entrada de água salina pelo fundo (estratificação vertical), principalmente nas estações mais próximas dos molhes onde a salinidade atingiu valores próximos a 30 (SUPRG, 2010). Esta entrada de água marinha pode ter ressuspendido o sedimento, causando dessorção de cobre para a coluna d'água na forma de íons livres disponíveis, que foram absorvidos pelos mexilhões. Já em 2010, o estuário encontrava-se sob regime de vazante, dominado por água doce sem estratificação, até o momento da coleta, o que ocasionou uma redução na

disponibilidade deste metal para os organismos, uma vez que em condições de baixa salinidade, o cobre apresenta uma alta capacidade de complexação (Contreira, 2009).

Os mexilhões juvenis apresentaram maiores concentrações em 2009, considerado um período seco, onde os índices pluviométricos na Lagoa dos Patos estiveram abaixo da média climatológica (Pereira, 2010). Dessa forma o estuário apresentou-se dominado por água marinha, contrariamente ao verão de 2008, onde a salinidade apresentou um valor máximo em torno de 15 até o momento da coleta dos organismos (Pereira, 2010).

Cádmio e Zinco: Observou-se um comportamento semelhante na distribuição das concentrações de Cd e Zn tanto para organismos adultos quanto juvenis, com uma correlação positiva de ambos metais. Correlações positivas entre estes metais já foram demonstradas para diversos organismos (Elliot *et al.*, 1992; Pourang & Dennis, 2005; Garcia, 2008), assim como o efeito protetor do Zn contra a toxicidade do Cd (Barbier *et al.*, 2005). Esta correlação é atribuída ao fato de ambos metais serem quimicamente similares e podem, dessa forma, serem absorvidos pelos mesmos sítios de ligação (Wright, 1995).

Os teores desses metais determinados nos organismos juvenis apresentaram comportamento oposto às condições de salinidade, com os maiores teores observados no ano de 2008, quando o estuário encontrava-se em condições menos salinas (Tabela 1, capítulo 3). Neste mesmo ano, também foram observadas maiores concentrações de Zn na água com relação ao ano de 2009. A maior absorção de Cd ou Zn por organismos marinhos em menores salinidades já foi demonstrada por diversos autores (Speelmans *et al.*, 2007; Baumgarten, 1987; Marijana *et al.*, 2008; Rainbow *et al.*, 2004) Uma vez que baixas salinidades tendem a aumentar a biodisponibilidade de metais complexados por

cloretos, sua absorção é ampliada em salinidades reduzidas, por muitos invertebrados (Rainbow, 1997).

Já os organismos adultos apresentaram concentrações mais altas de Cd e Zn, em 2006, quando o estuário apresentou uma salinidade maior que no ano de 2010 (SUPRG, 2011).

Chumbo: Este metal não foi determinado nos mexilhões amostrados em 2006, não sendo possível realizar a comparação entre indivíduos adultos.

Com relação aos juvenis, assim como para o Cd, e Zn, as concentrações de Pb determinadas nos mexilhões também apresentaram o mesmo comportamento da salinidade, com concentrações bem maiores em 2008. Neste mesmo ano também foram encontradas as maiores concentrações de Pb na água estuarina com relação aos demais anos, indicando que, além de processos de complexação, as concentrações observadas nos mexilhões indicam o maior aporte de material continental para a lagoa.

As concentrações observadas nos mexilhões adultos, amostrados em 2010, quando o estuário também apresentou salinidades reduzidas (Tabela 1, capítulo 3), foram muito inferiores às concentrações observadas nos juvenis. Alguns estudos demonstraram que Pb acumula em bivalves adultos em concentrações superiores na concha quando comparada aos tecidos moles (Al-Dabbas *et al.*, 1984; Yap *et al.*, 2003), ou que este metal é excretado através do bisso (Szefer & Getdon, 1997; Nicholson & Szefer, 2003). Dessa forma, a detoxificação de Pb por essas vias, pode ter ocasionado a redução nas concentrações deste metal em 2010.

Manganês: As maiores concentrações foram encontradas nos mexilhões amostrados em anos de salinidade mais baixa (2008 e 2010), mostrando o mesmo comportamento tanto em indivíduos juvenis, quanto adultos. Uma vez que a Lagoa dos

Patos recebe vários aportes ricos em Mn, como fungicidas usados nas plantações de arroz e cebola, que possuem esse metal na sua constituição, esgotos domésticos, resíduos de indústrias de fertilizantes, estes aportes se tornam maiores em períodos de alta pluviosidade.

Cromo e Arsênio: O aumento das concentrações destes dois metais nos mexilhões também coincidiu com a redução da salinidade no estuário, sendo que para o As essas diferenças foram mais evidentes nos mexilhões adultos, enquanto que para os juvenis ocorreu o oposto. Resultados semelhantes foram observados por Blackmore & Wang (2003) em *Perna viridis* na comparação de dois locais com distintas salinidades, onde foi constatada uma absorção cerca de 6 vezes maior de Cr nos mexilhões coletados no local de salinidade menor. Struck *et al.* (1997) também encontraram relações negativas entre salinidade e teores As em *Fucus vesiculosos* e em *Mytilus edulis*, e indicaram esta variável como fator controlador da absorção de As em mexilhões.

Níquel: Comparativamente a outros metais divalentes, o Ni ainda é pouco estudado em termos de toxicidade e modo de ação nos organismos. Variações nas concentrações deste metal nos mexilhões de acordo com as condições hidrológicas do estuário só foram observadas nos juvenis, que, assim como a maioria dos metais analisados, apresentou maiores concentrações em 2008. Já os indivíduos adultos apresentaram diferenças de concentração relevantes entre os anos.

Farol da Conceição

Nesta região, os mexilhões apresentaram maiores concentrações de Cu em 2006; de Mn, Ni, Pb e Zn, em 2008, e de As e Cr, em 2010 (Figura 2.4).

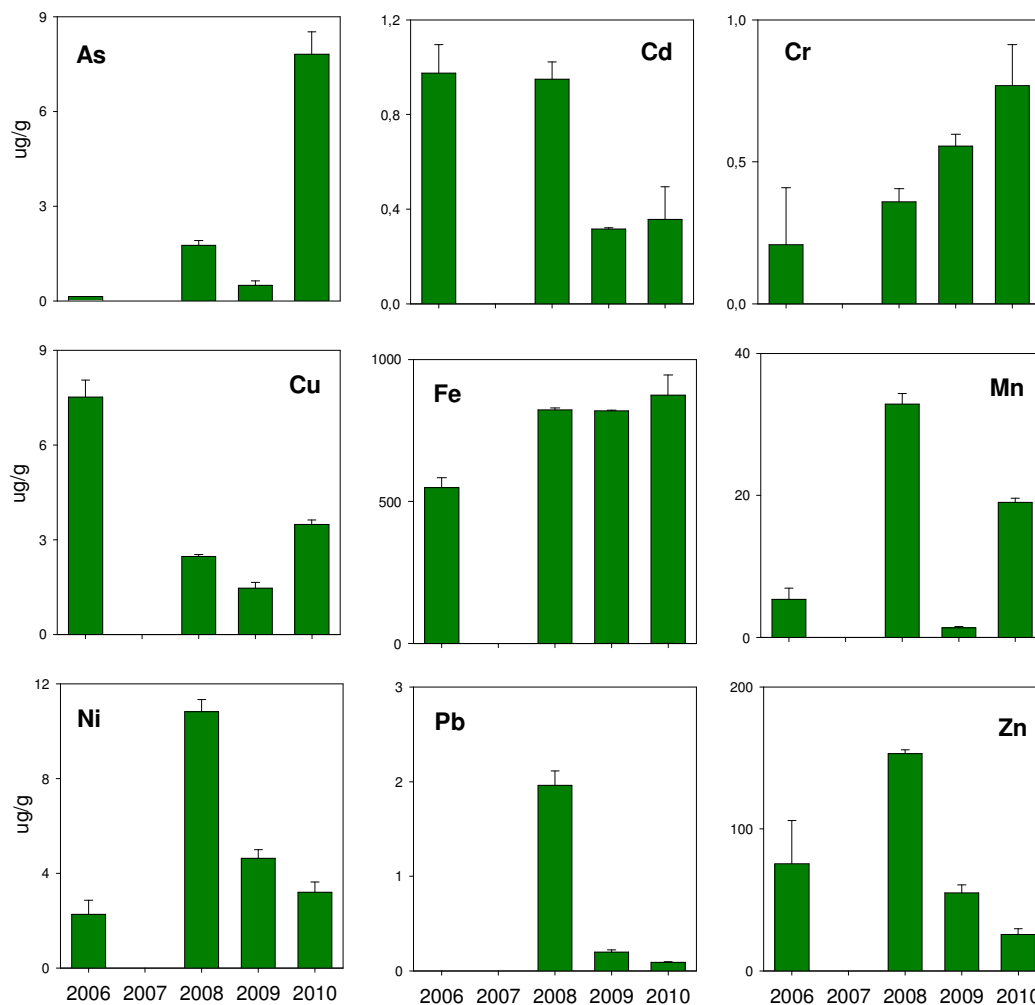


Figura 2.4: Concentrações médias e desvio-padrão de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em mexilhões *Perna perna* no Farol da Conceição, entre os anos de 2006 a 2010.

Os organismos amostrados no Farol da Conceição, em todos os anos, foram compostos por indivíduos adultos com uma faixa de tamanho em torno de 4,5cm. Dessa forma, as diferenças interanuais encontradas estiveram relacionadas a fatores abióticos, como variações no aporte de elementos para a região costeira por processos descritos no Capítulo 1, como advecção de água subterrânea, sendo necessário um estudo mais aprofundado na região, para um melhor entendimento dos resultados encontrados.

2.3.3.3. Aspecto de consumo humano

Visando verificar o aspecto do consumo humano do ambiente em estudo foi realizada a comparação dos teores de metais encontrados nas amostras de mexilhões com as concentrações máximas permitidas pela Legislação Brasileira (Portaria n° 685 de 27/08/98 e Decreto 55.871/65 – ambos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA). A legislação contempla as concentrações em peso úmido, sendo necessária a expressão dos resultados analíticos nessa forma, permitindo assim uma comparação direta entre os teores. Para essa conversão a umidade média considerada foi de 82%.

Tabela 2.3: Comparação das concentrações médias, máximas e mínimas de metais ($\mu\text{g/g}$ – peso úmido) encontradas em mexilhões *Perna perna* entre os anos de 2006 e 2010 com os valores estabelecidos pela Legislação brasileira.

Metais	2006	2008	2009	2010	Legislação Brasileira
MOLHE LESTE					
As	0,03 (0 - 0,03)	0,24 (0,23 - 0,26)	0,04 (0,04 - 0,04)	1,43 (1,42 - 1,44)	1
Cd	0,14 (0,11 - 0,18)	0,17 (0,16 - 0,18)	0,13 (0,12 - 0,14)	0,06 (0,05 - 0,07)	1
Cr	0,03 (0,03 - 0,04)	0,09 (0,08 - 0,11)	<L.D.	0,17 (0,17 - 0,17)	0,1
Cu	0,98 (0,87 - 1,10)	0,56 (0,55 - 0,58)	1,29 (1,08 - 1,5)	0,79 (0,70 - 0,89)	30
Ni	0,26 (0,22 - 0,30)	1,95 (1,77 - 2,15)	1,01 (0,99 - 1,02)	0,77 (0,76 - 0,77)	5
Pb	A.D.	0,33 (0,31 - 0,35)	0,07 (0,06 - 0,08)	0,01 (0 - 0,02)	2
Zn	10,46 (6,61 - 14,31)	16,73 (16,64 - 16,84)	10,46 (10,15 - 10,77)	4,17 (3,98 - 4,35)	50
FAROL DA CONCEIÇÃO					
As	0,02 (0 - 0,02)	0,31 (0,28 - 0,33)	0,08 (0,07 - 0,1)	1,60 (1,5 - 1,71)	1
Cd	0,16 (0,15 - 0,17)	0,17 (0,16 - 0,18)	0,05 (0,05 - 0,05)	0,07 (0,05 - 0,09)	1
Cr	0,03 (0,01 - 0,06)	0,06 (0,05 - 0,07)	0,09 (0,09 - 0,1)	0,16 (0,14 - 0,18)	0,1
Cu	1,23 (1,17 - 1,3)	0,44 (0,42 - 0,44)	0,25 (0,23 - 0,27)	0,71 (0,69 - 0,74)	30
Ni	0,37 (0,3 - 0,44)	1,91 (1,8 - 1,98)	0,79 (0,75 - 0,84)	0,66 (0,59 - 0,72)	5
Pb	<L.D.	0,35 (0,32 - 0,38)	0,03 (0,03 - 0,04)	0,02 (0,02 - 0,02)	2
Zn	12,39 (8,87 - 15,92)	26,99 (26,5 - 27,46)	9,40 (8,72 - 10,07)	5,29 (4,72 - 5,86)	50

Somente os valores de Cr e As apresentaram valores acima da legislação, tanto nos mexilhões coletados no Molhe Leste, quanto no Farol da Conceição.

Resultados de Cr acima da legislação já haviam sido encontrados para esta mesma espécie no Brasil na Ilha de Santana - estado de Sergipe (Carvalho *et al.*, 2001), em áreas costeiras do Rio de Janeiro (Francioni *et al.*, 2004) e áreas costeiras do estado de São Paulo, onde também foram encontradas concentrações acima do limite permitido para o As (Semmler, 2007).

Os valores estabelecidos pela Legislação referem-se às concentrações totais dos elementos, no entanto, nem sempre estes valores refletem o risco potencial de contaminação. A toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade de metais traço em águas naturais são mais afetadas pela forma como esses elementos ocorrem, ou seja, por sua especiação química, do que pela sua concentração total (Donat *et al.*, 1994).

Em geral, os compostos de ocorrência natural apresentam o Cr(III). Já o Cr (VI) é encontrado normalmente associado a compostos produzidos industrialmente. Este último é o mais tóxico e podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e nos rins, e também é considerado carcinogênico por várias agências (Pechova & Pavlata, 2007). Já o Cr (III) é considerado um nutriente essencial que é um co-fator na ação da insulina.

Em vista disso, Corradi (2002) havia sugerido estudos relacionados à especiação do Cr, o que foi realizado por Borges (2009) em sua dissertação de mestrado. No referido trabalho, foi estudada a especiação química do Cr no estuário da Lagoa dos Patos, onde não foi encontrado Cr na sua forma lábil. No entanto, devido aos elevados valores encontrados, é necessária a continuidade de estudos que envolvam o

monitoramento deste metal no ambiente, tendo em vista a mencionada toxicidade dos compostos do Cr (VI).

Os compostos do As também apresentam diferentes toxicidades dependendo da sua forma química. As formas orgânicas do As são facilmente excretadas. Já as formas inorgânicas, em especial As (III) e As (V) são as espécies mais tóxicas (Carvalho *et al.*, 2004), podendo causar doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico e câncer de pele, entre outros efeitos adversos.

O presente estudo mostrou haver problemas para o consumo humano, de acordo com a legislação vigente, para os metais Cr e As, nos dois locais de coleta. No entanto, o conhecimento das espécies químicas presentes representam a ferramenta mais completa para avaliações ecotoxicológicas, sendo necessária a continuidade de estudos nesse sentido.

2.3.3.4. Comparações com outros estudos

Os resultados dos teores de metais encontrados nesse estudo foram comparados com trabalhos anteriores desenvolvidos nos mesmos locais. Para tanto, foram utilizados dados de Furley (1993) e de Corradi (2002), dos quais foram extraídos os resultados referentes ao período de verão, para a região dos Molhes, e para o ponto identificado como “Beach Rock”, local mais próximo da região do Farol da Conceição (aproximadamente 500m ao sul do mesmo). Devido a diferenças de classes de tamanho e de condições ambientais entre os trabalhos anteriores e o atual, foi feita uma média entre os dados de verão de todos os anos do atual trabalho para as comparações cronológicas.

As comparações entre os três estudos só puderam ser realizadas para os metais Cu, Mn e Zn, tendo em vista as técnicas de análise distintas utilizadas por Furley (1993)

para os metais Pb e Cd e o fato dos demais metais abordados neste estudo não terem sido determinados por essa autora (Figura 2.5).

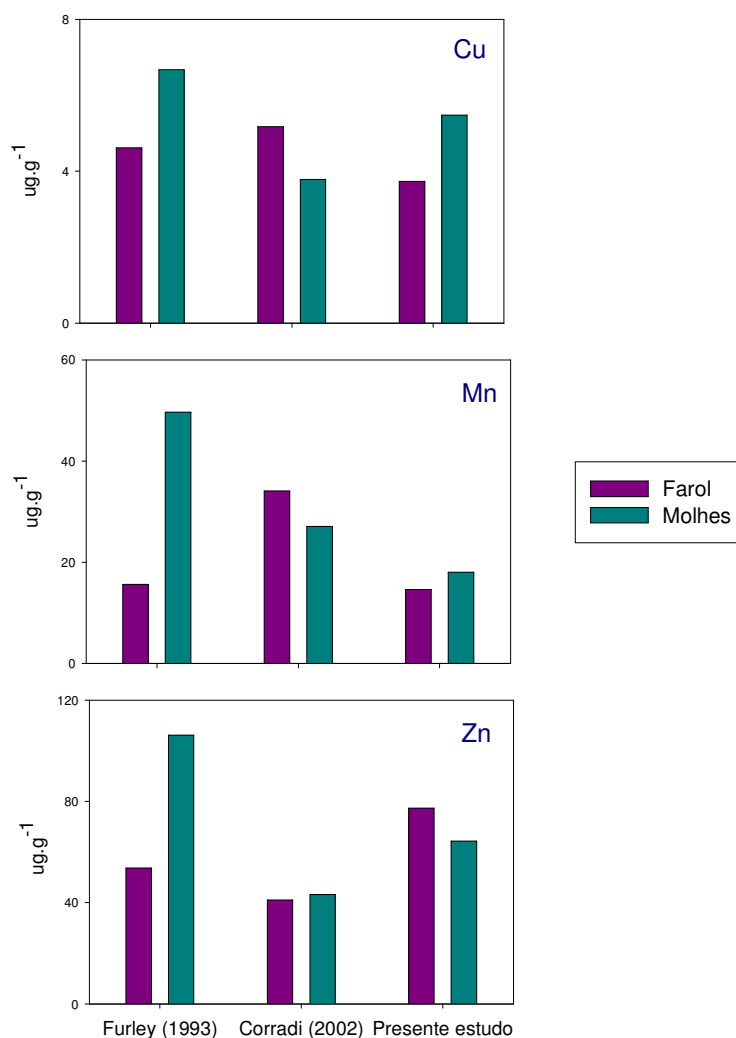


Figura 2.5: Teores médios de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) em mexilhões *Perna perna* em dois estudos cronologicamente distintos. Desvios-padrão não estão apresentados por haver somente um dado representativo do período.

Cobre: apresentou uma concentração levemente menor no presente estudo comparado aos demais, para a região de praia. Já com relação aos Molhes, o cobre apresentou o mesmo comportamento do Zn, com um leve aumento em relação ao ano de 2002, porém não ultrapassando o valor encontrado em 1993.

Manganês: as concentrações de Mn sofreram uma redução significativa com relação aos valores encontrados em 2002, atingindo níveis semelhantes às concentrações do estudo de 1993, na região de praia. Com relação ao Molhe Leste, houve uma redução contínua ao longo dos estudos.

Zinco: tanto nos Molhes como na região de praia, as concentrações de Zn sofreram um acréscimo comparadas aos valores encontrados em 2002 (Figura 2.5). No entanto, este aumento só foi maior que os resultados encontrados em 1993 na região de praia. Como se trata de uma região sem a influência de atividades antrópicas diretas, os maiores valores encontrados no presente estudo podem ser devido a variabilidades pluviométricas entre os períodos de estudo, com uma maior descarga continental no período atual total.

Os demais metais foram comparados somente aos estudos de Corradi (2002), onde, no verão em que ocorreram as amostragens de mexilhões, o estuário se apresentou dominado por água de origem marinha, enfatizando um período de poucas chuvas, com um pequeno aporte continental característico do fenômeno La Niña identificado no verão de 99/2000 (Corradi, 2002). Como foi demonstrado no presente estudo, variações ambientais podem influenciar na concentração dos metais encontradas nos organismos. Assim sendo, utilizou-se para fins de comparação somente dados do verão de 2009, uma vez que foi o ano com as condições hidrológicas mais próximas às do estudo de Corradi. Os resultados encontrados estão expressos na Figura 2.6.

As concentrações de Fe mantiveram-se praticamente constantes ao longo do tempo, sofrendo um leve aumento no presente estudo em ambos os locais. Já as concentrações de Cd apresentaram um leve aumento na região de praia e um aumento considerável nos Molhes. Como citado anteriormente, alguns estudos indicam maiores

teores de Cd com a idade, o que pode ter influenciado as concentrações deste elemento no Molhe Leste.

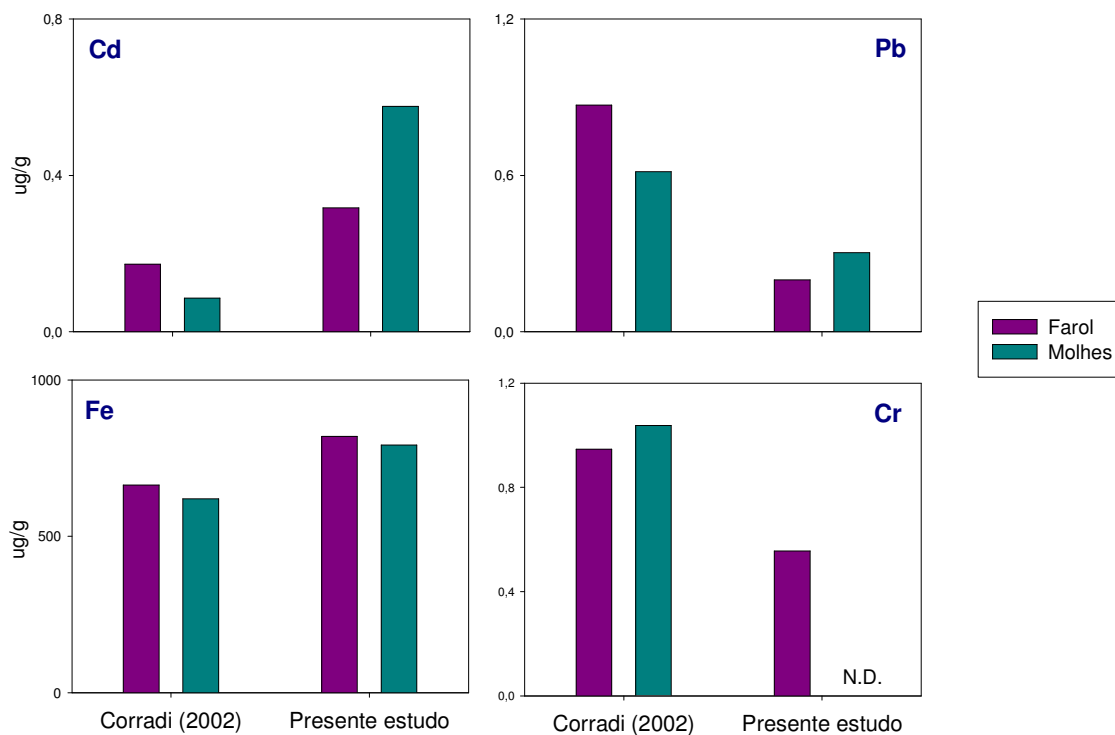


Figura 2.6: Teores médios de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ – peso seco) em mexilhões *Perna perna* em dois estudos cronologicamente distintos. ND: não detectado.

Contrariamente ao Cd, as concentrações de Cr e Pb decresceram tanto nos Molhes como na região de praia, sendo a maior diferença observada para o Cr nos Molhes, onde não foi detectada a presença deste metal nos mexilhões.

A redução nos níveis de Cr e Pb nos dois locais de estudo podem ser devido a um menor lançamento de contaminantes em 2009 e, no caso da região dos Molhes essas diferenças podem estar relacionadas também aos diferentes estágios de vida dos organismos.

A Tabela 2.4 mostra concentrações de metais encontradas em mexilhões pertencentes ao mesmo gênero da espécie utilizada no presente estudo em outros locais. Os valores apresentados na Tabela 2.3 para este estudo são valores médios de todos os anos amostrados.

Tabela 2.4 :Concentração de elementos-traço ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) em espécies de mexilhões do gênero *Perna*.

Espécie	Local	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referência
<i>P. perna</i>	Sul do Rio Grande do Sul	2,41	0,72	0,45	4,60	704,57	16,33	5,31	0,56	70,45	Presente estudo
<i>P. perna</i>	Ilha de Santana, SE	----	0,36	1,22	4,92	564	8,14	8,44	1,66	73,50	Carvalho <i>et al.</i> , 2001
<i>P. perna</i>	Ilha do Frade, ES	----	0,08	0,61	1,63	----	----	----	0,20	15,17	Porfírio, 2006
<i>P. perna</i>	Ilhabela, SP	1,88	0,11	0,09	n.d.	22	----	----	<L.D.	15,4	Semmer, 2007
<i>P. perna</i>	Barra da Guaratiba, RJ	----	0,06	0,14	1,27	----	----	----	----	34,4	Francioni <i>et al.</i> , 2004
<i>P. perna</i>	Arraial do Cabo, RJ	----	----	----	8,20	320	8,40	7,90	7,00	140	Rezende & Lacerda, 1986
<i>P. viridis</i>	Hong Kong	----	1,23	10,50	----	----	----	----	5,10	128	Phillips, 1985
<i>P. viridis</i>	Costa Oeste, Malásia	----	0,82	n.d.	20,10	----	----	----	8,76	129	Yap & Tan, 2004
<i>P. viridis</i>	Tolo Harbour, Hong Kong	11,70	0,24	0,70	9,20	330	52,70	1,70	4,40	140	Liu & Kueh, 2005
<i>P. viridis</i>	Costa de Hong Kong	----	3,13	1,16	10,10	144	26,60	5,35	3,70	104	Nicholson & Szefer, 2003
<i>P. canaliculus</i>		----	0,46	----	0,44	1,86	0,68	0,48	<L.D.	----	Mesa <i>et al.</i> , 1999

Observaram-se valores de Cu, Pb e Zn variáveis entre os estudos. Já os valores de Ni foram menores em comparação a bivalves da mesma espécie e maiores que outras espécies do mesmo gênero.

Contrariamente, as concentrações de As, Cd, Mn e Fe apresentaram valores maiores que outros estudos para a mesma espécie, sendo que os valores de Fe obtidos neste trabalho foram maiores também para outras espécies do mesmo gênero, em outros locais do mundo. Estas maiores concentrações de Fe estão ligadas ao enriquecimento deste metal na região da Lagoa dos Patos e costa adjacente, onde óxidos e hidróxidos de Fe são os mais importantes suportes geoquímicos (Baish *et al.*, 1988; Santos *et al.*, 2003; Windom *et al.*, 2006).

2.4. Conclusões

Os organismos imaturos provenientes do Molhe Leste apresentaram comportamento semelhante entre as concentrações dos metais analisados e as variações de salinidade no período estudado. Já para os organismos adultos, isto só foi observado para As, Cu, Cr e Mn.

Com relação às análises dos mexilhões provenientes do Farol da Conceição, são necessários estudos para elucidar possíveis fontes de contaminação neste local, uma vez que alguns metais apresentaram concentrações maiores nesta região em comparação à região estuarina. De um modo geral, as concentrações de metais encontradas nos organismos amostrados no Molhe Leste não diferiram significativamente dos amostrados na região costeira, com exceção do Cu, cujas altas concentrações identificadas no Molhe Leste podem ser atribuída a atividades portuárias.

Apesar da maioria dos metais não terem apresentado maiores concentrações com relação aos trabalhos anteriores desenvolvidos nos mesmos locais desse estudo, deve-se seguir o monitoramento da região, uma vez que o Cr apresentou problemas sanitários em alguns anos, da mesma forma que o As, determinado em mexilhões pela primeira vez nessa região.

Comparando-se com outros locais do Brasil e do mundo, apenas as concentrações de Fe apresentaram valores muito superiores que os demais locais, o que está relacionado ao enriquecimento natural deste elemento na região.

Para trabalhos futuros, sugere-se a padronização do tamanho dos mexilhões entre 2 e 3cm, como forma de eliminação das influências causadas pelo sexo ou por estágios reprodutivos.

Capítulo 3: Artigo submetido à revista *Tropical Oceanography*

AVALIAÇÃO TEMPORAL DA ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO CAMARÃO-ROSA *Farfantepenaeus paulensis* NO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS, RS, BRASIL

Janice Goris **GARCIA**

Luis Felipe Hax **NIENCHESKI**

Departamento de Química. Laboratório de Hidroquímica, FURG, Rio Grande, RS.

E-mail: janicegoris@hotmail.com; dqmhidro@furg.br

RESUMO

Este estudo objetivou avaliar as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* associadas às flutuações nas condições hidrológicas estuarinas, no período de 2006 à 2010. Teores mais elevados de metais foram encontrados no camarão analisado por inteiro quando comparado à fração abdominal. As concentrações de As e Pb analisadas nas duas formas, e de Mn para o camarão inteiro, revelaram valores mais elevados em anos de maior pluviosidade, associada ao fenômeno El Niño. Contrariamente, as maiores concentrações de Cu no camarão inteiro foram observadas quando o estuário apresentou-se dominado por água marinha, característico de períodos de La Niña. Os demais metais analisados nos organismos não estiveram relacionados com os parâmetros ambientais contemplados neste estudo (material em suspensão e salinidade).

Palavras-chave: crustáceos; elementos traço; condições hidrológicas.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in *Farfantepenaeus paulensis* associated with fluctuations in estuarine hydrological conditions from 2006 to 2010. The whole shrimp (soft tissue and shell) under analysis generally exhibited higher concentrations of metals than the edible part. Both forms under analysis showed high levels of As and Pb in years of high occurrence of rainfall associated with El Niño effect. It was also observed for Mn in the whole shrimps analyzed. In contrast, the highest concentration of Cu in the whole shrimp were observed when the estuary was dominated by seawater, characteristic of La Niña periods. The other elements analyzed in the organisms were not related to the environmental parameters considered in this study (suspended matter and salinity).

Keywords: crustaceans, trace elements, hydrologic conditions

INTRODUÇÃO

O camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* é uma espécie nativa do Oceano Atlântico Ocidental, que se distribui desde Ilhéus na Bahia (Brasil -14°50'S) até o Mar del Plata (Argentina - 38°35'S) (D'Incao, 1995). Seu ciclo de vida apresenta uma fase oceânica, onde ocorre a reprodução e desenvolvimento larval, e outra estuarina, caracterizada pelo desenvolvimento de juvenis até a migração para o oceano, três a quatro meses após sua entrada no estuário (Iwai, 1978; D'Incao, 1991).

O estuário da Lagoa dos Patos é considerado o mais importante criadouro desta espécie no Brasil, que se constitui em um dos principais recursos pesqueiros da região Sul, devido ao seu alto valor comercial. A intensa pesca efetuada sobre os juvenis contribui para a redução do estoque adulto, que é considerado sobre-

explotado desde a década de 80 e colapsado no início da década atual (D'Incao et al. 2002).

Além do esforço de pesca, defasagens na produção do camarão também estão associadas à degradação ambiental via aterros, dragagem, assoreamento e poluentes (Altmayer,1999). Deste último, os metais são preocupantes, pela sua persistência no ambiente e a tendência a se concentrarem nos organismos.

Crustáceos têm sido amplamente utilizados como indicadores biológicos de poluição costeira e, na avaliação da influência de metais no ambiente marinho. Apresentam potencial para serem utilizados como sentinelas, uma vez que podem acumular metais por absorção através das brânquias ou por consumo de sedimentos e detritos contaminados. Adicionalmente, informações de concentrações de metais em seus tecidos são potencialmente úteis considerando sua toxicidade e a saúde pública, tendo em vista seu amplo consumo pela população.

O estuário da Lagoa dos Patos vem sofrendo uma forte pressão ambiental, devido à crescente urbanização do município de Rio Grande, crescimento e diversificação das atividades industriais e portuárias, e ao recente desenvolvimento de um pólo naval. Neste estudo foram avaliadas as concentrações dos metais As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis*, coletados no estuário da Lagoa dos Patos durante cinco anos consecutivos.

A Lagoa dos Patos situa-se entre 30° e 32° de latitude sul e representa a maior lagoa costeira do Atlântico Sul Ocidental (Garcia & Vieira, 2001). Recebe aporte de água doce dos rios da parte norte da planície costeira do Rio Grande do Sul e dos rios afluentes da Lagoa Mirim. Na maior parte do tempo sua área estuarina abrange uma área que vai desde a barra do Rio Grande até uma linha imaginária que liga a Ponta da Feitoria (31°41'S e 52°02'W) à Ponta dos Lençóis (31°48'S e 51°52'W) (Figura 1) (Möller & Fernandes, 2010).

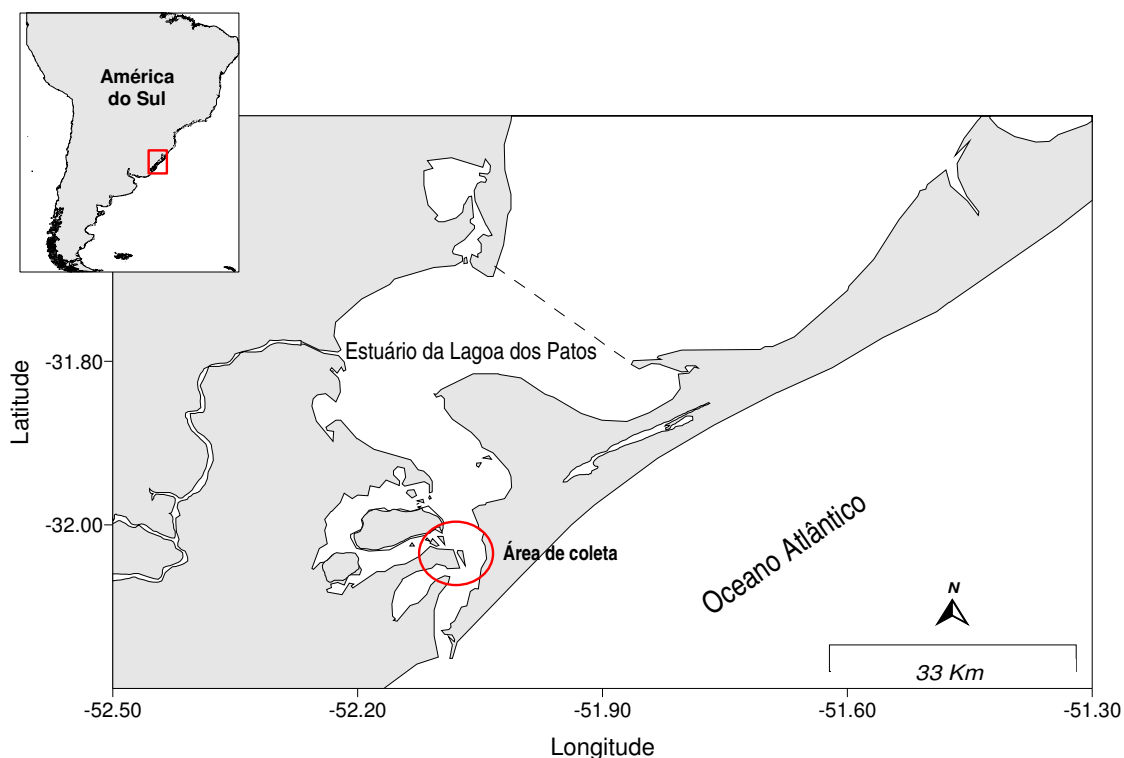


Figura 1: Área de estudo e local de coleta dos camarões *Farfantepenaeus paulensis*.

Nesta região o efeito da maré tem importância secundária. A relação entre descarga fluvial e ação dos ventos altera profundamente a circulação das águas lagunares e, conseqüentemente, os processos de dessalinização ou salinização, que podem durar por vários meses. A salinidade no estuário decresce de forma exponencial com o aumento da descarga fluvial (Möller *et al.* 1991; Fernandes 2001; Fernandes *et al.* 2002). Este aumento associa-se diretamente a períodos de grande ocorrência de pluviosidade, associados ao fenômeno El Niño (Berlato & Fontana, 2003). A passagem de frentes meteorológicas eleva o nível do mar na costa sob efeito de ventos Sudoeste (SO), forçando águas marinhas para o interior da laguna, em períodos de descarga fluvial fraca ou moderada, característico de períodos de La Niña, quando a precipitação pode ficar abaixo da média (Berlato & Fontana, 2003), favorecendo a intensa salinização da Lagoa dos Patos.

Variações na intensidade de salinização deste ambiente implicam no maior ou menor tempo de residência de substâncias naturais ou introduzidas por atividade humana, e podem refletir em variações na acumulação dos metais pelos organismos.

Embora o estuário da Lagoa dos Patos tenha sido alvo de diversos estudos ambientais (Ustra, 2001; Vilas Boas, 1990; Baumgarten & Niencheski, 1990), bem como de estudos que mostram os efeitos de metais em organismo estuarinos, falta muito conhecimento desses efeitos combinados com fatores ambientais como salinidade e temperatura (Barbieri et al., 2005), e não consta na literatura científica estudos que demonstrem os reflexos das variações hidrológicas interanuais deste estuário na acumulação de metais no camarão-rosa.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo principal avaliar as concentrações de metais associadas às flutuações nas condições hidrológicas no estuário da Lagoa dos Patos, durante o período de 2006 à 2010.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e processamento das amostras

Entre os anos de 2006 e 2010 foram realizadas coletas anuais, com o auxílio de uma rede de arrasto, onde foram amostrados 86 camarões-rosa na porção sul do estuário da Lagoa dos Patos. Após cada coleta, os organismos foram pesados e foi determinado o comprimento total, individualmente. Os camarões foram separados em dois grupos: com organismos inteiros (com casca) e com organismos sem casca (somente a fração abdominal). Cada grupo de organismos foram distribuídos em três placas de Petry, formando amostras compostas com aproximadamente 10 organismos em cada. Apenas no ano de 2010 foram utilizadas somente uma amostra composta para cada grupo (inteiro e limpo). As amostras foram secas em estufa à 60°C, resultando em uma umidade média de 78,7% para o camarão inteiro e 79,7% para o limpo.

Foi pesado em torno de 0,5g – peso seco, de cada amostra que sofreu digestão ácida com 5mL HNO₃ (65%)[®] em uma chapa aquecedora a 100°C até total dissolução da amostra. O material foi avolumado 25 mL com água de alta pureza sendo retirada uma alíquota para análise (Niencheski, 2006).

Os dados de material em suspensão foram obtidos de relatórios técnicos-científicos disponibilizados por SUPRG (2010), e representam as análises da água estuarina coletada em 11 pontos amostrais fixos distribuídos ao longo do estuário.

A salinidade foi representada utilizando os valores mínimos e máximos encontrados para o período de verão de cada ano, com base em Pereira (2010), com exceção do verão de 2010 que foi obtido de SUPRG (2010).

A Tabela 1 mostra os valores médios das concentrações de metal total, do material em suspensão (MS) e, valores máximos e mínimos de salinidade para o período de verão, em cada ano.

Tabela 1: Concentrações de material em suspensão (valores médios \pm desvio padrão) e Salinidade (valores mínimos e máximos) na água de fundo coletada em 11 pontos amostrais no estuário da Lagoa dos Patos.

Ano	2006	2007	2008	2009	2010
M.S.	36,21 \pm 12,2	75,78 \pm 35,7	149,3 \pm 80	75,9 \pm 28,5	77 \pm 40
Salinidade	10 - 25	20 - 30	5 - 20	20 - 30	2,5 - 12,2

Determinação dos teores de metais

A determinação da concentração dos metais As, Cd, Cr, Mn, Ni e Pb nos organismos, bem como de todos os metais em água foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (ZEISS –AAS 5) e a dos metais Cu, Fe e Zn nos organismos foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (CG AA 7000 SBC). Para assegurar a qualidade analítica, foram utilizados em cada batelada de análises, o material certificado de referência IAEA-350 (Tuna-Fish, músculo), seguindo o mesmo procedimento metodológico aplicado nas amostras. A

recuperação média do material de referência não ultrapassou uma variação de 10% do valor certificado. Os resultados encontrados na análise do material de referência bem como o Limite de Detecção para cada elemento encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Limite de detecção dos metais ($\mu\text{g.L}^{-1}$), valores certificados ($\mu\text{g/g}$ - peso seco) e valores encontrados ($\mu\text{g/g}$ - peso seco) do material de referência IAEA 350 (valores médios, mínimos e máximos entre parênteses) são apresentados.

	Valores certificados	Valores encontrados (n=5)	Limite de Detecção
As	3,73 (2,5 - 5,71)	1,53 (1,27 - 3,53)	0,17
Cd	0,032 (0,018 - 0,05)	0,034 (0,033 - 0,04)	0,01
Cr	0,75 (0,55 - 1,01)	0,73 (0,48 - 0,79)	0,39
Cu	2,83 (2,55 - 3,1)	2,79 (2,52 - 2,79)	0,02
Fe	72,1 (66,7 - 77,3)	75,61 (68,91 - 86,1)	0,19
Mn	0,6 (0,52 - 0,74)	0,68 (0,42 - 0,96)	0,03
Ni	0,46 (0,32 - 1,13)	0,34 (0,33 - 0,4)	0,34
Pb	0,48 (0,2 - 0,86)	0,49 (0,46 - 0,53)	0,04
Zn	17,4 (16,6 - 18,5)	17,61 (15,98 - 20,01)	0,002

Análises estatísticas dos resultados

Primeiramente, foram testadas a normalidade dos dados através do teste Shapiro-Wilk e a homogeneidade das variâncias, através do teste Cochran. Como todos os metais apresentaram normalidade e homocedasticidade após as transformações matemáticas indicadas por Zar (1984), utilizou-se ANOVA bifatorial na comparação de cada elemento entre anos e tecidos, para os organismos, e ANOVA de uma via para as comparações interanuais dos teores de metais na água. Em ambas, foi utilizado o teste de Tukey *a posteriori*.

RESULTADOS

Metais analisados no camarão-rosa

A Tabela 3 apresenta os valores médios de metais encontrados para o camarão inteiro e limpo, para os 5 anos de amostragens.

Tabela 3: Concentrações de metais no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis*. Valores médios ($\mu\text{g/g}$ - peso seco) \pm desvio-padrão, valores mínimos e máximos entre parênteses são apresentados.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Inteiro									
2006	0,73 \pm 0,16 (0,62 - 0,84)	0,28 \pm 0,03 (0,26 - 0,30)	0,30 \pm 0,33 (0,07 - 0,54)	78,25 \pm 2,41 (76,55 - 79,96)	127,37 \pm 99,37 (57,10 - 197,64)	6,23 \pm 0,86 (5,62 - 6,84)	0,14 \pm 0,04 (0,12 - 0,17)	A.D.	52,91 \pm 6,32 (48,44 - 57,38)
2007	< L.D.	0,2	0,36	52,78	30,94	6,27	0,49	0,02	42,12
2008	1 \pm 0,2 (0,76 - 0,88)	0,23 \pm 0,05 (0,19 - 0,29)	0,25 \pm 0,04 (0,21 - 0,28)	13,9 \pm 1,58 (12,14 - 15,17)	291,77 \pm 229,55 (26,48 - 122,1)	3,61 \pm 3,25 (6,37 - 19,49)	2,04 \pm 0,34 (1,73 - 2,4)	1,66 \pm 0,19 (1,52 - 1,88)	43,16 \pm 2,5 (40,95 - 45,88)
2009	0,03 \pm 0,02 (0 - 0,04)	0,2 \pm 0,14 (0 - 0,29)	0,13 \pm 0,16 (0 - 0,33)	24,88 \pm 2,92 (22,17 - 28,51)	141,14 \pm 63,51 (85,31 \pm 201,51)	0,76 \pm 0,07 (0,72 - 0,86)	0,72 \pm 0,55 (0 - 1,2)	0,12 \pm 0,16 (0 - 0,36)	48,74 \pm 10,5 (37,9 - 61,98)
2010	6,85	0,21	<L.D	10,59	94,8	18,73	<L.D	0,16	45,97
Músculo									
2006	0,60 \pm 0,1 (0,53 - 0,67)	0,08 \pm 0,05 (0,05 - 0,11)	0,26 \pm 0,32 (0,04 - 0,49)	22,2 \pm 7,96 (16,59 - 27,84)	24,56 \pm 19,73 (10,61 - 38,51)	1,58 \pm 0,25 (1,41 - 1,75)	0,05 \pm 0,01 (0,04 - 0,06)	A.D.	39,61 \pm 18,64 (26,43 - 52,79)
2007	< L.D.	0,07	0,15	40,51	18,17	4,26	0,1	0,01	33,92
2008	0,83 \pm 0,07 (0,86 - 1,22)	0,12 \pm 0,04 (0,09 - 0,17)	0,12 \pm 0,04 (0,09 - 0,16)	7,38 \pm 1,48 (5,73 - 8,59)	80,91 \pm 49,16 (57,21 - 515,96)	14,52 \pm 7,11 (1,59 - 7,36)	0,53 \pm 0,11 (0,40 - 0,59)	1,13 \pm 0,05 (1,07 - 1,17)	37,21 \pm 1,64 (35,77 - 38,98)
2009	0,14 \pm 0,07 (0,04 - 0,19)	0,04 \pm 0,01 (0,03 - 0,06)	0,05 \pm 0,07 (0 - 0,15)	166,6 \pm 19,35 (144,25 - 191,35)	72,66 \pm 41,7 (12,71 - 106,93)	0,45 \pm 0,13 (0,31 - 0,6)	0,25 \pm 0,13 (0,16 - 0,44)	0,18 \pm 0,08 (0,11 - 0,27)	35,03 \pm 11,82 (17,8 - 44,64)
2010	7,65	0,04	< L.D.	4,97	40,98	3,29	<L.D	0,03	23,52

*A.D.: Ausência de dados L.D.: Limite de Detecção

Em geral, as concentrações dos metais foram mais altas no camarão inteiro, sendo essas diferenças significativas ($p < 0,5$) para os metais Cd e Fe em todos os anos de amostragens; Ni e Pb somente nos camarões amostrados em 2008; para o Mn, neste ano, e em 2010 e, para o Cu, no ano de 2009 (Figura 2).

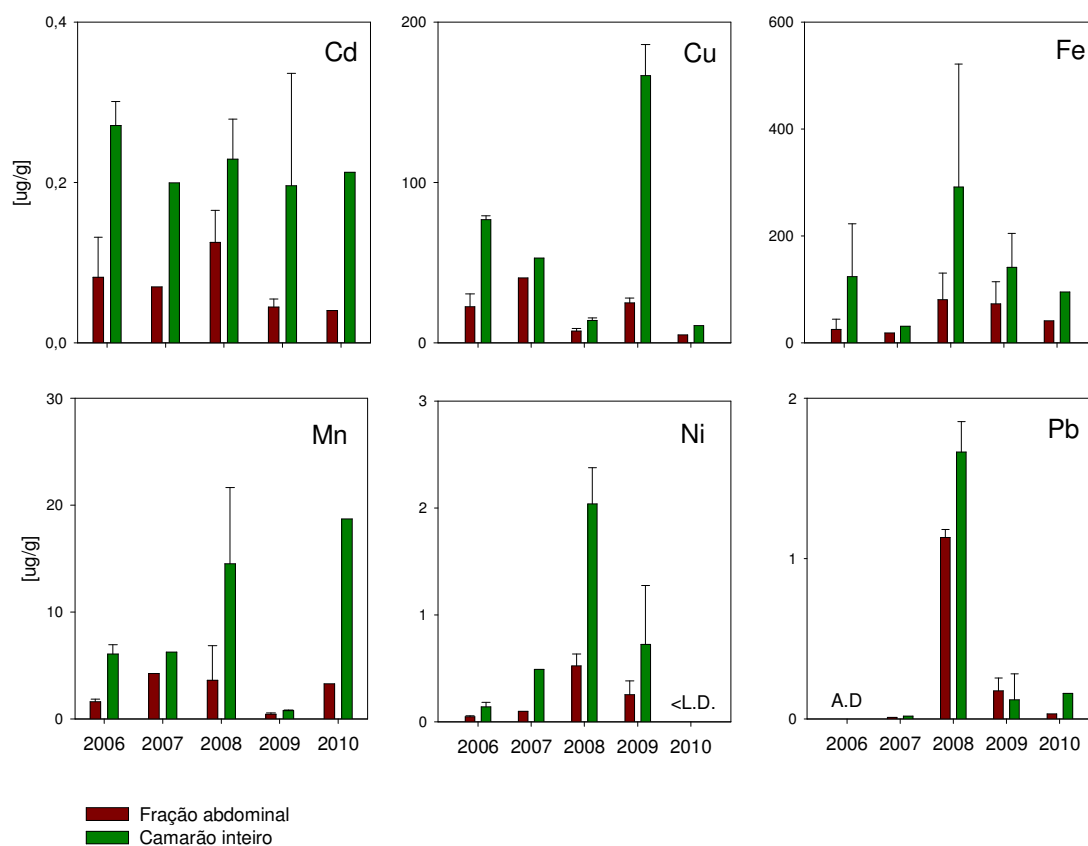


Figura 2: Concentrações de metais ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) no camarão rosa, entre os anos de 2006 e 2010.(A.D.: Ausência de dados, L.D.: Limite de detecção).

Comparações interanuais

Além das diferenças entre as formas analisadas, também foram observadas diferenças interanuais significativas.

Com relação à fração limpa analisada, concentrações significativamente maiores de Pb, no ano de 2008 e de As, em 2010 ($p < 0,5$) (Figura 3).

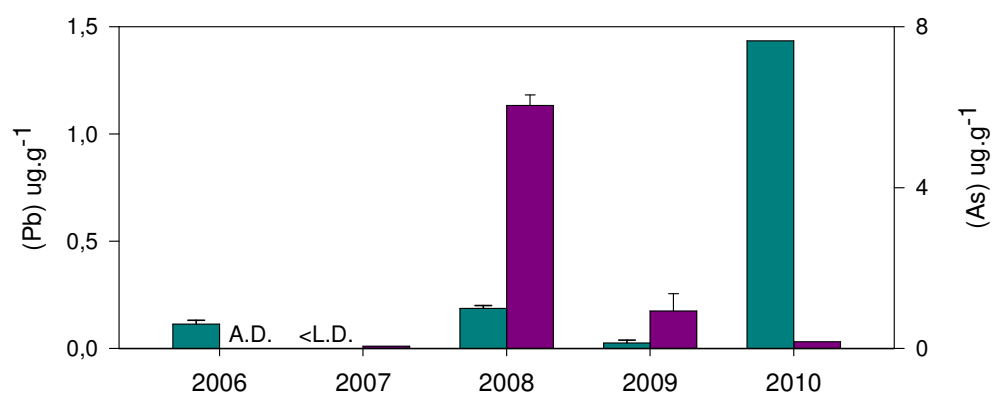


Figura 3: Concentrações($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) de Pb (roxo) e As (verde) no camarão-rosa analisado por inteiro, entre os anos de 2006 e 2010. (A.D.: Ausência de dados, L.D.: Limite de detecção).

Já os exemplares inteiros exibiram o mesmo comportamento que a fração limpa, com relação aos metais Pb e As, com maiores concentrações em 2008 e 2010, respectivamente ($p < 0,05$) (Figura 4). Além desses metais, maiores concentrações de Ni e Mn foram observadas nos camarões coletados em 2008. Os amostrados em 2009 apresentaram maiores teores de Cu e, em 2010 novamente apresentaram teores elevados de Mn ($p < 0,05$) (Figura 4).

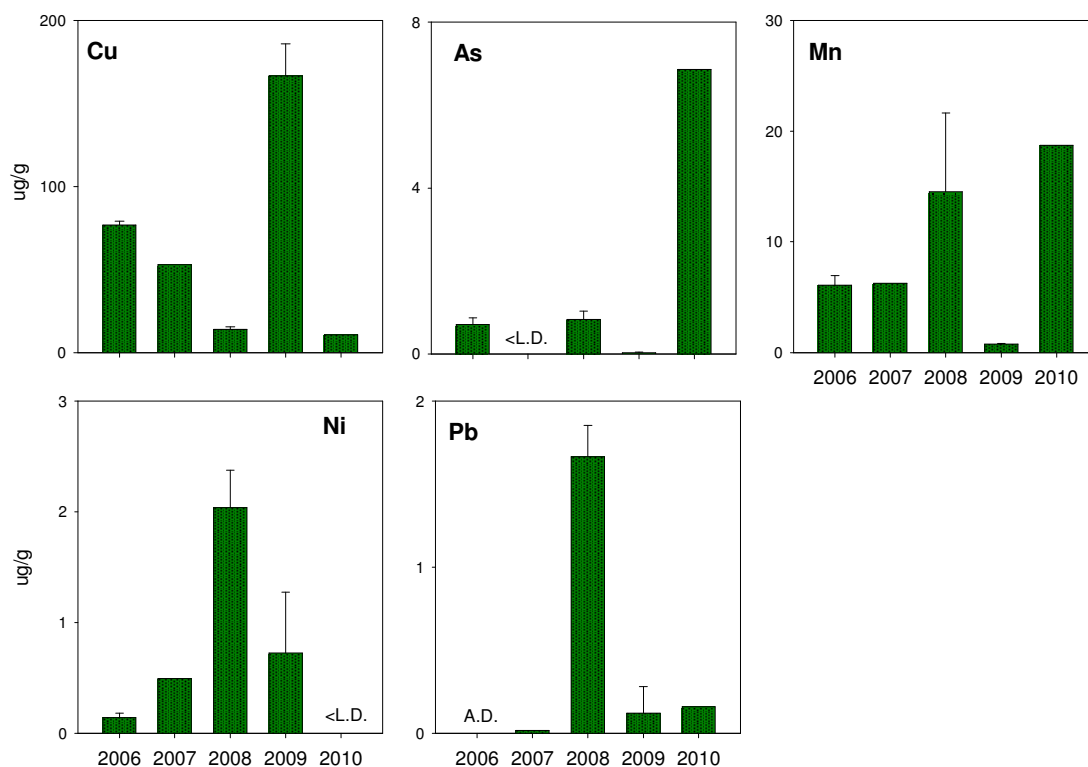


Figura 4: Concentrações de metais ($\mu\text{g/g}$ – peso seco) no camarão-rosa analisado por inteiro, entre os anos de 2006 e 2010. (A.D.: Ausência de dados, L.D.: Limite de detecção).

Aspecto de consumo humano

Para comparação com as concentrações máximas de metais permitidas pela Legislação Brasileira, as concentrações de metais foram expressas em peso úmido, calculado com base em umidade média de 78,7% para o camarão inteiro e 79,7% para o camarão limpo.

Tanto para o camarão inteiro quanto para o limpo, foram encontradas concentrações de As acima do permitido pela legislação ($1\mu\text{g g}^{-1}$), no ano de 2010 (valor encontrado: $1,46\mu\text{g g}^{-1}$, no camarão limpo e $1,55\mu\text{g g}^{-1}$ no inteiro). O camarão inteiro também exibiu concentrações de Cr ($0,14\mu\text{g g}^{-1}$) e de Cu ($50,8\mu\text{g g}^{-1}$) acima dos limites estabelecidos pela legislação ($0,1\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cr, e $30\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu), nos anos de 2006 e em 2010, respectivamente.

DISCUSSÃO

Metais no camarão-rosa

As concentrações reduzidas no camarão limpo, quando comparado ao inteiro são resultados comumente encontrados na literatura entre espécies do gênero *Penaeus* (Pourang et al., 2005; Darmono & Denton, 1990; Paez-Osuna & Tron-Mayen, 1996), e podem estar associadas ao fato da análise deste último incluir o hepatopâncreas (Yilmaz & Yilmaz, 2007).

Nos crustáceos decápodes, o hepatopâncreas tem funções semelhantes ao fígado dos vertebrados, estas relacionadas ao metabolismo de nutrientes e elementos essenciais, e remoção de elementos não essenciais (Campbell, 2005). Com isso, assim como nos vertebrados, suas células podem concentrar quantidades de elementos bem mais altas em relação ao músculo (Chou et al., 2002; Çogun et al. 2005; Pourang et al., 2005 e Firat et al., 2008).

Adicionalmente, o exoesqueleto geralmente contém uma carga significativa de metais, dessa forma, elementos passivamente absorvidos neste tecido contribuirão para aumentar a concentração de metais no organismo (Rainbow, 2007).

Comparações interanuais

Alguns estudos mostram a influência de variações sazonais nas concentrações de metais nos tecidos de crustáceos, que são atribuídas aos ciclos biológicos internos do organismo. Como no presente estudo os camarões foram coletados no verão em todos os anos, foi assumido que a variabilidade encontrada foi resultante de variações no ambiente.

Fatores como mudanças na salinidade de áreas costeiras ao longo do ano dependendo da chuva ou do aporte de água doce dos rios contribuem para a variação na concentração dos metais. No caso de estuários, baixas salinidades são conhecidas por aumentar a biodisponibilidade de alguns metais (Nugegoda & Rainbow, 1995).

As maiores concentrações de Pb nos organismos amostrados em 2008 corroboram o exposto acima, uma vez que o estuário encontrava-se com salinidade baixa, resultante do período chuvoso antecedente ao verão. Neste mesmo ano, as concentrações de Pb na água também apresentaram valores superiores aos demais anos (Tabela 1), indicando que as concentrações deste metal observadas no camarão-rosa também refletiram o maior aporte continental carregado pelos rios.

Já as maiores concentrações de As nos organismos coletados em 2010, apresentaram comportamento inverso às concentrações observadas na água estuarina, que exibiu os menores valores no ano de 2010.

O comportamento do As em águas estuarinas é complexo e ainda não foi completamente compreendido. Na fração particulada, o arsênio pode estar associado às partículas inorgânicas, principalmente minerais, como oxi-hidróxidos de ferro, que podem ser provenientes da ressuspensão do sedimento, erosão de solos, deposição (Anjos, 2006). Os maiores teores desse metal observados na água estuarina em 2008 podem estar associados à adsorção no material em suspensão, que apresentou valores elevados nesse ano. Como os teores determinados na água referem-se à concentração total de As, a sua fração assimilável pelos camarões pode ter sido pequena neste ano, uma vez que a biodisponibilidade deste metal depende da sua forma química.

Além de afetar a biodisponibilidade dos metais, flutuações na salinidade também podem ocasionar respostas fisiológicas nos organismos, alterando a absorção destes compostos (Wright, 1995). As altas concentrações de Mn observadas nos camarões inteiros amostrados nos verões de 2008 e em 2010, quando o estuário encontrava-se sob condições menos salinas, podem ser explicadas pela similaridade química deste elemento com o Ca. O Mn compete com o Ca durante as carbonatações das carapaças (Phillips, 1977) e, uma vez exposto a um meio deficiente de Ca, o organismo tende a substituí-lo por outros metais que

apresentaram grande disponibilidade no meio, no caso, o Mn (Pourang *et al.*, 2005; Rainbow, 1995; Hockett *et al.*, 1997 ; Nam *et al.*, 2005).

As maiores concentrações de Cu no camarão inteiro no verão de 2009 estão associadas à salinização do estuário. Contreira (2009) observou que o Cu lábil possui uma relação direta com a salinidade, e em situações de grande salinização, ocorre redução da concentração de ligantes, aumentando a disponibilidade desse elemento para a biota, corroborando os resultados encontrados neste estudo.

Já em condições de baixa salinidade, o Cu apresenta uma alta capacidade de complexação (Contreira, 2009). A alta concentração de matéria orgânica, como substâncias húmicas e fúlvicas, proveniente dos rios da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos, fornece uma grande quantidade de sítios de ligação para o metal, diminuindo sua biodisponibilidade. Esta observação também ficou evidenciada neste estudo pelas menores concentrações de Cu encontradas nos organismos coletados nas safras de 2008 e 2010, quando o estuário encontrou-se em condições de baixa salinidade.

Aspecto de consumo humano

Os valores estabelecidos pela Legislação referem-se às concentrações totais dos elementos, no entanto, nem sempre refletem o risco potencial de contaminação. A toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade de metais traço em águas naturais são mais afetadas pela forma como esses elementos ocorrem, ou seja, por sua especiação química, do que pela sua concentração total (Donat *et al.*, 1994).

No caso do As, suas formas orgânicas são facilmente excretadas. Já as formas inorgânicas, em especial As (III) e As (V) são as espécies mais tóxicas, podendo causar doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico e câncer de pele, entre outros efeitos adversos (Carvalho *et al.*, 2004).

Já os compostos do Cr (VI) são extremamente tóxicos aos organismos, podendo causar, entre outros efeitos, lesões mutagênicas e carcinogênicas no fígado, pulmão e rins (Pechova & Pavlata, 2007).

Em um estudo envolvendo a especiação química do Cr no estuário da Lagoa dos Patos, não foi encontrado Cr na sua forma lábil (Borges, 2009). Para o As, que também apresentou concentrações altas no camarão limpo, forma mais amplamente consumida pela população, ainda não há dados de especiação para o local de estudo, podendo portanto, apresentar algum risco aos consumidores, em função dos efeitos deletérios citados acima.

Comparações com outros estudos

Primeiramente, foi feita uma avaliação cronológica das concentrações de metais observadas no camarão-rosa, através da comparação dos resultados obtidos neste estudo, com os de Corradi (2002), que utilizou a mesma espécie, coletada também no estuário da Lagoa dos Patos.

Para comparação de ambos os trabalhos, foram utilizados somente os dados do verão de 2009, uma vez que foi o ano com as condições hidrológicas mais próximas às de Corradi (2002).

Com exceção do Fe, que se apresentou significativamente maior no presente estudo, os demais metais exibiram concentrações significativamente menores que os valores encontrados em Corradi (2002) (Tabela 4).

Tabela 4: Médias ($\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) de metais observados no camarão-rosa em dois estudos cronologicamente distintos, e resultados da aplicação do teste t de Student.

Metais	Corradi (2002)	Presente estudo	t-value	p
Cd	0,273	0,045	1,571	0,0002
Cr	0,447	0,047	2,015	0,0201
Cu	47,212	24,881	1,604	0,0037
Fe	9,109	72,663	-4,436	0,0013
Mn	2,729	0,454	1,967	0,0006
Pb	0,364	0,175	3,079	0,0117
Zn	70,480	35,030	3,196	0,0096

As menores concentrações observadas nos organismos deste estudo, quando comparadas a Corradi (2002) poderiam levar a inferência de que estuário sofreu uma redução no lançamento de contaminantes ao longo desses 10 anos. No entanto, sabe-se que nesse intervalo de tempo, houve um grande acréscimo de atividades potencialmente poluidoras no entorno da Lagoa dos Patos, conforme citado na introdução.

Dessa forma, as diferenças encontradas podem estar relacionadas aos diferentes locais de coleta de ambos os estudos, dentro do estuário. Tendo em vista que os organismos foram coletados no Saco da Mangueira no ano de 2000, região do estuário de baixa hidrodinâmica comparada ao local de coleta do presente estudo, os contaminantes possuem um maior tempo de residência e podem ter sido removidos para o sedimento de fundo, representando uma fonte de contaminação maior que no local onde a hidrodinâmica é alta, onde pode ocorrer fenômeno inverso, e os contaminantes serem liberados a partir do sedimento para a coluna d'água.

Adicionalmente, no local de coleta do presente estudo ocorre "circulação" de organismos, o que pode ter feito com que o tempo de permanência dos camarões dentro do estuário no ano de 2009, tenha sido bem menor com relação aos organismos amostrados por Corradi (2002).

A Tabela 5 apresenta concentrações de metais encontradas em camarões pertencentes ao gênero *Penaeus* em outros locais. Os valores apresentados na Tabela 4 para este estudo são valores médios de todos os anos amostrados.

Tabela 5: Concentração de elementos-traço ($\mu\text{g g}^{-1}$ – peso seco) em espécies do gênero *Penaeus*.

Espécie	Local	L (cm)	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referência
<i>Farfantepenaeus paulensis</i>	Estuário da Lagoa dos Patos (Brasil)	3,8	0,07	0,12	19,99	47,55	2,63	0,19	0,34	33,99	Presente estudo
<i>Farfantepenaeus paulensis*</i>	Estuário da Lagoa dos Patos (Brasil)	3,8	0,22	0,21	64,42	136,43	9,3	0,68	0,49	46,36	Presente estudo
<i>Penaeus vannamei</i>	Costa mexicana do Pacífico	8,5	0,29	1,06	18,3	224,1	4,77	1,28	---	62,5	Paez-Osuna & Ruiz Fernandes, 1995
<i>Penaeus semisulcatus</i>	Iskenderun Bay (Turquia)	11,84	16,72	60,38	34,24	18,69	---	---	---	27,75	Firat <i>et al.</i> , 2008
<i>Parapenaeus longirostris</i>	Mar de Marmara (Turquia)	9,64	0,77	---	24,5	56,2	2,9	4,27	4,82	40,42	Kurun <i>et al.</i> , 2007
<i>Litopenaeus stylirostris</i>	Golfo da Califórnia	17,6	0,66	---	25,4	---	---	---	5,3	57,8	Frías-Espiricueta <i>et al.</i> , 2007
<i>Xiphopenaeus kroyeri*</i>	Baía de Ubatuba	16,3	4,14	3,86	72,34	---	---	---	68,3	108,1	Mantelatto <i>et al.</i> , 1999

() : camarão inteiro; L: comprimento total

Com relação à fração abdominal, os valores de Cu, Zn e Mn apresentaram as menores flutuações entre os estudos, o que se justifica pelo fato de serem metais essenciais, portanto pouca variabilidade interespecífica é esperada (Savinov *et al.*, 2003). Já os metais Cd, Cr, Ni e Pb apresentaram concentrações bem menores neste estudo, comparado aos demais.

Comparando-se os valores encontrados para o camarão inteiro no estuário da Lagoa dos Patos com os valores encontrados por Mantelatto *et al.* (1999) *Xiphopenaeus kroyeri* também analisado por inteiro, observa-se que este último apresentou concentrações superiores para todos os metais, especialmente para o Pb.

Observou-se que os organismos analisados no presente estudo apresentaram tamanhos bem inferiores aos demais a que estão sendo comparados, e dessa forma, esta variável poderia estar influenciando nos menores teores de metais nos organismos deste estudo. No entanto, há pouca informação sobre a relação entre esta variável e níveis de metais em crustáceos e, dentre os estudos realizados,

observa-se uma relação inversa entre tamanho e concentração de metais, devido ao fato de que animais jovens e menores tendem a ingerir uma quantidade maior de alimentos, em função da elevada atividade metabólica e, conseqüentemente, mais contaminantes, caso estes estejam presentes (Mantelatto, 1999). A comparação deste estudo com os demais mostrou resultados contrários aos encontrados na literatura, uma vez que o presente estudo apresentou teores de metais nos organismos inferiores aos demais estudos, onde os organismos analisados apresentaram tamanhos maiores.

Dessa forma, as diferenças encontradas podem então, estar relacionadas a distintos hábitos alimentares, uma vez que a alimentação representa uma parte essencial na absorção de metais (Coetzee et al., 2002).

Adicionalmente, distintas fontes poluidoras, bem como diferenças nas condições ambientais incluindo parâmetros físico-químicos entre os locais também podem ter contribuído para as diferenças encontradas.

CONCLUSÕES

1. O camarão analisado por inteiro exibiu, em geral, maiores teores de metais que a fração abdominal, e apresentou concentrações de Cr, Cu e As acima do limite estabelecido pela Legislação Brasileira, sendo que o As ultrapassou o limite, também, na fração abdominal. Estes valores estabelecidos pela legislação são um indicativo do estado de contaminação do organismo, e adicionalmente, estudos de especiação representam uma ferramenta completa para avaliações ecotoxicológicas.
2. Os camarões limpos apresentaram maiores teores de As e de Cr, em anos de maior ocorrência de pluviosidade, associada ao fenômeno El Niño. Já os camarões inteiros apresentaram maior sensibilidade às variações ambientais anuais ocorridas no estuário, onde, além das variações nas concentrações de As e Pb, também apresentaram concentrações de Mn relacionadas

inversamente à salinidade. Contrariamente, as maiores concentrações de Cu no camarão inteiro foram observadas quando o estuário apresentou-se dominado por água marinha, característico de períodos de La Niña.

3. Os demais metais analisados nos organismos não estiveram relacionados com os parâmetros ambientais contemplados neste estudo.

REFERÊNCIAS

ALTMAYER, F. Pescadores artesanais do estuário da Lagoa dos Patos - RS: Uma análise de sua percepção do meio natural como subsídio para um projeto de educação ambiental. Rio Grande, 1999. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande.

ANJOS, V. E. Especiação de cobre e arsênio no complexo Estuarino da baía de Paranaguá. Curitiba, 2006. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1998. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998.

BARBIERI, E.; PASSOS, E. A.; GARCIA, C. A. Use of metabolism to evaluate the sublethal toxicity of mercury on *Farfantepaneus brasiliensis* larvae (Latreille 1817, crustacean). Journal Shellfish Research, v. 24, n.4, p. 1229-1234, 2005.

BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L. F. O estuário da Lagoa dos Patos: Variações de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais associados ao material em suspensão. Ciência e Cultura, v.42, p. 390-396, 1990.

BERLATO, M.A.; FONTANA, D.C. El Niño e La Niña: impactos no clima, na vegetação e na agricultura do Rio Grande do Sul; aplicações de previsões climáticas na agricultura. Porto Alegre: UFRGS, 2003.

CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.O. ; GOMES, M.P. ; FARIA, V.V. & REZENDE, C.E. Heavy Metal distribution in Mussel (*Perna perna*, L.) from Santana Island, Macaé, SE, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, v.4, n.10, 2001.

CHOU, C. L.; PAON, L. A.; MOFFATT, J. D. Cadmium, copper, manganese, silver, and zinc in rock crab (*Cancer irroratus*) from highly copper contaminated sites in the Inner Bay of Fundy, Atlantic Canada. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.68, p. 885–892, 2002.

COETZEE, L.; DU PREEZ, H. H.; VAN VUREN, J. H. J. Metal Concentration in *Clarias gariepinus* and *Labeo umbratus* from the Olifants and Klein Olifant River, Mpumalanga, South Africa: Zinc, copper manganese, lead, chromium, nickel, aluminium and iron. South Africa, 2002. Rand Afrikaans University.

CONTREIRA, L. P. Especificação química de cobre em ambientes aquáticos próximos ao município de Rio Grande, RS. Rio Grande, 2009. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.

CORRADI, C. Avaliação das condições do litoral do Rio Grande do Sul através da bioacumulação de metais pesados por mexilhões, por cracas e por camarões no estuário da Lagoa dos Patos. Rio Grande, 2002. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Rio Grande.

ÇOĞUN, H. Y.; YUZEREROGLU, T. A.; KARGIN, F.; FIRAT, Ö. Seasonal variations and tissue distribution of heavy metals in shrimp and fish species from the Yumurtalik Coast of Iskenderun Gulf, Mediterranean. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.75, p. 707–715, 2005.

DARMONO, D.; DENTON, G. R. W. Heavy metal concentrations in the banana prawn, *Penaeus merguensis*, and leader prawn, *Penaeus monodon*, in the Townsville region of Australia. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, v.44, p.479–486, 1990.

D'INCAO, F. Taxonomia, padrões distribucionais e ecológicos dos Dendobranchiata (Crustacea: Decapoda) do Brasil e Atlântico Ocidental. Rio grande, 1995. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

D'INCAO, F. Pesca e biologia de *Penaeus paulensis* na Lagoa dos Patos, RS. *Atlântica*, Rio Grande, v.13, n.1, p. 159-169, 1991.

D'INCAO, F.; VALENTINI, H.; RODRIGUES, L. F. Avaliação da pesca de camarões nas regiões Sudeste e Sul do Brasil. 1965-1999. *Atlântica*, v.24, n.2, p. 103-116, 2002.

DONAT, J. R.; LAO, K. A.; BRULAND, K. W. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, v. 284, p. 547-571, 1994.

FERNANDES, E.H.L., DYER, K.R.; MÖLLER, O.; NIENCHESKI, L.F.H. The Patos Lagoon Hydrodynamics during an *El Niño* event. *Continental Shelf Research*, v. 22, p.1699-1713, 2002.

FERNANDES, E.H.L. Modeling of the hydrodynamics of the Patos Lagoon, Brazil. Plymouth, 2001. Tese de Doutorado, Universidade de Plymouth, UK.

FIRAT, Ö.; GÖK, G.; ÇOĞUN, H. Y.; YÜZEREROĞLU, T. A.; KARGIN, F. Concentrations of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp *Penaeus semisulcatus* from the Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.147, p. 117–123, 2008.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; IZAGUIRRE-FIERRO, G.; VALENZUELA-QUIÑONEZ, F.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; VOLTOLINA, D.; LÓPEZ-LÓPEZ, G.; MUY-RANGEL, M. D.; RUBIO-CASTRO, W. 2007. Metal Content of the Gulf of California Blue Shrimp *Litopenaeus stylirostris* (Stimpson). *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, v.79, p. 214–217.

GARCIA, A. M.; VIEIRA, J. P. O aumento da diversidade de peixes no estuário da lagoa dos Patos durante o episódio *El Niño* 1997-1998. *Atlântica*, v.23, p.133-152, 2001.

HOCKETT D, INGRAM P, LEFURGEY A. Strontium and manganese uptake in the barnacle shell: electron probe microanalysis imaging to attain fine temporal resolution of biomineralization activity. *Marine Environment Research*, v.43, p.131–143, 1997.

IWAI, M. Desenvolvimento larval e pós-larval de *Penaeus* (*Melicertus*) *paulensis* Pérez Farfante, 1967 (Crustacea, Decapoda) e o ciclo de vida dos camarões do gênero *Penaeus* da região centro-sul do Brasil. São Paulo, 1978. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado.

KURUN, A.; BALKIS, H.; BALKIS, N. Accumulations of total metal in dominant shrimp species (*Palaemon adspersus*, *Palaemon serratus*, *Parapenaeus longirostris*) and bottom surface sediments obtained from the Northern Inner Shelf of the Sea of Marmara Environmental Monitoring and Assessment, v.135, p.353–367, 2007.

MANTELATTO, F. L.M.; AVELAR, W.E.P; TOMAZELLI, A.V.; SILVA, D.M.L; LOPEZ, J.L.C; SHUHAMA, T. Heavy metals in the shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862). (Crustacea, Penaeidae) from Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. Bulletin of Environmental and Toxicology, v.62, n.2, p.152-159, 1999.MÖLLER, O.; FERNANDES, E. Hidrologia e Hidrodinâmica. In: O Estuário da Lagoa dos Patos: Um século de transformações. Seeliger, U.; Odebrecht, C. (Eds.). 1ª ed. Rio Grande : FURG. 2010. 180 p.

MÖLLER . O.; PAIM, P.S.G.; SOARES, I.D. Facteurs et mecanismes de la circulation des eaux dans l'estuarie de la Lagune dos Patos (RS, Bresil). Bull. Inst. Geol. Basin Aquitaine (Bordeaux). v. 49, p. 15-21, 1991.

NAM, D.H.; ANAN, Y.; IKEMOTO, T.; OKABE Y, KIM EY, SUBRAMANIAN A, SAEKI K, TANABE S. Specific accumulation of 20 trace elements in great cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. Environmental Pollution, v.134, p.503–514, 2005.

NIENCHESKI, L.F. E BAUMGARTEN, M.G.Z. Crustacea, Cirripedia (Cracas). In: Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas. Lana, P.C.; Bianchini, A.; Ribeiro, C.A.O.; Niencheski, L.F.; Fillmann, G. & Santos, C.S.G. (Organizadores). Projeto RECOS: Uso e apropriação de Recursos

Costeiros. Grupo Temático: Biodiversidade e Qualidade Ambiental. Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2006.

NUGEGODA, D.; RAINBOW, P. S. The uptake of dissolved zinc and cadmium by the decapod crustacean *Palaemon elegans*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, p. 460-463, 1995.

PAEZ-OSUNA, F.; RUIZ-FERNANDES, C. Trace metals in the mexican shrimp *Penaeus vannamei* from estuarine and marine environments. *Environmental Pollution*, 87, 243-247, 1995.

PAEZ-OSUNA, F.; TRON-MAYEN, L. 1996. Concentration and distribution of heavy metals in tissues of wild and farmed shrimps *Penaeus vannamei* from the northwest coast Mexico. *Environmental International*, v.22, p. 209-215, 1996.

PECHOVA. A.; PAVLATA, L. Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinary Medicine*, v. 52, n. 1, p. 1-18, 2007.

PEREIRA, N. Influência dos fatores meteorológicos na salinidade e na abundância da safra de camarão-rosa, *Farfantepenaeus paulensis* Pérez Farfante, 1967, no estuário da Lagoa dos Patos, Sul do Brasil. Rio Grande, 2010. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.

PHILLIPS, D. J. H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments: a review. *Environment Pollution*, v.13, p.281-317, 1977.

POURANG, N.; DENNIS, J. H.; GHOURCHIAN, H. Distribution of heavy metals in *Penaeus semisulcatus* from Persian Gulf and possible role of metallothionein in their redistribution during storage. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.100, p.71–88, 2005.

RAINBOW, P.S. Trace metal bioaccumulation: models, metabolic availability and toxicity. *Environment International*, v.33, p.576–582, 2007.

SAVINOV, V. M.; GABRIELSEN, G. W.; SAVINOVA, T. N. Cadmium, zinc, copper, arsenic, selenium and mercury in seabirds from the Barents Sea: levels, inter-specific and geographical differences. *The Science of the Total Environment*, v. 306, p.133–158, 2003.

SUPERINTENDÊNCIA DO PORTO DE RIO GRANDE (SUPRG). Relatórios Técnico-científicos. Acessado em 2010. Disponível em: <http://www.portoriogrande.com.br>

USTRA, J. R. Concentrações de mercúrio na biota e sedimentos no sul do estuário da Lagoa dos Patos. Rio Grande, 2001. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.

VILAS BOAS, D. Distribuição dos sais, nutrientes, elementos maiores e metais pesados na Lagoa dos Patos, RS. Rio Grande, 1990. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.

YILMAZ, A. B.; YILMAZ, L. Influences of sex and seasons on levels of heavy metals in tissues of green tiger shrimp (*Penaeus semisulcatus* de Hann, 1844). *Food Chemistry*, v.101, p.1664–1669, 2007.

WRIGHT, D.A. Trace metal and major ion interactions in aquatic animals. *Marine Pollution Bulletin*, v.31, p.8– 18, 1995.

ZAR, J. H., 1984. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey. USA. 718p.

CONCLUSÃO GERAL

Os três grupos analisados mostraram-se sensíveis às flutuações ambientais ocorridas no estuário com relação a acumulação de elementos traços, em especial aquelas associadas a períodos de seca, onde o estuário encontrava-se dominado por água marinha, ou a períodos chuvosos, onde a água doce de origem continental predominou. O cirripédio *Balanus improvisus* e o mexilhão *Perna perna* refletiram melhor essas alterações ambientais em comparação ao camarão rosa *Farfantepenaeus paulensis*.

A análise da estrutura total das cracas mostrou-se adequada ao monitoramento de metais tóxicos, enquanto que, para os mexilhões, a análise da parte mole mostrou-se a mais eficaz, desde que considerados os organismos inferiores a 3 cm de comprimento (mas não inferiores a 2 cm, para a facilidade de manipulação), pois assim eliminam-se as influências causadas pelo sexo e período reprodutivo. Deve ser levado em conta que durante períodos prolongados de baixa salinidade o desenvolvimento desses organismos é prejudicado.

A análise do camarão inteiro refletiu melhor as condições ambientais do que a fração limpa. Este organismo também apresentou problemas sanitários relacionados ao As, Cr e Cu, resultado também constatado para os mexilhões com relação aos dois primeiros elementos, sendo recomendável a continuidade do estudo da acumulação de metais por esses organismos para a identificação de possíveis fontes de contaminação desses elementos. Como o camarão é analisado somente durante o período de safra (verão-outono) em frente às instalações portuárias, recomenda-se que a bioacumulação neste crustáceo seja também analisada em um local protegido de fontes diretas de contaminação.

Foram constatadas variações nas concentrações metálicas observadas nos organismos coletados no Farol da Conceição. Como é um local abrigado de fontes de contaminação, essas oscilações resultam no aporte de elementos via processos naturais. A explicação plausível é que o aporte de elementos traço esteja associado, especialmente, a advecção da água subterrânea. Isto explica porque as concentrações são mais elevadas durante o período de inverno. Os dados obtidos na região do Farol podem ser usados na comparação qualitativa das flutuações de concentrações de metais ocorrentes na região portuária, uma vez que ambos são afetados por variações no nível da Lagoa dos Patos, uma via água superficial e outra via transporte subterrâneo.

É importante destacar que através da comparação temporal dos metais bioacumulados nos organismos, o estuário apresentou uma redução nos teores da maioria dos elementos analisados. Entretanto, os mexilhões amostrados apresentaram um aumento na concentração de Cd e Zn com relação ao estudo realizado há 10 anos, o que também foi observado para o Cd e Pb nas cracas. Já o camarão-rosa apresentou uma redução com relação a todos os elementos comparados.

Cada grupo de organismo analisado possui uma particularidade e fornece uma informação própria sobre a bioacumulação. Em função disso, a reunião do maior número de dados possíveis nos auxilia na avaliação mais completa do ambiente, bem como a necessidade de dar seguimento ao estudo em longa série temporal, como forma de se obter um conhecimento mais aprofundado da variabilidade das concentrações metálicas associadas a aportes continentais e a variações biogeoquímicas do estuário e, sobretudo discernir as frações naturais das antrópicas.

REFERÊNCIAS

- AL-THAQAFI, K. & WHITE, K. N. 1991. Effect of shore position and environmental metal levels on body metal burdens in the barnacle *Elmirzius modestus*. *Environmental Pollution*, 69, 89-104.
- AL-DABBAS, M. A. M., HUBBARD, F. H., & MCMANUS, J. 1984. The shell of *Mytilus* as an indicator of zonal variations of water quality within an estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 18, 263–270.
- ALTINDAGÇ, A. & YIGİT, S. 2005. Assessment of heavy metal concentrations in the food web of lake Beysehir, Turkey. *Chemosphere*, 60, 552-556.
- ARAÚJO, F. G. 1984. Hábitos alimentares dos três bagres marinhos (*Ariidae*) no estuário da Lagoa dos Patos (RS), Brasil. *Atlântica*, 7: 47 – 63.
- BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F.; LACERDA, L. 1988. Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil. *Metals in coast Environments of Latin America*. (Seeliger U., de Lacerda L. et Patchinerlam S.R., eds.). Springer-Verlag, Berlin.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L. F. 1990. O estuário da Lagoa dos Patos: Variações de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais associados ao material em suspensão. *Ciência e Cultura*, 42: 390-396.
- BAUMGARTEN, M.G.Z. 1987. Avaliação de *Balanus improvisus* como indicador dos níveis metálicos do estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil). Dissertação de mestrado em Oceanografia Biológica. FURG, Rio Grande, RS.
- BARAJ, B.; NIENCHESKI, L.F.; CORRADI, C. 2003. Trace metal content trend of mussel *Perna perna* (Linnaeus, 1758) from the Atlantic coast of Southern Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 145: 205–214.

- BARBIERI, E.; PASSOS, E. A.; GARCIA, C. A. 2005. Use of metabolism to evaluate the sublethal toxicity of mercury on *Farfantepaneus brasiliensis* larvae (Latreille 1817, crustacean). *Journal Shellfish Research*, 24(4): 1229-1234.
- BLACKMORE, G. 2001. Inter-specific variation in heavy metal body concentrations in Hong Kong marine invertebrates. *Environmental Pollution*, 114, 303-311.
- BLACKMORE, G.; MORTON, B.; HUANG, Z. G. 1998. Heavy Metals in *Balanus amphitrite* and *Tetraclita squamosa* (Crustacea: Cirripedia) Collected from the Coastal Waters of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin*, 36(1), 32-40.
- BLACKMORE, G. RAINBOW, P.S. 2001. Barnacles as monitors of trace metal availabilities in Hong Kong changes in coastal waters: changes in space and time. *Marine Environmental Research*, 51, 441-463.
- BLACKMORE, G., & WANG, W. X. 2003. Comparison of metal accumulation in mussels at different local and global scales. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(2), 388-395.
- BORGES, A.R. 2009. Estudo da especiação química do cromo no estuário da Lagoa dos Patos e na água de abastecimento de Rio Grande, RS. Dissertação de mestrado. FURG, Rio Grande, RS.
- BOYDEN, C.R. 1974. Trace element content and body size in molluscs. *Nature*, 215 -311-314.
- BOALACH, R., CHAN, S., TAYLOR, D. 1981. Seasonal variation in the trace metal content of *Mytilus edulis*. *Marine pollution bulletin*, 12, 276-280.
- BROCK, T.C.M. 1998. Assessing chemical stress in aquatic ecosystems: remarks on the need of an integrative approach. *Aquatic Ecology*, 32, 107-111.

- BURGER, J.; GOCHFELD, M. 2006. Locational differences in heavy metals and metalloids in Pacific Blue Mussels *Mytilus [edulis] trossulus* from Adak Island in the Aleutian Chain, Alaska. *Science of the Total Environment*, 368, 937–950.
- CASAS, S., COSSA, D., GONZALEZ, J. L., BACHER, C., & ANDRAL, B. 2004. Modeling trace metal accumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*. *Rapport du Congrès de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, 37, 306–308.
- CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.O. ; GOMES, M.P. ; FARIA, V.V. & REZENDE, C.E. 2001. Heavy Metal Distribution in Mussel (*Perna perna*, L.) from Santana Island, Macaé, SE, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4(10).
- CHASE, M.E. 2001. Gulfwatch: monitoring spatial and temporal patterns of trace metal and organic contaminants in the Gulf of Maine (1991–1997) with the Blue Mussel, *Mytilus edulis*. *Marine Pollution Bulletin*, 42 (6): 491–505.
- CHOU CL, PAON LA, MOFFATT JD, BUZETA MI, FENTON D, RUTHERFORD RJ. 2004. Distribution of contaminants in biota and sediments in the Musquash Estuary, Atlantic Canada, marine protected area site initiative and contaminant exclusion zone. *Marine Pollution Bulletin*, 48:884–93.
- CLARK, R. B. 2001. Marine pollution. *Fifth edition*. Oxford University Press. New York, 236p.
- CONTREIRA, L. P. 2009. Especificação química de cobre em ambientes aquáticos próximos ao município de Rio Grande, RS. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande (FURG), RS.

- CORRADI, C. 2002. Avaliação das condições do litoral do Rio Grande do Sul através da bioacumulação de metais pesados por mexilhões, por cracas e por camarões no estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande (FURG), RS.
- CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. 2004. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. *Química Nova*, 27:261-269.
- C.K. YAP; ISMAIL, A.; TAN, S.G.; RAHIM, A. I. 2003. Can the shell of the green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia be a potential biomonitoring material for Cd, Pb and Zn? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57: 623–630.
- CONTI, M. E.; CECCHETTI, G. 2003. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research*, 93, 99–112.
- DEFEW, L. H.; MAIR, J. M.; GUZMAN, H. M. 2005. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 547–552.
- DONAT, J. R.; LAO, K. A.; BRULAND, K. W. 1994. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284: 547-571.
- ELLIOT, J.E., SCHEUHAMMER, A. M., LEIGHTON, F.A., PEARCE, P.A. 1992. Heavy metal and metallothionein concentrations in Atlantic Canadian seabirds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 22, 63–73.
- FIRAT, Ö.; GÖK, G.; ÇOĞUN, H. Y.; YÜZEREROĞLU, T. A.; KARGIN, F. 2008. Concentrations of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp

- Penaeus semisulcatus* from the Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 147:117–123. DOI:10.1007/s10661-007-0103-7.
- FIALKOWSK, W.; NEWMAN, W. 1998. A Pilot Study of Heavy Metal Accumulations in a Barnacle from the Salton Sea, Southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (2):138-143.
- FIRMINO, M. A.; SILVA, C. B.; FALDINI, S.; GUEKEZIAN, M.; GAUBEUR, I. Interações entre a turfa e os metais: chumbo, cádmio, cobre, zinco e níquel. Uma fase sólida promissora para a pré-concentração dos metais. *Semana Brasileira de Química*, 2004.
- FRANCHI, J. G. A utilização da turfa como adsorvente de metais pesados. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo (USP), Brasil.
- FRANCIONI, E.; WAGENER, A.; CALIXTOA, R.; BASTOS, G. 2004. Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a Tool to Monitoring Trace Metals Contamination in Estuarine and Coastal Waters of Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 15 (1): 103-110.
- FRENET, M.; ALLIOT, A. 1985. Comparative bioaccumulation of metals in *Palaemonetes varians* in polluted and non-polluted environments. *Marine Environmental Research*, 17, 19–44.
- FURLEY, T. H. 1993. Utilização do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758) como bioindicador dos metais pesados cádmio, chumbo, zinco cobre e manganês do litoral do Rio Grande do Sul (Brasil). Dissertação de mestrado, FURG, Rio Grande, RS.
- GARCIA, A. M.; VIEIRA, J. P. 2001. O aumento da diversidade de peixes no estuário da lagoa dos Patos durante o episódio *El Niño* 1997-1998. *Atlântica*, 23:133-152.

- GARCIA, J. G. 2008. Avaliação da concentração de metais traço em tecidos de petréis (Aves: Procellariidae) encontrados em praias oceânicas das áreas central e sul do Rio Grande do Sul. Monografia de conclusão de curso, FURG, RS.
- GERHARDT, A. 1990. Effects of heavy metals, especially Cd, on freshwater invertebrates with special emphasis on acid conditions. Dept. of Ecotoxicology, Lund Univ. Press, 33 pp.
- GORDON, C. M., CARR, R. A.; LARSON, R. E. 1970. The influence of environmental factors on the sodium and manganese content of barnacle shells. *Limnol. Oceanogr.*, 15,461-466.
- HERZ, R. 1977 Circulação de águas de superfície na Lagoa dos Patos. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (USP), Brasil.
- HOCKETT, D.; TNGRAMB, P.; LEFURGEY, A. 1997. Strontium and Manganese Uptake in the Barnacle Shell: Electron Probe Microanalysis Imaging to Attain Fine Temporal Resolution of Biomineralization Activity. *Marine Environmental Research* Vol. 43(3) 131-143.
- KENNISH, M. J. 1998. Pollution Impacts on Marine Biotic Communities. CRC Press. Boca Raton, 310p.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochemica Brasiliensis*, 20(1)123-135.
- LANGSTON, M. J.; SPENCE, 1995. Biological factors involved in metals concentrations observed in aquatic organisms. *In* Blackmore, G. 2001. Interspecific variation in heavy metal concentrations in Hong Kong marine invertebrates. *Environmental Pollution*, 114: 303-311.

- LUNETTA, J. E. 1969. Fisiologia da reprodução dos mexilhões. *Bol. Zoo. Bio. Mar*, 26, 33-111.
- MANTELATTO, F. L. M.; CHRISTOFOLETTI, R. A. 2001. Natural feeding activity of the crab *Callinectes ornatus* (Portunidae) in Ubatuba Bay (São Paulo, Brazil): Influence of season, sex, size and the molt stage. *Marine Biology*, 138 (3), 585-594.
- MARIJANA, E.; MUYSSSEN, B.; GHEKIERE, A.; JANSSEN, C. R. 2008. Metallothionein and cellular energy allocation in the estuarine mysid shrimp *Neomysis integer* exposed to cadmium at different salinities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 357:172–180.
- MILANI, I. B.; NIENCHESKI, L. F. H.; MILANI, M. 2005. Minimização da contaminação na determinação de metais traço em águas naturais. *Vetor (FURG)*, 15, 93-99.
- MILANI, I. B. 2009. Fluxo Subterrâneo de Metais Traço para a Costa Extremo Sul do Brasil. 2009. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS.
- MORRISEY, D. J., UNDERWOOD, A. J., STARK, J. S., HOWITT, L. 1994. Temporal variation in concentrations of heavy metals in marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38, 271–282.
- MÖLLER, O.; FERNANDES, E. 2010. Hidrologia e Hidrodinâmica. In: O Estuário da Lagoa dos Patos: Um século de transformações. Seeliger, U.; Odebrecht, C. (Eds.). 1^a ed. Rio Grande : FURG. 180 p.
- MUBIANA, V. K., QADAH, D., MEYS, J., & BLUST, R. 2005. Temporal and spatial trends in heavy metal concentrations in the marine mussel *Mytilus edulis* from the Western Scheldt estuary (The Netherlands). *Hydrobiologia*, 540, 169–180.

- NICHOLSON, S.; SZEFER, P. 2003. Accumulation of metals in the soft tissues, byssus and shell of the mytilid mussel *Perna viridis* (Bivalvia: Mytilidae) from polluted and uncontaminated locations in Hong Kong coastal waters. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 46: 1035–1048.
- NIENCHESKI, L.F. 2006. Capítulo 4, Subitem 4.2.2.6: Digestão do material biológico: análise de elementos traço por espectroscopia de absorção atômica. *In: Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas*. Lana, P.C.; Bianchini, A.; Ribeiro, C.A.O.; Niencheski, L.F.; Fillmann, G. & Santos, C.S.G. (Organizadores). Projeto RECOS: Uso e apropriação de Recursos Costeiros. Grupo Temático: Biodiversidade e Qualidade Ambiental. Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2006 (ISBN 85-7427-017-2), 75 – 79.
- NIENCHESKI, L. F. H.; BAUMGARTEN, M. G. 2000. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3(4), 515-520.
- NIENCHESKI, L.F.; BAUMGARTEN, M.G.Z. 2006. Capítulo 4, Subitem 4.2.2.5.4 Crustacea, Cirripedia (Cracas). *In: Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas*. Lana, P.C.; Bianchini, A.; Ribeiro, C.A.O.; Niencheski, L.F.; Fillmann, G. & Santos, C.S.G. (Organizadores). Projeto RECOS: Uso e apropriação de Recursos Costeiros. Grupo Temático: Biodiversidade e Qualidade Ambiental. Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2006 (ISBN 85-7427-017-2), 73 – 75.
- NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H.; MOORE, W. S.; JAHNKE, R. A. 2007. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Marine Chemistry*, 106, 546–561.

- NUGEGODA, D.; RAINBOW, P. S. 1995. The uptake of dissolved zinc and cadmium by the decapod crustacean *Palaemon elegans*. *Marine Pollution Bulletin* 31, 460-463.
- PEREIRA, N. Influência dos fatores meteorológicos na salinidade e na abundância da safra de camarão-rosa, *Farfantepenaeus paulensis* pérez farfante, 1967, no estuário da Lagoa dos Patos, Sul do Brasil. 2010. Dissertação de mestrado, FURG, Rio Grande, RS.
- PHILLIPS, D. 1990. Use of macroalgae and invertebrates as monitors of metal levels in estuaries and coastal waters. In Hockett, D.; Tngramb, P.; LeFurgey, A. 1997. Strontium and Manganese Uptake in the Barnacle Shell: Electron Probe Microanalysis Imaging to Attain Fine Temporal Resolution of Biomineralization Activity. *Marine Environmental Research* Vol. 43 (3)131-143.
- POWELL. M. I.; WHITE, K. N. 1990. Heavy metal accumulation by barnacles and its implications for their use as biological monitors. *Marine Environmental Research*, 30, 91-118.
- POURANG, N.; DENNIS, J. H. 2005. Distribution of trace elements in tissues of two shrimp species from the Persian Gulf and roles of metallothionein in their redistribution. *Environment International* 31: 325– 341.
- POURANG, N., DENNIS, J. H., & GHOURCHIAN, H. 2005. Distribution of heavy metals in *Penaeus semisulcatus* from Persian Gulf and possible role of metallothionein in their redistribution during storage. *Environmental Monitoring and Assessment*, 100, 71–88.
- PRZYTARSKA, J. E.; SOKOŁOWSKI, A.; WOŁOWICZ, M.;HUMMEL, H.; JANSEN, J. 2010. Comparison of trace metal bioavailabilities in European coastal waters using mussels from *Mytilus edulis* complex as biomonitors. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166:461–476.

- RAINBOW, P.S. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 183-192.
- RAINBOW, P.S. 1997. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 44:169–175.
- RAINBOW, P. S., SMITH, B. D.; LAU, S. S. 2002. Biomonitoring of trace metal availabilities in the Thames estuary using a suite of littoral biomonitors. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 82, 793–799.
- RAINBOW, P.S., BLACKMORE, G., WANG, W.-X. 2003. Effects of previous field-exposure history on the uptake of trace metals from water and food by the barnacle *Balanus amphitrite*. *Marine Ecology Progress Series* 259, 201–213.
- RAINBOW, P. S.; FIALKOWSKI, W.; SOKOLOWSKI, E.; SMITH, B. D.; WOLOWICZ, M. 2004. Geographical and seasonal variation of trace metal bioavailabilities in the Gulf of Gdansk, Baltic Sea using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) as biomonitors. *Marine Biology*, 144: 271–286.
- RAINBOW, P.S., WANG W-X. 2001. Comparative assimilation of Cr, Cr, Se, and Zn by the barnacle *Elminius modestus* from phytoplankton and zooplankton diets. *Ecology Progress Series*, 218:239–248.
- RAINBOW, P. S.; WOLOWICZ, M., FIALKOWSKI, W.; SMITH, B. D.; SOKOLOWSKI, A. 2000. Biomonitoring of trace metals in the Gulf of Gdansk, using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*). *Water Research*, 34 (6):1823-1829.
- REZENDE, C.E. & LACERDA, L.D. 1986. Metais pesados em mexilhões Perna perna no litoral do estado do Rio De Janeiro. *Revista Brasileira de Biologia*, 46 (1): 239-247.
- RIOS, E. 1984. Sea Shells of Brazil. Ed. da FURG, 2 edição, Rio Grande, RS.

- RUELAS-INZUNZA, J.R.; PAEZ-OSUNA, F. 2000. Comparative bioavailability of trace metals using three filter-feeder organisms in a subtropical coastal environment (Southeast Gulf of California). *Environmental Pollution*, 107, 437–444.
- SAAVEDRAA, Y.; GONZÁLEZB, B.; FERNÁNDEZA, P.; BLANCOC, J. 2004. The effect of size on trace metal levels in raft cultivated mussels (*Mytilus galloprovincialis*) *The Science of the Total Environment*, 318: 115–124.
- SANTOS I. R., BAISH P., LIMA G. T. N. P., SILVA FILHO E. V. 2003. Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguaí. *Geochimica brasiliensis*, 17(1).
- SPEELMANS, M.; VANTHUYNE, D. R. J.; LOCK, D.; HENDRICKX, F.; DU, L. G.; TACK, F. M. G. 2007. Influence of flooding, salinity and inundation time on the bioavailability of metals in wetlands. *Science of the Total Environment*, 380, 144–153.
- STORELLI, M. M., STORELLI, A., & MARCOTRIGIANO, G. O. 2000. Heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Ionian Sea, Italy. *Journal of Food Protection*, 63(2): 273–276.
- SUN P, HUANG C, QIAO Y, XIE L, DONG Q. 2004. An investigation of heavy metal contamination of marine animals in Shantou harbor. *Journal of Tropical Oceanography*, 23:56–62.
- SUPERINTENDÊNCIA DO PORTO DE RIO GRANDE (SUPRG). Relatórios Técnicos científicos. Acessado em 2010. Disponível em: <http://www.portoriogrande.com.br>
- SZEFER, P.; FOWLER, S. W., IKUTA, K., PAEZ OSUNA, F., ALI, A. A., KIM, B. S. 2006. A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environmental Pollution*, 139, 70–78.

- SZEFER, P.; GETDON, J. Distribution and association of trace Metals in soft tissue and byssus of Mollusc *perna perna* from the gulf of Aden, Yemen. *Environment International*, 23, 53-61.
- STRUCK, B.D.; PELZER, R.; OSTAPCZUK, P.; EMONS, H.; MOHL, C. 1997. Statistical evaluation of ecosystem properties influencing the uptake of As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in seaweed (*Fucus vesiculosos*) and common mussel (*Mytilus edulis*). *The Science of the Total Environment*, 207: 29-42.
- SILVA, C.A., SMITH, B. D.; RAINBOW, P. S. 2006. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). *Marine Environmental Research*, 61, 439–455.
- SOKOLOWSKI, A., BAWAZIR, A. S., & WOLOWICZ, M. 2004. Trace metals in the brown mussel *Perna perna* from the coastal waters off Yemen (Gulf of Aden): How concentrations are affected by weight, sex, and seasonal cycle. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46: 67–80.
- ÜNLÜ, S.; TOPÇUOĞLU, S.; ALPAR, B.; KIRBAŞOĞLU, Ç.; YILMAZ, Y. Z. 2008. Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environmental Monitoring and Assessment*, 144: 169–178.
- USTRA, J. R. 2001. Concentrações de mercúrio na biota e sedimentos no sul do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de mestrado, FURG, Rio Grande, RS.
- VALENTINI H.; D'INCAO, F.; RODRIGUES L.F.; REBELO NETO J.E. & RAHN, E. 1991. Análise da pesca do camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *Penaeus paulensis*) nas Regiões Sudeste e Sul do Brasil. *Atlântica*, 13(1): 143-157.
- VILAS BOAS. 1990. Distribuição dos sais, nutrientes, elementos maiores e metais pesados na Lagoa dos Patos, RS. Tese de mestrado, FURG, Rio Grande, RS.

- VREUMINGEN, M. J. 2007. The influence of salinity and flocculation upon the acquisition of remanent magnetization in some artificial sediments. *Geophysical Journal International*, 114 (3): 607–614.
- WALLACE, W. G., LEE, B. G., & LUOMA, S. N. 2003. Subcellular compartmentalization of Cd and Zn in two bivalves. I. Significance of metal-sensitive fractions (MSF) and biologically detoxified metal (BDM). *Marine Ecology Progress Series*, 249, 183–197.
- WANG, W.-X., FISHER, N. S. 1999. Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 2034-2045.
- WANG, W.-X., RAINBOW, P.S. 2000. Dietary uptake of Cd, Cr, and Zn by the barnacle *Balanus trionus*: influence of diet composition. *Marine Ecology Progress Series*, 204, 159-168.
- WATSON, D.; FOSTER, P.; WALKER, G. 1995. Barnacle Shells as Biomonitoring Material. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 11 -115.
- WINDOM, H.; MOORE, W.S.; NIENCHESKI, L.F.H.; JAHNKE, R. A. 2006. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 102,252–266.
- WINDOM, H.; NIENCHESKI, F. 2003. Biogeochemical processes in a freshwater–seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. *Marine Chemistry*. 83,121–130.
- WRIGHT, D.A. 1995. Trace metal and major ion interactions in aquatic animals. *Marine Pollution Bulletin*, 31:8– 18.
- ZAR, J. H., 1984. Biostatistical Analysis. Prentice-Hall, Inc. New Jersey. USA. 718p

