



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CÁSSIA REGINA ELIAS ONOFRE

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TECIDO
MUSCULAR DE *Mugil* spp. (TAINHA) E EM SEDIMENTOS DE
MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL.**

Salvador
2011

CÁSSIA REGINA ELIAS ONOFRE

DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TECIDO MUSCULAR DE *Mugil* spp. (TAINHA) E EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Profa Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de S. Queiroz

Salvador
2011

CÁSSIA REGINA ELIAS ONOFRE

**DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TECIDO
MUSCULAR DE *Mugil spp.* (TAINHA) E EM SEDIMENTOS DE
MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL.**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Federal da Bahia como requisito para
obtenção do Título de Doutor em Química.

Aprovada em 13 de Abril de 2011

Banca Examinadora

Maria das Graças Andrade Korn – Orientadora _____
Doutora em Ciências Químicas pela Universidade de São Paulo.
Universidade Federal da Bahia

Antônio Fernando de S. Queiroz – Co-orientador _____
Doutor em Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur, Strasbourg –
França. Universidade Federal da Bahia

Joil José Celino _____
Doutor em Geologia Regional pela Universidade de Brasília.
Pós Doutor em Engenharia Ambiental – Remediação de Solos e Águas
Subterrâneas pela Universidade Federal de Santa Catarina.
Universidade Federal da Bahia

Madson de Godoi Pereira _____
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas.
Pós Doutor em Química pela Universidade do Estado da Bahia.
Universidade do Estado da Bahia

Ricardo Castelo Branco Albinati _____
Doutor em Zootecnia pela Universidade Federal de Viçosa.
Universidade Federal da Bahia

Vera Lúcia Câncio Souza Santos _____
Doutora em Oceanografia pela University of Liverpool.
Universidade Federal da Bahia

À Deus, acima de tudo, e em especial a minha família pelo exemplo, apoio moral e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

“Investir em conhecimento rende
sempre melhores juros.”
Benjamin Franklin

Ao programa de Pós – Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia e aos Laboratórios do GPQA (Grupo de Pesquisa em Química Analítica, IQ, UFBA) e LEPEQ (IGEO, UFBA) pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn e Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz, pela orientação neste trabalho e viabilização de sua execução.

Aos demais membros da Banca pelas preciosas sugestões que contribuíram para esta tese.

Dra. Olívia Oliveira, Dra. Rita Nano e Dra. Zenira Viana pelo carinho, amizade e incentivo.

Às minhas amigas, Maria Betânia Figueiredo e Neuza Miranda, por toda ajuda, colaboração e amizade.

Agradeço pelo grande apoio na execução das análises a Jorge Mário, Everton Fiaes e Rosemário Souza.

Aos meus colegas Higídio Lima e Edevaldo Silva pela preciosa ajuda no percurso final dessa jornada.

Ao Prof. Dr. João Lamarck Argolo (*in memoriam*), de forma muito especial, meu eterno agradecimento pelo seu carinho, dedicação e exemplo.

Igualmente, agradeço a todos aqueles (aqui citados ou não) que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram a tornar possível esse trabalho.

“Deus nos fez perfeito e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança”.

Albert Einstein

ONOFRE, Cássia Regina Elias. Determinação de metais e metaloides em tecido muscular de *Mugil spp.* (Tainha) e em sedimentos de manguezal da região norte da baía de todos os santos, Bahia, Brasil. 100 f. il. 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

RESUMO

O litoral da Bahia de Todos os Santos (BTS) sofre há décadas impactos sócio ambientais decorrentes de atividades como expansão imobiliária, turismo, pesca predatória, aporte de efluentes doméstico e industrial, este último, especialmente decorrentes da indústria petrolífera que se estabeleceu na região norte da BTS. O objetivo deste trabalho foi realizar uma avaliação de metais e metaloides em amostras de tecido muscular de *Mugil spp.* (tainha) e de sedimentos, coletadas em região sujeita a atividades petrolíferas no município de Candeias, Bahia, região norte da BTS. Métodos de decomposição de amostras do tecido muscular do *Mugil spp.* com aquecimento em Bomba Parr (BP) e aquecimento assistido por micro-ondas (MO), foram investigados e, a partir dos testes estatísticos, foi possível constatar diferença significativa para os elementos determinados, com exceção para o Fe ($p = 0,2465$) e Al ($p = 0,1853$). A exatidão foi avaliada através da análise de materiais de referência certificados (tecido de ostra SRM NBS-1566b e músculo de bacalhau CRM BCR-422) os quais apresentaram recuperação que variaram entre 78,0 a 98,3%. Nas amostras de *Mugil spp.* as concentrações determinadas, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (base seca), foram: Al (0,55 – 14,91), Ca (310 – 1240), Cr (0,01 – 0,36), Cu (0,02 – 3,89), Fe (11,98 – 32,36), Mg (1000 – 1320), Mn (0,33 – 1,80) e Zn (10,28 – 27,73). Nas amostras de sedimento foram determinados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (base seca), os elementos: Al (14,8 – 66,50), Ca (1,78 – 49,67), Cd, ($< 0,001$ – 1,07), Cr (18,84 – 44,27), Cu (9,94 – 36,00), Fe (15,51 – 49,27), Mg (5,53 – 30,48), Mn (0,06 – 0,81), Mo ($< 0,002$ – 7,51), Ni (8,39 – 28,08), Pb (5,19 – 19,57), Se ($< 0,023$ – 3,37), V (21,58 – 74,49) e Zn (18,43 – 98,33). A análise dos resultados sugere que as amostras analisadas na região norte da BTS provavelmente não apresentaram contaminação no tecido muscular do *Mugil spp.* e nos sedimentos, de acordo com o que preconiza a legislação vigente.

Palavras-Chave: Manguezal, Metais, Metaloides, *Mugil spp.*, Sedimentos.

ONOFRE, Cássia Regina Elias Determination of metals and metalloids in muscle tissue of *Mugil* spp. (Tainha) and in mangrove sediments of the northern Bay of all the Saints, Bahia, Brazil. 100 f. YI. 2011. Thesis (Doctorate) - Institute of Chemistry, Federal University of Bahia, Salvador, 2011.

ABSTRAT

The coast of Bahia de Todosos Santos (BTS) suffered for decades social and environmental impacts arising from activities such as real estate expansion tourism, overfishing, somestic sewage discharge, dumping of domestic and industrial effluents. The latter, especially arising from the oil industry that has settled in the northern region of BTS. The objective was to conduct an assessment of metals and non-metals in muscle tissue samples from *Mugil* spp. and sediments. The samples were collected in the region subject to oil activities in the city of Candeias, Bahia, northern BTS. The methods for decomposition of muscular tissue *Mugil* spp. were heated in Parr pump (PB) and heating assisted by microwave (MO). The results of the statistical test revealed significant differences between the two extraction methods for all elements with the exception of Fe ($p = 0,2465$) and Al ($p = 0,1853$). Accuracy was assessed by certified reference materials analysis (oyster tissue SRM NBS–1566b and cod muscle CRM BCR–422). The recovery rates for these tissue ranged from 78.0 % the 98.3. Samples of *Mugil* spp . the measured concentrations in $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry basis) were: Al (0,55 – 14,91), Ca (310 – 1240), Cr (0,01 – 0,36), Cu (0,02 – 3,89), Fe (11,98 – 32,36), Mg (1000 – 1320), Mn(0,33 – 1,80) and Zn (10,28 – 27,73).In the sediment samples were measured in $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry basis): Al(14,8 – 66,50), Ca (1,78 – 49,67), Cd, ($< 0,001$ – 1,07), Cr (18,84 – 44,27), Cu (9,94 – 36,00), Fe (15,51 – 49,27), Mg (5,53 – 30,48),Mn(0,06 – 0,81), Mo ($< 0,002$ – 7,51), Ni (8,39 – 28,08), Pb(5,19 – 19,57), Se ($< 0,023$ – 3,37), V (21,58 – 74,49)and Zn (18,43 – 98,33).Based on current legislation, the results indicate no heavy metals levels that may be contaminatedboth the muscle tissue of *Mugil* ssp. when to sediment for samples analyzed in Northern BTS.

Key-Words: Mangrooves, Heavy metals, metalloids, *Mugil* spp and Sediments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo: Município de Candeias. ...	79
Figura 2 – Barco Motorizado utilizado para pesca na área de estudo.....	35
Figura 3 – Canoa movida a remo utilizada para pesca na área de estudo	35
Figura 4 – Armadilha de pesca tipo rede de espera utilizada na captura de peixe na área em estudo.....	36
Figura 5 – Armadilha de pesca tipo curral utilizada na captura de peixe na área em estudo.....	37
Figura 7 – Mapa de localização dos pontos de amostragem das amostras de <i>Mugil</i> spp. e sedimentos na porção norte da BTS, onde: (1) zona de reflorestamento; (2) manguezal; (3) pontos de amostragem dos sedimentos; (4) local de amostragem do <i>Mugil</i> spp.; (5) poços de produção da Petrobras.....	46
Figura 8 – Local de captura das amostras de <i>Mugil</i> spp., Candeias, direção à BTS no sentido norte-sul.....	47
Figura 9 – Coleta das amostras de sedimento no estuário do Rio São Paulo, nas proximidades da Estação Pedra Branca.....	47
Figura 10 – Acesso ao local de captura das amostras de <i>Mugil</i> spp.....	48
Figura 11 – Rede de espera utilizada na pesca da <i>Mugil</i> spp.....	48
Figura 12 – Coleta de dados ictiométricos, do <i>Mugil</i> spp., realizada no laboratório do Instituto de Química (UFBA).....	48
Figura 13 - Tamisação e armazenamento das amostras do <i>Mugil</i> spp.	50
Figura 14 – Fluxograma representativo da digestão das amostras de sedimento.....	52
Figura 15 – Bloco digestor com amostras de sedimento, do estuário do rio São Paulo, sendo digeridas.....	53
Figura 16 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Alumínio.....	59
Figura 17 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Ferro.....	59
Figura 18 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Zinco.....	59
Figura 19 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cromo.....	59
Figura 20 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cálcio.....	60

Figura 21 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Magnésio.	60
Figura 22 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Manganês.	60
Figura 23 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de <i>Mugil</i> spp. – Forno de Micro-ondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cobre.	60
Figura 24 – Concentração de Cr em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	67
Figura 25 – Concentração de Al em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	67
Figura 26 – Concentração de Cu em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	67
Figura 27 – Concentração de Fe em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	67
Figura 28 – Concentração de Mn em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	68
Figura 29 – Concentração de Zn em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	68
Figura 30 – Concentração de Ca em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	68
Figura 31 – Concentração de Mg em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.	68
Figura 32 - Correlação entre a concentração de Al, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	72
Figura 33 - Correlação entre a concentração de Cu, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	72
Figura 34- Correlação entre a concentração de Cr, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	72
Figura 35 - Correlação entre a concentração de Ca, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	72
Figura 36 - Correlação entre a concentração de Fe, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	73
Figura 37 - Correlação entre a concentração de Mg, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	73

Figura 38 - Correlação entre a concentração de Mn, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	73
Figura 39 - Correlação entre a concentração de Zn, em tecidos musculares de <i>Mugil</i> spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.	73
Figura 40 – Variação da concentração Al, Fe e Zn com o comprimento de <i>Mugil</i> spp. (cm)	74
Figura 41–Variação do Teor de Cr, Cu e Mn como tamanho do <i>Mugil</i> spp.....	74
Figura 42- Correlação entre o teor de Al ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento\massa.....	75
Figura 43 - Correlação entre o teor de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	76
Figura 44 - Correlação entre o teor de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	76
Figura 45 - Correlação entre o teor de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	77
Figura 46 - Correlação entre o teor de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	77
Figura 47 - Correlação entre o teor de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	78
Figura 48 - Correlação entre o teor de Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	78
Figura 49 - Correlação entre o teor de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do <i>Mugil</i> spp. e a relação comprimento/massa.	79
Figura 50 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 1.	85
Figura 51 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 2.	86
Figura 52 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 3.	87
Figura 53 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 4.	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Área e respectivos municípios das comunidades pesqueiras do litoral do Estado da Bahia.....	35
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de pescado no litoral da Bahia, segundo MMA 2007.	38
Tabela 2 - Limite Máximo de Tolerância (LMT) de contaminantes inorgânicos em pescado.....	44
Tabela 3 – Programa de aquecimento das amostras, do músculo dorsal do <i>Mugil</i> spp., utilizado no forno de MO Provecto, DGT 100 Plus.....	50
Tabela 4 – Programa de aquecimento das amostras de sedimento no bloco digestor.	53
Tabela 5 – Condições de trabalho do Espectrometro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – Visão Axial.	54
Tabela 6 - Linhas de emissão dos elementos químicos determinados.	54
Tabela 7 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método empregado ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	55
Tabela 8 – Decomposição das amostras de <i>Mugil</i> spp. por MO e BP	57
Tabela 9 – Teste de comparação para amostras independentes (Mann-Whitney) para comparação dos métodos de abertura sistema por Microondas e Bomba Parr (teste significativo para $p < 0,05$). ... Erro! Indicador não definido.	58
Tabela 10- Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ em base seca, das análises realizadas nos materiais de referência certificados.....	62
Tabela 11 – Comparação dos resultados dos metais e metalóides determinados em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com valores de referência internacional, de regiões do Brasil e de outras regiões, em $\mu\text{g g}^{-1}$, base seca.	64
Tabela 12 – Comparação da concentração de metais e metalóides em tecido muscular do <i>Mugil</i> spp., do presente trabalho (base úmida), com a IDR e o LMT, de acordo com a legislação brasileira (ANVISA, 1998).....	65
Tabela 13 : Matriz de Correlação (Pearson) entre os teores de metais encontrados nos peixes coletados na região norte da Baía de Todos os Santos e massa, comprimento e relação comprimento/massa. Os valores significativos ($p < 0,05$) são apresentados em vermelho (N=38).....	80
Tabela 14 – Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.	81
Tabela 15 – Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.	82
Tabela 16 - Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.	82
Tabela 17 – Comparação dos Valores Guia de Qualidade de sedimento dos metais adotados pela NOAA e SQGs, para água doce, com a média geral encontrada neste trabalho, em ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BG	Background
BP	Bomba Parr
BTS	Baía de Todos os Santos
CCME	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (Canadian Council of the Ministry of the Environment)
ICPOES	Espectometria de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado
IDR	Ingestão Diária Recomendada
ISQG	Guia Interino da Qualidade de Sedimento (<i>Interim sedimentqualityguideline</i>)
IUPAC	A União Internacional de Química pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LMT	Limite Máximo de Tolerância
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MO	Micro-ondas
NBN	Nível de Base Natural
NE	Nordeste
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
PEL	Limites para Efeitos Prováveis
SEL	Limites para Efeitos Severos
SQGs	<i>Canadian Sediment Guidelines for the Protection of Aquatic life</i>
TEL	Limites para Efeitos Toleráveis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	20
1.1.1 Objetivo Geral	20
1.1.2 Objetivos Específicos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	24
2.2 METAIS E METALOIDES ESTUDADOS: CARACTERÍSTICAS E SEUS EFEITOS.....	24
2.2.1 Alumínio (Al)	26
2.2.2 Arsênio (As)	26
2.2.3 Cálcio (Ca)	27
2.2.4 Cádmi o (Cd).....	27
2.2.5 Chumbo (Pb)	27
2.2.6 Cobalto (Co)	28
2.2.7 Cobre (Cu)	29
2.2.8 Cromo (Cr)	29
2.2.9 Ferro (Fe)	30
2.2.10 Magnésio (Mg)	30
2.2.11 Manganês (Mn)	31
2.2.12 Molibdênio (Mo)	31
2.2.13 Níquel (Ni)	32
2.2.14 Selênio (Se)	32
2.2.15 Vanádio (V)	33
2.2.16 Zinco (Zn)	33
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE PESQUEIRA NA REGIÃO ESTUDADA.....	34
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO <i>MUGIL</i> SPP. (TAINHA).....	36
2.5 EXPOSIÇÃO DE PEIXES E SEDIMENTOS A METAIS E METALOIDES.....	38

2.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES EM PEIXES E SEDIMENTOS.....	42
2.7 LEGISLAÇÃO: NÍVEIS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM PEIXES E SEDIMENTOS.....	43
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.1 AMOSTRAGEM DO <i>MUGIL</i> SPP. (TAINHA).....	46
3.2 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO.....	49
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	49
3.3.1 Amostras do <i>Mugil</i> spp. (Tainha).....	49
3.3.2 Amostras de sedimento.....	51
3.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS E METALOIDES.....	53
3.4.1 Amostras de <i>Mugil</i> spp. (Tainha).....	53
3.4.2 Amostras de sedimento.....	55
3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	56
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO.....	57
4.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	62
4.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES EM TECIDO MUSCULAR DO <i>MUGIL</i> SPP.....	62
4.4 CORRELAÇÃO DOS METAIS E METALOIDES COM O COMPRIMENTO E MASSA DOS PEIXES.....	70
4.5 CORRELAÇÃO DO TEOR DOS METAIS E METALOIDES COM A RELAÇÃO COMPRIMENTO/MASSA DOS PEIXES.....	75
4.6 RESULTADO DO TEOR DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	81
5 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais fatores que contribuem para a contaminação de sistemas aquáticos, a descarga de efluentes domésticos e industriais merece destaque, considerando que, na maioria das vezes, os ambientes estuarinos recebem esses efluentes sem o tratamento adequado, sendo contaminado por diversos poluentes (FERREIRA *et al.*, 2010). Em meio aos poluentes, os metais e alguns metaloides têm uma grande importância ecológica e seu estudo é bem documentado em todo mundo, devido ao potencial efeito tóxico e comportamento cumulativo (MENDIL *et al.*, 2010; ÖZTÜRK *et al.*, 2009; DOBARADARAN *et al.*, 2010; REZAEI *et al.*, 2010).

O crescimento demográfico, o aumento das atividades industriais, comerciais e agropecuárias, de forma não sustentável (PADMINI *et al.*, 2009, SARAIVA *et al.*, 2009, REZAEI *et al.*, 2010), têm contribuído para a degradação do ecossistema manguezal, contaminando os recursos hídricos, sedimentos e biota, em decorrência do lançamento de rejeitos contendo concentrações significativas dessa classe de contaminantes (AHMAD *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2010).

Nas atividades industriais, em particular das indústrias petrolíferas, grande concentração de metais como Cu, Cr, Ni, Pb, V e Zn entram no ambiente estuarino (MOISEENKO e KUDRYAVTSEVA, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010). O petróleo contém metais sob a forma de compostos organometálicos ou sais inorgânicos, que são facilmente transferidos à água por meio do processo de dessalgação (DRUMMOND e ISRAELACHVILI, 2004).

Uma vez no meio ambiente, metais e metaloides podem se distribuir na cadeia trófica através de processos de bioacumulação e biomagnificação, comprometendo a função precípua do ecossistema manguezal, que é considerado o berçário de várias espécies vegetais e animais (KURTZ *et al.*, 2002; DESHPANDE *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2010).

Os metais e metaloides entram naturalmente no ambiente aquático por intemperismo geológico (GOMES *et al.*, 2010). No entanto através de ações antrópicas poluentes, atingem os ambientes costeiros por aportes fluviais e efluentes lançados diretamente nos cursos d'água, onde são depositados nos sedimentos. (ELLIOTT e McLUSKYN, 2002; DOBARADARAN *et al.*, 2010, WEIMIN *et al.*, 2010, MARCHAND *et al.*, 2011).

Os metais e metaloides, uma vez lançados como resíduos nos corpos hídricos ou no sedimento podem ser assimilados pelos vegetais e animais provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar e gerando efeitos ecológicos, que afetam a qualidade de ecossistemas da região. Desta forma, as referidas espécies químicas oferecem riscos potenciais aos organismos e a uma parte importante da população local que depende dos recursos pesqueiros como fonte de renda e de alimentação (FERREIRA *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2010).

Amostras de peixe podem ser consideradas como um dos indicadores importantes nos sistemas aquáticos para avaliação do nível de contaminação por metais e/ou metaloides (BEGÜM *et al.*, 2009) e, por isto, as espécies comerciais e comestíveis têm sido amplamente investigadas, a fim de verificar os riscos para a saúde humana (ÖZTÜRK *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Com exceção da exposição ocupacional, os peixes são reconhecidos como a maior fonte de mercúrio e outros metais e metaloides (Pb, Cd, e As), nocivos aos seres humanos (DESHPANDE *et al.*, 2009). Certos elementos químicos livres ou associados a outras espécies, denominados nutrientes inorgânicos, como Ca, Fe, Mg e Zn, por exemplo, possuem funções importantes nos sistemas biológicos dos organismos (DURAL *et al.*, 2007, FERREIRA *et al.*, 2010). Por outro lado, estes elementos essenciais também podem ser perigosos, se consumidos em elevadas concentrações por longos períodos de tempo (MEUCCI, *et al.*, 2009; TÜRKMEN, *et al.*, 2009; KARADEDE, 2007).

Dessa forma, o estudo de contaminação de ecossistemas estuarinos, principalmente manguezais, é um dos principais objetos de estudo da química analítica ambiental, uma vez que permite o desenvolvimento de novas metodologias que possam quantificar adequadamente as concentrações de nutrientes inorgânicos (NEVES, *et al.*, 2009), assegurando a comercialização da fauna comestível sem risco à saúde do consumidor.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar as concentrações de metais e metaloides no tecido muscular de *Mugil* spp. (tainha) e no sedimento de manguezal, coletados

na porção norte da Baía de Todos os Santos (BTS) no município de Candeias, Estado da Bahia.

1.1.2 Objetivos Específicos

- i. Propor estratégias para preparo e determinação de metais e metaloides em tecido muscular de *Mugil* spp. por espectrometria atômica.
- ii. Determinar as concentrações dos elementos químicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, P, Pb, Se, V e Zn) no tecido muscular de *Mugil* spp. por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).
- iii. Avaliar a presença de contaminantes no tecido muscular do *Mugil* spp. e comparar com os limites máximos de tolerância (LMT) permitidos pela ANVISA.
- iv. Analisar a relação existente entre os dados ictiométricos do *Mugil* spp. e as concentrações metais e metaloides encontradas.
- v. Determinar as concentrações dos elementos químicos (Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn) nos sedimentos de manguezal.
- vi. Avaliar as correlações entre as concentrações obtidas no tecido muscular do *Mugil* spp. e sedimento, de forma a estabelecer relações que permitam contribuir para um diagnóstico ambiental da região estudada.
- vii. Determinar o acúmulo de metais e metaloides no perfil do sedimento estudado.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (BTS), na língua dos tupinambás Kirimurê (grande mar interior), considerada a segunda maior e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil, possui uma área de aproximadamente 1052 km² e cerca de 184 Km de extensão costeira (LEÃO e DOMINGUEZ, 2000). Esta baía, localizada em Salvador, capital da Bahia, constituída por densos manguezais, apresenta uma beleza exuberante pela sua biodiversidade, pelos potenciais econômico e turístico que ainda estão por ser explorados e, sobretudo, por seu passado histórico (LESSA, *et. al.*, 2000; CELINO *et al.*, 2007).

Devido a um intenso desenvolvimento e exploração dos seus recursos naturais, a costa desta baía sofre, há décadas, impactos socioambientais decorrentes de atividades como expansão imobiliária, turismo, descontrolado das atividades portuárias e petrolíferas, aporte de resíduos e efluentes domésticos e industriais incluindo, dentre as atividades de extrativismo, a pesca e a mariscagem em áreas de manguezal desenvolvidas, na maioria das vezes, de forma predatória (VASCONSELOS, 2009; QUEIROZ *et al.*, 2007).

Atualmente, os recursos oriundos das atividades petrolíferas são as principais fontes de captação de renda da economia na região. Essas atividades, entretanto, vêm contribuindo de forma significativa para a degradação dos rios, mares e ambientes estuarinos, com consequências desastrosas para os ecossistemas, onde os manguezais possuem um papel de destaque (QUEIROZ, 2007).

O manguezal é um dos ecossistemas mais importantes na cadeia trófica marinha, de ambientes de áreas tropicais e subtropicais, considerado entre os ecossistemas marinhos como o de maior produtividade do planeta (FAO, 2006). As condições especiais desses ambientes geram um fluxo de energia e de matéria orgânica que favorecem a ocorrência de uma rica fauna marinha e estuarina que encontram abrigo para reprodução, alimentação e desenvolvimento das formas juvenis particularmente de moluscos, peixes e crustáceos (AKSORNKOAE, 1993).

As águas estuarinas são biologicamente mais produtivas do que as do rio e do oceano adjacente, devido às características hidrodinâmicas da circulação que, aprisionando nutrientes, algas e outras plantas, estimulam a produtividade desses corpos d'água (CARVALHO, 2007). Entretanto, há apenas cinquenta anos que o estudo do ambiente estuarino, cujo ecossistema é bastante vulnerável à influência antrópica, vem sendo estudado mais intensamente (MIRANDA *et al.*, 2002).

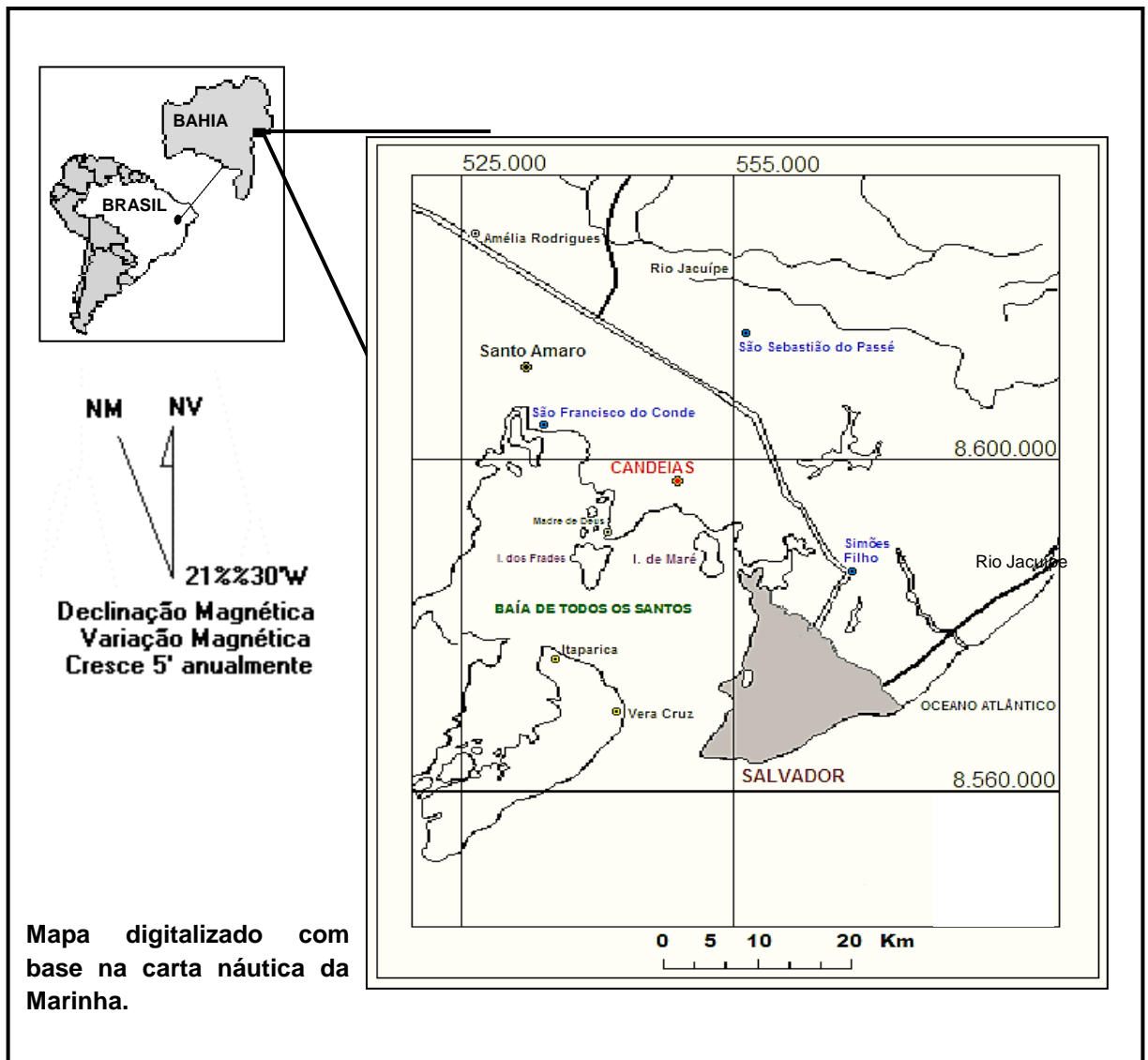
O manguezal desta região é uma das grandes áreas sob forte interferência antrópica, pois, assim como a BTS, vem sofrendo com os múltiplos usos do ambiente estuarino e ecossistemas associados, terrestres e aquáticos, gerando tensões que comprometem a biodiversidade (QUEIROZ e CELINO, 2008). Com o aumento das atividades antrópicas, resíduos industriais e domésticos podem ser lançados nas águas do estuário, levando a população a consumir alimentos contaminados, uma vez que a comunidade local vive da pesca, além da pequena agricultura familiar.

Em consequência da degradação predatória sobre o ecossistema manguezal e com o intuito de ordenar a ocupação além de minimizar os impactos ambientais decorrentes das inúmeras atividades desenvolvidas nesta região, foi criada, por meio do Decreto Estadual 7.595 de 05 de julho de 1999, a Área de Proteção Ambiental (APA) da BTS. A área da APA abrange 13 (treze) municípios de seu entorno, componentes do Recôncavo Baiano e uma rede de drenagem afluyente, com área total de aproximadamente 60.500 Km² (BAHIA, 1999).

Neste contexto, encontra-se localizado na porção norte da BTS a 46,1 Km de Salvador, capital do estado da Bahia, o município de Candeias (Figura 1), o qual se limita com os municípios de São Sebastião do Passé ao norte, Salvador ao sul, São Francisco do Conde a oeste e Simões Filho a sudeste.

Na região encontra-se ainda o estuário do rio São Paulo, com sua nascente localizada no município de São Francisco do Conde, servindo de limite físico entre este e o município de Candeias, onde são desenvolvidas as atividades de pesca artesanal e mariscagem, servindo de subsistência da população ribeirinha (BAHIA, 2002; 2004).

Figura 1- Mapa de localização da área de estudo: Município de Candeias



Fonte: CONDER

2.2 METAIS E METALOIDES ESTUDADOS: CARACTERÍSTICAS E SEUS EFEITOS

Os seres vivos necessitam de alguns metais, denominados nutrientes, elementos essenciais ao metabolismo, por fazerem parte de complexos sistemas enzimáticos realizando funções vitais no organismo (FERREIRA *et al.*, 2010). Estes elementos, entretanto, podem prejudicar os sistemas biológicos, caso sejam absorvidos em doses superiores às necessárias para cada organismo (CARVALHO, 2006). Outros elementos não são essenciais aos seres vivos do ponto de vista

biológico e são tóxicos quando presentes, mesmo em baixas concentrações visto que são cumulativos (BERG *et al.*, 2004).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS, 2008),

A característica definitiva de um elemento (traço) nutricionalmente significativa é sua intervenção essencial nos processos fisiológicos ou seu potencial de toxicidade quando presente em concentrações baixas em tecidos, alimentos ou água potável. Arbitrariamente, o termo traço tem sido aplicado a concentrações de elementos que não excedem $250 \mu\text{g g}^{-1}$ de matriz (OMS *apud* ARAÚJO, p.60, 2006).

Os elementos presentes em concentrações entre $1\mu\text{g}$ e $100 \mu\text{g}$ são constituintes secundários, a exemplo dos chamados micro elementos, enquanto que os macro elementos, considerados constituintes principais, estão presentes em concentrações acima de $100 \mu\text{g}$ (VOGEL, 2002). Entretanto, se esses elementos essenciais estiverem presentes em concentrações elevadas, tornam-se tóxicos aos organismos (BERG *et al.*, 2004).

A ação dos metais tóxicos no homem pode ser justificada pela elevada afinidade de seus cátions pelo íon sulfeto pertencente às enzimas que controlam as reações metabólicas críticas, afetando o metabolismo e, por consequência, a saúde. A toxicidade pelos íons metálicos deve-se, portanto, à interferência nos processos enzimáticos e à sua pouca mobilidade, responsável pelo acúmulo no organismo (ESTEVES, 1998).

Dentre os elementos essenciais necessários ao funcionamento metabólico normal de um organismo e que podem ser encontrados nos diversos compartimentos dos pescados, destacam-se Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Se, e Zn (VIANA, 2008).

Metais e metaloides são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los isolados na natureza (QUEIROZ, 2006). Eles estão distribuídos naturalmente na crosta terrestre e apresentam concentrações variáveis de acordo com a matriz em que se encontram (GOMES *et al.*, 2010; DOBARADARAN *et al.*, 2010; MARCHAND, 2011) entrando naturalmente no ambiente aquático por intemperismo geológico (GOMES *et al.*, 2010).

A ocorrência de elevados níveis de metais e metaloides nos sedimentos pode ser um indicativo de poluição que na maioria das vezes podem ser atribuídos a influências antropogênicas (BELO *et al.*, 2010). Com ação poluente atingem os

ambientes costeiros por aportes fluviais e efluentes lançados diretamente nos cursos d'água, onde são depositados nos sedimentos (ELLIOTT e Mc LUSKYM, 2002; DOBARADARAN *et al.*, 2010, WEIMIN *et al.*, 2010, MARCHAND *et al.*, 2011). Por não serem biodegradáveis, podem ser bioacumulados ao longo da cadeia alimentar (ÖZTÜRK *et al.*, 2009).

2.2.1 Alumínio(Al)

As emissões industriais e a queima de combustíveis fósseis são os principais aportes do alumínio no meio ambiente que, ao se solubilizar e biodisponibilizar-se, poderá ser absorvido por animais e plantas aquáticas, com consequente impacto sobre os seres humanos (COZZOLINO, 2005).

Não há conhecimento de atividade biológica do Al em animais e seres humanos, podendo ser tóxico ou até mesmo carcinogênico aos mamíferos (BRASIL, 1998).

Não há limite máximo de tolerância (LMT) em alimentos na legislação brasileira, mas, segundo a OMS, quando ingerido em excesso, o Al pode reduzir a absorção de outros elementos, devido a interação com eles, a exemplo do Ca, F, Fe, Mg, P e Sr (OMS, 1998).

2.2.2 Arsênio (As)

O arsênio é um elemento químico com ampla distribuição na superfície, terrestre, ocorrendo nas rochas com concentrações médias entre 1,5 –6,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ em sedimentos (ROHDE, 2000). No organismo, encontra-se ligado às proteínas plasmáticas e sua acumulação, após exposição aguda, ocorre no fígado e nos rins, causando grave quadro gastroentérico após 30 minutos de exposição (OMS, 1998).

A concentração máxima permitida de peixes e produtos de pesca é 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (BRASIL, 1998). Apesar da presença e forma química variarem segundo a espécie, os peixes geralmente contém arsenobetaina e arsenocolina que não são tóxicos para o homem e são excretados pela urina.

2.2.3 Cálcio (Ca)

O cálcio não existe livre na natureza, mas seus compostos são encontrados em grandes quantidades, e normalmente está presente nas águas naturais (KRAUSE, 1998).

É caracterizado como nutriente essencial tanto para o desenvolvimento das plantas quanto para os animais. Sua ingestão inadequada resulta em prejuízo para a estrutura óssea, causando raquitismo, osteomalácia, osteoporose e hipertensão. Em pequenas quantidades, o cálcio aumenta a absorção do Fe e, em grande quantidade, a inibe (BAYNES e BOTHWELL, 1990).

No músculo dos peixes, em geral, está presente no estado inorgânico (VIANA, 2008; KRAUSE, 1998).

2.2.4 Cádmiio (Cd)

O cádmio geralmente está associado ao zinco na blenda de zinco (ZnS), e pode ser encontrado, na atmosfera de centros industrializados, nos alimentos e nos seres vivos (EIMERS, 2001).

Uma das formas de contaminação do solo é por meio dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis, resíduos sólidos urbanos e de lodo de esgotos. A concentração de cádmio na água, solo, ar e alimentos variam consideravelmente, dependendo dos depósitos naturais e poluição ambiental.

Segundo Franco (1987), sua função fisiológica não é bem definida, mas sabe-se que no organismo, ele é complexado por moléculas orgânicas, como carboidratos, aminoácidos, e pode substituir o Zn no metabolismo, provocando a desnaturação de algumas enzimas. Seus efeitos tóxicos severos em organismos aquáticos reduz, consideravelmente, a possibilidade de sobrevivência das espécies contaminadas (VIANA, 2008).

O cádmio possui LMT em alimentos, relacionado na Portaria n.685, de 27 de agosto de 1998 da legislação brasileira, fixado em 1mg kg^{-1} (BRASIL, 1998).

2.2.5 Chumbo (Pb)

O chumbo é encontrado na natureza com estados de oxidação Pb^{2+} e Pb^{4+} , Tem sua ocorrência natural em rochas cujo minério mais abundante é a galena

(PbS) sendo que, cerca de 96% de chumbo presente na atmosfera é de origem antropogênica (CAMPANHA FILHO, 2001).

A contaminação ambiental pelo chumbo ocorre em consequência de seu largo emprego industrial, destacando-se, entre outras, a indústria extrativa, petrolífera (quando se usava Pb–tetraetila na gasolina), de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Nos organismos, até o momento, não apresenta efeitos benéficos ou nutritivos e uma vez absorvido, se acumula nos tecidos dos seres vivos. No caso de poluição extrema, o chumbo se acumula nos peixes e em outros organismos marinhos. Foi observada uma correlação entre a concentração de chumbo encontrada no sedimento, com aquela encontrada no fígado de trutas (LINDE, 1998).

A carência de ferro contribui para promover a absorção e retenção do chumbo. Uma vez absorvido, o chumbo passa à corrente sanguínea e mais de 95% desse elemento ligam-se aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células. Possui grande afinidade pelos ossos, bioacumulando-se em função do tempo de exposição. A intoxicação no homem é caracterizada por deficiências neurológicas, disfunção renal e anemia (EVANGELISTA, 2000; BERG *et al.*, 2004).

2.2.6 Cobalto (Co)

O cobalto é um elemento de ocorrência natural em solos, rochas, ar, água, plantas e animais, podendo ser inserido no ambiente por meio de atividades antrópicas tais como, incineradores, exaustão veicular, atividades industriais relacionadas a minas e no processamento do cobalto.

É um elemento essencial para a realização de processos enzimáticos em animais, sendo que, a carência de Fe pode aumentar a absorção de cobalto pela ingestão alimentar, via parede gastrointestinal, sendo distribuído em todos os tecidos, através do sangue, principalmente no fígado, rins e ossos (ASTDR, 2001).

As plantas podem acumular grandes quantidades do elemento, sendo, posteriormente, ingerida por animais, tais como os peixes. Sua biomagnificação ao longo da cadeia alimentar ainda não é conhecida.

2.2.7 Cobre (Cu)

Os compostos de cobre encontram-se distribuídos na natureza sob a forma de óxidos. Segundo Campanha Filho (2001) a disponibilidade de cobre para o meio ambiente ocorre de forma antrópica a exemplo a corrosão de tubulações de latão por águas ácidas; efluentes de estação de tratamento de esgoto; algicidas aquáticos, fungicidas e pesticidas contendo cobre e precipitações atmosféricas industriais.

O cobre é um elemento essencial ao metabolismo humano onde desempenha grande importância na fisiologia do organismo uma vez que está presente na formação das proteínas (EDMAR FILHO, 2002). Entretanto a ingestão de doses elevadas pode causar efeitos adversos que estão relacionados à nefrite, anúria e lesão renal, sendo os alimentos a principal fonte de contaminação (KAMUNDE *et al.*, 2002).

Um aspecto muito estudado deste metal é sua absorção por organismos, onde a dieta alimentar é considerada a principal fonte de cobre para peixes. Embora o plâncton, os peixes, e os mariscos das áreas propensas à contaminação contenham valores de concentração mais elevados do que aquelas das áreas não contaminadas, o cobre geralmente não é acumulado na cadeia alimentar (WATANABE *et al.*, 1997).

2.2.8 Cromo (Cr)

Segundo Rohde (2000), o cromo é encontrado em vários minerais, na crosta terrestre, frequentemente associado a outros metais, a um valor médio de $456 \mu\text{g g}^{-1}$. É encontrado, predominantemente, na sua forma iônica reduzida (Cr^{3+}), ou na forma mais oxidada (Cr^{6+}) tanto nas águas como nos solos (CETESB, 2001).

Quando o cromo é absorvido pelas células vivas, atravessa mais facilmente as membranas e promove oxidação no interior das células prejudicando vários órgãos como rins e fígado sendo rapidamente reduzido a Cr^{3+} (ATSDR, 2006). Nesta forma trivalente, mais estável, encontra-se provavelmente associado aos aminoácidos glicina, cisteína e ácido glutâmico em doses mínimas, formas importantes no metabolismo dos carboidratos. Na forma hexavalente (Cr^{6+}), menos estável devido à sua maior solubilidade, apresenta maior toxicidade aos organismos do que o Cr^{3+}

sendo carcinogênico, mesmo em baixas concentrações (WATANABE, 1997; OGAWA *et al.*, 1999).

Pode ser acumulado nos organismos aquáticos por difusão passiva. As formas hexavalente Cr^{6+} (cromatos e dicromatos) são as mais comuns, predominantemente solúveis no ambiente aquático e podem ser convertidas em Cr^{3+} por meio de redutores como H_2S e FeS (ATSDR, 2006).

2.2.9 Ferro (Fe)

De acordo com Campbell (2000) o ferro é o elemento mais abundante na crosta terrestre sendo, apenas, menos comum que o silício e o alumínio. Mesmo que em baixas concentrações, seus compostos são encontrados em todo ecossistema aquático.

Elemento essencial ao metabolismo participa da estrutura das proteínas que contêm o grupo heme na forma iônica de Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Na forma reduzida de íon ferroso (Fe^{2+}) é mais facilmente absorvido. Essa forma constitui apenas 6% do ferro na dieta. A maior parte do ferro alimentar está na forma oxidada de íon férrico (Fe^{3+}), que tem potencial de absorção determinado pelas reservas corporais e pelos componentes da refeição (HILLMAN, 1995; GOYER, 1997; CAMPBELL, 2000; SIVAPERUMAL *et al.* 2007).

O ferro de origem animal é mais facilmente absorvido que o de origem vegetal, sendo que a sua deficiência provoca anemia e seu excesso pode aumentar a incidência de problemas cardíacos e diabetes.

O teor de ferro, em geral, é consideravelmente mais baixo em peixes que em outros vertebrados. As informações sobre a absorção e o metabolismo de ferro nos peixes são limitadas, mas o processo metabólico parece ser semelhante ao dos outros vertebrados (BAYNES e BOTHWELL, 1990; ANDREWS, 2000; WATANABE *et al.* 1997).

2.2.10 Magnésio (Mg)

O magnésio é um macroelemento essencial para a ação de muitas enzimas. No organismo, está na forma de um cátion intracelular extremamente importante (Mg^{2+}). Em geral, está presente, principalmente, nos músculos e ossos, onde ajuda na contração muscular e metabolismo energético (FRANCO, 1987).

Este elemento, também, está presente na clorofila, sendo cofator na fotossíntese, fazendo parte dos pigmentos dos vegetais superiores. Sua relação com patologias como eclâmpsia, alcoolismo, doenças cardíacas, aterosclerose, asma e hipertensão vem sendo investigada (COZZOLINO, 2005).

2.2.11 Manganês (Mn)

Na crosta terrestre, o manganês ocorre em concentração média de $1136 \mu\text{g g}^{-1}$ (ROHDE, 2000). É encontrado, frequentemente, associado ao ferro com o qual possui grandes semelhanças de comportamento químico no ambiente (CETESB, 2001).

O manganês é um microelemento essencial encontrado no ser humano, principalmente nos ossos, nas mitocôndrias de células hepáticas, hipófise, fígado, rim, pâncreas e tecido gastrointestinal e ativador de várias enzimas.

É considerado potencialmente tóxico podendo até causar câncer quando em excesso, sendo que dificilmente sua deficiência é encontrada em humanos (FRANCO, 1987).

Nos animais, o manganês parece estar ligado aos efeitos de reprodução, função pancreática e apresenta variações no metabolismo dos carboidratos, aminoácidos e colesterol (COZZOLINO, 2005).

2.2.12 Molibdênio (Mo)

O molibdênio é um nutriente essencial ao metabolismo, agindo no organismo dos seres vivos como cofator essencial para enzimas e catalisando a conversão do Fe^{3+} para Fe^{2+} (FRANCO, 1987; CAMPBELL, 2000; BERG *et al.*, 2004). Em altas concentrações, o molibdênio causa intoxicação, podendo elevar o ácido úrico e promover a deficiência do cobre. Por outro lado, sua deficiência aumenta a metionina plasmática e hipo-uricemia severa, taquicardia, náusea e vômitos, letargia, desorientação, coma, cefaléia, e dano cerebral severo com retardo mental. (CHAN *et al.*, 1995).

Casos de intoxicação humana por molibdênio são raros, sendo a principal via de penetração a respiratória. Quando absorvido por meio da ingestão oral é transportado ao fígado pelos eritrócitos, sendo prontamente absorvido no estômago

e intestino delgado pela ação de carreadores ou por difusão passiva. É excretado inicialmente pela urina (KRAUSE, 1998).

2.2.13 Níquel (Ni)

O níquel está presente na crosta terrestre geralmente, associado a carbonatos, óxidos, silicatos, ferro, mercúrio, arsenatos, sulfetos e teluriatos com um valor médio de $245 \mu\text{g g}^{-1}$ (ROHDE, 2000).

A contaminação por níquel ocorre por meio de refinarias do petróleo, efluentes de indústrias petroquímicas, processos metalúrgicos de refinamento de níquel, baterias de Ni/Cd, fábricas de fertilizantes e de celulose e de papel e outros. O níquel é também encontrado no óleo bruto na composição das porfirinas (LAVILLA *et al.*, 2008; CETESB, 2001).

Este oligoelemento possui papel fundamental no metabolismo bioquímico mas, em excesso, pode apresentar efeitos carcinogênicos. Em animais, o níquel, mostrou-se importante para o crescimento, reprodução, metabolismo do Fe e do Zn e para a hematopoese (CAMPBELL, 2000; EVANGELISTA, 2000; BERG *et al.*, 2004; COZZOLINO, 2005).

Segundo Franco (1987) e Berg *et al.* (2004), no ambiente aquático, a toxicidade pelo níquel indica tolerâncias que variam amplamente e são influenciados por vários fatores, como o pH e o efeito sinérgico provocado pela interação entre as espécies químicas e os fatores físicos.

2.2.14 Selênio (Se)

O selênio está presente na crosta terrestre com valor médio de $0,6 \mu\text{g g}^{-1}$ (ROHDE, 2000).

Para Watanabe *et al.* (1997), a ação do selênio no metabolismo humano, ainda não está bem esclarecida, entretanto, sua atuação parece estar relacionada com a vitamina E em ação sinérgica para a cura de doenças hepáticas e certas afecções musculares. Estudos demonstram que o selênio protege as células de danos oxidativos, na presença de radicais livres fazendo parte das selenoproteínas (selenocisteína e selenometionina), tornando o metal um micronutriente essencial para animais (BERG *et al.*, 2004; CHEUNG e WONG, 2006; TALAS *et al.*, 2008; LAVILLA *et al.*, 2008).

A presença de selênio em efluentes como esgoto, seja industrial ou doméstico, poderá acarretar processo microbiológico nos sedimentos, onde o selênio inorgânico é convertido em formas orgânicas segundo Besseret *et al.* (1993). Lemly (1993) afirma que a acumulação do selênio no ambiente aquático e seu ciclo biogeoquímico são apenas parcialmente conhecidos.

2.2.15 Vanádio (V)

O vanádio é encontrado bastante disperso na natureza e está presente em carvões e em petróleos brutos. O elemento participa de vários processos biogeoquímicos da crosta terrestre incluindo atmosfera, água e solo, sendo proveniente de fontes naturais e antropogênicas. O pentóxido de vanádio (VO_5) é utilizado principalmente como catalisador em diversas indústrias.

Este elemento é considerado um micronutriente importante na regulação das enzimas ATPase, fosfotransferases, fosfohidrolases e adenilatociclasas em animais superiores, porém há poucas informações na literatura acerca de sua função biológica (KRAUSE, 1998; FRANCO, 1997; WATANABE *et al.*, 1997).

Embora essencial, o vanádio, pode tornar-se tóxico para os seres vivos dependendo da dosagem e da espécie de peixe no qual ele está presente sendo a toxicidade agravada com o aumento do estado de oxidação. Os efeitos tóxicos que resultam da ingestão de grandes quantidades de vanádio na dieta ainda não estão bem esclarecidos (LAVILLA *et al.*, 2008; WATANABE *et al.*, 1997).

2.2.16 Zinco (Zn)

A concentração média natural do zinco na crosta terrestre é de $78 \mu\text{g g}^{-1}$ (ROHDE, 2000), sendo um metal amplamente distribuído na natureza, usualmente é encontrado combinado como carbonato, sulfeto, óxido ou silicato.

O zinco é considerado um micronutriente essencial, ao metabolismo, devido à sua importância como cofator para a ação de enzimas, ocupando o segundo lugar em importância quantitativa, perdendo apenas para o ferro (KRAUSE, 1998; BERG *et al.*, 2004; COZZOLINO, 2005; WATANABE *et al.*, 1997). Nos solos, em geral, atua como nutriente essencial para as plantas.

Segundo Glover e Hogstrand (2002), as etapas que envolvem a absorção intestinal do zinco nos peixes ainda não foram bem esclarecidas, mas no geral o

mecanismo parece ser o mesmo entre peixes e mamíferos. Embora essencial à fisiologia de organismos, são conhecidos efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e em certos tipos de algas (AMUNDSEN *et al.*, 1997).

Os metais e metaloides têm a capacidade de depositar-se no ambiente aquático tornando-se prejudiciais por favorecer uma provável bioacumulação e biomagnificação nos organismos ao longo da cadeia trófica do ecossistema aquático (DURAL *et al.*, 2010). Esses contaminantes em potencial, apesar apresentarem origem natural (FIDAN *et al.*, 2008), são principalmente introduzidos por fontes antrópicas. Conseqüentemente passam a ser nocivos aos seres humanos principalmente para aqueles que dependem de produtos estuarinos como fonte de alimentos (FAROMBI, 2007; GEYER *et al.*, 2000).

Devido aos efeitos deletérios destes elementos nos ecossistemas aquáticos, é importante monitorar a sua bioacumulação neste sistema. Isto dará uma indicação da extensão temporal e espacial de acumulação, bem como uma avaliação do impacto potencial no meio ambiente e na saúde humana, através da ingestão de peixes, moluscos bivalves e crustáceos, caso estes tenham sido expostos a níveis elevados de um contaminante (KOTZE, 1999). A determinação de suas concentrações torna-se, por isso, essencial para a saúde pública.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE PESQUEIRA NA REGIÃO ESTUDADA

A produção de pescado no litoral do Estado da Bahia está distribuída por 44 municípios, onde estão inseridas 347 comunidades pesqueiras divididas em áreas denominadas Litoral Norte, Baía de Todos os Santos/Recôncavo, Baixo Sul, Litoral Sul e Extremo Sul (Quadro 1). Na área da BTS/Recôncavo, encontra-se o município de Candeias o qual abrange as localidades de Caboto, Mucunga, Passé e Passagem dos Teixeiras (MMA, 2007).

Diante deste contexto podemos perceber que em grande parte dos municípios do estado da Bahia a pesca representa uma importante atividade produtiva e de subsistência para os pescadores e para as comunidades que vivem da pesca.

Quadro 1 – Área e respectivos municípios das comunidades pesqueiras do litoral do Estado da Bahia

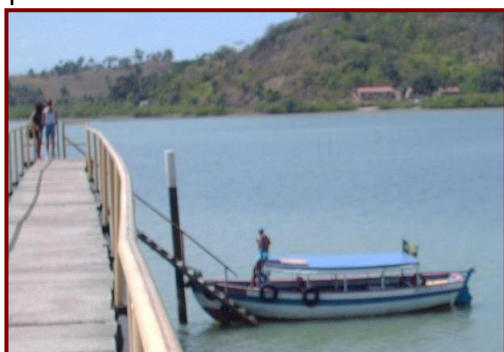
Área	Município
Litoral Norte	Conde; Entre Rios; Esplanada; Jandaira; Lauro de Freitas; Mata de São João.
BTS/Recôncavo	Aratuípe; Cachoeira; CANDEIAS ; Itaparica; Jaguaripe; Madre de Deus; Maragojipe; Nazaré; Salinas da Margarida; Salvador; Santo Amaro; São Francisco do Conde; Saubara; Simões Filho; Vera Cruz.
Baixo Sul	Cairu; Camamu; Igrapiuna; Ituberá; Maraú; Nilo Peçanha; Taperoá; Valença.
Litoral Sul	Canavieiras; Ilhéus; Itacaré; Una; Uruçuca.
Extremo Sul	Alcobaça; Belmonte; Caravelas; Mucuri; Nova Viçosa; Porto Seguro; Prado; Santa Cruz de Cabrália.

Fonte: Adaptado Boletim NE, 2006.

De acordo com Mendonça e Miranda (2008), na faixa litorânea brasileira, concentra-se a maior parte da pesca nacional dividida em “artesanal” (costeira e estuarino-lagunar) e “industrial” (mar-a-fora). A frota pesqueira da região abarcada neste estudo é essencialmente artesanal, com embarcações de madeira com pequena autonomia de mar, sendo a principal o barco motorizado (Figuras 2), muito embora a canoa movida a remo (Figura 3) ou a vela também seja muito importante nessa região, por operar dentro dos estuários.

Nessas 347 localidades existentes no Estado da Bahia, são utilizados cinquenta e cinco aparelhos de pesca nas pescarias realizadas (MMA 2007). Dentre essas, oito se destacam na produção de pescado, sendo as mais utilizadas no povoado de Passé o curral e rede de espera (Figuras 4 e 5)

Figura 2 – Barco Motorizado utilizado para pesca na área de estudo.



Fonte: o autor

Figura 3- Canoa movida a remo Utilizada para pesca na áreas de estudo



Fonte: o autor

Figura 4 – Armadilha de pesca tipo curral utilizada na captura de peixe na área em estudo.



Fonte: o autor

Figura 5 – Armadilha de pesca tipo rede de espera utilizada na captura de peixe na área em estudo.



Fonte: o autor

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO *MUGIL* SPP. (TAINHA)

A fauna do manguezal é rica e apresenta espécies características do ambiente, como por exemplo, camarão e ostras, e espécies visitantes que o frequentam apenas para alimentação, reprodução e abrigo (ALMEIDA, 2001).

Dos animais que desenvolvem adaptações para viverem nesses ambientes, algumas das espécies comuns dos manguezais brasileiros são o caranguejo (*Ucidescordatus*), aratu (*Goniopsis cruentata*), guaiamu (*Cardisomaguahumi*) e siri (*Callinectes* spp) (RODRIGUES, 2002). No grupo dos crustáceos, os camarões representam o recurso pesqueiro mais importante em volume de produção, na Região Nordeste, seguido da lagosta; enquanto que, entre os peixes têm importância significativa sardinha, tainhas, pargo e cavala (MMA, 2007).

Habitante natural dos estuários, o *Mugil* spp. (tainha), peixe selecionado como animal experimental para o estudo (Figura 6) é uma espécie de peixe pelágico¹, da ordem dos perciformes, pertencente à família *Mugilidae*. Esta família é constituída

¹ Referente ao habitat ou ambiente ecológico das águas oceânicas abertas, acima do ambiente bentônico do fundo dos mares, e habitado principalmente por seres plancônicos e nectônicos.

por espécies eurialinas² e euritêrmicas³ encontradas em águas tropicais e subtropicais de todo o mundo, sobretudo em regiões costeiras e estuarinas (SECKENDORFF e AZEVEDO, 2007). Este peixe possui corpo alongado, fusiforme e robusto, com dorso verde azulado, flancos prateados e ventre claro (SZPILMAN, 1991).

Figura 6- exemplar de *Mugil* spp.(Tainha), espécie selecionada para esta pesquisa.



Fonte: o autor

No Brasil, são encontradas espécies do gênero *Mugil*, dentre elas *M. liza*, *M. platanus* e *M. curema*, que dependendo da região são conhecidas como paratis, tainhas e curimãs (DEUS, 2007; LISBOA *et al.*, 2008)

As características biológicas das espécies dessa família fazem com que elas sejam consideradas de grande potencialidade para a pesca que, além disso, são consideradas de grande importância econômica, uma vez que são grandemente exploradas na atividade pesqueira (DEUS, 2007; ESPER *et al.*, 2001).

Os juvenis de tainhas deslocam-se para regiões costeiras entrando em águas estuarinas e lagunares ricas em alimento, onde passam sua fase de crescimento (DEUS, 2007). Os adultos abandonam o estuário, na época de desova, e deslocam-se para o mar iniciando a migração reprodutiva ao longo da costa (FROESE e PAULY, 2007). Segundo Franco (1987) a passagem das tainhas de águas marinhas para corpos d'águas estuarinos e continentais é facilitada pelas suas características eurialinas.

² Espécies aquáticas capazes de viver em ambientes com uma ampla variação de concentração salina sem que seja afetado seu metabolismo.

³ Espécies que resistem a grandes variações de temperatura.

Na teia trófica a tainha é uma espécie caracterizada como consumidor primário, detritívoro, que se alimenta de algas diatomáceas bentônicas, zooplâncton e detritos orgânicos (VASCONSELOS FILHO *et al.*, 2009; DEUS, 2007).

Este gênero comercialmente explorado pela pesca costeira e frequente na dieta humana aparece como sexto colocado na produção pesqueira no litoral da Bahia (Tabela 1).

Tabela 1 – Produção de pescado no litoral da Bahia.

Peixe	Produção (tonelada/ano)
Sardinha	6374,1
Vermelho	2030,9
Arraia	1899,0
Carapeba	1705,0
Guaiiba	1446,6
Tainha	1442,5

Fonte: MMA 2007

A tainha foi a espécie selecionada para este estudo porque, além de ser a mais utilizada para alimentação da comunidade local, é fonte de renda para a população nativa, que comercializa no município de Candeias e, devido à proximidade da cidade de Salvador, nos bairros como Periperi, Paripe, Plataforma, Ribeira e no Porto de Aratu.

Em função desse importante potencial socioeconômico, torna-se imprescindível um diagnóstico criterioso nesses organismos cujos dados poderão se tornar importantes ferramentas, para a avaliação dos riscos à saúde humana.

2.5 EXPOSIÇÃO DE PEIXES E SEDIMENTOS A METAIS E METALOIDES

As regiões de manguezal sofrem influência direta do regime das marés, que são o principal mecanismo de penetração de águas salinas nesses ecossistemas. Os manguezais encontram-se, geralmente, em locais de baixa energia, ocupando substratos cujos sedimentos são pouco arejados, ricos em matéria orgânica,

constituindo o habitat natural de diversas espécies que estão adaptadas à grande amplitude de salinidade típica desse ambiente (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

O manguezal, por ser um ambiente efetivamente protegido contra ondas e correntes fortes, inundado por água salobra, permite a deposição de argilas, silte e outros detritos, com áreas superficiais favoráveis ao transporte de íons metálicos (SALOMONS e FORSTNER, 1984; HARBISON, 1986).

Adicionalmente às características supramencionadas, os mecanismos de transporte de água e sedimentos, pelas ondas em direção ao estuário, pela movimentação da maré e pelo padrão de circulação estuarino, atuam de forma a prevenir o escape de sedimentos do ecossistema (LESSA *et al.*, 2000).

O sedimento também é um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos, formando uma variedade de ambientes e habitats para diferentes organismos. Devido as suas características integradoras, é considerado um importante indicador sobre quais processos geoquímicos ocorrem no ecossistema. Além disso, atua no transporte físico, no acúmulo ou liberação de nutrientes e contaminantes servindo, conseqüentemente, como fonte direta e indireta destes para organismos de toda a cadeia alimentar. Trata-se, portanto, de um compartimento dinâmico onde ocorrem vários processos físicos, químicos e biológicos (ÖZTÜRK *et al.*, 2009; SCHNITZLE e GRASSI, 2009).

Esse compartimento representa um importante depósito para metais poluentes nos ambientes aquáticos, onde a concentração dos metais pode alcançar níveis consideravelmente maiores do que na água sobrejacente (EIMERS *et al.*, 2001; ÖZTÜRK *et al.*, 2009 e MENDIL *et al.*, 2010).

Diversos estudos têm sido reportados sobre acumulação de metais e metaloides, como As, Cu, Ni, Pb, Cr, em tecidos de diferentes espécies de peixes demonstrando sua alta capacidade de bioacumular esses elementos (FISK *et al.*, 2001; KOJADINOVIC *et al.*, 2007; SIVAPERUMAL *et al.*, 2007; ULUTURHAN *et al.*, 2007; FERNANDES *et al.*, 2008; OZAN e KIR, 2008; TÜRKMEN *et al.*, 2008).

Para o metabolismo normal dos peixes, os elementos essenciais são absorvidos a partir dos alimentos, água ou sedimento. Entretanto, estes nutrientes

podem também produzir efeitos tóxicos quando seu consumo é excessivamente elevado (ÖZTÜRK *et al.*, 2009).

O uso de organismos como indicadores de poluição, portanto, têm vantagens sobre a análise química do compartimento abiótico por permitir o monitoramento contínuo no ambiente seja por estarem sempre presentes, ou por serem hábeis em integrar a flutuação da concentração de contaminantes ao longo do tempo e acompanhar a magnificação permitida pela bioacumulação (SILVA, 2007).

O organismo do animal é constituído por apenas 4% de elementos inorgânicos, que são essenciais para realização de processos vitais ou mecanismos, que podem ser relacionados como estruturais ou funcionais. Em termos funcionais, os elementos inorgânicos atuam na catálise de mecanismos e sistemas enzimáticos, ligando seus íons aos substratos e favorecendo inúmeras reações, tais como as reações de oxidação-redução, por meio de mudanças reversíveis no estado de oxidação do íon metálico (NEVES *et al.*, 2009).

Os metais com suas formas de ligações têm potencial para afetar vários processos biológicos nos organismos aquáticos (KARGIN *et al.*, 1999), causando danos estruturais e funcionais aos organismos por interferir em seus mecanismos fisiológicos e bioquímicos (ALHAS *et al.*, 2009). Dentre esses efeitos estão a mutagenicidade e genotoxicidade, interferências em vias metabólicas xenobióticas, efeitos na glicólise, ciclo de Krebs, oxidação fosforilativa, proteína, aminoácidos, carboidratos e metabolismo de lipídeos (STRYDOM, 1999), além de efeitos teratogênicos, de desenvolvimento (BESSER *et al.*, 1993) e nas fases reprodutivas (AZEVEDO *et al.*, 2009).

A maioria dos estudos discute o papel da metalotioneína como um sistema de detoxificação para metais com ação contaminante e a tolerância ao desenvolvimento dessa proteína com esses metais (EVANS *et al.*, 1993; CHAN, 1995; HEAGLER *et al.*, 1996). A metalotioneína é considerada uma molécula com ações bioquímicas favoráveis para monitoramento biológico (HAMZA-CHAFFA *et al.*, 1997), sendo que, sua concentração aumenta no peixe quando ele está em contato com o Cu, Zn e Cd (HOGSTRAND e HAUX, 1990).

Diversos órgãos do peixe são estudados quanto a sua acumulação de elementos traço e, dentre eles, os músculos e o fígado são os mais analisados

atualmente, seguido das brânquias, rim, otolito, gônada, intestino, esqueleto, e pele (MOISEENKO e KUDRYAVTSEVA, 2001; ČELECHOVSKÁ *et al.*, 2007).

Já foram relatados níveis elevados de metais em tecidos moles (músculos e peles) de alguns peixes de regiões poluídas, os quais excederam os níveis aceitáveis (UYSAL, *et al.*, 2008). Assim, a avaliação e regulação das concentrações nestes tecidos são importantes para estimar as ingestões de metais e metaloides nas dietas de populações (PHILLIPS, 1982).

A captação dos metais pelos peixes vem sendo reportada como diretamente da água, por meio das brânquias ou, de uma forma indireta, por meio do sedimento e da dieta alimentar. Associados aos sedimentos, os metais representam um risco direto para depósitos detriticos, na alimentação de organismos bentônicos, além de representarem uma fonte de contaminação de grande magnitude a longo prazo alcançando a cadeia alimentar pelos organismos filtradores e detritívoros nos mais altos níveis tróficos (VASCONCELOS FILHO *et al.*, 2009).

Os sedimentos, presentes no ecossistema manguezal avaliados, possuem uma elevada capacidade de reter elementos das águas das marés, rios de água doce e água de chuva, e muitas vezes funcionam como reservatório desses (TAM e WONG, 2000), apesar das condições não serem as mesmas.

A acumulação desses elementos pela biota e a associação dos efeitos biológicos são questões importantes que precisam ser levantadas (REIS *et al.*, 2008), tornando-se muito importante compreender, avaliar e monitorar os níveis de acumulação nos ecossistemas aquáticos.

Para a maioria dos metais, as emissões antropogênicas são similares, ou maiores, que as emissões naturais e, na maioria das vezes, são direcionadas para o sedimento, alcançando a cadeia trófica, fitoplâncton, zooplâncton, peixes, chegando finalmente, aos consumidores finais, ou seja, a população humana (PACYNA e PACYNA, 2001).

Torna-se, deste modo, indispensável o estabelecimento de regulamentação técnica sobre contaminantes em alimentos, com vistas a minimizar os riscos à saúde humana.

2.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES EM PEIXES E SEDIMENTOS

Um procedimento de análise química é dividido em etapas bem definidas, sendo que uma delas consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para as etapas subsequentes. Dentro do protocolo analítico, esta etapa de pré tratamento da amostra é a mais lenta e propensa a erros, podendo levar a grandes desvios nos resultados finais (SORIANO, 2006; ARRUDA,1997).

É conveniente que o procedimento de digestão de uma amostra além de apresentar simplicidade e rapidez, utilize pequenos volumes de ácidos, permita a dissolução de grande número de amostras e, produza resultados precisos e exatos (ARRUDA,1997).

A escolha da metodologia de decomposição depende, além do analito e da concentração deste na amostra, da natureza da amostra, do procedimento que será utilizado para a determinação, assim como da precisão e exatidão requeridas (MELLO, 2007; MORAES et al., 2009).

Dois sistemas de decomposição bastante empregados são a decomposição por via úmida e aquecimento convencional utilizando a bomba *Parr* (ParrInstrumentCompany, EUA), e a decomposição por via úmida e aquecimento assistido por micro ondas.

O uso da bomba *Parr* (BP) oferece diversas vantagens importantes sobre os procedimentos mais tradicionais de preparação de amostras por ser mais rápido, ao proporcionar uma forma conveniente para a realização dos processos de decomposição utilizando-se ácidos minerais fortes e álcalis a uma temperatura acima dos pontos de ebulição.

Por outro lado, a decomposição de amostra assistida por radiação micro-ondas (MO) vem sendo empregada em uma grande variedade de amostras. Desta forma, esse procedimento apresenta-se hoje como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo de amostras e os problemas associados com perdas dos componentes voláteis e minimização dos riscos de contaminações (DUTRA, 2004; ARRUDA e SANTELLI, 1997).

Para a determinação de metais em peixes, diversos autores realizaram estudos enfocando tipos de secagem, tipos de decomposição e técnicas analíticas a serem

utilizadas em diferentes espécies de peixes (HOLLIS,1999; FARKAS, 2002; LEWIS, 2002; MANSOUR, 2002; FARKAS, 2003; LICATA, 2003; HENRY, 2004; PAPAGIANNIS, 2004; SEKHAR, 2004; USERO, 2004; REIS *et al.*, 2008; MEUCCI *et al.*, 2009; KAZIM *et al.*, 2008).

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo de comparação entre os dois sistemas de decomposição de amostras (BP e MO) do *Mugil* spp., para a determinação de alguns elementos, com o objetivo de verificar se há diferença significativa entre os dois procedimentos.

A etapa de pré tratamento das amostras de sedimento consistiu na dissolução por via úmida e digestão em bloco digestor. Este procedimento, embora consuma muito tempo, permite análise simultânea de um grande número de amostras, facilita à evaporação do ácido utilizado, a secagem dos extratos digeridos e, conseqüentemente, reduz os problemas analíticos nas etapas posteriores à digestão (MELO, 2008).

As amostras de *Mugil* spp. e sedimento, após digeridas, foram submetidas à análise por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Atualmente, as fontes de plasma tem se tornado o método mais utilizado em espectroscopia de emissão atômica, uma vez que suas altas temperaturas proporciona uma baixa interferência entre os elementos analisados (SKOOG *et al.*, 2006). Esta técnica tem sido amplamente utilizada para análise, especialmente, de amostras ambientais, determinando elementos simultaneamente, com alta sensibilidade e precisão, rapidez no resultado.

2.7 LEGISLAÇÃO: NÍVEIS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM PEIXES E SEDIMENTOS

Devido à importância da avaliação e controle na ingestão dos metais traço via dieta alimentar, vários países possuem regulamentações sobre os níveis de contaminação desses elementos tóxicos em alimentos, especialmente em peixes e seus derivados (MANUTSEWEE, *et al.*, 2007).

A Agência de Substâncias Tóxicas dos Estados Unidos (ATSDR) classificou os elementos Hg, Pb, Cd e As como potencialmente tóxicos para a saúde humana devido ao seu potencial de toxicidade (ATSDR, 2006).

A União Européia estabelece os limites máximos (MLs) para Cd, Pb e Hg em músculo de peixes, sendo $0,050 \mu\text{g g}^{-1}$ de peso úmido para o Cd (com faixa entre 0,10–0,30 para algumas espécies selecionadas), $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb, e $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$ para o Hg (com faixa de 1,0 para peixes predatórios). O maior limite para o Hg reflete a tendência desse elemento se acumular largamente nos músculos como metilmercúrio (CH_3Hg^+ ; CIARDULLO *et al.*, 2008).

No Brasil, a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece Limites Máximos de Tolerância (LMT) na ingestão de frutos do mar para os elementos, em mg kg^{-1} (Tabela 2).

Tabela 2 -Limite Máximo de Tolerância (LMT) de contaminantes inorgânicos em pescado.

Elementos	LMT (mg Kg^{-1})
As	1,0
Cd	1,0
Pb	2,0
Cu*	10,0

Fonte: ANVISA, Portaria nº 685, 1998). * Outros alimentos.

Uma vez que o pescado é um grupo alimentar comum na dieta da população e, um dos que mais contribui com a ingestão total de metais, agências de proteção ambiental no mundo inteiro vem propondo uma diminuição dos LMTs para esta classe de alimentos. No Brasil, a ANVISA e na América Latina, os países membros do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL), recentemente publicaram uma consultapública com o objetivo de diminuir os LMTs de contaminantes inorgânicos em alimentos, em especial os pescados, sendo os novos limites proposto para cádmio $0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$ e para chumbo $0,3 \text{ mg Kg}^{-1}$, visando proteger a saúde pública (ANVISA, 1998).

Os sedimentos desempenham um papel fundamental no ecossistema manguezal e nos estuários, já que são capazes de acumular e remobilizar metais e

metalóides. Entretanto a legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento em geral (SÉGUIN, 2002), assim como não existem dados de níveis normais (*background*) para os parâmetros geoquímicos determinados para os sedimentos da região em estudo.

Para efeito de comparação e para análise das consequências dos teores de metais e metalóides nos sedimentos na área em estudo, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos na literatura, representadas por agências ambientais internacionais, como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), e *Environment Canadá*.

CAPÍTULO 3

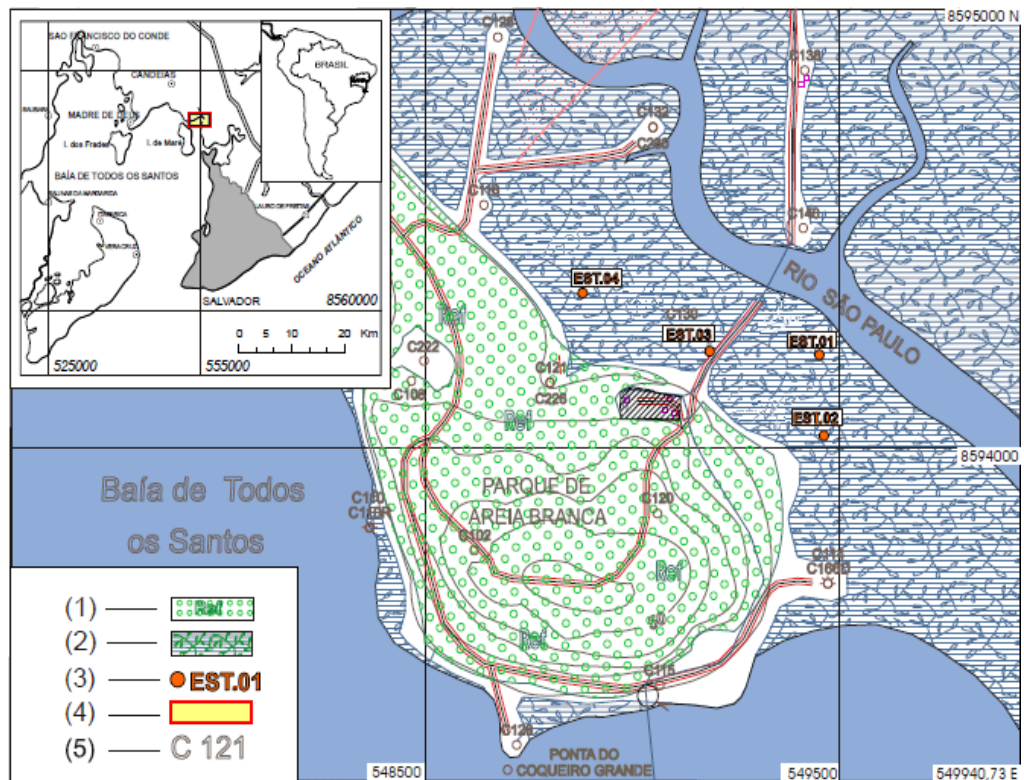
3 PARTE EXPERIMENTAL

A amostragem, para este trabalho, foi realizada no município de Candeias, seguindo em direção à BTS no sentido norte-sul, em outubro de 2008 (Figura 7).

As amostras do *Mugil* spp. (tainha), habitante natural dos estuários, escolhido como a espécie experimental para o presente trabalho foi pescado no estuário do Rio São Paulo, em frente à Ilha de Maré, com acesso pelo povoado de Passé (Figura 8).

As amostras de sedimentos foram coletadas no estuário do Rio São Paulo, localizado nas proximidades da Estação de Produção da UM-BA (Petrobras) denominada “Estação Pedra Branca” (Figura 9).

Figura7- Mapa de localização dos pontos de amostragem das amostras de *Mugil* spp.e sedimentos na porção norte da BTS



1-Zona de reflorestamento;2 manguezal; 3 pontos de amostragens dos sedimentos
4- local de amostragem do *Mugil* spp; 5 poços de produção da Petrobras

Fonte: CONDER

Figura 8 – Local de captura das amostras de *Mugil spp*, Candeias, direção à BTS no sentido norte-sul.



Fonte: o autor

Figura 9 – Coleta das amostras de sedimento no estuário do Rio São Paulo, nas proximidades da Estação Pedra Branca.



Fonte: o autor

3.1 AMOSTRAGEM DE *MUGIL* spp. (TAINHA)

Por meio da pesca artesanal, utilizando redes de espera nas dimensões de 25x3m, e malhas de 30mm entre nós adjacentes (Figura 10 e 11), foram coletados quarenta e cinco exemplares de *Mugil*spp. As amostras, obtidas durante o desembarque, ainda frescas, foram imediatamente colocadas em saco de polietileno, previamente descontaminado⁴ e encaminhadas ao laboratório acondicionadas em caixa de isopor, sob refrigeração (10° – 13°C).

No laboratório, foram coletados dados ictiométricos (comprimento total⁵ e peso total). Cada exemplar foi pesado em balança analítica (precisão de 0,1 mg; Figura 12) e, em seguida, dissecado para extração do músculo dorsal, o qual foi preservado sob congelamento a -5°C. Embora diversos autores relatem diferenças na bioacumulação de metais e metaloides relacionadas ao sexo, idade e estágio de maturação, a análise destes parâmetros não foi objetivo do presente trabalho.

⁴O processo de descontaminação envolveu imersão do material em solução de HNO₃ a 10% v/v e posterior enxague com água pura grau I, sistemaMILLI-Q®.

⁵ Medida que vai da ponta do focinho até a extremidade da nadadeira caudal.

Figura 10 – Acesso ao local de captura das amostras de *Mugil spp*



Fonte: o autor

Figura 11 – Rede de espera utilizada na pesca da *Mugil spp*.



Fonte: o autor

Figura 12 – Coleta de dados ictiométricos, do *Mugil spp.*, realizada no laboratório do Instituto de Química (UFBA).



Fonte: o autor

3.2 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO

Neste estudo, amostras de sedimento da área do manguezal estudada, foram coletadas em quatro pontos de amostragem utilizando testemunhos de 1m de profundidade, seccionados em fatias que variaram de 20 cm em 20 cm, do topo para a base, a fim de permitir uma avaliação das possíveis variações na concentração dos metais nas diversas porções seccionadas. Em seguida, as frações foram

identificadas, armazenadas e transportadas ao laboratório, acondicionadas em caixa de isopor, sob refrigeração (10° –13°C).

Com o objetivo de determinar a concentração de metais e metaloides no tecido muscular dorsal do peixe e estabelecer a correlação entre estes teores e a concentração no sedimento, a porção utilizada do sedimento para este fim foi fração superficial de 0–20 cm, uma vez que os peixes se alimentam dos detritos de fundo, localizados nesta região. As porções seguintes do sedimento (40–80, etc.) foram analisadas para identificar o acúmulo de metais ao longo do tempo.

Todos os materiais utilizados para coleta e análises posteriores foram lavados com solução de detergente neutro (Isodert[®] a 5% v/v) e descontaminados com solução de HNO₃ a 10% (v/v), durante 24 h.

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Amostras do *Mugil* spp. (Tainha)

No laboratório cada espécime do *Mugil* spp. foi eviscerado, filetados, homogeneizados e liofilizados.

Optou-se pelo processo de secagem por liofilização por este ser considerado um método eficaz, uma vez que evita a decomposição de nutrientes, como lipídios, aminoácidos e carboidratos, além de a formação de substâncias voláteis, as quais resultam em amostras inadequadas para análises de interesse. O processo é rápido e causa poucas alterações de ordem sensorial e nutricional aos produtos, devido às baixas temperaturas requeridas (AZEREDO, 2004).

O processo de liofilização é composto por duas etapas: congelamento rápido e sublimação da água a vácuo, presente no congelado, por meio da combinação de pressão e temperatura adequadas. Neste trabalho, as amostras de cada espécime foram submetidas inicialmente a processo de congelamento a –40°C e, em seguida, sob vácuo de 10µm de Hg, por cerca de 36h (MELO, 2002).

As amostras liofilizadas foram então homogeneizadas etamisadas (partículas ≤ 149 µm, 100 *mesh*), e armazenados em recipientes de vidro previamente identificados (Figura 13).

Em uma análise preliminar, foi selecionada uma amostra de peixe para investigar dois procedimentos de decomposição, sendo um usando bomba Parr com aquecimento condutivo em estufa e o outro em forno de micro-ondas com cavidade.

No primeiro procedimento, aproximadamente 0,2500g do músculo dorsal tamisado (base seca), foram adicionados 2mL de HNO₃ 65% (v/v), 2mL de H₂O₂ 30% (v/v), e em seguida submetida a digestão, sob aquecimento assistido por micro-ondas marca Provecto, modelo DGT 100 Plus, cuja programação encontra-se na tabela 3.

Figura 13 - Tamisação e armazenamento das amostras do *Mugil* spp.



Fonte: o autor

Tabela 3 – Programa de aquecimento das amostras, do músculo dorsal do *Mugil* spp., utilizado no forno de MO Provecto, DGT 100 Plus.

Etapa	Tempo min	Potência W
1	5	200
2	5	0
3	10	500
4	30	630
5	5	0

Fonte: o autor

As amostras foram digeridas em triplicatas e em cada batelada foram realizadas três provas em branco. Quando concluído o programa, os frascos foram retirados do forno e esfriados à temperatura ambiente. A solução resultante foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 10mL e avolumada com água ultrapura Grau I (sistema MILLI-Q®).

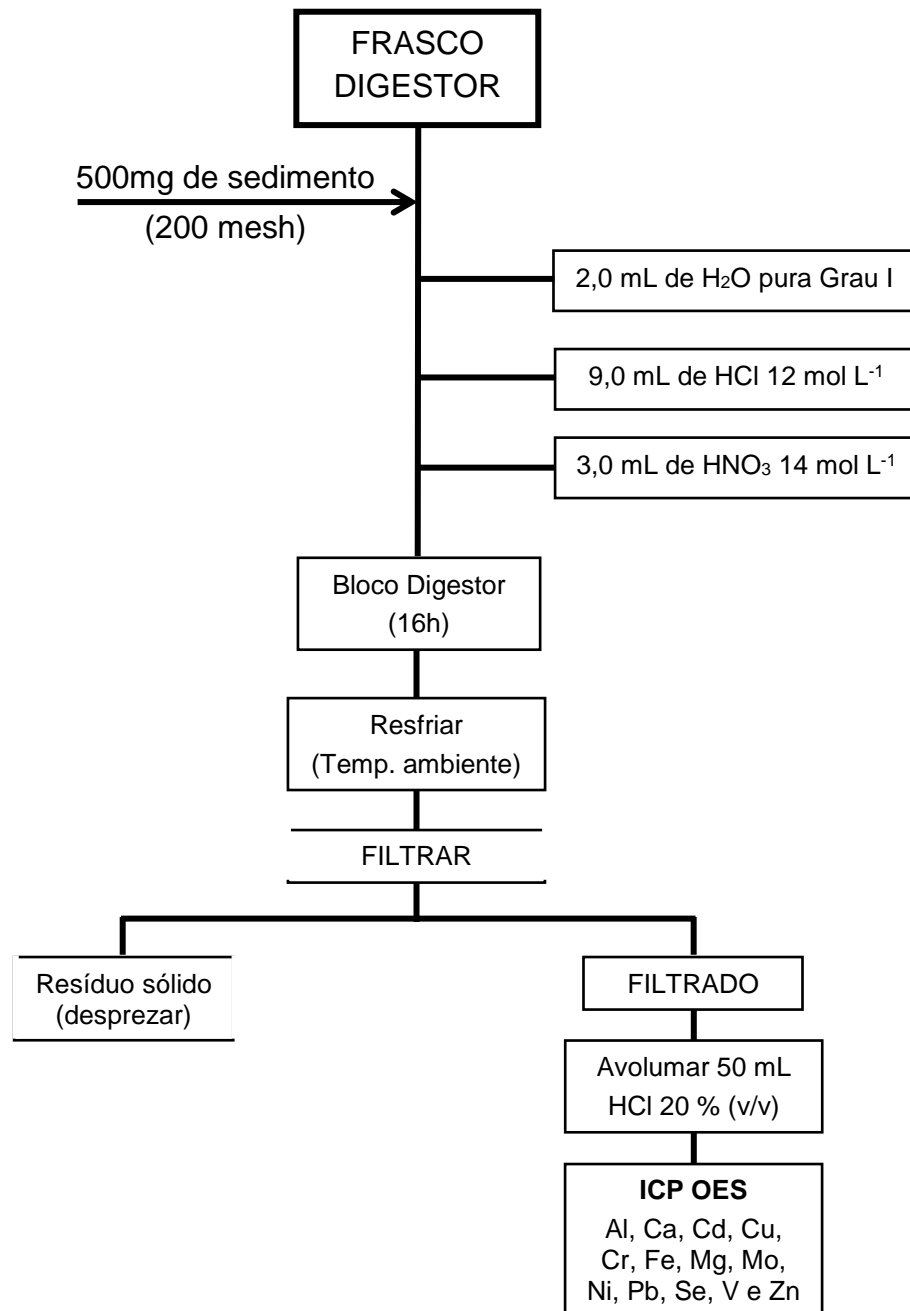
No segundo procedimento, que consistiu na digestão por bomba Parr, foram pesados aproximadamente 0,2500 g, diretamente no cadinho de teflon, do músculo dorsal tamisado (base seca), adicionado 2 mL de HNO₃ 65 % (v/v) e 2 mL de água ultra pura Grau I (sistema MILLI-Q®). Durante quatro horas a mistura foi deixada em repouso, na capela de exaustão, iniciando-se desta forma a decomposição da matéria orgânica. Em seguida o cadinho foi colocado no recipiente de aço inoxidável, fechado com tampa rosqueável e aquecido a 120° C em estufa por 14 h para completar a digestão. Após resfriado à temperatura ambiente, o material digerido foi transferido para balão volumétrico de 10 mL e avolumado com água ultra pura Grau I (sistema MILLI-Q®). As amostras foram digeridas em triplicatas e em cada batelada foram realizadas três provas em branco.

3.3.2 Amostras de Sedimento

As amostras de sedimento, após secas ao ar, em temperatura ambiente, foram moídas, quarteadas e peneiradas a 200 mesh. As amostras foram então armazenadas em sacos de polietileno, identificadas, e mantidas em temperatura ambiente até o momento da análise.

O processo de digestão das amostras de sedimento encontra-se representado no fluxograma da Figura 14.

Figura 14– Fluxograma representativo da digestão das amostras de sedimento.



Fonte: o autor

A digestão das amostras de sedimento foi realizada em bloco digestor e sobre os tubos de digestão foram acoplados funis pequenos (\varnothing 3 cm) para evitar as perdas por volatilização (Figura 15). A programação de aquecimento, para digestão, encontra-se na Tabela 4.

Figura 15 – Bloco digestor com amostras de sedimento, do estuário do rio São Paulo, sendo digeridas.



Fonte: o autor

Tabela 4 – Programa de aquecimento das amostras de sedimento no bloco digestor.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	75	30
2	105	60
3	140	60

Fonte: o autor

3.4 DETERMINAÇÃO DOS METAIS E METALÓIDES

3.4.1 Amostras de *Mugil* spp. (Tainha)

As determinações dos elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn nas amostras do tecido muscular dorsal de cada espécime de peixe foram realizadas por ICP OES. Os brancos e as soluções padrões de calibração foram analisados seguindo o mesmo procedimento aplicado às amostras.

As condições de operação do equipamento podem ser observadas na Tabela 5. Os elementos químicos e seus respectivos comprimentos de onda e linhas de

emissão podem ser observados na Tabela 6. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 5 – Condições de trabalho do Espectrometro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – Visão Axial.

Parâmetros	Valores
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,70
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (min)	1
Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Ciclônica

Fonte: o autor

Tabela 6 - Linhas de emissão dos elementos químicos determinados.

Elementos	Linhas Espectrais (nm)	Elementos	Linhas Espectrais (nm)
Al	396.152 (II)	Mg	285,213 (I)
As	188.980 (I)	Mn	257,610 (I)
Ca	396.847 (II)	Mo	202,032 (II)
Cd	226.502 (II)	Ni	230.229 (II)
Co	230.786 (II)	Pb	220,353 (II)
Cr	267.716 (II)	Se	203.985 (I)
Cu	224.700 (I)	V	292,401 (II)
Fe	238.204 (II)	Zn	213,857 (I)

Nota: (I) linha de emissão atômica. (II) linha de emissão iônica

Fonte : o autor

Tabela 7 - Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método empregado ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Elementos	LOD	LOQ
Al	0,1423	0,4696
As	0,9041	2,9835
Ca	0,0032	0,0106
Cd	0,0010	0,0032
Co	0,0219	0,0722
Cr	0,0024	0,0080
Cu	0,0122	0,0403
Fe	0,1250	0,4124
Mg	0,0004	0,0013
Mn	0,0015	0,0049
Mo	0,0263	0,0869
Ni	0,0109	0,0361
Pb	0,0735	0,2427
Se	0,1689	0,5575
V	0,0028	0,0091
Zn	0,2957	0,9757

Fonte: o autor

3.4.2 Amostras de Sedimento

As determinações dos elementos Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn nas amostras de sedimento foram realizadas, em triplicata, por ICP OES simultâneo com visão axial. Os brancos e as soluções padrões de calibração foram analisados seguindo o mesmo método aplicado às amostras.

As condições de trabalho no ICP OES foram às mesmas utilizadas para as amostras de *Mugil spp.* (Tabelas 5 e 6).

3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Na validação do método, para as amostras de *Mugil* spp., foram verificadas a precisão e a exatidão utilizando dois materiais certificados de referência (MCR): tecido de ostra (OysterTissue, SRM-NBS-1566b) e músculo de bacalhau (*Cod Muscle*, CRM-BCR-422).

As amostras de MCR foram introduzidas de forma aleatória, em triplicata, seguindo os procedimentos operacionais descritos nas Tabelas 5 e 6. O procedimento de digestão foram os mesmos aplicados às amostras do *Mugil*spp.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos para os elementos determinados nas amostras foram submetidos à análise estatística utilizando o software da *StatSoft*, Inc. (2004) o STATISTICA (data analysis software system), versão 7 (www.statsoft.com).

Para a estruturação do banco de dados e análise gráfica foi utilizado o software Excel, Microsoft (2007), (www.excel.br).

Previamente, a análise inferencial dos dados foi avaliada quanto à sua normalidade (Kolmogorov-smirnov) e homogeneidade de variâncias (Teste de Lavene) para a adoção ou não de testes paramétricos.

Para verificar se houve diferença estatisticamente significativa entre os dois métodos de decomposição foi realizado o Teste de *Mann-Whitney* (não-paramétrico), para comparação entre duas amostras independentes, com nível de significância de 5% para os testes de hipótese.

A opção pela realização do Teste de *Mann-Whitney* deveu-se a alguns conjuntos de dados não terem sido considerados normais, de acordo com o teste de normalidade (*Kolmogorov-Smirnov*), e alguns dados terem apresentado variâncias homogêneas (*Teste de Lavene*). De acordo com Zar (1998) comparado ao teste de *Student* esse teste apresenta uma eficiência de 95,5%.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO

O processo de decomposição, das amostras de *Mugil* spp., foi realizado empregando forno de micro-ondas com cavidade (MO) e bomba Parr (BP) cujos resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Decomposição das amostras de *Mugil* spp. por MO e BP

Elemento Químico	MO	BP
Al	4,04 ± 0,17	6,63 ± 2,14
Cr	0,14 ± 0,01	<0,008
Cu	0,87 ± 0,03	2,27 ± 0,18
Fe	21,30 ± 0,62	27,92 ± 6,04
Mn	0,59 ± 0,01	1,56 ± 0,16
Zn	15,74 ± 0,60	17,07 ± 1,32
Ca	570 ± 12	838 ± 56
Mg	1160 ± 9	1309 ± 20

Fonte: o autor

Devido aos resultados extremamente significativos, essa diferença mínima em relação ao poder do teste perde o significado. Os valores de significância obtidos para cada um dos elementos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Teste de comparação para amostras independentes (Mann-Whitney) para comparação dos métodos de abertura sistema por Microondas e Bomba Parr (teste significativo para $p < 0,05$).

EQ	N Válido MO	VN Válido BP	MO (Soma dos Ranks)	BP (Soma dos Ranks)	U	Z	Nível descritivo (p)	Z ajustado	Nível descritivo (p)	(p)
Al	24	24	523,00	653,00	223,00	- 1,3403	0,1802	-1,3403	0,1802	0,1853**
Cr	24	24	876,00	300,00	0,00	5,9385	0,0000	6,2942	0,0000	0,0000*
Cu	24	24	467,00	709,00	167,00	- 2,4950	0,0126	-2,5146	0,0119	0,0120*
Fe	24	24	531,00	645,00	231,00	- 1,1753	0,2399	-1,1753	0,2399	0,2465**
Mn	24	24	444,00	732,00	144,00	- 2,9692	0,0030	-2,9692	0,0030	0,0025*
Zn	24	24	730,00	446,00	146,00	2,9280	0,0034	2,9280	0,0034	0,0029*
Ca			447,00	729,00	147,00	- 2,9074	0,0036	-2,9074	0,0036	0,0032*
Mg			456,00	720,00	156,00	- 2,7218	0,0065	-2,7218	0,0065	0,0059*

*Significante, ** Não Significante.

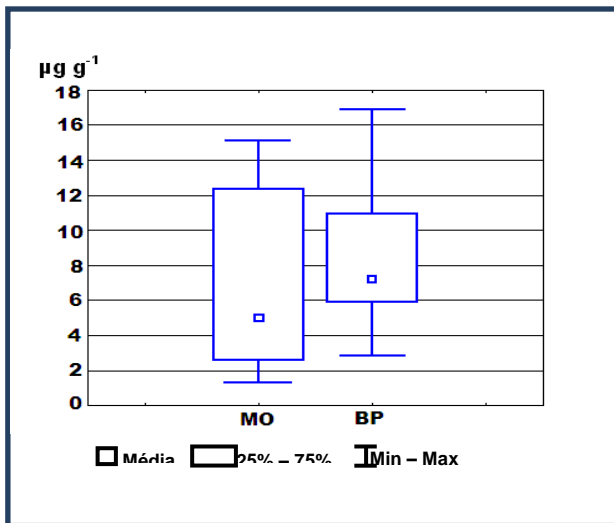
Fonte: o autor

Os resultados dos testes de comparação de médias indicam que, para a maior parte dos elementos determinados, houve diferença extremamente significativa entre os métodos de decomposição. As exceções são para Ferro ($p = 0,2465$) e Alumínio ($p = 0,1853$) que não apresentaram significância entre os métodos.

Deste modo é possível concluir, por meio dos níveis descritivos, que a decomposição pelo sistema MO versus BP não foi significativa para os elementos Al e Fe. Assim, qualquer um desses métodos pode ser empregado para decomposição das amostras visando à determinação desses elementos em amostras de *Mugil spp.* Observou-se, também, que existe diferença significativa para os resultados obtidos para os elementos Cr, Cu, Mn, Zn, Ca e Mg, entre os dois processos investigados para decomposição das amostras (Tabela 9). Para o

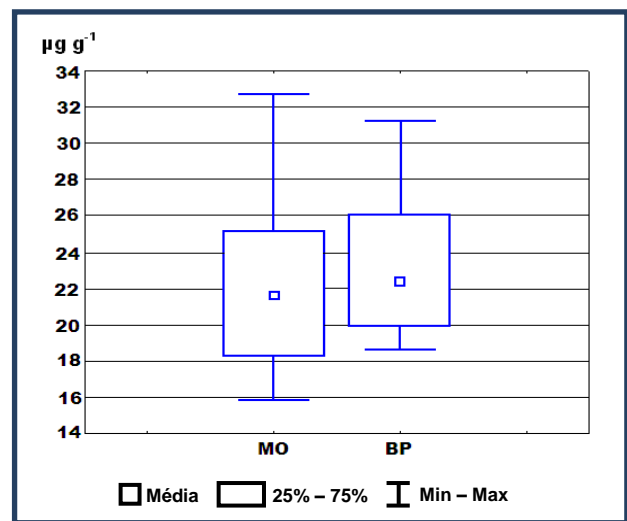
elemento Cr, a média nos dois processos foram significativamente maior do que para os demais elementos (Figuras 16 a 23).

Figura 16 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil* spp. – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Alumínio.



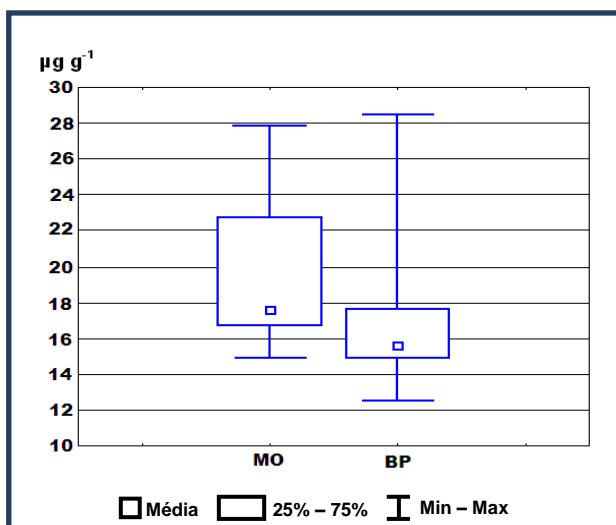
Fonte: o autor

Figura 17 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil* spp. – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Ferro.



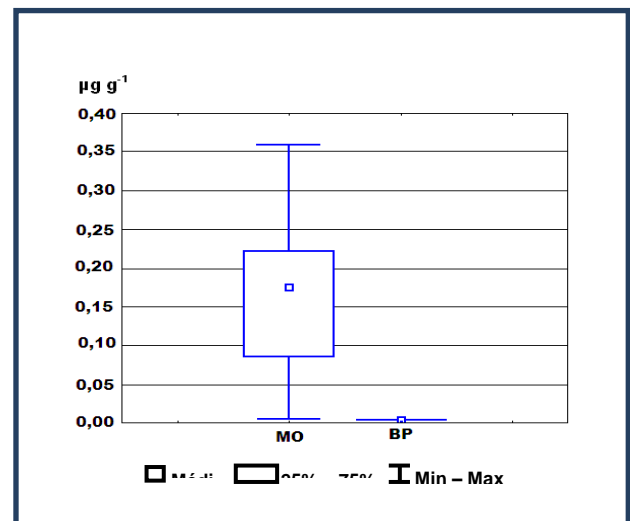
Fonte: o autor

Figura 18 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil* spp. – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Zinco.



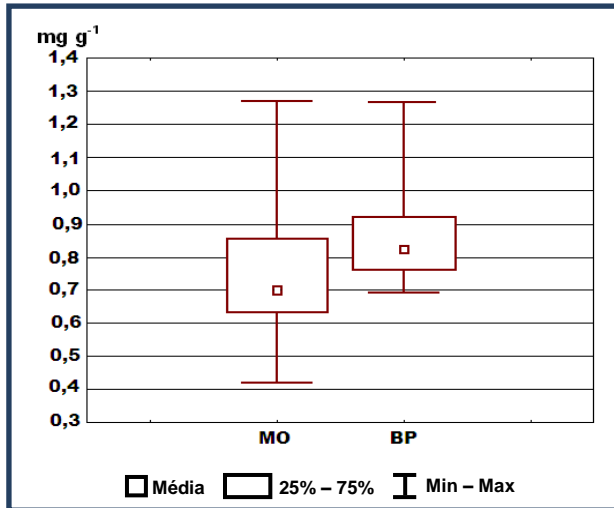
Fonte: o autor

Figura 19 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil* spp. – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cromo.



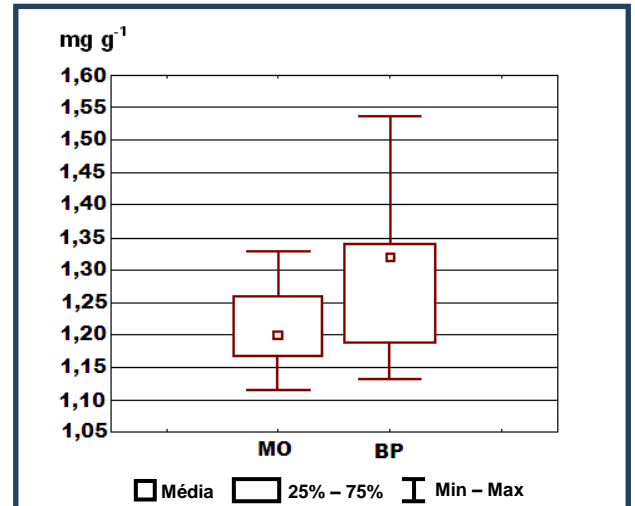
Fonte: o autor

Figura 20 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil spp.* – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cálcio.



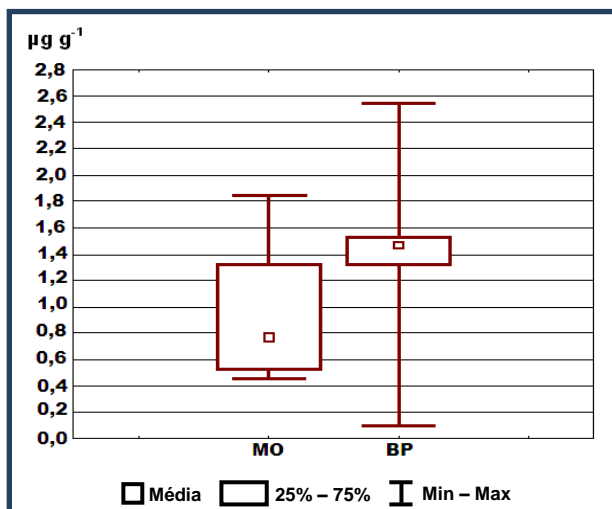
Fonte: o autor

Figura 21 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil spp.* – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Magnésio.



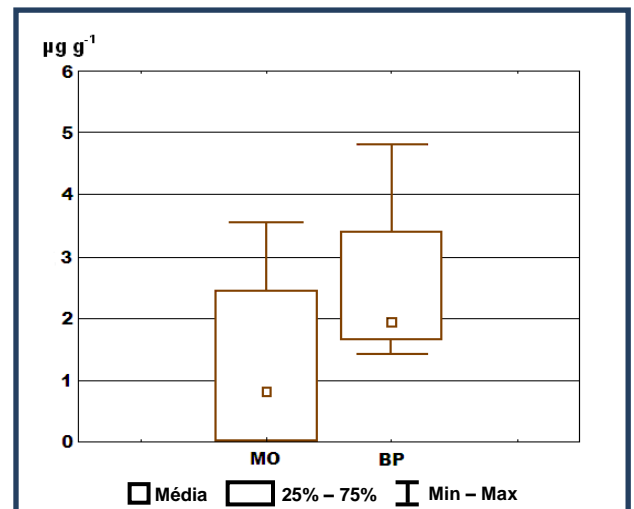
Fonte: o autor

Figura 22 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil spp.* – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Manganês.



Fonte: o autor

Figura 23 – Comparação do procedimento de decomposição de amostras de tecido muscular de *Mugil spp.* – Forno de Microondas (MO) X Bomba Parr (BP) para Cobre.



Fonte: o autor

Ao comparar as somas dos *Ranks* obtidos, nesse experimento, dos dois procedimentos de decomposição (Tabela 9), observa-se que a decomposição em bomba Parr apresentou melhor desempenho do que decomposição em Forno Micro ondas.

Os resultados obtidos para os elementos Cu, Ca, Mg e Mn são mais elevados para a decomposição em bomba *Parr* quando comparados ao forno de micro-ondas. Apenas os elementos Cr e Zn apresentaram maiores teores para o procedimento de decomposição assistida por radiação micro-ondas.

A partir dessas observações, podemos inferir que a decomposição por BP, apresenta bons resultados, porém está sendo restritamente utilizada por pesquisadores. A vantagem no uso do sistema MO vem ganhando crescente interesse na área científica, por esse método de mineralização permitir abreviar os tempos de digestão, embora apresente como a principal limitação desta técnica o alto custo dos instrumentos empregados (SORIANO, 2006; VIEIRA *et al.*, 2005).

Diante das vantagens, acima evidenciadas, no presente trabalho foi utilizado como método de decomposição, para o *Mugil spp.*, o sistema assistido por micro-ondas.

4.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A precisão e exatidão do método empregado foram verificadas pelas análises dos materiais certificados de referência (MCR) de tecido de ostra (*OysterTissue*, SRM-NBS-1566b) e músculo de bacalhau (*CodMuscle*, CRM-BC R-422), cujos valores médios (\pm desvio padrão) e as taxas de recuperação encontram-se representados na Tabela 10.

Viana (2008), utilizando o mesmo material de referência empregado neste trabalho encontrou porcentagens de recuperação semelhantes.

Tabela 10- Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ em base seca, das análises realizadas nos materiais de referência certificados

Elementos	MCR	Encontrado	Recuperação (%)
Al*	197,2 \pm 6,0	193,8 \pm 1,71	98,3
Cd*	2,48 \pm 0,08	2,2 \pm 0,27	87,5
Cu*	71,6 \pm 1,6	66,5 \pm 0,90	92,9
Fe*	205,8 \pm 6,8	195,8 \pm 2,70	95,2
Mn*	18,5 \pm 0,2	16,4 \pm 0,09	88,4
Ni*	1,04 \pm 0,09	0,99 \pm 0,01	95,2
Pb**	0,085 \pm 0,015	0,070 \pm 0,02	82,4
Se*	2,06 \pm 0,15	1,98 \pm 0,09	96,1
V*	0,577 \pm 0,023	0,450 \pm 0,01	78,0
Zn**	19,6 \pm 0,5	18,7 \pm 0,81	95,3

Fonte: o autor

Nota: * Tecido de ostra (*OysterTissue*SRM-NBS-1566b) **
Músculo de bacalhau (*COD muscle* CRM-BCR-422)

4.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM TECIDO MUSCULAR DO *Mugil* spp.

Apesar de o gênero *Mugil* spp. ocorrer na maioria das águas temperadas e tropicais do planeta (América, Ásia, Europa e África) há regiões onde os estudos de

contaminação são desenvolvidos em outros grupos com potencial alimentar similar (KEHRIG, 2006). Por este motivo foram selecionadas as espécies *Rutilus rutilus*, *Cyprinus carpio*, *S. lucioperca*; *R. canadus* e *Creoleperch*, para efeito de comparação dos resultados obtidos em amostras do *Mugil spp.*, no presente trabalho (Tabela 11).

As espécies escolhidas para comparação apresentam padrões de forrageamento que indicam uma ecologia alimentar semelhante ao gênero *Mugil spp.* Tal cuidado torna mais verossímil a comparação de contaminação entre grupos distintos, pelo fato de que esses organismos são capazes de integrar, em seus tecidos, históricos de contaminação de forma semelhante (KEHRIG, 2009).

Para os elementos As, Cd, Co, Mo, Ni, Pb, Se e V, os valores encontrados foram < LOQ.

Tabela 11 – Comparação dos resultados dos metais e metalóides determinados em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com valores de referência internacional, de regiões do Brasil e de outras regiões, em $\mu\text{g g}^{-1}$, base seca.

REFERÊNCI A	Presente Trabalho**	Viana, 2008**	Andrade et al, 2009**	Ferreira et al, 2010*	Totti et al, 2000*	Dobrowolskiet al, 2001**	Öztürket al, 2009**	Yldirimet al, 2009**	Deshpandeet al, 2009*	Arribéreet al, 2010***
Localidade	BTS	BTS	Bahia-BR ⁽¹⁾	ES-BR	RJ-BR	Polônia	Turquia	Turquia	Índia	Argentina
N	45	NI	1 Kg	2	29	10	36	61	NI	35
Espécie	<i>Mugil</i> spp.	<i>Mugil</i> sp p.	<i>Mugil</i> spp.	<i>Mugil</i> Liza	<i>Mugil</i> <i>platanus</i>	<i>Rutilus</i> <i>rutilus</i>	<i>Cyprinus</i> <i>ca</i> <i>rpio</i>	<i>S.</i> <i>lucio</i> <i>perca</i>	<i>R.canadus</i>	<i>Creole</i> <i>perch</i>
Al	4,04±0,17	7,2±0,4	-	6,75	-	-	-	-	-	-
As	< 2,98	-	-	0,18	-	-	-	-	0,01	<0,8 – 3,6
Ca	570±12	600±100	154,2±1,9	-	-	-	-	-	-	-
Cd	< 0,003	< LOQ	-	0,03	< DL	4,2±2,28	0,17±0,07	2,52±0,786	ND	-
Cu	0,87±0,03	20,2±1,0	-	1,0	-	-	3,85±2,18	BDL	0,259	-
Cr	0,14±0,01	< 0,003	-	0,04	0,23	31,8±12,3	1,18±0,73	BDL	-	0,08-2,0
Fe	21,30±0,62	26,9±3,3	5,8±1,3	35	18,4	-	16,55±6,99	-	-	98-1.980
Mg	1160±9	1000±40	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	< 0,087	< 0,103	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,59±0,01	< 0,001	-	0,83	0,80	-	-	-	-	-
Ni	< 0,036	< LOQ	-	<0,02	-	-	1,27±1,18	15,20±0,385	-	-
Pb	< 0,243	< LOQ	-	0,03	-	27,2±11,4	2,14±2,09	BDL	0,088	-
Se	< 0,558	0,65±0,0	-	-	-	-	-	-	-	2,3-8,0
V	< 0,009	< LOQ	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	15,74±0,60	<0,01	-	19	4,1	5565±2590	-	19,59±7,409	-	40-123

*Média; ** Média±desvio padrão; *** mínimo-máximo.

Fonte: o autor

LOQ = Limite de quantificação; N= número de espécies analisadas; NI = Não informado; BDL = Limite de detecção; ND = não detectado; DL = limite de detecção.

A concentração dos metais e metalóides, encontradas no *Mugil* spp., foi comparada com os critérios de Ingestão Diária Recomendada (IDR), enquanto que, a concentração dos elementos não essenciais foram comparados aos Limites de Ingestão Máximo Tolerável (LMT), preconizados pela ANVISA (1998) (Tabela 12).

Tabela 12 – Comparação da concentração de metais e metalóides em tecido muscular do *Mugil* spp., do presente trabalho (base úmida), com a IDR e o LMT, de acordo com a legislação brasileira (ANVISA, 1998).

METAIS E METALÓIDES	Presente trabalho*(mg Kg ⁻¹)	ANVISA (1998)	
		IDR ⁶	LMT ⁸
Al	4,04 ± 0,17	—	—
As	< 2,98	—	1,0 mg Kg ⁻¹
Ca	570 ± 12	800 mg	—
Cd	< 0,003	—	1,0mg Kg ⁻¹
Cu	0,87 ± 0,03	3 mg	**10 mg Kg ⁻¹
Cr	0,14 ± 0,01	200 µg	—
Fe	21,30 ± 0,62	14 mg	—
Mg	1160 ± 9	300 mg	—
Mo	< 0,087	250 µg	—
Mn	0,59 ± 0,01	5 mg	—
Ni	< 0,036	—	—
Pb	< 0,243	—	2,0mg Kg ⁻¹
Se	< 0,558	70 µg	—
V	< 0,009	—	—
Zn	15,74 ± 0,60	15 mg	—

Fonte: o autor

* Média ± desvio padrão**Outros alimentos.

⁶ Ingestão Diária Recomendada (IDR) é a quantidade de minerais que deve ser consumida diariamente para atender às necessidades nutricionais da maior parte dos indivíduos e grupos de pessoas de uma população sadia.

⁸Limite Máximo Tolerável (LMT) de contaminantes inorgânicos para peixes, base úmida.

A legislação brasileira não possui determinação de concentrações máximas permitidas em pescados para alumínio, níquel, vanádio e cobre, sendo que para este último a legislação preconiza os valores para outros alimentos.

Os aspectos relativos à contaminação por Al representam uma grande lacuna no estado da arte da contaminação ambiental por metais traço. Apesar de não possuir função biológica conhecida, os estudos de toxicidade se limitam a dosar esse elemento em teores totais em sedimentos.

Os valores de concentração encontrados para metais e metaloides no músculo do *Mugil* spp., encontram-se representados nas Figuras de 24 a 31.

A faixa de concentração obtida para Al, nas amostras de músculo do *Mugil* spp., variou de (0,55–14,91) $\mu\text{g g}^{-1}$ como pode ser observado na Figura 24.

As amostras coletadas para este trabalho apresentaram valores de alumínio superiores ao LOQ (0,4696 $\mu\text{g g}^{-1}$) mostrado na Tabela 7.

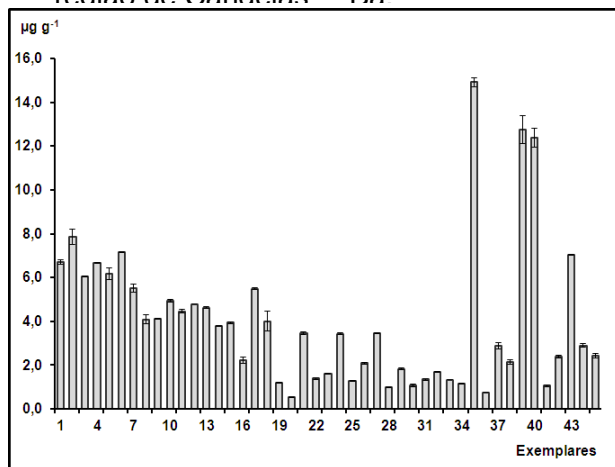
Em trabalhos realizados por Viana (2008) e Pereira *et al.* (2010) na BTS e na Lagoa de Mãe Bá (ES), respectivamente, observou-se que os teores de alumínio apresentaram concentrações mais elevadas do que aquelas obtidas no presente trabalho.

As concentrações médias de cromo, nas amostras de músculo de *Mugil* spp., apresentaram uma variação na faixa de 0,01 a 0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$ e LOQ = 0,0080 $\mu\text{g g}^{-1}$. Comparando-se os dados obtidos observa-se que são maiores em relação àqueles encontrados por Viana (2008); Pereira *et al.* (2010) e Arribére *et al.* (2010) (Tabela 11).

Os resultados analíticos obtidos por Totti *et al.* (2000), Öztürket *al.* (2009) e Dobrowolski *et al.* (2001) ao serem confrontados com aqueles obtidos no presente trabalho, estes foram inferiores àqueles encontrados nas amostras de pescado nos trabalhos supracitados.

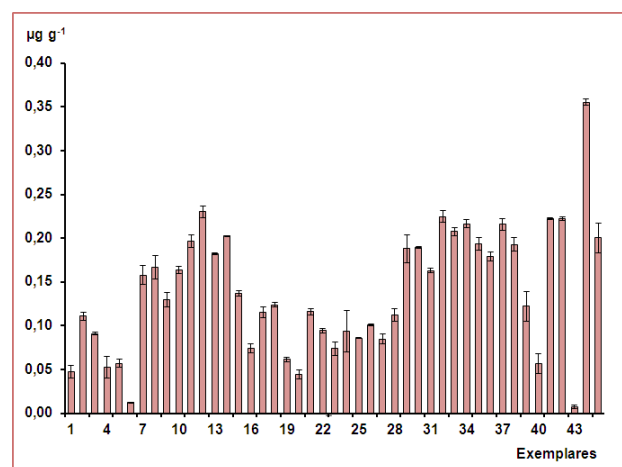
As concentrações médias de cobre, nas amostras de músculo de *Mugil* spp., apresentaram uma variação na faixa de concentração de 0,02 a 3,89 $\mu\text{g g}^{-1}$. Todos os resultados ficaram abaixo do LMT (30,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 2).

Figura 24 – Concentração de Al em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba



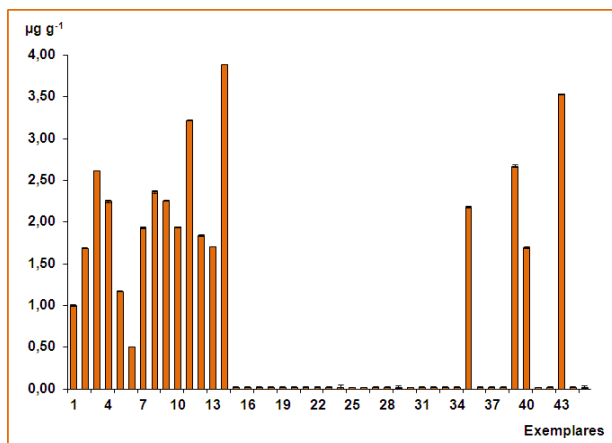
Fonte: o autor

Figura 25 – Concentração de Cr em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba



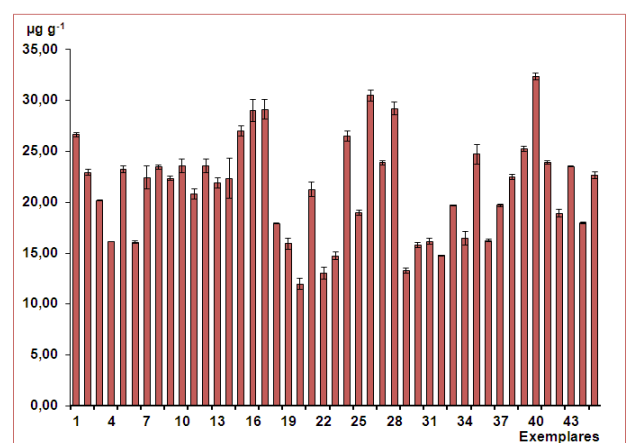
Fonte: o autor

Figura 26 – Concentração de Cu em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.



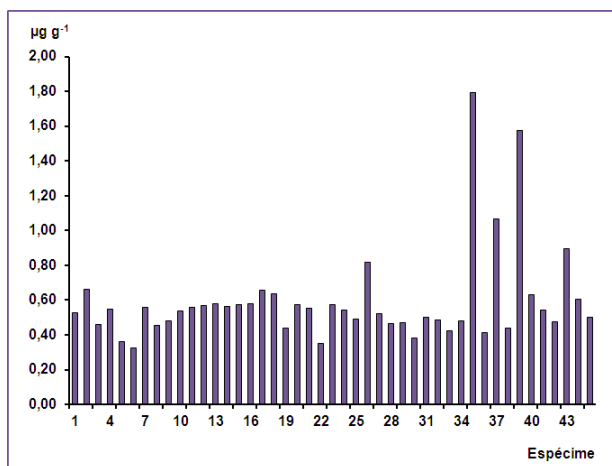
Fonte: o autor

Figura 27 – Concentração de Fe em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.



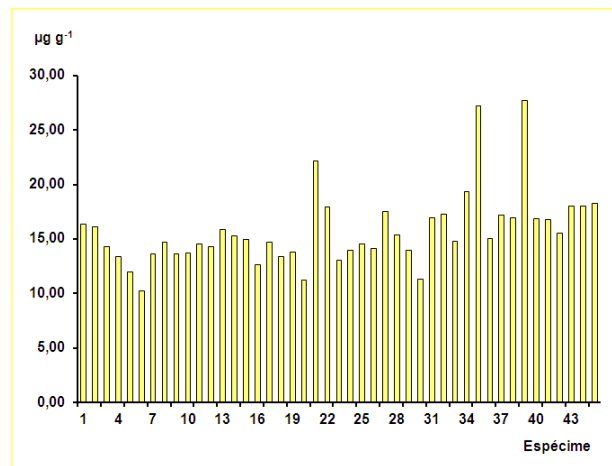
Fonte: o autor

Figura 28 – Concentração de Mn em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.



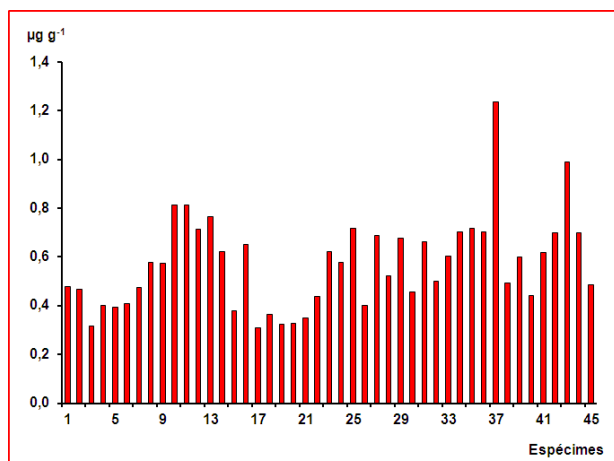
Fonte: o autor

Figura 29 – Concentração de Zn em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba.



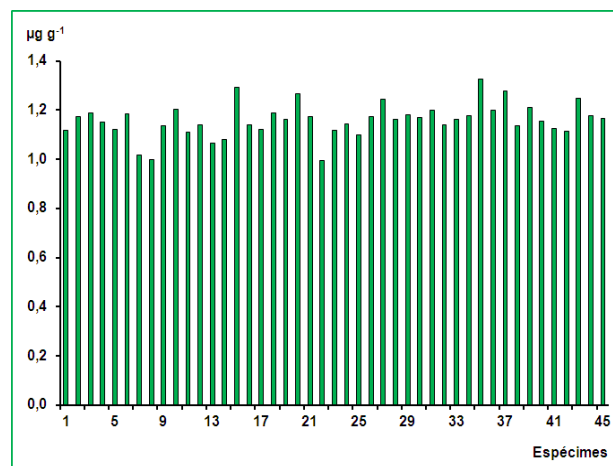
Fonte: o autor

Figura 30 – Concentração de Ca em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba



Fonte: o autor

Figura 31 – Concentração de Mg em tecido muscular do *Mugil* spp., coletados na BTS, região de Candeias – Ba



Fonte: o autor

O cobre é usado em muitos fungicidas e pigmentos. Assim, é possível que o enriquecimento desse elemento nas amostras tenha como fonte um desses incrementos em decorrência de lixiviação superficial e deposição desses compostos no sedimento costeiro. A elevada concentração de Cu no

ecossistema pode eliminar espécies aquáticas sensíveis, como as *dáfnias* e lesmas que, são fontes de alimento para os peixes (GROBLER, 1999), ou mesmo ocasionar uma baixa mortalidade de peixe como foi observado por Cogun *et al.* (2006), quando o nível de Cu alcançou 200 a 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Vários autores têm avaliado o teor de cobre em amostras de músculo de peixe. Viana (2008) determinou concentrações médias de Cu em *Mugil*spp. 20,2 $\mu\text{g g}^{-1}$. Öztürket *al.* (2009) investigando Cu em espécies de peixes *Cyprinus carpio*, encontraram concentração média de 3,85 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Pereira *et al.* (2010) 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ superiores àqueles encontrados no presente estudo, enquanto que o valor médio encontrado por Deshpande *et al.* (2009) no *R. canadus* foi inferior às encontradas no presente trabalho (0,259 $\mu\text{g g}^{-1}$).

A concentração média de Fe, nas amostras de músculo para a *Mugil* spp. apresentou uma variação na faixa de concentração entre 11,98 e 32,36 $\mu\text{g g}^{-1}$. Não existe, na legislação brasileira ou internacional, referência às concentrações máximas permitidas para Fe em pescados.

Viana (2008), Pereira *et al.* (2010), Totti *et al.* (2000) e Öztüret *al.* (2009) reportaram valores de concentração de ferro em músculos de peixe, próximos ao valor médio obtido neste trabalho (21,30 $\mu\text{g g}^{-1}$). Andrade *et al.* (2009) determinaram em *Mugil* spp. teor mais baixo de Fe (5,8 $\mu\text{g g}^{-1}$), enquanto que os teores encontrado por Arrbére *et al.* (2010) para *C. Perch* foram superiores àqueles aqui determinados.

As amostras de *Mugil* spp. estudadas apresentaram variação na concentração média de Mn de 0,33 a 1,80 $\mu\text{g g}^{-1}$. Este valor foi acima daquele encontrado por Viana (2008), contudo ficou abaixo dos valores encontrados por Pereira *et al.* (2010) e Totti *et al.* (2000). Não existe na legislação, brasileira ou internacional, referência às concentrações máximas permitidas para Mn em pescados.

Nas amostras de músculo de *Mugil* spp., a concentração média de Zn, apresentou uma variação na faixa de concentração de 10,28 a 27,73 $\mu\text{g g}^{-1}$. As amostras analisadas ficaram abaixo dos valores encontrados por Pereira *et al.* (2010), Dobrowolski *et al.* (2001), Yldrin *et al.* (2009) porém mais elevado em

relação aos valores encontrados por Viana (2008) e Totti *et al.* (2000). Todos os resultados ficaram abaixo do LMT ($50,0 \mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 9).

As amostras de tecido de músculo do *Mugil* spp. provenientes da BTS, apresentaram uma variação na faixa de concentração para o Ca entre 310 a $1240 \mu\text{g g}^{-1}$, acima dos valores encontrados por Andrade *et al.* (2009) e abaixo dos valores encontrados por Viana (2008). Na legislação brasileira, não existe referência às concentrações máximas permitidas para Ca em pescados. De acordo com o estudo BRAZOS (*Brazilian Osteoporosis Study*), levando-se em consideração que a ingestão de cálcio pela população brasileira alcança apenas 1/3 da ingestão recomendada (FERREIRA *et al.*, 2010), fontes alimentares significativas de cálcio, como o pescado, podem ser preconizadas para otimizar a ingestão diária de cálcio nas dietas da população brasileira.

As amostras de tecido de músculo do *Mugil* spp. provenientes da BTS, investigadas neste trabalho, apresentaram uma variação na faixa de concentração para o Mg de 1000 a $1320 \mu\text{g g}^{-1}$. Não existe, na legislação brasileira, referência às concentrações máximas permitidas para Mg em pescados. Vieira (2005) encontrou, na mesma espécie, o valor médio de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$. Os teores encontrados comprovam que o pescado, em especial o *Mugil* spp., pode ser utilizado como uma importante fonte alimentar de magnésio.

Os baixos níveis encontrados para Pb e Ni provavelmente mostram que estas amostras não apresentavam contaminação para estes elementos.

Para Cd, os valores obtidos também foram abaixo do limite de detecção do método.

4.4 CORRELAÇÃO DOS METAIS E METALÓIDES COM O COMPRIMENTO E MASSA DOS PEIXES

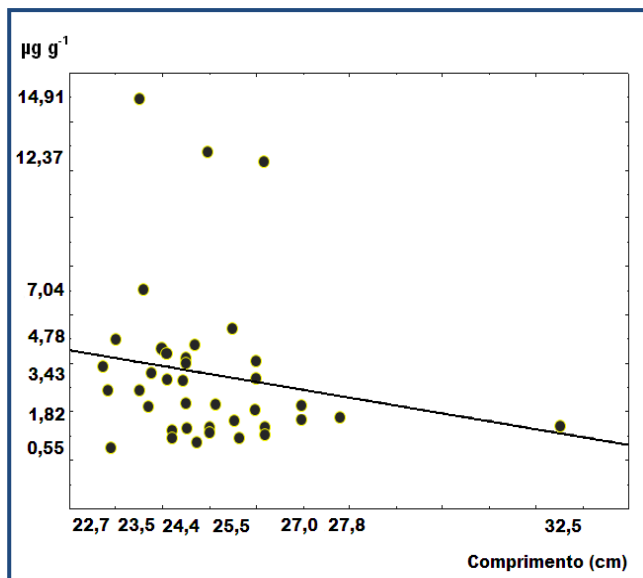
A composição do pescado, seu valor nutritivo, assim como o nível de contaminação, variam em função de vários fatores como: espécie, idade, *habitat*, tipo de alimentação, época de captura, peso, tamanho, dentre outros (ANDRADE *et al.*, 2009).

No presente trabalho foi estudada a correlação entre a concentração dos elementos micronutrientes e contaminantes com o tamanho e massa dos peixes amostrados, como pode ser observada nos gráficos apresentados nas Figuras 32 a 39. A análise dos gráficos de correlação mostra que, para todos os elementos determinados, não há correlação entre o tamanho e/ou massa dos peixes e a acumulação dos metais na massa muscular.

Considerando que, o grupo analisado pertence à mesma coorte⁷ (devido à pequena amplitude de tamanho), provavelmente estes organismos tiveram o mesmo tempo para integrar as condições ambientais, ou seja, bioacumular os elementos de forma similar.

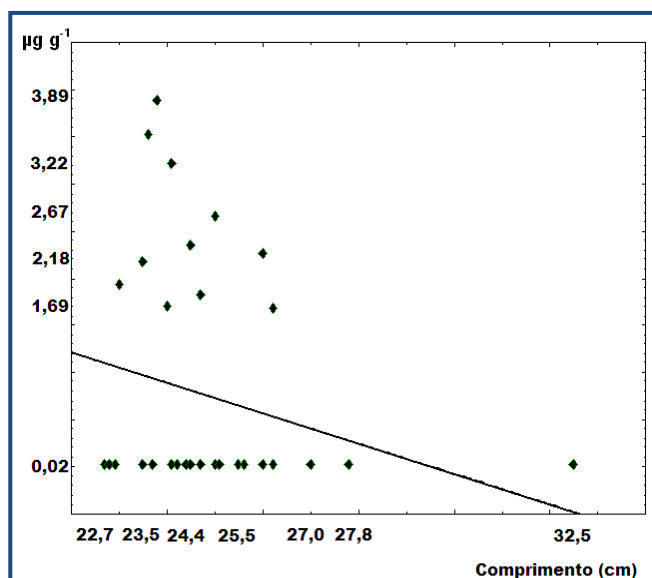
⁷ Coorte – o termo coorte (*cohort*) é designado para indicar um grupo de indivíduos nascidos dentro de um mesmo intervalo de tempo. Begon, M., Townsend, C. R., Harper, John L. 2005. **Ecology : from individuals to ecosystems**, pg. 98. 4th ed. 759 p.

Figura 32 - Correlação entre a concentração de **Al**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.



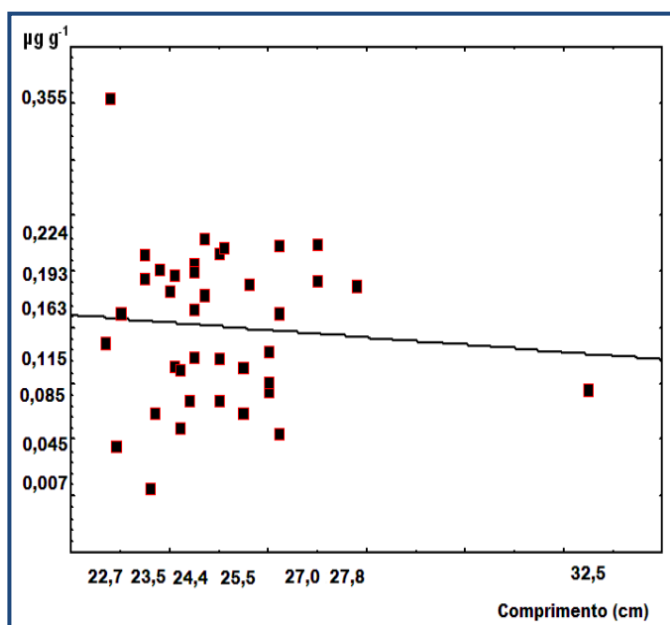
Fonte: o autor

Figura 33 - Correlação entre a concentração de **Cu**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.



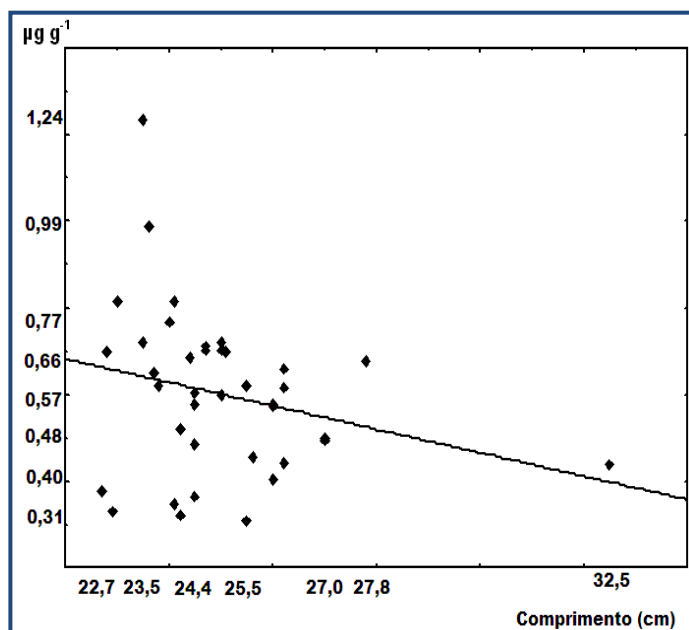
Fonte: o autor

Figura 34 - Correlação entre a concentração de **Cr**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias - Ba, com o comprimento dos espécimes.



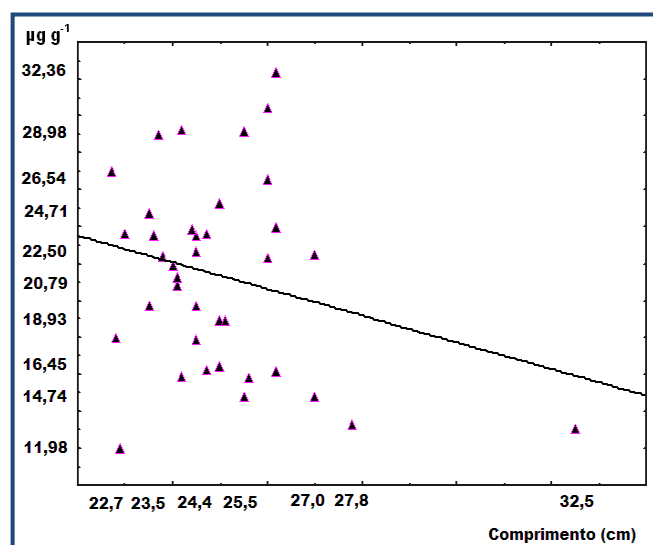
Fonte: o autor

Figura 35 - Correlação entre a concentração de **Ca**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.



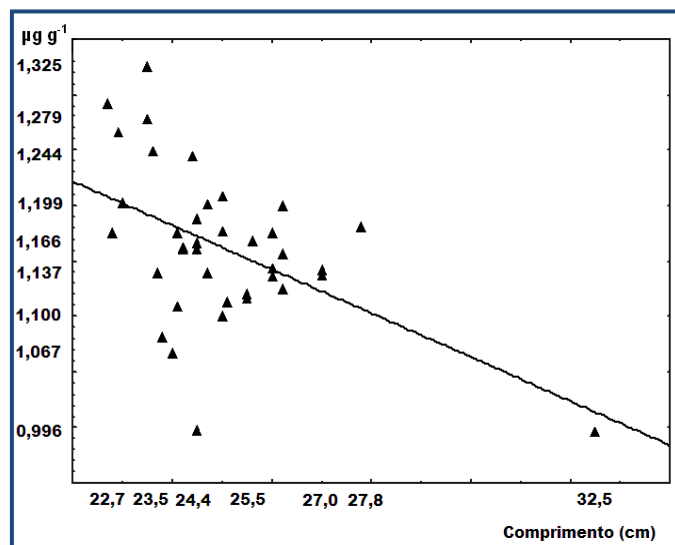
Fonte: o autor

Figura 36 - Correlação entre a concentração de **Fe**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos



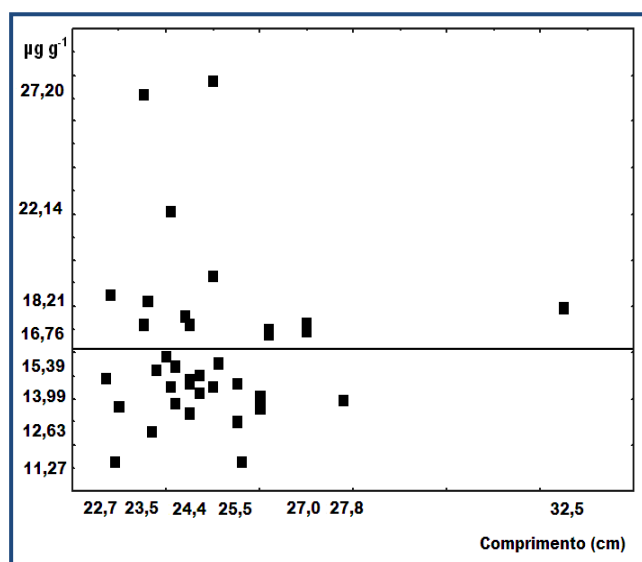
Fonte: o autor

Figura 37 - Correlação entre a concentração de **Mg**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.



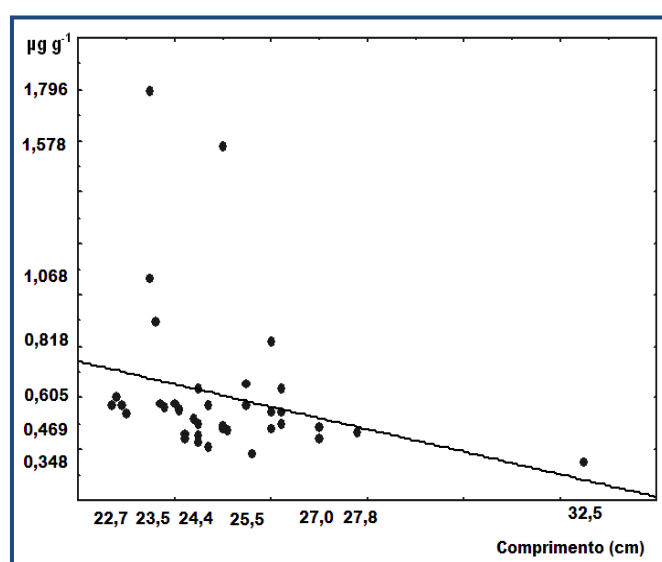
Fonte: o autor

Figura 38 - Correlação entre a concentração de **Mn**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.



Fonte: o autor

Figura 39 - Correlação entre a concentração de **Zn**, em tecidos musculares de *Mugil* spp. coletados na BTS, região de Candeias – Ba, com o comprimento dos espécimes.

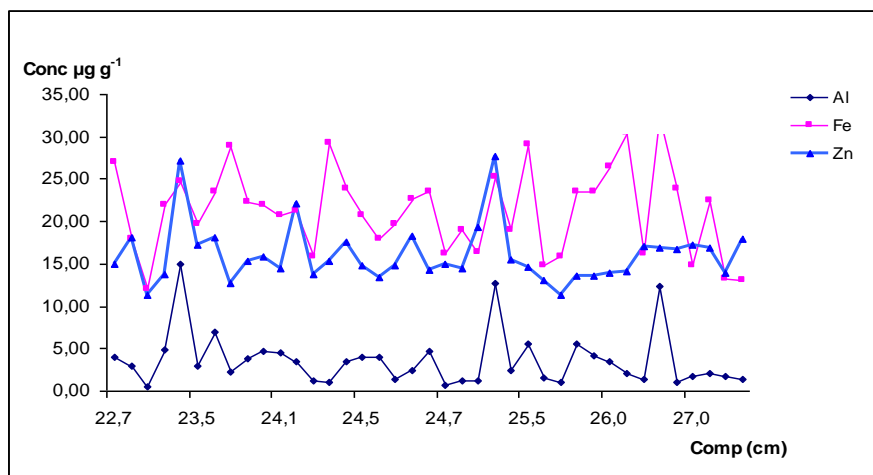


Fonte: o autor

Ficou evidenciado, neste estudo, que não há relação de acúmulo de metais com a massa ou tamanho do peixe, mas há correspondência de comportamento em alguns trechos (Figuras 40 e 41), ou seja, mostram-se flutuações semelhantes indicando colinearidade entre o acúmulo de metais e o tamanho dos peixes.

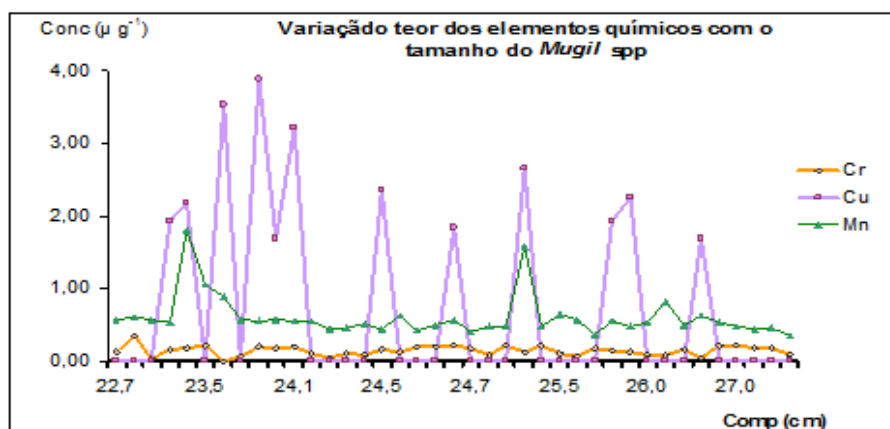
De outro modo, a flutuação dessas variáveis apresenta um padrão semelhante em vários trechos de comprimento. Em outros trechos, essa relação é evidentemente inversa, o que pode ter gerado um resultado estatístico de baixa correlação.

Figura 40 – Variação da concentração Al, Fe e Zn com o comprimento de *Mugil spp.* (cm)



Fonte: o autor

Figura 41–Variação do Teor de Cr, Cu e Mn como tamanho do *Mugil spp.*

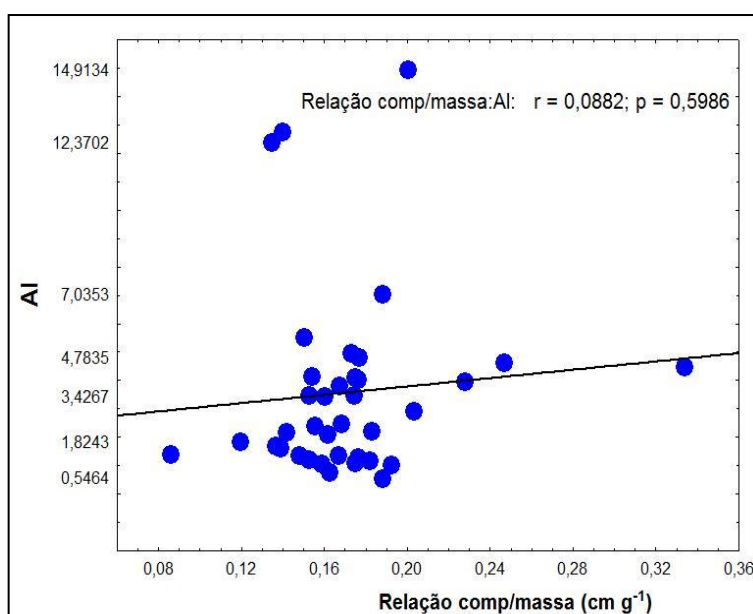


Fonte: o autor

4.5 CORRELAÇÃO DO TEOR DOS METAIS E METALOIDES COM A RELAÇÃO COMPRIMENTO/MASSA DOS PEIXES

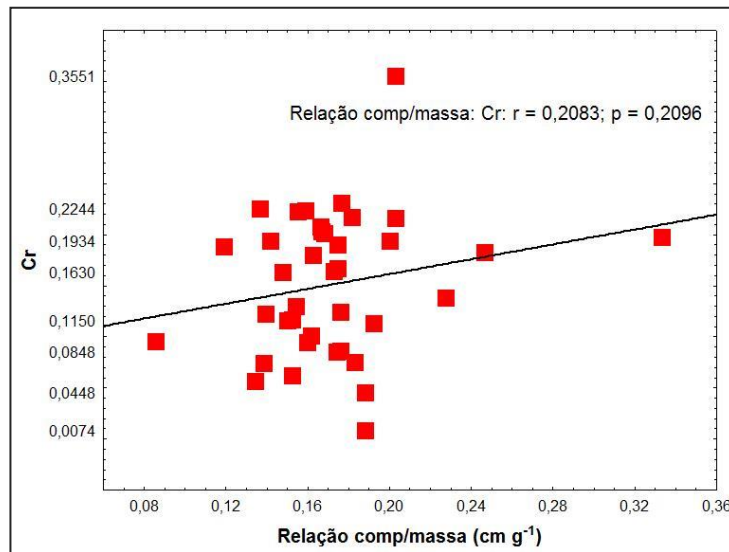
A relação comprimento/massa em organismo é um índice utilizado para integrar as condições biométricas de uma coorte (organismos de mesma faixa etária). Em uma população sadia a tendência é que os organismos apresentem tamanhos e massas proporcionais, ou seja, quanto menor a massa, menor o comprimento. Obviamente haverá casos de massa alta e comprimento pequeno e vice versa, contudo esses organismos geralmente são considerados *outliers* (observações discrepantes). Os gráficos estão representados nas Figuras 42 a 49.

Figura 42 – Correlação entre o teor de Al ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil spp.* e a relação comprimento/massa



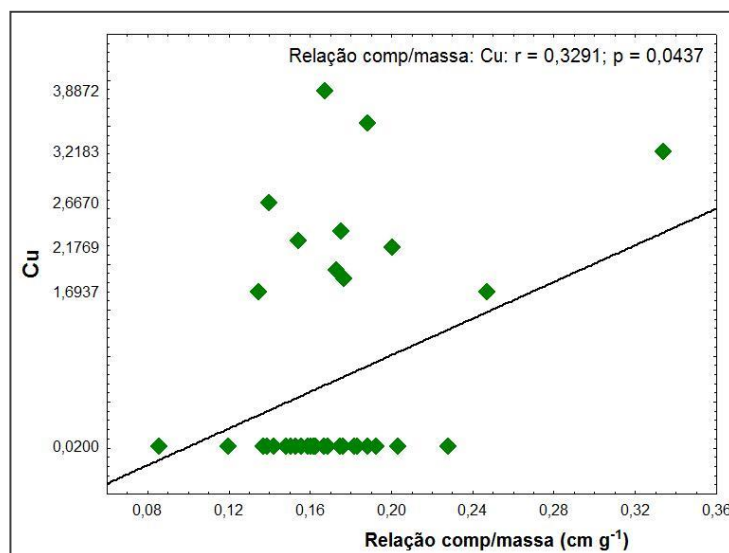
Fonte: o autor

Figura 43 - Correlação entre o teor de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil* spp.ea relação comprimento/massa.



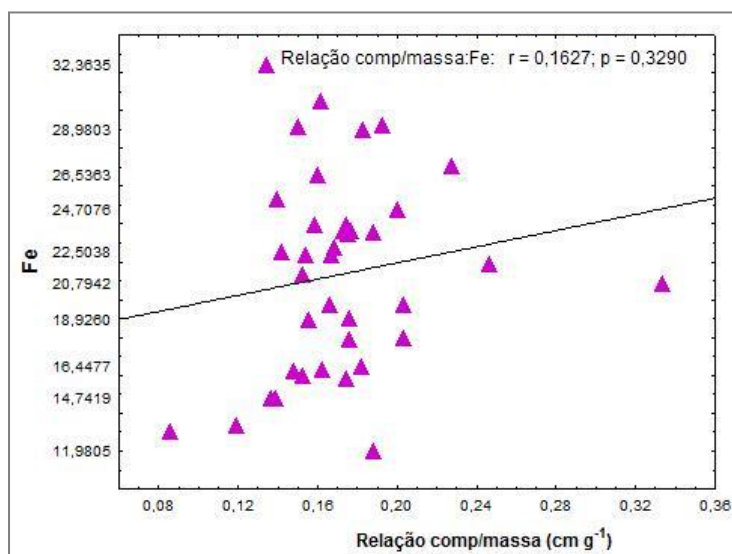
Fonte: o autor

Figura 44 - Correlação entre o teor de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil* spp.e a relação comprimento/massa.



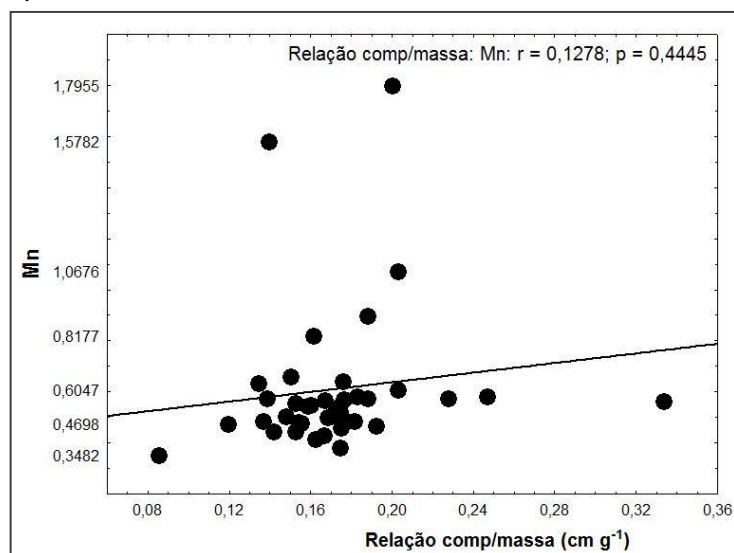
Fonte: o autor

Figura 45 - Correlação entre o teor de Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil* spp.e a relação comprimento/massa



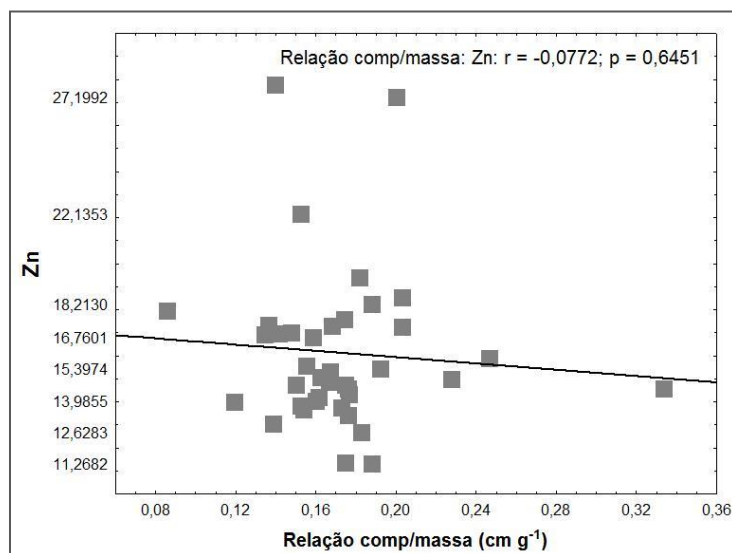
Fonte: o autor

Figura 46 - Correlação entre o teor de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil* spp.e a relação comprimento/massa.



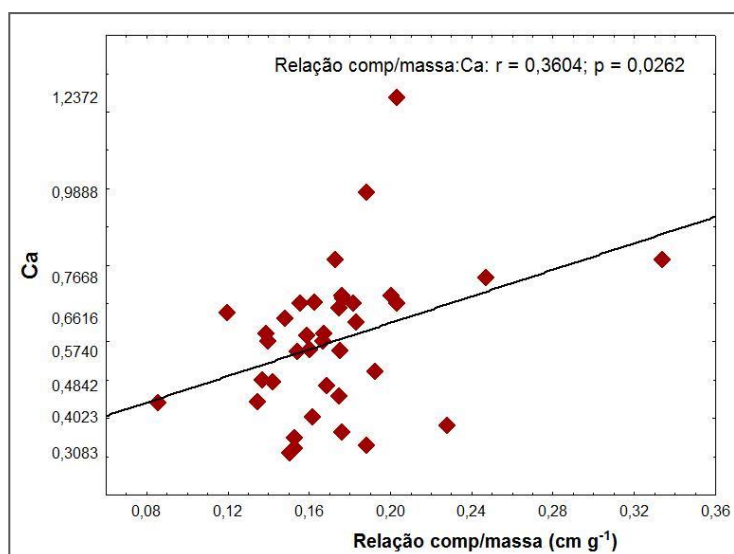
Fonte: o autor.

Figura 47 - Correlação entre o teor de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do Mugil spp.e a relação comprimento/massa.



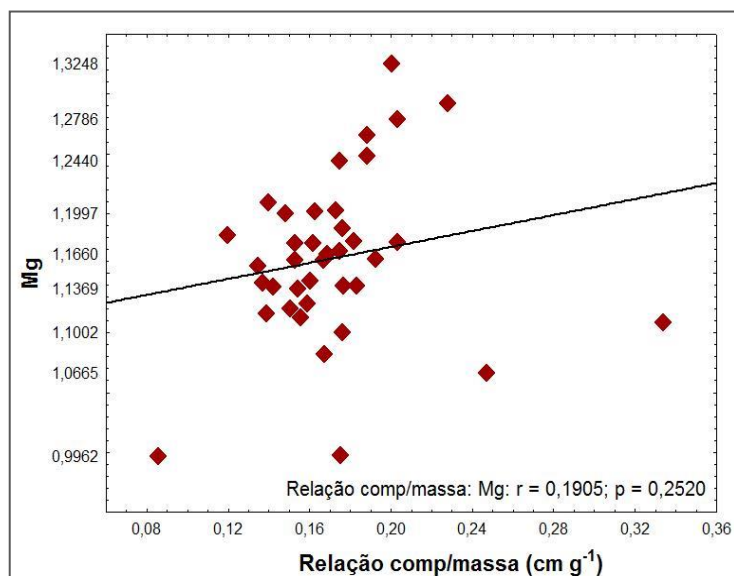
Fonte: o autor

Figura 48 - Correlação entre o teor de Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do Mugil spp.e a relação comprimento/massa..



Fonte: o autor.

Figura 49 - Correlação entre o teor de Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo do *Mugil* spp.e a relação comprimento/massa.



Fonte: o autor

Para análise de contaminação há a relação de massa por nível de contaminantes. Essa correlação é mais evidente em animais contaminados, onde quanto maior a massa, maior a concentração do elemento contaminante. Em animais sadios essa relação não é evidente, em elementos como micro nutriente, devido à baixa concentração, pouca relação entre o teor medido e a massa do organismo (Tabela 13).

Tabela 13 : Matriz de Correlação (Pearson) entre os teores de metais encontrados nos peixes coletados na região norte da Baía de Todos os Santos massa, comprimento e relação comprimento/massa. Os valores significativos ($p < 0,05$) são apresentados em vermelho (N=38).

	Massa	Comp	comp/massa	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Ca	Mg
Massa	1,00										
Comprimento	0,92	1,00									
comp/massa	-0,81	-0,64	1,00								
Al	-0,11	-0,17	0,09	1,00							
Cr	-0,18	-0,08	0,21	-0,12	1,00						
Cu	-0,24	-0,24	0,33	0,61	-0,03	1,00					
Fe	-0,28	-0,24	0,16	0,50	-0,21	0,27	1,00				
Mn	-0,20	-0,26	0,13	0,78	-0,03	0,38	0,30	1,00			
Zn	0,08	0,00	-0,08	0,64	0,16	0,24	0,15	0,72	1,00		
Ca	-0,31	-0,25	0,36	0,12	0,29	0,34	-0,05	0,28	0,16	1,00	
Mg	-0,41	-0,50	0,19	0,29	-0,07	-0,09	0,07	0,52	0,29	0,18	1,00

Fonte: o autor

4.6 RESULTADO DO TEOR DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As Tabelas de 14 a 16 mostram as concentrações (valores médios \pm desvio padrão) dos metais Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn, obtidas a partir das amostras de sedimentos nos quatro locais de amostragem.

Tabela 14 – Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.

Seção	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
Estação 1						
0– 20 cm	34,71 \pm 2,66	2,13 \pm 0,06	< 0,001	34,70 \pm 0,14	25,65 \pm 0,89	34,36 \pm 3,84
21 – 40 cm	29,78 \pm 1,71	1,87 \pm 0,07	< 0,001	39,71 \pm 0,32	25,36 \pm 0,01	30,40 \pm 0,08
41 – 60 cm	32,43 \pm 1,86	1,96 \pm 0,01	0,07 \pm 0,03	37,56 \pm 0,32	20,68 \pm 0,03	32,48 \pm 2,90
61 – 80 cm	20,35 \pm 3,98	25,29 \pm 3,87	0,01 \pm 0,00	26,56 \pm 2,09	9,94 \pm 2,47	20,02 \pm 2,32
81– 100 cm	29,68 \pm 0,52	49,67 \pm 2,65	0,31 \pm 0,07	30,39 \pm 1,26	16,40 \pm 0,46	32,41 \pm 0,15
Estação 2						
0– 20 cm	14,98 \pm 0,15	2,15 \pm 0,00	< 0,001	18,84 \pm 0,98	10,90 \pm 0,01	15,51 \pm 0,43
21 – 40 cm	15,48 \pm 1,54	14,35 \pm 0,68	0,06 \pm 0,03	21,89 \pm 0,36	11,10 \pm 0,57	19,56 \pm 1,40
41 – 60 cm	31,07 \pm 1,51	41,16 \pm 0,09	0,06 \pm 0,06	33,01 \pm 0,02	16,07 \pm 0,46	33,10 \pm 0,77
61 – 80 cm	31,19 \pm 1,04	40,22 \pm 0,63	0,08 \pm 0,00	33,89 \pm 0,49	15,27 \pm 0,12	31,95 \pm 0,53
81– 100 cm	32,10 \pm 1,20	41,86 \pm 1,09	1,07 \pm 0,82	33,43 \pm 0,38	16,03 \pm 0,36	34,37 \pm 0,63
Estação 3						
0– 20 cm	35,36 \pm 2,26	2,23 \pm 0,02	0,79 \pm 0,39	36,12 \pm 0,21	24,56 \pm 0,49	36,42 \pm 2,16
21 – 40 cm	36,05 \pm 1,78	1,78 \pm 0,00	0,19 \pm 0,05	38,07 \pm 0,16	20,88 \pm 0,20	36,27 \pm 0,44
41 – 60 cm	29,70 \pm 0,72	9,96 \pm 0,23	< 0,001	38,37 \pm 0,35	25,77 \pm 0,16	34,22 \pm 0,90
61 – 80 cm	19,74 \pm 2,88	6,01 \pm 0,06	0,34 \pm 0,32	35,64 \pm 0,51	22,99 \pm 0,04	22,37 \pm 1,41
81– 100 cm	26,84 \pm 0,56	12,46 \pm 0,32	< 0,001	40,00 \pm 0,19	25,27 \pm 0,49	28,53 \pm 0,27
Estação 4						
0– 20 cm	24,64 \pm 0,56	2,47 \pm 0,13	0,05 \pm 0,01	28,88 \pm 0,78	21,79 \pm 0,24	23,65 \pm 0,57
21 – 40 cm	22,27 \pm 2,29	2,81 \pm 0,62	0,07 \pm 0,04	39,90 \pm 0,01	21,06 \pm 0,10	24,86 \pm 2,59
41 – 60 cm	27,68 \pm 2,10	12,38 \pm 0,01	0,07 \pm 0,04	36,55 \pm 0,21	23,10 \pm 0,10	26,25 \pm 2,73
61 – 80 cm	44,18 \pm 0,89	42,30 \pm 1,04	0,27 \pm 0,02	34,83 \pm 2,00	28,87 \pm 4,41	34,61 \pm 0,65
81– 100 cm	66,50 \pm 4,49	27,94 \pm 3,42	0,18 \pm 0,03	44,27 \pm 2,40	36,00 \pm 0,12	49,27 \pm 5,12

Fonte: o autor

Tabela 15 – Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.

Seção	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se
Estação 1						
0– 20 cm	13,82 \pm 0,03	0,24 \pm 0,05	5,01 \pm 0,07	17,77 \pm 0,52	15,81 \pm 0,79	< 0,023
21 – 40 cm	8,74 \pm 0,70	0,23 \pm 0,00	5,66 \pm 0,10	19,51 \pm 0,32	13,74 \pm 0,18	< 0,023
41 – 60 cm	10,04 \pm 1,01	0,24 \pm 0,02	7,51 \pm 0,09	18,36 \pm 0,35	7,62 \pm 0,75	< 0,023
61 – 80 cm	5,53 \pm 0,42	0,16 \pm 0,05	6,68 \pm 0,11	12,63 \pm 1,02	5,19 \pm 0,31	2,27 \pm 0,58
81– 100 cm	9,80 \pm 0,94	0,24 \pm 0,01	5,62 \pm 0,04	14,34 \pm 0,03	7,28 \pm 0,30	3,37 \pm 0,20
Estação 2						
0– 20 cm	6,32 \pm 0,05	0,06 \pm 0,00	1,09 \pm 0,02	8,39 \pm 0,26	5,67 \pm 0,35	< 0,023
21 – 40 cm	8,23 \pm 0,07	0,20 \pm 0,01	0,73 \pm 0,07	12,17 \pm 0,32	5,25 \pm 0,21	< 0,023
41 – 60 cm	17,11 \pm 0,24	0,58 \pm 0,01	< 0,002	18,50 \pm 0,00	6,97 \pm 0,15	2,71 \pm 0,93
61 – 80 cm	16,98 \pm 0,36	0,56 \pm 0,01	< 0,002	19,15 \pm 0,11	8,16 \pm 0,26	2,54 \pm 0,11
81– 100 cm	18,16 \pm 0,57	0,60 \pm 0,02	< 0,002	18,87 \pm 0,08	10,12 \pm 2,06	2,76 \pm 0,48
Estação 3						
0– 20 cm	10,89 \pm 0,50	0,21 \pm 0,01	4,93 \pm 0,05	19,15 \pm 0,01	19,57 \pm 2,90	< 0,023
21 – 40 cm	11,10 \pm 0,19	0,23 \pm 0,00	5,04 \pm 0,08	17,71 \pm 0,22	9,61 \pm 0,10	< 0,023
41 – 60 cm	9,51 \pm 0,21	0,19 \pm 0,01	2,83 \pm 0,06	18,72 \pm 0,04	7,33 \pm 0,12	< 0,023
61 – 80 cm	6,22 \pm 0,45	0,13 \pm 0,01	0,88 \pm 0,01	17,74 \pm 0,13	14,82 \pm 0,63	< 0,023
81– 100 cm	8,21 \pm 0,03	0,18 \pm 0,00	0,34 \pm 0,29	17,90 \pm 0,19	11,99 \pm 0,69	< 0,023
Estação 4						
0– 20 cm	8,74 \pm 0,21	0,10 \pm 0,00	2,83 \pm 0,19	16,11 \pm 0,10	10,47 \pm 1,65	< 0,023
21 – 40 cm	9,21 \pm 0,68	0,15 \pm 0,02	2,63 \pm 0,08	16,57 \pm 0,56	10,09 \pm 0,64	< 0,023
41 – 60 cm	12,96 \pm 0,95	0,23 \pm 0,02	3,26 \pm 0,10	21,75 \pm 0,38	9,04 \pm 0,29	< 0,023
61 – 80 cm	30,48 \pm 0,82	0,81 \pm 0,01	1,81 \pm 0,08	25,14 \pm 1,43	12,82 \pm 0,00	1,97 \pm 0,80
81– 100 cm	25,01 \pm 5,39	0,73 \pm 0,09	1,12 \pm 0,09	28,08 \pm 0,33	13,04 \pm 0,46	2,25 \pm 0,32

Fonte: o autor

Tabela 16 - Resultado da concentração dos metais \pm desvio padrão, em $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), medidos no sedimento do manguezal, BTS, Candeias – BA.

Seção	V	Zn	Seção	V	Zn
Estação 1			Estação 3		
0– 20 cm	47,63 \pm 1,77	51,54 \pm 0,45	0– 20 cm	54,53 \pm 0,78	53,27 \pm 0,90
21 – 40 cm	51,87 \pm 1,97	48,68 \pm 0,16	21 – 40 cm	49,70 \pm 0,28	47,25 \pm 0,48
41 – 60 cm	50,11 \pm 0,61	43,39 \pm 1,11	41 – 60 cm	45,67 \pm 0,06	26,16 \pm 0,85
61 – 80 cm	25,13 \pm 5,85	27,81 \pm 2,36	61 – 80 cm	45,61 \pm 0,99	23,55 \pm 2,68
81– 100 cm	34,62 \pm 0,04	32,47 \pm 0,75	81– 100 cm	44,44 \pm 0,03	25,43 \pm 0,41
Estação 2			Estação 4		
0– 20 cm	21,58 \pm 0,34	18,43 \pm 0,05	0– 20 cm	39,87 \pm 0,38	38,16 \pm 0,57
21 – 40 cm	25,90 \pm 0,09	31,13 \pm 1,30	21 – 40 cm	43,09 \pm 0,13	40,39 \pm 1,55
41 – 60 cm	42,46 \pm 0,22	39,00 \pm 0,20	41 – 60 cm	49,41 \pm 1,20	48,67 \pm 1,24
61 – 80 cm	44,86 \pm 0,35	40,61 \pm 0,24	61 – 80 cm	72,06 \pm 0,29	85,97 \pm 0,84
81– 100 cm	43,16 \pm 0,29	39,24 \pm 1,05	81– 100 cm	74,49 \pm 4,39	98,33 \pm 0,62

Fonte: o autor

Embora os manguezais sejam considerados reservas ecológicas, de acordo com a Resolução N^o. 04/85 (CONAMA, 1985), a legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para o sedimento (SÉGUIN, 2002; BELO, 2010), e também não existem dados de níveis basais ou *background* (BG) para metais determinados no sedimento da região em estudo.

Com o objetivo de estabelecer o Nível de Base Natural (NBN) ou *BG* as concentrações dos metais nos sedimentos foram comparadas com os critérios estabelecidos na literatura internacional, representada por agências como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), agência dos EUA de controle ambiental. Desta forma torna-se possível uma avaliação sobre alterações ecológicas e prováveis consequências associadas à elevada concentração desses poluentes em sedimento de manguezal. A NOAA indica valores limites para efeitos toleráveis (TEL), prováveis (PEL) e severos (SEL) (Tabela 17).

Os resultados obtidos neste estudo foram ainda comparados com *Canadian sediment guide lines for the protection of aquatic life* (SQGs) desenvolvidos com apoio do Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999). O protocolo do SQGs define as diretrizes para a proteção da vida aquática necessária para avaliar a significância toxicológica de produtos químicos associados a sedimentos em água doce, estuários e ecossistemas marinhos (Tabela 17).

Para este estudo, apenas os resultados do perfil 0 – 20 cm foram consideradas por se tratar da camada mais superficial, ou seja, aquela em que os peixes buscam seu alimento. Ao comparar os valores médios de concentração dos elementos, nos quatro locais de coleta, com as normas internacionais (NOAA e SQGs), verifica-se que os resultados obtidos ficaram abaixo dos valores estipulados por aqueles órgãos.

Exceto para os elementos Ca, Mo e Se, não foi observada uma diferença no padrão de distribuição entre as regiões, comparando-se os valores médios dos pontos de coleta.

Tabela 17– Comparação dos Valores Guia de Qualidade de sedimento dos metais adotados pela NOAA e SQGs, para água doce, com a média geral encontrada neste trabalho, em ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Elementos	Presente Trabalho Média $\pm \sigma$ (min – max)	VR* NOAA, 2008			VR* SQG, 2004
		TEL ⁸	PEL ⁹	SEL ¹⁰	ISQG ¹¹
Cd	0,35 \pm 0,37 (<0,003 – 1,07)	0,596	3,53	10,0	0,6
Cr	29,63 \pm 7,12 (18,05 – 36,27)	37,3	90,0	110,0	37,3
Cu	20,73 \pm 6,11 (10,89 – 26,28)	35,7	197,0	110,0	35,7
Pb	12,88 \pm 5,60 (5,42 – 21,62)	35,0	91,3	250,0	35,0
Mn	0,15 \pm 0,08 (0,06 – 0,27)	—	—	1.100	—
Ni	15,36 \pm 4,36 (8,14 – 19,16)	18,0	36,6	75,0	—
Zn	40,34 \pm 14,56 (18,38 – 53,90)	123,0	315,0	820,0	123,0

Fonte: o autor

VR = Valor de Referência; * Sedimento de Rio; Média $\pm \sigma$ (desvio padrão); (valor mínimo – valor máximo), NOAA, SQG.

Foi realizado, neste trabalho, o perfil de distribuição dos elementos determinados nas amostras de sedimento para avaliar as possíveis variações das concentrações encontradas nos diferentes perfis das seções seccionadas e a consequente contaminação ambiental desta área do manguezal decorrente dessa distribuição.

A distribuição da concentração desses elementos no perfil encontra-se ilustrada nas Figuras 50 a 53. É possível observar, para a maioria dos elementos, um decréscimo na sua concentração à medida que aumenta a profundidade e uma heterogeneidade no perfil de distribuição em todas as estações.

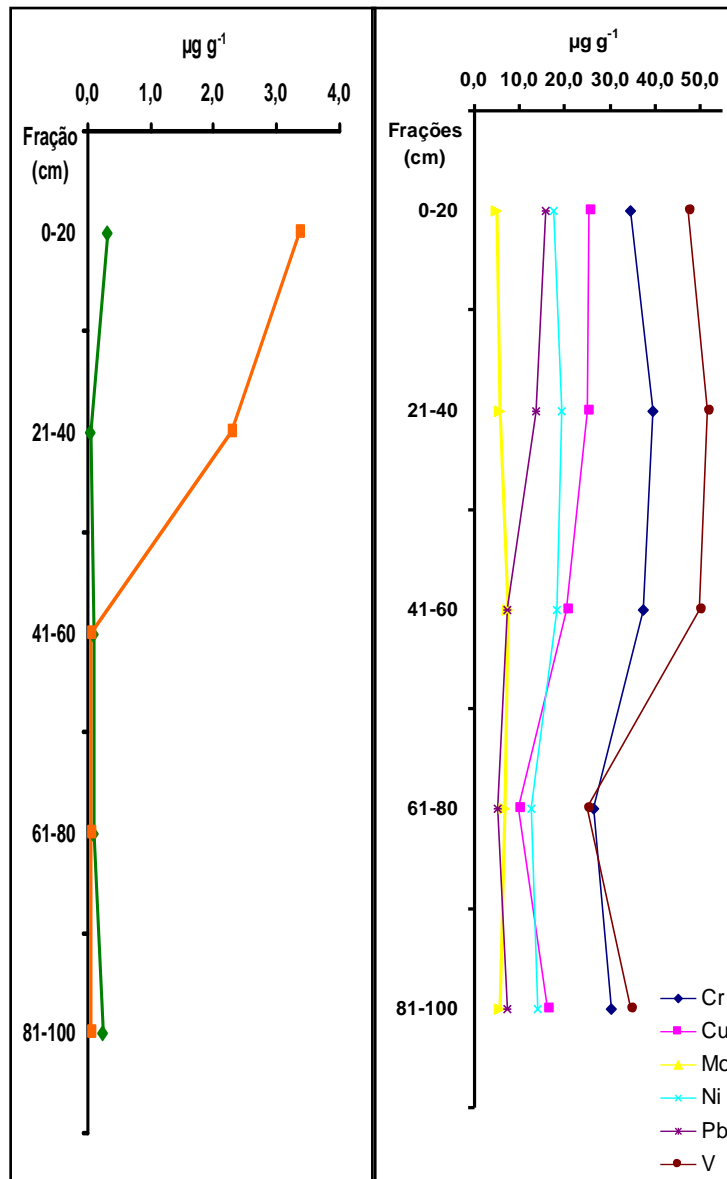
⁸TEL (*ThresholdsEffectsLevel*): limiar de concentração, abaixo do qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota aquática;

⁹PEL (*ProbableEffectLevel*): nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associados a efeitos biológicos);

¹⁰SEL (*SevereEffectLevel*): nível de efeito severo é aquele no qual distúrbio pronunciado da comunidade sedimentares pode ser esperado. Esta é a concentração que seria prejudicial para a maioria da comunidade bentônica;

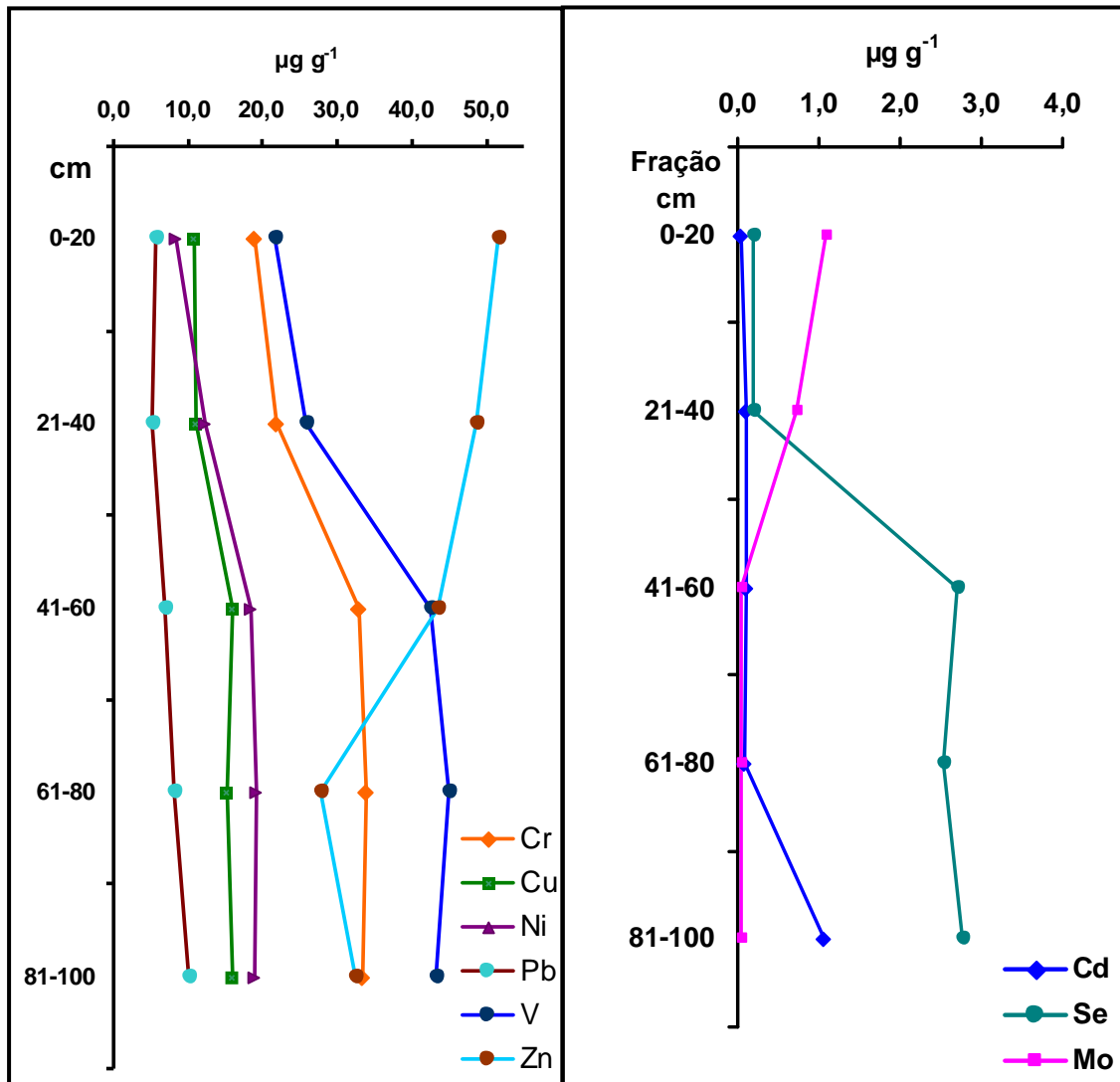
¹¹ ISQG: Interim sediment quality guideline.

Figura 50 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 1.



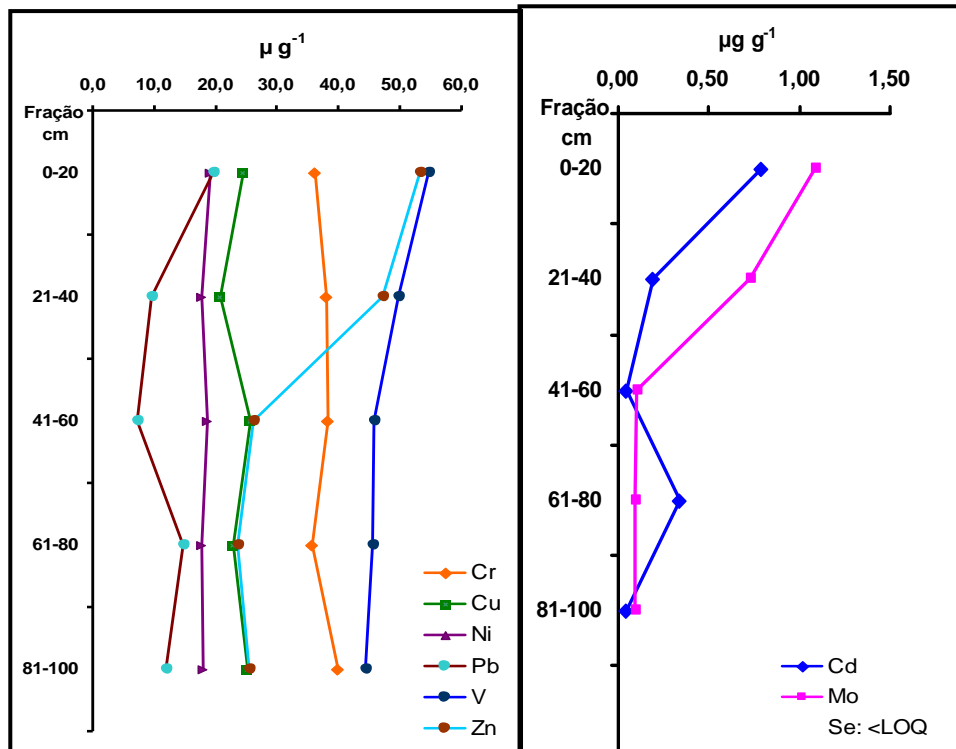
Fonte: o autor

Figura 51 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 2.



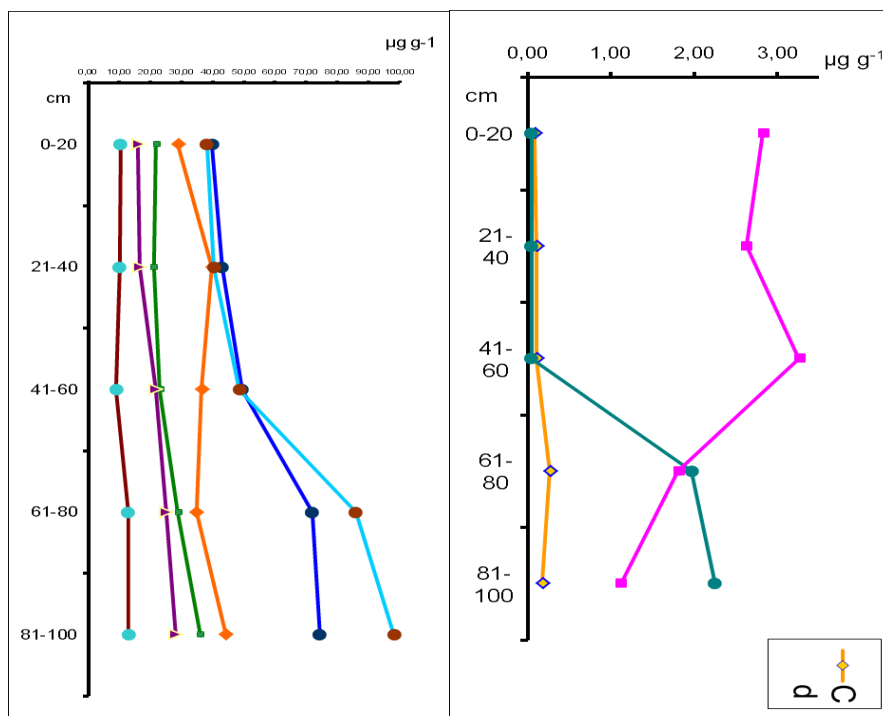
Fonte: o autor

Figura 52 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 3.



Fonte: autor

Figura 53 – Perfil vertical da concentração dos elementos encontrada nos sedimento da área estudada – Estação 4.



Fonte: autor

Para a maioria dos pontos de coleta, a concentração dos elementos diminuiu com o aumento da profundidade. O lançamento de resíduos ou efluentes em rios ou mares, mesmo em quantidades reduzidas, pode causar uma lenta acumulação de íons metálicos no sedimento.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foram comparados dois procedimentos de decomposição para as amostras de *Mugil* spp., sendo aquecimento condutivo usando Bomba Parr (BP) e aquecimento assistido por radiação micro-ondas (MO). Foi possível estabelecer uma comparação entre as concentrações encontradas pelos dois procedimentos e, de acordo com os resultados obtidos, constatou-se que eles são significativamente diferentes para os elementos analisados, com exceção do Fe e Al. Em termos de exatidão, os resultados obtidos pelos dois procedimentos não apresentaram diferença significativa. Portanto o procedimento usando aquecimento assistido por micro-ondas foi selecionado por ser mais rápido, apresentar menor risco de contaminação e de perda dos analitos voláteis.

A análise dos resultados obtidos para os elementos determinados levando em conta IDR e LMT da ANVISA, de um modo geral, permite sugerir que as amostras de peixe analisadas apresentavam valores nutritivos e/ou toxicológicos adequados ao consumo pela população, não devendo acarretar efeitos adversos à saúde do consumidor.

Para os elementos determinados nas amostras de sedimento de zonas de manguezal da Região Norte da BTS, os resultados foram avaliados com base nos Valores Guia de Qualidade dos Sedimentos do NOAA (USA) e GVSQ (Canadá). Verificaram-se teores relativamente elevados para os elementos Cr, Ni e V, compatíveis com áreas de manguezal sujeitas a atividades petrolíferas, com probabilidade elevada de efeitos adversos para a biodiversidade dos manguezais.

Sendo a piscicultura um importante meio de subsistência para a comunidade que vive nas proximidades do estuário estudado, é de extrema importância o monitoramento da qualidade dos pescados e seus produtos, provenientes desse habitat, em termos de contaminantes inorgânicos. Recomenda-se a continuidade do trabalho com realização de amostragens periódicas e determinação de mais parâmetros como testes de ecotoxicidade nos sedimentos, água e biota, biodisponibilidade dos elementos, especiação química, teor de matéria orgânica, e granulometria entre outros. Desta forma, será possível traçar um perfil mais completo de forma a fornecer uma avaliação de ecotoxicidade da fauna e flora,

ferramentas importantes a serem empregadas para a biorremediação de áreas impactadas.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY– ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology, Clifton Road, NE: 2006. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em set 2010

AHMAD, M. K., Islam, S. Rahman, S.Haque, M. R. and Islam, M. M., Heavy Metals in Water, Sediment and Some Fishes of Buriganga River, Bangladesh, nt. J. Environ. Res.2010.

AMUNDSEN, P. A.; STALDVIK, F. J.; LUKIN, A. A.; KASHULIN, N. A.; POPOVA, O. A.; RESHETNIKOV, Y. S. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *The Science of the Total Environment*, v. 20, n. 1, 1997.

ANDRADE, Graciele de Queiroz, Eliete da Silva BISPO, Janice Izabel DRUZIAN. Avaliação da qualidade nutricional em espécies de pescado mais produzidas no Estado da Bahia, *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas*. 2009. Disponível em :< <http://www.scielo.br/pdf/cta/v29n4/04.pdf>> Acesso em maio 2010.

ANDREWS, N. C., Iron Homeostasis: insights from genetics and animal models. *Nature Genetics Reviews*, n.1, 2000. Available in :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11252750>> Access in mai 2010.

ARRIBÉRE *et al* .Trace Elements in Plankton, Benthic Organisms, and Forage Fish of Lake Moreno, Northern Patagonia, Argentina. *Water Air Soil Pollut*. Available in :< <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-010-0330-3>> Acesso em jun 2009.

AZEVEDO, J. S., W. S. Fernandez, L. A. Farias, D. T. I. Fávaro, E. S. Braga. *Use of Cathoropsspixii as bioindicator of pollution of trace metals in the Santos Bay, Brazil*. *Ecotoxicology*, 2009. Disponível em :< <http://www.producao.usp.br/handle\BDP\3\3205>>. Acesso em jun 2010.

BAYNES, R. D.; BOTHWELL, T. H. Iron deficiency. *Annual RevistNutricion*, v. 10, p. 133-48. 1990. Disponível em :< <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/10022/2/Zenira%20Viana%20P2.pdf>> Acesso em mai 2010.

BEGÜM *et al*, Abida Begum, HariKrishna S.Irfanulla Khan. Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka. *International Journal of Chem Tech Research* Vol.1, 2009. Disponível em :< [http://sphinxesai.com/pdf/jct_Ap_Ju_09/CT=24%20Abida%20Begum%20\(245-249\)](http://sphinxesai.com/pdf/jct_Ap_Ju_09/CT=24%20Abida%20Begum%20(245-249))>. Acesso em jun 2010.

BELO, Andressa, Sueli Pércio Quináia, Adelmo Lowe Pletsch. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu.

Quim. Nova, Vol. 33, 2010. Disponível em:< http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=5042> Acesso em maio , 2010.

BERG, J.M.; TYMOCZKO, J.L.; STRYER, L. Bioquímica. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2004.

BESSER, J. M.; CANFIELD, T. J.; LAPOINT, T. W. Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in Laboratory Food Chain. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 12, n. 1. 1993. Disponível em:< <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620120108/full>> Acesso em maio 2011.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Disponível em:< http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/Anvisa/1998/prt0685_27_08_1998_rep.html> Acesso em 25 de maio 2010.

CAMPANHA FILHO, Edmar. A. Avaliação preliminar dos níveis de cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco em peixes do sistema estuarino da Baía de Vitória-ES. Monografia apresentada ao curso de Especialização em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, como pré-requisito para obtenção do título de Especialista em Ecologia e Recursos Naturais. 2001.

CAMPBELL, M. K. Bioquímica: Tradução Henrique B. Ferreira. 3 ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2000.

CARVALHO, R. M. W. N., Determinação de Íons Metálicos em Moluscos Bivalves do Manguezal da Região Petrolífera de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano – Tese Doutorado defendida em agosto 2006. UNICAMP, Campinas – SP, 2006.

CARVALHO, L.V.M. de, Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do Rio São Paulo – Região de Candeias – Ba. Dissertação de Mestrado defendida em julho 2007. UFBA, Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, 2007.

CCME - Canadian Council of the Ministry of the Environment. Disponível em: <<http://www.ccme.ca>>. Acesso em 08 out 2010.

ČELECHOVSKÁ, O., Z. Svobodová, V. Žlábek, B. Macharáčková. Distribution of Metals in Tissues of the Common Carp (*Cyprinus carpio* L.). ACTA VET. BRNO 2007. Disponível em:< https://actavet.vfu.cz/media/pdf/avb_2007076S8S093.pdf> Acesso em set 2011.

CELINO Joil José et al. Fonte da matéria orgânica e grau de contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo (htp) em sedimentos de manguezais na porção norte da baía de todos os santos, Bahia. Campinas, SP, 2007. Disponível em :< http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_ABS_6_2_0026-1.pdf> Acesso em mar 2010

- CHAN, K. M. Metallothionein: potencial biomarker for monitoring heavy metal pollution in fish around Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, n. 4–12, p. 411–415. 1995. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X95001257>> Acesso em jun 2012.
- ÇOĞUN, H.Y.; YÜZEREROĞLU, T.A.; FIRAT, Ö.; GÖK, G.; KARGIN, F. Metal concentration in fish species from the northeast Mediterranean sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, 121, 2006. Disponível em :< <https://link.springer.com/article/1>> Acesso em mar 2012.
- CIARDULLO et al .Bioaccumulation Potential of Dietary Arsenic, Cadmium, Lead, Mercury, and Selenium in Organs and Tissues of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a Function of Fish Growth, *J. Agric. Food Chem.*, 2008. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18327907>> Acesso em mar 2011.
- COZZOLINO, S.M. F. Biodisponibilidade de nutrientes. Barueri, S P: Manole, 2005.
- DESHPANDE, Aditi; Sandeep Bhendiger; TejasShirsekar; DhanashriDhaware; R.N.Khandekar, Analysis of heavy metals in marine fish from Mumbai Docks, *Environ Monit* ,2009. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19089595>>. Acesso em jun 2011.
- DEUS, A. A. L., Rocha, D. F., Ribas, D. T., Novelli, R. Estudo do conteúdo estomacal da tainha mugil curema valenciennes, 1836 (pisces; mugilidae) na lagoa do açu, norte do estado do rio de janeiro. *Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil*, 23 a 28 de Setembro de 2007, Caxambu - MG
- DOBARADARAN, Sina, KazemNaddafi, ShahrokhNazmara and Hossein Ghaedi, Heavy metals (Cd, Cu, Ni and Pb) content in two fish species of Persian Gulf in Bushehr Port, Iran, *African Journal of Biotechnology* Vol. 9 2010. Disponível em :< <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/92227>> Acesso em set 2012
- DOBROWOLSK, R., Skowrońska, M. Distribution and Environmental Mobility of Selected Trace Metals in the Zemborzyce Reservoir. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 2001. Disponível em :< <http://www.pjoes.com/abstracts/2001/Vol10/No05/13.html>> Acesso em maio 2011.
- DRUMMOND C.; ISRAELACHVILI, J. Fundamental studies of crude oil-surface water interactions and its relationship to reservoir wettability. *J. Petroleum Sci Engineering*, v. 45, 2004. Disponível em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410504000701>> Acesso em abr 2011.
- DURAL, M., GENÇ, E., YEMENICIOĞLU, S., SANGUN, M. K. Accumulation of Some Heavy Metals Seasonally in *Hysterothylacium aduncum* (Nematoda) and Its Host Red Sea Bream, *Pagellus erythrinus* (Sparidae) from Gulf of Iskenderun (North-Eastern Mediterranean). *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. 2010.

DUTRA, Mauro José Alves, Daniele Minholo dos Santos, Nívia Maria Melo Coelho. Comparação de procedimentos analíticos para preparo de amostras para determinação de cálcio e magnésio em leite. *Revista Analytica*, Agosto/Setembro, Nº12, 2004. Disponível em :< https://www.researchgate.net/.../237516068_comparacao_de_procedimentos> Acesso em maio 2010.

ELLIOTT, M. and D.S. McLuskym, The Need for Definitions in Understanding Estuaries, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002. Disponível em :< http://www.sisal.unam.mx/labeco/LAB_ECOLOGIA/Lagunas_Costras_files/Elliot%200%26%20Mclusky%202002.%20The%20need%20for%20definitons%20in%20understanding%20estuaries.pdf> Acesso em jan 2013.

ESPER, M. DE L. P. *et al*, Época reprodutiva de *Mugil platanus* (Günther, 1880), Pisces Mugilidae da Baía de Paranaguá (Paraná, Brasil), *Acta Biol. Par.*, Curitiba, 2001. Disponível em:<

ESTEVEZ, F. de A. Fundamentos da Limnologia. Editora Interciência/FINEP - 2º ed. Rio de Janeiro, 1998. <http://revistas.ufpr.br/acta/article/view/597>> Acesso em set 2012.

EVANGELISTA, J. Alimentos: um estudo abrangente: nutrição, utilização, alimentos especiais e irradiados, coadjuvantes, contaminação, interações. São Paulo: Atheneu, 2000.

EVANS, D. W.; DODOO, D. K.; HANSON, P. J. trace element concentrations in fish livers: implications of variations with fish size in pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, v. 23. 1993. Disponível em :< [http://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1565434](http://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1565434). Acesso em out 2010

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva: World Health Organization, WHO. 1993. (Technical Report Series, n. 837).

FAROMBI, E. O., O. A. Adelowo, and Y. R. Ajimoko. Biomarkers of Oxidative Stress and Heavy Metal Levels as Indicators of Environmental Pollution in African Cat Fish (*Clarias gariepinus*) from Nigeria Ogun River. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2007,

FERNANDES, D., BEBIANNO, M. J., PORTE, C. *Hepatic levels of metal and metallothioneins in two commercial fish species of the Northern Iberian shelf*. *Science of the Total Environment*, 391. 2008.

FERREIRA et al., 2010 – Revista da Gestão Costeira Integrada jornal iflntegrad Coastal Zone Management .2010.

FIDAN, A. F., CIGERCI, I. H., KONUK, M., KÜÇÜKKURT, I., ASLAN, R., DÜNDAR, Y. *Determination of some heavy metal levels and oxidative status in Carassius*

carassius L., 1758 from Eber Lake. Environmental Monitoring and Assessment, 2008.

FISK, A., HOBSON, K. A., NORSTROM, R. J. *Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web*. Environmental Science and Technology, 35, pp. 732–738. 2001.

FRANCO, G. Tabela de Composição Química dos Alimentos. 8. ed. São Paulo: Atheneu, 1987.

FROESE, R e PAULY, D. (Eds) 2007 Fishbase. World Wide Web electronic publication. www.fishbase.org, version (05/2007). Acesso em: 27 SET. 2010.

GEYER, H.J. *et al*, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.2 Part J, Bioaccumulation Springer-Verlag Berlin Heidelberg (ed.by B.Beek), 2000.

GLOVER, C. N.; HOGSTRAND, C. In vivo characterisation of intestinal zinc uptake in freshwater rainbow trout. The Journal of Experimental Biology, v. 205. 2002.

GOMES, Marcos Vinícius Teles *et al.*, Concentrações e Associações Geoquímicas de Pb e Zn em Sedimentos do Rio São Francisco Impactados por Rejeitos da Produção Industrial de Zinco, Quim. Nova, Vol. 33, 2010. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n10/16.pdf>> Acesso em set 2014.

GOYER, R. A. Toxic and essencial metal interactions. Revista de Nutrição, v. 17, p. 37–50. 1997. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9240918>> Acesso em jun 2010.

GROBLER, D. G. Cooper poisoning in wild ruminants in the Kruger National Park: geobotanical and environmental investigation Onderstepoort. Journal Veterinary, v. 66,1999. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10486824> Acesso em jun 2013.

HAMZA-CHAFFA, I. A., AMIARD–TRIQUET, C.; ABED, A. E. Metallothionein–like protein: Is it an efficient biomarker of metal contamination? A case study based on fish from the Tunisian Coast. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 33. 1997. Disponível em :< <https://link.springer.com/article/10.1007/s002449900223>> Acesso em set 2011.

HARBINSON, P. – Mangrove muds-a sink and a source for trace metals. Marine Pollution Bulletin. Great Britain 1986. Disponível em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X86900573>> Acesso em out 2010.

HEAGLER, M. G.; LINDOW, A. G., BECK, J. N., JACKSON, C.S.; SNEDDON, J. The effect of water chemistry on the bioaccumulation of cadmium by *Menidia beryllina* (Cope), the Tidewater Silverside. Part 1: A simple and rapid method for the digestion of fish. Microchemical Journal, v. 53, 1996. Disponível em :<

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X9690065X>> Acesso out 2011

HENRY, F.; AMARA, R.; COURCOT, L.; LACOUTURE, D.; BERTHO, M. L. Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International*, v. 30. 2004. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15051244>> Acesso em out 2014.

HILLMAN, R. S. Hematopoietic agents – growth factors, minerals and vitamins. In: HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E. (Ed.) *Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics*. 9th. ed. New York: McGraw Hill, 1995.

HOGSTRAND, C.; HAUX, C. Metallothionein as an indicator of heavy metal exposure in two subtropical fish species. *Journal Experimental Marine Biology Ecology*, v. 138, 1990.

HOLLIS, L.; MCGEER, J. C.; MCDONALD, D. ; WOOD C. M. Cadmium accumulation, gill Cd binding, acclimation, and physiological effects during long term sublethal Cd exposure in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, v. 46. 1999.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. Disponível em :< <http://trove.nla.gov.au/work/16128028?selectedversion=NBD24017076>> Acesso em out 2013.

KAMUNDE, C.; GROSELL, M.; HIGGSAND, D.; WOOD, C. M. Copper metabolism in actively growing rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): interactions between dietary and waterborne copper uptake. *The Journal of Experimental Biology*, v. 205. 2002.

KARADEDE-AKIN, H.; Ünlü, E. Heavy metal concentrations in water, sediment and fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 131. 2007. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17171266>> Acesso em set 2013.

KAZIM, U.; Emre, Y.; Köse, E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). *Microchemical Journal*, v. 90, 2008.

KEHRIG, H. A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 17, 2006.

KOJADINOVIC, J.; POTIER, M.; LE CORRE, M.; COSSON, R. P.; BUSTAMANTE, P. Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the western Indian Ocean. *Environmental Pollution*, v. 146. 2007. Disponível em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749106004787>> Acesso em out 2013.

KOTZE, P.; Preez, H.H. du; Vuren, J.H.J. van. Bioaccumulation of copper and zinc in *Oreochromis mossambicus* and *Clarias gariepinus*, from the Olifants River, Mpumalanga, South Africa, ISSN 0378-4738, Water SA Vol. 25 No. 1. 1999.

KRAUSE. Alimentos, Nutrição e Dietoterapia. 9. ed. São Paulo: Roca, 1998.

KURTZ A.C, Derry LA, Chadwick OA. Germanium-silicon fractionation in the weather environment. *Geochim Cosmochim Acta*. 2002. Disponível em :< http://www.geo.cornell.edu/geology/research/derry/publications/Kurtz_Ge_Si.pdf> Acesso em jan 2012.

LAVILLA, I.; VILAS, P.; BENDICHO, C. Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction. *Food Chemistry*, v. 106, 2008. Disponível em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607005298>. Acesso em fev 2012.

LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. Tropical coast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.41, 112-122, 2000. Disponível em :< <https://www.sciencebase.gov/catalog/item/50542469e4b097cd4fcff814>> Acesso em out 2014.

LEMLY, A. D. Metabolic stress during winter increases the toxicity of selenium to fish. *Aquatic Toxicology*, v. 27; 1993. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166445X93900512>> Acesso em mar 2012.

LESSA, G.C. et al. *Oceanografia física e Geologia da BTS*. 2000. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000084&pid=S0370...Ing. > Acesso em mai 2010.

LEWIS, M. A.; SCOTT, G. I.; BEARDEN, D. W.; QUARLES, R. L.; MOORE, J.; STROZIER, E. D.; SIVERTSEN, S. K.; DIAS, A. R.; SANDERS, M. Fish tissue quality in near-coastal areas of the Gulf of Mexico receiving point source discharges. *The Science of the Total Environment*, v. 284. 2002. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11846169>> Acesso em set 2013.

LICATA, P.; DI BELLA, G.; DUGO, G.; NACCARI, F. Organochlorine pesticides, PCBs and heavy metals in tissues of the mullet *Liza aurata* in lake Ganzirri and Straits of Messina (Sicily, Italy). *Chemosphere*, v.52, .2003. Disponível em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503002716>> Acesso em out 2015.

LINDE, A. R.; SANCHEZ-GALAN, S.; IZQUIERDO, J. I.; ARRIBAS, P.; MARANON, E.; GARCIA-VAZQUEZ, E. Brown trout as biomonitor of heavy metal pollution: Effect of age on the reliability of the assessment. *Environmental Research*. 1998.

LISBOA, Leonardo Kleba, Letícia Frozza Teive, Maurício Mello Petrucio. Lagoa da Conceição: uma revisão da disponibilidade de dados ecológicos visando o direcionamento de novas pesquisas no ecossistema. Biotemas, 2008.

MANSOUR, S. A.; SIDKY, M. M. Ecotoxicological Studies. Heavy metals contaminating water and fish from Fayum Governorate, Egypt. Food Chemistry, v. 78,. 2002.

N. MANUTSEWEE, W. Aeungmaitrepirom, P. Varanusupakul, A. Imyim, Determination of Cd, Cu and Zn in fish and mussel by AAS after ultrasound-assisted acid leaching extraction, Food Chem. 2007.

MARCHAND, C.; M. Allenbach , E. Lallier-Vergès, Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia), Geoderma . 2011.

MELLO, Paola de Azevedo. Determinação de enxofre em petróleo pesado resíduo de vácuo coque por ICP OES após combustão iniciada por micro-ondas em sistema fechado. Dissertação de Mestrado UFSM, Santa Maria-RS, 2007

MELO, M. H. de A. Preparo de amostras de peixes para determinação de metais. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

MENDIL, Durali, Ömer Faruk Ünal, Mustafa Tüzen, Mustafa Soylak, Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmakin Tokat, Turkey, Food and Chemical Toxicology n. 48, 2010. Disponível em :< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20226829>> Acesso em nov 2011.

MENDONÇA, Jocemar Tomasino; MIRANDA, Laura Villwock de. Estatística pesqueira do litoral sul do estado de São Paulo: subsídios para gestão compartilhada. Pan-American Journal of Aquatic Sciences, 2008. Disponível em :< [http://www.panamjas.org/pdf_conteudos/PANAMJAS_3\(3\)_152-173.pdf](http://www.panamjas.org/pdf_conteudos/PANAMJAS_3(3)_152-173.pdf)> Acesso em out 2014.

MEUCCI, V., LASCHI, S., MINUNNI, M., PRETTI, C., INTORRE, L., SOLDANI, G., et al. An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg, in fish by square wave anodic stripping voltametry. Talanta, 2009. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19064103>> Acesso em nov 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA); INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS; DIRETORIA DE FAUNA E RECURSOS PESQUEIROS; COORDENAÇÃO-GERAL DE GESTÃO DE RECURSOS PESQUEIROS; CENTRO DE PESQUISA E GESTÃO DE RECURSOS PESQUEIROS DO LITORAL NORDESTE. (MMA, IBAMA, DIFAP, CGREP,

CEPENE). Bahia. Boletim Estatístico da Pesca Marítima e Estuarina do Nordeste do Brasil. (2007)

MIRANDA, L. B. de, CASTRO, B. M. de; KJERFVE, B. Princípios de oceanografia física de estuários. São Paulo: EDUSP, 2002.

MOISEENKO, T. I., e Kudryavtseva L. P., Trace Metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environmental Pollution*, 2001. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749100001974> > Acesso em out 2012.

MORAES, Paula M. de, Vanessa R. Loureiro e Pedro M. Padilha. Determinação de fósforo biodisponível em rações de peixes utilizando extração assistida por ultra-som e espectrofotometria no visível. *Quim. Nova*, Vol. 32, 2009. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=448 > Acesso em jun 2013

NEVES, R. C., et al. Determination of metal nutrients in fish feed after ultrasound extraction. *Food Chemistry*. 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814608008856> > Acesso em nov 2012.

OGAWA, M. DE; MAIA, L. E. Manual de Pesca: Ciência e Tecnologia do Pescado. SP: Varela, 1999.

OLIVEIRA, M., I. Ahmad a, V.L. Maria b, A. Serafim b, M.J. Bebianno b, M. Pacheco a, M.A. Santos. Hepatic metallothionein concentrations in the golden grey mullet (*Liza aurata*) – Relationship with environmental metal concentrations in a metal-contaminated coastal system in Portugal. *Marine Environmental Research*. 2010

OLIVEIRA, O.M.C.1; CRUZ, M.J.M.2 & QUEIROZ, A.F.S.3 comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da baía de camamu-BAHIA Braz. *J. Aquat. Sci. Technol.* 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE-OMS, 2008 Disponível em: <<http://www.who.int/es/>>. Acesso em 05 set 2010.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE - OMS. Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra. Tradução Andréa Favano, São Paulo: Roca, 1998.

ÖZAN, T. S., KIR, I. Seasonal variations of heavy metals in some organs of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) from Beyşehir Lake (Turkey). *Environment Monitoring and Assessment*, 2008.

ÖZTÜRK, M., G. Özözen, O. Minareci, E. Minareci, DETERMINATION OF HEAVY METALS IN FISH, WATER AND SEDIMENTS OF AVSAR DAM LAKE IN TURKEY, Iran. *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 2009.

PACYNA, J.M.; PACYNA, E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, v. 9. 2001.

PADMINI, E., M.UshaRani, B.VijayaGeetha, Studies on antioxidant status in Mugil cephalus in response to heavy metal pollution at Ennore estuary, Environ Monit Assess, 2009

PAPAGIANNIS, I.; KAGALOU, J.; LEONARDOS, D.; PETRIDIS, V.; KALFAKAKOU. Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). Environment International, v. 30. 2004.

PHILLIPS, D.J.; THOMPSON, G.B.; GABUJI, K.M.; HO, C.T. Trace metals of toxicological significance to man in Hong Kong Seafood. Environmental Pollution B, v. 3, n. 1. 1982.

QUEIROZ et al, Comportamento geoquímico dos hidrocarbonetos no ecossistema costeiro: exemplo dos sedimentos de manguezais da baía de todos os santos, Bahia, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0026-2.pdf. Acesso em set 2011.

QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. Manguezais e Ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. DE S.; CELINO, J. J. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Salvador: UFBA, 2008. Disponível em: < <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/20078>> Acesso em mar 2013.

QUEIROZ, MARLUCE TEIXEIRA ANDRADE. Bioacumulação de metais pesados no rio piracicaba, minas gerais, aplicando a análise por ativação neutrônica instrumental. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial. CORONEL FABRICIANO, 2006.

REIS, P. A., ALMEIDA, M. R. Matrix importance in animal material pre-treatment for metal determination. Food Chemistry, 107. 2008. Disponível em : < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607009156>> Acesso em set 2014.

REZAEI, Kh.Saion, E. B. Yap, C. K., Abdi, M. R. and Riyahi Bakhtiari, A., Vertical Distribution of Heavy Metals and Enrichment in the South China Sea Sediment Cores, Int. J. Environ. Res, Autumn 2010. Disponível em: < http://www.sid.ir/en/VEWSSID/J_pdf/108220100433.pdf> Acesso me jul 2013.

RODRIGUES, S.A. O Manguezal e a Sua Fauna. Disponível em:

<<http://www.usp.br/cbm/artigos/mangue.html>> Acesso em: 22.jul.2002.

ROHDE, M.G. Geoquímica Ambiental e Estudos de Impacto, São Paulo, Ed. Signus, 2000.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. – Trace metal analysis on polluted sediments. Parte II: Evaluation of environmental impact. Environment Teechnol.Lett. 1984.

SARAIVA, Vanessa Kelly et al. Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. Quím. Nova, São Paulo, v. 32, 2009. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n8a03.pdf> > Acesso em fev 2011.

MELO, Leônidas Carrijo Azevedo; SILVA, Carlos Alberto. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, 2008. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n3/a18v31n3.pdf> > Acesso em jun 2012.

SCHAFFER –NOVELLI, Y. – Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. Caribbean Ecological Research, São Paulo-SP, 64p, 1995.

SCHNITZLER, Danielle Caroline e Grassi, Marco Tadeu, Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (sva) em amostras de sedimento, Quím. Nova, Vol. 32, 2009. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=414 > Acesso em jul 2014.

SECKENDORFF, Roberto William von e Azevedo, Venâncio Guedes de. Abordagem Histórica da Pesca da Tainha Mugil platanus e do Parati Mugil curema (Perciformes: Mugilidae) no Litoral Norte do Estado de São Paulo. Governo do estado de são paulo, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, Agência paulista de Tecnologia dos Agronegócios, Instituto de Pesca, São Paulo, junho/2007.

SÉGUIN, E. O Direito Ambiental: Nossa casa planetária, 2ª ed. Rio de Janeiro: Companhia Editora Forense, 2002

SEKHAR, K. C.; CHARY, N. S.; KAMALA, C. T.; SUMAN, R. D. S.; SREENIVASA, R. A. Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish. Environmental International, v. 29. 2004.

SIVAPERUMAL, P.; SANKAR, T. V.; NAIR, P. G. V. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-avis international standards. Food Chemistry, v. 102. 2007.

SKOOG, D.A; WEST, D.M.; HOLLER, J.M., CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica. SP: Pioneira Thomson Learning, 2006. Traduzido da 8.ed.

SORIANO, Silvio, Avaliação de diferentes estratégias para o tratamento de amostras de suplementos multivitamínicos/multiminerais visando a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS dissertação apresentada ao curso de pós-Graduação em química da universidade federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em química. Área de concentração: Química Analítica. UFF, Niterói, 2006.

STRYDOM, C., ROBINSON, E., PRETORIUS, J. M., WHITCUTT, J., MARX, M. S. The effect of selected metals on central metabolic pathways in biology: a review. Water S.A. 2006. Disponível em: < <https://www.ajol.info/index.php/wsa/article/view/5155> > Acesso em jul 2013.

SZPILMAN, M. Peixes marinhos do Brasil: guia prático de identificação. Ed. Mauad. 2000.

TALAS Z. S.; ORUN, I.; OZDEMIR I.; ERDOGAN, K.; ALKAN, A.; YILMAZ, I. Antioxidative role of selenium against the toxic effect of heavy metals (Cd²⁺, Cr³⁺) on liver of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum 1792) Fish Physiology and Biochemistry, v. 34, n.3, 2008.

TAM, N.F.Y., WONG, Y.S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. Environmental Pollution, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026974499003103>> Acesso em nov 2011.

TERRA, Bianca Freitas et al. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. Water Air Soil Pollut. Springer Science + Business Media. 2007. Disponível em :< http://www.ufrj.br/laboratorio/laboratorio/lep/pdfs/rios_e_riachos/2007%20Heavy%20Metal%20in%20Tissues%20of%20Three%20Fish%20Species%20from%20Different.pdf> Acesso em mar 2011.

TÜRKMEN, M., TÜRKMEN, A., TEPE, Y., ATES, A., GÖKKUS, K. Determination of metal contaminations in seafoods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. Food Chemistry, 2008.

_____. A. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. Food Chemistry, 2009.

TÜRKMEN, A., TEPE, Y., TÜRKMEN, M. Metal Levels in Tissues of the European Anchovy, *Engraulis encrasicolus* L., 1758, and Picarel, *Spicara smaris* L., 1758, from Black, Marmara and Aegean Seas. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2008.

TÜRKMEN, A., et al. Heavy Metal Contaminants in Tissues of the Garfish, *Belone belone* L., 1761, and the Bluefish, *Pomatomus saltatrix* L., 1766, from Turkey Waters. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology, 2009.

ULUTURHAN, E., KUCUKSEZGIN, F. Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. Water Research. 2007.

USERO, J.; et al. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the Southern Atlantic coast of Spain. Environment International, v. 29, n. 7, . 2004.

UYSAK, K.; EMRE, Y.; KÖSE, E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES) IN Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). Microchemical Journal, v.90, n.1. 2008.

VASCONCELOS FILHO, A. L.; NEUMANN-LEITÃO, S.; ESKINAZI-LEÇA, E.; OLIVEIRA, A. M. E.; PORTO-NETO, F.F. Hábitos alimentares de consumidores

primários da ictiofauna do sistema estuarino de Itamaracá (Pernambuco-Brasil). Rev. Bras. Enga. Pesca, v.4, n.1, jan.2009.

VIANA, Z. C. V. Avaliação da concentração de metais, selênio e composição centesimal em músculos de peixes consumidos na cidade de Salvador, Estado da Bahia. Tese de doutorado (Doutorado em Química). Universidade Federal da Bahia. UFBA. Salvador, Bahia. 2008.

VIEIRA, Edivan Carvalho *et al*, R. Bras. Ci. Solo, 2005

VOGEL, R C. JEFFERY, G H; BASSET, J; MENDHAM, J E; DENNEY, Análise Química Quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

WEIMIN, Quan *et al*, Spatial and temporal distributions of nitrogen, phosphorus and heavy metals in the intertidal sediment of the Chang jiang River Estuary in China, ActaOceanol.Sin., Vol.29,No.1. 2010.

YILDIRIM, Yeliz&Gonulalan, Zafer&Narin, Ibrahim &Soylak, Mustafa. Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey. Environ Monit Assess, DOI 10.1007/s10661-008-0196-7, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 004, de 18/09/1985 -- Regulamenta as Reservas Ecológicas mencionadas no Artigo 18 da Lei nº 6.938/81, bem como as estabelecidas de acordo com o que preceitua o Artigo 1º do Decreto nº 89.336/84.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), Centro de Pesquisa e Gestão de Recursos Naturais Pesqueiros do Litoral Nordeste (CEPENE) - Caracterização da Pesca no Estado da Bahia, Disponível em:<<http://www4.icmbiogov.br/cepene/index.php?idmenu=80>> Acesso mar 2014.

QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. Impacto Ambiental da Indústria Petrolífera em Manguezais da Região Norte da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil). Boletim Paranaense de Geociências, 2008.