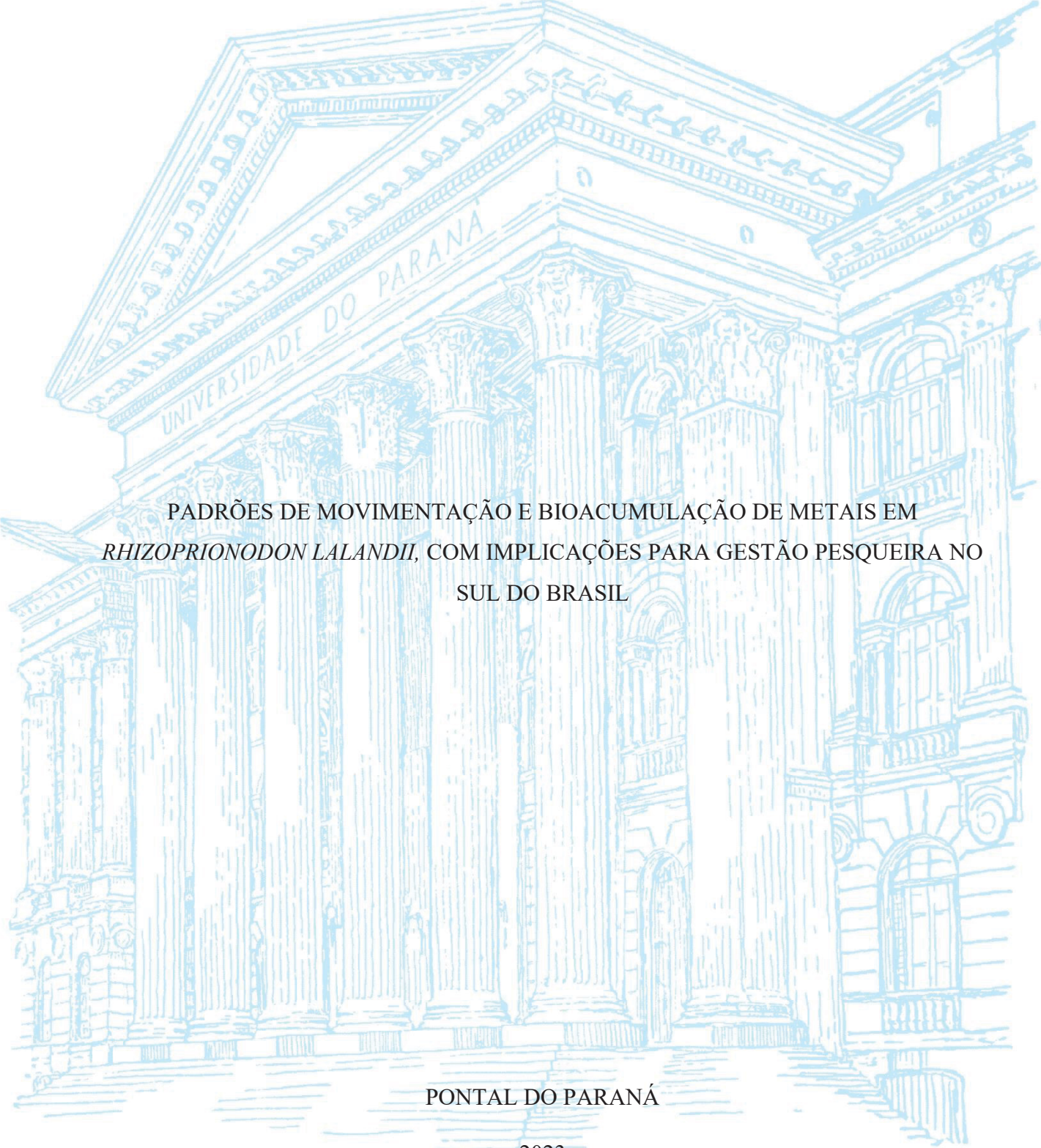


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIA CAROLINA DE SOUSA VASCONCELLOS



PADRÕES DE MOVIMENTAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO DE METAIS EM
RHIZOPRIONODON LALANDII, COM IMPLICAÇÕES PARA GESTÃO PESQUEIRA NO
SUL DO BRASIL

PONTAL DO PARANÁ

2023

JULIA CAROLINA DE SOUSA VASCONCELLOS

PADRÕES DE MOVIMENTAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO DE METAIS EM
RHIZOPRIONODON LALANDII, COM IMPLICAÇÕES PARA GESTÃO PESQUEIRA NO
SUL DO BRASIL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Dr. Marcelo Soeth

Coorientadora: Dra. Natascha Wosnick

PONTAL DO PARANÁ

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DO CENTRO DE ESTUDOS DO MAR

Vasconcellos, Julia Carolina de Sousa
Padrões de movimentação e bioacumulação de metais em
Rhizoprionodon lalandii com implicações para gestão pesqueira no sul do
Brasil / Julia Carolina de Sousa Vasconcellos. – Pontal do Paraná, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Campus
Pontal do Paraná, Centro de Estudos do Mar, Programa de Pós-Graduação
em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Soeth.

Coorientadora: Profa. Dra. Natascha Wosnick.

1. Tubarão (Peixe). 2. Metais. 3. Poluição marinha. I. Soeth, Marcelo. II.
Wosnick, Natascha. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-
Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
REITORIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO SISTEMAS COSTEIROS
E OCEÂNICOS - 40001016054P6

ATA Nº020

**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRA EM SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS**

No dia trinta e um de janeiro de dois mil e vinte e três às 09:00 horas, na sala Defesa remota. Endereço eletrônico a definir., Defesa remota. Endereço eletrônico a definir., foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação da mestranda **JULIA CAROLINA SOUSA DE VASCONCELLOS**, intitulada: **Padrões de movimentação e bioacumulação de metais em Rhizoprionodon lalandii com implicações para a gestão pesqueira no sul do Brasil**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO SOETH. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCELO SOETH (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), RACHEL ANN HAUSER DAVIS (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ), FELIPPE ALEXANDRE LISBOA DE MIRANDA DAROS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestra está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCELO SOETH, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

Pontal do Paraná, 31 de Janeiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 08:54:31.0

MARCELO SOETH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 10:00:51.0

RACHEL ANN HAUSER DAVIS

Avaliador Externo (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ)

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 14:54:12.0

FELIPPE ALEXANDRE LISBOA DE MIRANDA DAROS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
REITORIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO SISTEMAS COSTEIROS
E OCEÂNICOS - 40001016054P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JULIA CAROLINA SOUSA DE VASCONCELLOS** intitulada: **Padrões de movimentação e bioacumulação de metais em Rhizoprionodon lalandii com implicações para a gestão pesqueira no sul do Brasil**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO SOETH, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Pontal do Paraná, 31 de Janeiro de 2023.

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 08:54:31.0

MARCELO SOETH

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 10:00:51.0

RACHEL ANN HAUSER DAVIS

Avaliador Externo (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ)

Assinatura Eletrônica

02/02/2023 14:54:12.0

FELIPPE ALEXANDRE LISBOA DE MIRANDA DAROS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

**O mar, uma vez que lança seu feitiço, aprisiona a pessoa em sua rede de maravilhas
para sempre.**

Jacques-Yves Cousteau.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Elaine e Mauro e minha irmã Gabriela por me apoiarem e me darem suporte para que eu pudesse estar realizando parte do meu sonho.

Aos meus orientadores Marcelo e Natascha pelo apoio, credibilidade, oportunidades e confiança para que eu pudesse exercer todas as etapas desse processo, e finalizar com bons resultados.

A todos os pescadores, especialmente Nato, Dona Sandra, Luciano, Tego, Dairo, Seu Angelo, Roger e Zeca que com muita boa vontade fizeram acontecer grande parte desse projeto, ótimas conversas, muita troca de conhecimento e momentos que irei levar para vida com muitos aprendizados e desafios superados.

A todos os parceiros e pesquisadores que toparam fazer parte dessa caminhada e contribuíram pra que nossas investigações pudessem ser realizadas especialmente Paulo, Rachel, Felipe, Renata, Otto, Camila, Ana Julia.

A todos os amigos e colegas que acompanharam, me deram força, acreditaram em mim e estavam comigo nos piores e melhores dias, sem vocês tudo teria sido muito mais difícil. Muitos estavam me apoiando já no processo seletivo, outros em campo e outros nos momentos de espalhar e tomar uma cerveja, agradeço pelos ótimos papos, apoio e tudo mais, especialmente a Jessica Sato, Elair, Robin, Mariana, Fernanda, Julia, Deise, Clarice, Ingrid, Jessica Baptista, Ammir, Bruno, Yan e Michele.

A todos os funcionários e professores do CEM pelos aprendizados, paciência, e apoio, especialmente ao Dante, Maikon, Érica, Maurício, Renata, Lily, e até o pessoal do RU Ney, Tata e Carioca por cuidarem tão bem dos alunos e serem sempre muito queridos.

Agradeço a CAPES pela bolsa, a Fiocruz e UNESP pelo apoio a pesquisa.

RESUMO

Os elasmobrânquios (tubarões e raias), são um grupo de importância ecológica e econômica que vêm sofrendo declínios populacionais alarmantes devido a ameaças como sobrepesca e poluição. Tubarões com hábitos de vida costeiros, como os do gênero *Rhizoprionodon*, se tornam mais vulneráveis a essas ameaças, devido principalmente a proximidade de fontes de contaminação. Dessa forma relacionar seus hábitos de vida a exposição por essas fontes se torna crucial para que planejamentos estratégicos de conservação das espécies sejam implementados, como também estabelecimento de parâmetros de consumo da carne de cação, ou seja, de raias e tubarões, os quais envolvem um escopo de preocupações relacionados a Saúde Pública. *Rhizoprionodon lalandii* é uma espécie de tubarão que ocorre no Oceano Atlântico Sul. Exibe pequeno porte e está categorizado como Vulnerável (VU) e em declínio pela IUCN. No estado do Paraná, a espécie possui altos índices de captura, venda e consumo. Os padrões de movimentação e uso de habitat da espécie ainda não são totalmente esclarecidos, como também dados sobre contaminantes, como os metais. Dessa forma, aplicamos a ferramenta de microquímica das vértebras, como também a análise de metais em tecidos da espécie, para preencher parte dessas lacunas, tendo como principais objetivos: (1) Avaliar o efeito da variabilidade no uso de habitat e do tamanho dos indivíduos nas concentrações de Hg muscular. (2) Avaliar a concentração e presença de metais no tecido hepático, branquial e muscular para os diferentes sexos e tamanho corporal da espécie. Um total de 39 indivíduos foram obtidos entre setembro de 2020 e janeiro de 2022 por meio de pescadores artesanais do município de Matinhos, Paraná. Após o desembarque pesqueiro, os exemplares foram medidos e pesados, identificados quanto ao sexo, e extraídas as cinco primeiras vértebras dos indivíduos. Em laboratório as vértebras foram processadas e a idade estimada seguindo protocolo estabelecido para a espécie. As concentrações de Bário (Ba) e Cálcio (Ca) vertebral foram mensuradas por um sistema de ablação à laser acoplado a um espectrômetro de massa com fonte de ionização por plasma do tipo quadrupolo (LA-ICPMS). Por meio de modelos aditivos generalizados de efeitos mistos (GAMMs) foi verificado um efeito significativo da razão de Ba/Ca vertebral na concentração de Hg na musculatura de *R. lalandii*, indicando que o uso de habitats com maior influência do aporte continental pelos indivíduos (ex., estuários e plataforma continental interna) pode resultar em maiores concentrações de Hg muscular. Para análise de bioacumulação de metais as amostras de tecidos foram analisadas por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICPMS). O teste de Kruskal-Wallis indicou diferenças significativas entre os tecidos para todos os metais. Os elementos Co, Cu, Fe, Cd apresentaram concentrações mais altas no fígado, Mn, Zn, Al e Pb nas brânquias, e Hg no músculo. Destacamos aqui a importância de monitorar a espécie no estado do Paraná, pela presença de metais potencialmente tóxicos e acima dos níveis recomendados para consumo, como observado para Hg. Por fim, espera-se que os resultados encontrados aqui enfatizem a importância da conservação e qualidade dos sistemas costeiros para manutenção de populações como *R. lalandii*, contribuindo de forma significativa a gestão adequada deste recurso pesqueiro e seu consumo na região.

Palavras-chave: Elasmobrânquios; análises elementares; vértebra; metais; poluição marinha; conservação marinha.

ABSTRACT

Elasmobranchs (sharks and rays) are a group of ecological and economic importance that have been suffering alarming population declines due to threats such as overfishing and pollution. Sharks with coastal life habits, such as those of the genus *Rhizoprionodon*, become more vulnerable to these threats, mainly due to the proximity of sources of contamination. In this way, relating their life habits to exposure from these sources becomes crucial for the implementation of strategic plans for the conservation of the species, as well as the establishment of consumption parameters for dogfish meat, that is, rays and sharks, which involve a scope of concerns related to Public Health. *Rhizoprionodon lalandii* is a species of shark that occurs in the South Atlantic Ocean. It exhibits small size and is categorized as Vulnerable (VU) and in decline by the IUCN. In the state of Paraná, the species has high rates of capture, sale and consumption. The patterns of movement and habitat use of the species are still not fully understood, as well as data on contaminants, such as metals. In this way, we applied the microchemistry tool of the vertebrae, as well as the analysis of metals in tissues of the species, to fill part of these gaps, having as main objectives: (1) Evaluate the effect of variability in habitat use and the size of individuals in muscle Hg concentrations. (2) Evaluate the concentration and presence of metals in liver, gill and muscle tissue for different sexes and body sizes of the species. A total of 39 individuals were obtained between September 2020 and January 2022 by artisanal fishermen in the municipality of Matinhos, Paraná. After unloading the fish, the specimens were measured and weighed, identified according to sex, and the first five vertebrae of the individuals were extracted. In the laboratory, the vertebrae were processed and the age estimated following the protocol established for the species. Vertebral Barium (Ba) and Calcium (Ca) concentrations were measured by a laser ablation system coupled to a quadrupole plasma ionization source mass spectrometer (LA-ICPMS). By means of generalized additive models of mixed effects (GAMMs) a significant effect of the vertebral Ba/Ca ratio on the concentration of Hg in the musculature of *R. lalandii* was verified, indicating that the use of habitats with greater influence of the continental contribution by the individuals (g., estuaries and inner continental shelf) may result in higher muscle Hg concentrations. For analysis of bioaccumulation of metals, tissue samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). The Kruskal-Wallis test indicated significant differences between tissues for all metals. The elements Co, Cu, Fe, Cd showed higher concentrations in the liver, Mn, Zn, Al and Pb in the gills, and Hg in the muscle. We emphasize here the importance of monitoring the species in the state of Paraná, due to the presence of potentially toxic metals and above the recommended levels for consumption, as observed for Hg. Finally, it is expected that the results found here emphasize the importance of conservation and quality of coastal systems for the maintenance of populations such as *R. lalandii*, significantly contributing to the proper management of this fishery resource and its consumption in the region.

Keywords: Elasmobranchs; elemental analyses; vertebra; metals; marine pollution; marine conservation.

RESUMO EM LINGUAGEM ACESSÍVEL

Tubarões e raias são um grupo de importância ambiental, social e econômica que vêm sofrendo declínios alarmantes, principalmente por ameaças como sobrepesca e poluição. Dessa forma pesquisas que investiguem a relação de uso do habitat com a interação com contaminantes, como também a presença deles nesses animais são importantes para manutenção dessas espécies, como também monitorar a qualidade da carne de raias e tubarões, vendida como cação. *Rhizoprionodon lalandii* é uma espécie que ocorre no Atlântico Sul, de pequeno porte com alta fidelidade à região costeira, categorizado como Vulnerável (VU) e em declínio pela IUCN. Pouco se sabe sobre suas movimentações e como ele utiliza o litoral do Paraná, como também sua interação com contaminantes. No estado do Paraná a espécie possui altos índices de captura, venda e consumo. Dessa forma utilizamos as vértebras dos indivíduos capturados pela frota artesanal do Paraná para avaliar elementos, como o bário, nos fornecendo assim informações sobre os habitats por onde o animal percorre, e assim a relação de proximidade a áreas de influência estuarina com o contato com metais como o mercúrio. Também buscamos avaliar as concentrações de diferentes metais essenciais para sobrevivência e não essenciais potencialmente tóxicos para fins de monitoramento de saúde das populações e do consumo da carne. Assim coletamos 39 indivíduos no município de Matinhos, que após desembarque foram medidos e pesados, e identificados quanto ao sexo. As cinco primeiras vértebras dos indivíduos foram coletadas, processadas e a idade estimada em uma base anual. Em seguida, as concentrações elementares foram identificadas por um equipamento (sistema de Ablação à laser). Para análise nos metais foram coletadas amostras de tecidos. Os resultados demonstraram que a espécie possui baixa mobilidade no local, apesar de ocorrer variações nas concentrações de bário nas vértebras, principalmente para as fêmeas, encontramos uma associação entre os níveis de mercúrio e bário, indicando o uso de áreas com aporte do continente. Foram encontradas concentrações de metais essenciais e não essenciais em todos tecidos, indicando que a espécie acumula tais metais em seus tecidos, e acendendo um alerta para concentrações acima do limite permitido por lei para o mercúrio em dois indivíduos amostrados. Por fim espera-se que as informações resultantes enfatizem a importância da conservação e qualidade dos sistemas costeiros para manutenção de populações como *R. lalandii*, trazendo novas informações que possam contribuir de forma significativa a gestão adequada deste recurso pesqueiro, como também determinar níveis seguros de seu consumo para cada região onde a espécie ocorre.

Palavras-chave: tubarão; vértebra; metais; poluição marinha; conservação marinha.

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

- FIGURA 1** - Espécie *Rhizoprionodon lalandii*.....18
- FIGURA 2** - Mapa do litoral do estado do Paraná no sul do Brasil, com os municípios de desembarque pesqueiros do estudo 36

CAPÍTULO 1

- FIGURA 1** - Gráfico de contorno para o resultado das predições do modelo aditivo generalizado.....65
- FIGURA 2** - Predições do modelo aditivo generalizado (GAM, R^2 -adj = 0,407) para os efeitos parciais da razão Ba/Ca vertebral e do comprimento.....66
- FIGURA 3** - Razão Ba/Ca vertebral média (ppm ppm⁻¹) do centro (focus) até a borda vertebral de fêmeas e machos.....67

CAPÍTULO 2

- FIGURA 1.** Comparações entre as concentrações dos elementos essenciais Co, Cu, Fe, Mn e Zn mensurados nas brânquias, fígado e músculo.....99
- FIGURA 2.** Comparação entre sexo das concentrações do elemento essencial Co mensuradas nas brânquias de *R. lalandii*.....100
- FIGURA 3.** Comparações entre as concentrações dos elementos tóxicos Al, Cd, Hg e Pb mensurados nas brânquias, fígado e músculo de *R. lalandii*.....106

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

TABELA 1 - Tabela 1. Média das concentrações de bário nas vértebras, mercúrio no músculo e comprimento de fêmeas, machos e de todos indivíduos utilizados para as análises dos Modelos Aditivos Generalizados (GAM).....	64
---	----

CAPÍTULO 2

TABELA 1 - Valores médios, máximo e mínimo das concentrações de cada elemento essencial mensurado nas brânquias, fígado e músculo, e razão molar encontrada para cada tecido.....	98
TABELA 2 - Valores médios, máximo e mínimo das concentrações de cada elemento não essencial mensurado nas brânquias, fígado e músculo, e razão molar encontrada para cada tecido.....	105
TABELA 3 - Valores médios, máximo e mínimo das concentrações de cada elemento mensurado nas brânquias, fígado e músculo, e razão molar encontrada para cada tecido.....	112

ANEXOS

TABELA S1. Dados utilizados para as 26 análises GAM de bário nas vértebras e mercúrio no músculo.....	129
FIGURA S1. Variações de Manganês na vértebra.....	129

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO GERAL	15
1.1 ELASMOBRÂNQUIOS, CONSERVAÇÃO E AMEAÇAS AO GRUPO	15
1.2 A ESPÉCIE <i>Rhizoprionodon lalandii</i>	18
1.3 MICROQUÍMICA DAS VÉRTEBRAS	22
1.4 METAIS E BIOACUMULAÇÃO	27
1.5 ÁREA DE ESTUDO	33
2. HIPÓTESES DE PESQUISA	35
3. OBJETIVOS	36
REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO 1	52
4.1 INTRODUÇÃO	55
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	58
4.2.1 Área de estudo	58
4.2.2 Amostragem biológica	58
4.2.3 Processamento das vértebras e análise da microquímica.....	59
4.3.3 Determinação de idade	60
4.3.4 Análise de dados.....	60
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
REFERÊNCIAS	75
5. CAPÍTULO 2	84
5.1 INTRODUÇÃO	87
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	90
5.2.1 Área de estudo	90
5.2.2 Amostragem biológica	91
5.2.3 Análise de metais.....	91
5.2.4 Análise de dados.....	92
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92

REFERÊNCIAS	114
CONCLUSÃO GERAL	124
ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR	125
ANEXO 2 – MATERIAL SUPLEMENTAR.....	129

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 ELASMOBRÂNQUIOS, CONSERVAÇÃO E AMEAÇAS AO GRUPO

A classe Chondrichthyes (tubarões, raias e quimeras) é um grupo de vertebrados aquáticos que se originou a cerca de 420 milhões de anos atrás, durante o período Siluriano (KLIMLEY, 2013). Portanto, é uma linhagem derivada, que se tornou muito diversa, com uma variedade de espécies altamente adaptadas e de ampla distribuição, estando presente em diferentes locais pelo mundo como as regiões tropicais, subtropicais, temperadas e polares, ocupando diversos habitats de ambientes demersais e pelágicos, e podendo estar presentes em diversos ambientes como ambientes marinhos, dulcícolas, costeiros, oceânicos e de profundidade (EDWARDS, 1986; WEIGMANN, 2016^a). Sua radiação e sucesso está relacionada a diversos processos adaptativos como sistemas sensoriais sofisticados, e uma gama de modos reprodutivos (CARRIER et al., 2004).

A classe é composta por cerca de 1250 espécies válidas. Dentro da classe podemos encontrar duas subclasses, os Holocephali (quimeras) e Elasmobranchii (tubarões e raias). Para os tubarões, atualmente há oito ordens, 34 famílias e aproximadamente 509 espécies (WEIGMANN, 2016^b). De acordo com o último levantamento realizado, 89 espécies são encontradas em águas brasileiras e ao menos 51 no estado do Paraná (ROSA e GADIG, 2014). A família Carcharhinidae, a qual fazem parte espécies do gênero *Rhizoprionodon*, é a família mais abundante e diversa de tubarões em águas costeiras tropicas (COMPAGNO, 1982).

Os elasmobrânquios exercem uma diversidade enorme de funções e serviços nos ecossistemas aquáticos onde estão inseridos, e são ecologicamente, economicamente e culturalmente importantes (DULVY et al., 2017). Suas interações ecológicas permitem o equilíbrio e manutenção das redes tróficas. Exercem um controle *top-down* em suas presas, regulando a densidade e o equilíbrio das populações em níveis tróficos inferiores. Participam da transferência de energia nas cadeias tróficas, além de assegurar a saúde de populações e ecossistemas, realizando o controle de animais doente, fracos e feridos, diminuindo a competição interespecífica e intraespecífica de outras espécies, promovendo maior estabilidade nos ecossistemas e participando de processos relacionados a seleção natural (CAMHI et al., 1998; STEVENS et al., 2000; TECHERA e KLEIN, 2011; DULVY et al., 2017). A maioria dos tubarões é K estrategista, apresentando crescimento lento, maturação sexual tardia, longos

períodos gestacionais e baixa fecundidade, sendo assim particularmente vulneráveis aos impactos das atividades antrópicas (STRICKLAND, 2017).

Os peixes cartilagosos vêm sofrendo grandes impactos. Dentre eles, destacam-se a sobre-exploração pesqueira, por meio de pescarias direcionadas ou como fauna acompanhante (*bycatch*), poluição, degradação de habitat e alterações climáticas (TECHERA e KLEIN, 2011). O grupo possui uma história íntima com a humanidade quanto a seu uso para diversos fins em diversos países pelo mundo. Sua carne é utilizada para alimentação e para sopas ditas afrodisíacas (*fin soup*) em locais como a Ásia, Europa, USA, África e Austrália, e sua pele e o óleo de seu fígado são utilizados pela indústria cosmética e farmacêutica (KIBRIA e HAROON, 2015). É muito comum espécies de elasmobrânquios serem capturadas como fauna acompanhante (*bycatch*), com pescarias não direcionadas. Atualmente o grupo se encontra em um estágio muito preocupante, levando em consideração a quantidade de espécies que estão listadas em categorias globais de ameaça pela IUCN e no Brasil, pela lista vermelha de animais ameaçados do ICMBIO. Apesar da grande resistência do grupo perante diversas extinções em massa (KLIMLEY, 2013) atualmente os Chondrichthyes encontram-se como segundo grupo de vertebrados com maior risco de extinção pela União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN).

Esse nível agravante e a preocupação com o grupo vem perante os impactos antrópicos crescentes ao longo do tempo, principalmente da pesca direcionada e incidental comercial, que ocorre com grande frequência em diversos países pelo mundo (STEVENS et al., 2000; DULVY et al., 2014). No atual momento 391 das espécies (32,6%) estão Criticamente em Perigo. Se incluirmos as espécies dentro da categoria DD “deficiente de dados”, essa porcentagem pode chegar a 37,5% (DULVY et al., 2021). No Brasil, a situação é mais preocupante visto que cerca de 35% das espécies são listadas em categorias de risco de extinção (CEPSUL/ICMBIO, 2016). Ainda, a taxa de extinção para o grupo no país é de 8,8%, sendo 15 vezes maior do que para outros peixes marinhos (0,6%) (BORNATOWSKI et al., 2012). Considerando o cenário de pesca, 31.300 toneladas de raias e tubarões foram capturadas durante a década de 1980, sendo este período chamado de “anos dourados dos elasmobrânquios” no país (MUSICK, et al., 2014). Adicionalmente cerca de 100 milhões de elasmobrânquios são mortos todo ano pelo mundo, sendo que apenas no ano de 2000 foram registradas 908.000 toneladas desses animais, em muitas ocasiões descartados para utilização apenas de sua nadadeira (*finning*) (WORM et al., 2013). No Brasil, não existem programas de estatística pesqueira oficiais adequadas há mais de 10 anos, vendida como carne de cação, os volumes de desembarques de raias e tubarões na

maioria dos cenários pesqueiros são desconhecidos, apesar do destaque para o país na posição de 1º importador e 11º consumidor de carne de cação no mundo (BARRETO et al., 2017). Embora algumas leis se encontrem em vigência para o país, como a Portaria nº 445/2014, que proíbe a captura de espécies em risco de extinção, a fiscalização e monitoramento é deficiente. Assim, a diminuição alarmante dos estoques, ausência de planos de manejo, e escassez de fiscalização dos desembarques pesqueiros e de estatística pesqueira, são agravantes para a conservação destes importantes predadores, resultando em declínios populacionais alarmantes (SBEEL, 2005; TOPELKO e DEARDEN, 2005; TECHERA e KLEIN, 2011).

Já é possível observar declínios de populações de muitas espécies em diversos locais pelo mundo (ISLAM e TANAKA, 2004) atingindo até 90 % para algumas espécies (DENT e CLARKE, 2015). No Golfo do México a pesca industrial causou quedas drásticas na abundância como também há a redução do comprimento total dos indivíduos, onde também foi observado que as espécies mais comuns deste local foram as que sofreram declínios mais expressivos (BAUM et al., 2003). Atualmente é sabido que um tubarão ou raia vivo vale mais do que morto, gerando benefícios ambientais e socioeconômicos, de ~ US \$ 50 morto para ~ US \$ 73 vivo por dia, estando este valor atrelado também ao ecoturismo, podendo gerar lucros de US \$ 314 milhões e 10.000 empregos por ano (GALLAGHER e HAMMERSCHLAG, 2011; CISNEROS-MONTEMAYOR et al., 2013;).

A política atual para pesca do grupo em águas costeiras do Atlântico reconhece três categorias principais: pelágicos, grandes espécies costeiras e pequenas espécies costeiras (CORTÉS, 2009). Porém atualmente existe pouca ou nenhuma regulamentação relacionada a captura de pequenas espécies costeiras. Isto se deve, principalmente, ao fato de estarem relacionadas a altas taxas de recrutamento, presumindo que há grandes populações que permitem a pressão de pesca sem precedentes, porém o manejo de diversas espécies, como do gênero *Rhizoprionodon* requer estimativas refinadas de unidades de estoques, como taxas de recrutamento e compreensão de sua estrutura populacional e hábitos de vida (MENDONÇA et al., 2013). Tais espécies podem ser limitadas em sua dispersão justamente por possuírem complexas interações com o ambiente costeiro, como a utilização de áreas específicas, como berçários (SIMPENDORFER e MILWARD, 1993). Dentre as estratégias sugeridas no Plano Internacional para a Conservação de Tubarões (IPOA-Sharks, FAO) e no Plano de Ação Nacional (Pan-Tubarões, ICMBio), a identificação de áreas críticas é particularmente importante, visto que permite que planos de gerenciamento possam ser elaborados. Dentre as áreas críticas, destacam-se locais utilizados para o parto e permanência de neonatos e juvenis

(i.e., áreas berçário) dada sua importância para o recrutamento populacional, este sendo imperativo para o equilíbrio dos estoques.

Apesar de muitos estudos contemplarem a biologia das espécies de *Rhizoprionodon* no Brasil e em outros países da América do Sul (LIMA et al., 2010; MACEDO et al., 2012; MENDONÇA et al., 2013; TAGLIAFICO et al., 2015) algumas informações ainda são escassas, como o uso de habitat e movimentação, principalmente de espécies costeiras, além da caracterização de processos como a bioacumulação/biomagnificação de elementos metálicos potencialmente letais. Utilizando essas informações como parte da justificativa, o presente estudo irá contribuir com novas informações relevantes para o gerenciamento adequado da espécie no litoral do Paraná, visando a identificação de áreas prioritárias para a conservação e a caracterização dos impactos da contaminação marinha por elementos metálicos na saúde e resiliência do estoque. Estudos de uso de habitat e interações com ameaças emergentes, como a poluição, geram dados relevantes, que podem ser utilizados para avaliação do risco de extinção. Para isso são importantes avaliações em diferentes níveis como regionais, estaduais, federais e internacionais, para que estratégias de proteção e políticas públicas sejam elaboradas de forma estratégica e aplicada levando em conta a realidade local.

1.2 A ESPÉCIE *Rhizoprionodon lalandii*



Figura 1 - Exemplar de *Rhizoprionodon lalandii* coletado no município de Matinhos, Paraná, Brasil.

FONTE: A autora, 2023.

Os tubarões do gênero *Rhizoprionodon* são membros da família Carcharhinidae e compreendem sete espécies (COMPAGNO, 1984), de tamanho pequeno a médio, com no

máximo 178 cm de comprimento total, distribuídas por todo globo em regiões costeiras subtropicais a tropicais (EBERT et al., 2013) estando presentes no oceano Atlântico, Pacífico e Índico. Atuam como mesopredadores e predadores de topo, sendo componentes muito importantes para os ecossistemas marinhos costeiros, além de representarem um importante recurso econômico para pesca de pequena escala. Duas espécies são encontradas em águas do Atlântico Leste, na costa do Brasil, e no estado do Paraná: *Rhizoprionodon lalandii* (Valenciennes, 1839) e *Rhizoprionodon porosus* (Poey, 1861). Os representantes do gênero apresentam como principais características diagnósticas a presença de sulco labial superior bem evidente, cristas pré-anais e origem da segunda nadadeira dorsal sobre o meio da base da nadadeira pré-anal (GOMES et al., 2010).

Rhizoprionodon lalandii (FIGURA 1), popularmente conhecido como rola-rola, cação bico fino, cação frango ou corpo duro, é uma espécie costeira do Atlântico ocidental, ocorrendo do Panamá até o Uruguai (COMPAGNO, 1982; BORNATOWSKI et al., 2012). É comumente encontrado na plataforma continental oriental sul-americana, em profundidades variando de 3 a 70 metros (GOMES et al., 2010). No Brasil ocorre por toda costa, sendo mais predominante no Sul e Sudeste, onde se concentram a maioria dos estudos (MOTTA et al., 2005; GADIG, 2014). Para a região Norte e Nordeste a espécie se encontra praticamente desaparecida, possivelmente devidos aos altos índices de captura por muitos anos (CEPSUL/ICMBIO, 2016). Mendonça et al., (2013) identificaram duas populações para a espécie, uma no Caribe e outra no Brasil, porém indícios mostram que também ocorre segregação ao longo da costa brasileira, principalmente pelo registro de diferentes tamanhos de maturação (MOTTA et al., 2007^a). As espécies do gênero *Rhizoprionodon* são de difícil caracterização, podendo ser confundidas principalmente para região do Paraná, onde ocorrem duas congêneres (BORNATOWSKI et al., 2012). Apesar de serem muitos semelhantes, *R. lalandii* possui alguns caracteres diagnósticos como dentes pequenos e levemente curvados, sulco labial evidente, tonalidade bronze metálico e algumas vezes esverdeado, e ventre mais claro (GOMES et al., 2010). Possui o focinho mais alongado e afilado do que o *R. porosus*, comprimento pré-oral cerca de 1,5 vez a largura da boca (GOMES et al., 2010; BORNATOWSKI et al., 2012). Seus dentes são iguais, oblíquos e sem serrilhas, exceto para machos maduros em período sexual (GOMES et al., 2010). A nadadeira corporal quando comprimida ao corpo alcança o 1º ou 2º terço da base da primeira nadadeira dorsal (GADIG, 2014).

É um tubarão de pequeno porte e de rápido crescimento (CORSSO et al., 2020) podendo alcançar até 80 cm de comprimento total (CT). Neonatos possuem cerca de 39 cm, e a

maturidade sexual é atingida para machos de 55 a 60 cm e para fêmeas de 61 a 65 cm (GOMES et al., 2010). Porém tal parâmetro varia entre regiões, de 60 a 65 cm para a região Sudeste, mas especificamente Rio de Janeiro, com partos ocorrendo no inverno, e a fecundidade de cerca de 3 embriões (FERREIRA, 1988), já para a região Nordeste, Maranhão, a maturidade ocorre entre 52 a 56 cm, e fecundidade de cerca de 2 a 5 embriões (LESSA, 1988). Motta et al., (2005) observaram em indivíduos desembarcados em Itanhaém – SP, que o tamanho de primeira maturidade para os machos ocorreu entre 59 e 62 cm, com fêmeas divididas em 3 grupos: fêmeas grávidas, fêmeas de primeira ovulação e pós-parto, sendo que a fecundidade ovariana variou de três a sete folículos e a fecundidade uterina de 1 a 5 embriões, com amadurecimento sexual entre 60 e 63 cm e a gestação durando de 11-12 meses, com partos em agosto e setembro.

É uma espécie vivípara placentária, observada a reprodução contínua ao longo do ano, com vitelogênese e gravidez (GADIG, 2014). Motta et al., (2005) investigaram o tamanho, composição sexual e os padrões de distribuição de *R. lalandii* no estado de São Paulo. Os autores demonstraram que os juvenis são mais frequentes nos desembarques pesqueiros em outubro e março, de abril a julho mais adultos e agosto a setembro mais neonatos. No estado do Rio de Janeiro, um padrão semelhante foi observado (AMORIM-LOPES et al., 2020^b), com maior frequência de juvenis nos desembarques no final da primavera e verão, de adultos entre abril e julho, e de neonatos entre junho e setembro, relacionado estações inverno ao nascimento dos indivíduos da espécie (AMORIM-LOPES et al., 2020^b). O estudo sugeriu a presença de ao menos dois estoques da espécie para o Brasil. Para o estado do Paraná, resultados da pesquisa demonstraram alta fidelidade da espécie na região, sugerindo a costa paranaense como berçário, com predominância de adultos durante o verão e outono, e de neonatos no inverno e primavera (BORNATOWSKI, 2010).

Idade e crescimento de *R. lalandii* foram contemplados em estudos para o estado de São Paulo (CORSSO et al., 2020). Utilizando as vértebras os autores demonstraram que a espécie possui rápido crescimento, principalmente nos primeiros anos de vida, e vida curta, com indivíduos atingindo a primeira maturação sexual entre 1 a 2,73 anos, e exibindo longevidade de cerca de 8 anos. A deposição de pares de bandas ocorre anualmente no inverno, apontando que a espécie cresce mais rapidamente em águas subtropicais do que tropicais, o que também foi observada na região Nordeste, onde a espécie atinge cerca de 6 anos de idade (LESSA et al., 2009).

A espécie se alimenta de diversos recursos, como peixes ósseos, lulas e crustáceos, exercendo um papel importante nos ecossistemas onde está inserida (BORNATOWSKI et al.,

2012). Dentre os itens alimentares predominam membros da infraclasse Teleostei (a maioria representantes da ordem Cupleiformes) e membros da classe Cephalopoda (LIMA et al., 2010). Com as pesquisas realizadas pode-se concluir que a alimentação se diferencia com o desenvolvimento ontogenético, podendo estar relacionado a maior eficiência na predação. Para o Paraná a espécie *Harengula clupeola* e *Lolliguncula brevis* foram os principais itens, porém em relação ao volume foram verificados números maiores de *Pomadasys corvinaeformis*. Diferenças não foram observadas entre machos e fêmeas e considerando sazonalidade, porém houve diferenças para neonatos e juvenis, sendo crustáceos Penaeidae mais consumidos por essa classe (BORNATOWSKI, 2010). Os recursos alimentares da espécie estão altamente relacionados ao uso de habitats, assim entender onde estão seus recursos pode desvendar aspectos relacionados ao uso de certos ambientes, principalmente em diferentes estágios de vida. A utilização de áreas específicas de habitat e seus comportamentos relacionados ainda permanecem pouco conhecidos. Sabe-se *R. lalandii* costuma muitas vezes estar associado ao substrato marinho, demonstra preferência por ambientes lamacentos e fundos arenosos, sendo encontrado em lagoas e estuários (COMPAGNO, 1982), formando muitas vezes grandes cardumes segregados por sexo (SADOWSKY, 1967).

Devido a sua distribuição costeira, o gênero *Rhizoprionodon* é um dos mais frequentemente capturados nas pescarias pelo mundo, principalmente pescarias de menor escala (CASTILLO-GENIZ, 1998; MOTTA et al., 2005). Capturado em diversos estados do Brasil, este tubarão possui grande importância comercial e sua carne é bastante apreciada (COMPAGNO, 1988). Em muitos locais onde ocorre, os espécimes são capturados em águas rasas por espinhel de fundo e rede de espera (COMPAGNO, 1984). Na região Sudeste do Brasil, espécies do gênero são mais capturadas pela pesca artesanal, onde *R. lalandii* compreende cerca de 60% das capturas, apesar de no passado ter alta representatividade, atualmente são observados declínios populacionais.

No estado do Paraná, *R. lalandii* é capturado principalmente pela frota artesanal, sendo a espécie de tubarão mais capturada por essa frota. A frequência de desembarque da espécie é alta no estado, sendo comumente capturada por redes alta, na modalidade de caceio e de fundeio com malhas de 6, 8, 9 e 12 cm e de forma esporádica no caceio redondo (BORNATOWSKI et al., 2012). Neonatos são constantemente capturados durante o final do inverno e toda a primavera. Juvenis são mais frequentes no verão e adultos no inverno e verão (BORNATOWSKI et al., 2012). Atualmente, *R. lalandii* se encontra categorizado como Vulnerável (VU) pela União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN) e como

Quase Ameaçado (NT) em águas brasileiras (ICMBIO, 2018; IUCN, 2021). As populações da espécie se encontram em declínio, evidenciando a necessidade de mais estudos que possam subsidiar ações de manejo pesqueiro, e recuperação das populações da espécie.

No estado do Paraná, os padrões de movimentação da espécie ainda não foram elucidados. Os dados de ocorrência disponíveis indicam que pode ocorrer segregação espacial por sexo e idade, porém as evidências ainda não foram testadas. A espécie foi escolhida como modelo biológico pela alta ocorrência no estado, além da possibilidade de elencar diversas classes de idade do sexo feminino e masculino, pela ausência de dados relacionados a sua movimentação, e pelas evidências de segregação sexual e ontogênica. Espécies do gênero *Rhizoprionodon* são consideradas mais resilientes a superexploração, por suas características de história de vida, porém estudos relatam casos de declínio e vulnerabilidade populacionais para algumas espécies (CORTES, 1995; FARIAS e GENIZ, 1998; CARLSON e BAREMORE, 2003; BA et al., 2015), devido aos altos índices de captura, principalmente pela retirada de classes de idade importantes para manutenção das gerações futuras, como indivíduos que não atingiram a maturidade sexual (CORSSO et al.; 2020). Por sua alta fidelidade ao ambiente marinho costeiro e plataforma continental, essas populações se tornam particularmente mais expostas a diversas ameaças emergentes como a poluição e mudanças climáticas. Atualmente nenhuma medida de conservação específica está em vigor para a espécie no Brasil. Levando em consideração essas justificativas, o presente estudo buscou integrar parte dessa lacuna, explorando dados de movimentação relacionando com comportamentos de uso de hábitat e relação com poluentes, que possam ajudar na conservação desse importante componente do ambiente costeiro marinho, gerando informações que possam engajar o estabelecimento de planos de manejo, áreas protegidas ou períodos restritos para pesca.

1.3 MICROQUÍMICA DAS VÉRTEBRAS

Dentro da classe dos elasmobrânquios as estratégias de vida são variadas, dentre dessas estratégias podem ser destacados o uso de habitat e a movimentação que as espécies realizam durante seu ciclo de vida. Essas movimentações estão intimamente relacionadas a busca por abrigo, alimentação e cortejo sexual, que estão atrelados em muitos casos aos estágios reprodutivos das espécies, os quais se diferenciam para espécies costeiras e oceânicas, como também estão relacionadas ao tamanho do animal (HUETER et al., 2005; CARLSON et al., 2008; KNIP et al; 2012; CHIN et al., 2013;). São comportamentos complexos específicos para

cada espécie, e podem também ter variações intraespecíficas, dependendo da região onde habitam, como por exemplo a utilização de áreas berçário. O uso e definições de áreas berçários foi introduzido em 1900 (BASS, 1978). Atualmente novas definições, propôs que nessas áreas: (1) abundância relativa; (2) persistência na área; e (3) uso da área por anos subsequentes (HEUPEL et al., 2007). Esses critérios se tornaram valiosas para gestão da pesca, juntamente com novas discussões apresentadas em 2018 (HEUPEL et al., 2018).

Para descobrir os padrões associados a movimentação e uso de habitat alguns métodos vêm sendo utilizados atualmente, os quais, individualmente ou em conjunto, vem fornecendo informações relevantes nesse contexto. Dentre os métodos utilizados, se destacam o uso da telemetria acústica e por satélite, que tem exibido alta aplicabilidade para diversos estudos com tubarões (HAZIN et al., 2013; OH et al., 2017), porém possui alto custo, e requer processos como captura e marcação de indivíduos vivos, além dos dados serem restritos apenas a determinado período de vida do animal (FRASER et al., 2018). Nas últimas décadas, a composição química e elementar de vértebras de tubarões e raias tem sido utilizada como uma ferramenta de investigação promissora para validação de estimativas de idade, determinação de estrutura de estoque e conectividade populacional, acesso a ambientes natais e habitat de juvenis, elucidação de padrões migratórios e de movimentação (SMITH, 2013; SMITH et al., 2016; MCMILLAN et al., 2017^a; MCMILLAN et al., 2017^b; PISTEVOS et al., 2019). Nos elasmobrânquios diferentes marcadores naturais podem ser utilizados, como a cartilagem da mandíbula, espinhos da cauda e a vértebras, sendo a última a estrutura mais utilizada (MCMILLAN et al., 2017^a). As vértebras são formadas por um tecido cartilaginoso rodeado por uma matriz extracelular de proteínas (proteoglicano e colágeno), que pode ser mineralizada por cristais de fosfato de cálcio e hidroxapatita (KLINLEY, 2013). À medida que o animal cresce ocorre a deposição de anéis concêntricos, formando bandas opacas (verão) e translúcidas (inverno), seguido por uma *birth band* (banda de nascimento), representando o período pré e pós nascimento do indivíduo (CAILLIET et al., 2006^a). Nessa estrutura ocorre a incorporação de diversos elementos-traço, esses elementos substituem o cálcio nas vértebras, ficando presos na matriz orgânica cartilaginosa das partes duras, sendo mineralizados com depósitos de fosfato de cálcio $\text{Ca}^{10}(\text{PO}_4)^6(\text{OH})^2$, onde após a mineralização permanente não há deposição e reabsorção desses elementos sendo consideradas estruturas metabolicamente inertes (DOYLE 1968; CLEMENT, 1992; DEAN et al., 2015), permitindo assim que sejam detectados e mensurados registros consistentes. Estudos com apatita, aragonita e hidroxapatita têm demonstrado que a maioria dos elementos traços são incorporados via substituição direta do

cálcio por bário (Ba) (WELLS et al., 2000), cádmio (Cd) (BIGI et al., 1991; WELLS et al., 2000), ferro (Fe) (PON-ON et al., 2008), lítio (Li) (MAYER et al., 1986), magnésio (Mg) (AOBA et al., 1992), manganês (Mn) (PON-ON et al., 2008), chumbo (Pb) (BIGI et al., 1991), e estrôncio Sr (SCHOENBERG, 1963; WELLS et al., 2000). Para outros elementos a incorporação e aprisionamento ocorrem de outra forma, como para o zinco (Zn), que se concentra nos espaços nos espaços intersticiais da matriz durante o processo de acreção (TANG et al., 2009)

Os elementos mais utilizados na microquímica e que apresentam maiores limites de detecção são o Li, Mg, Mn, Sr, Zn e o Ba (TILLET et al., 2011^a), esses elementos têm sido considerados *proxies* confiáveis que podem refletir de uma maneira cronológica, a massa de água ou as condições ambientais que um tubarão experimentou ao longo da sua vida (MCMILLAN et al., 2017^a), formando traços ambientais. Evidências experimentais indicam que tais assinaturas podem ser acumuladas nos elasmobrânquios em apenas três semanas de residência em um ambiente específico (WERRY et al., 2011), tornando este um excelente biomarcador para estudos ecológicos. A entrada desses elementos se dá via absorção intestinal, branquial e secundariamente pela pele e pelo néfron renal, bem como a assimilação via absorção de água (TILLET et al., 2011a). Não necessariamente esses componentes irão refletir diretamente o ambiente marinho, de forma que são controlados por barreiras fisiológicas como ontogenia e condições relacionadas a alimentação, onde a dieta possui um papel importante na composição elementar vertebral (CAMPANA et al., 2002), como também características físico-químicas do ambiente (SMITH et al., 2013) com grande influência de aspectos abióticos, como por exemplo a salinidade e temperatura da água (TILLET et al., 2011; SMITH, 2013).

É importante levar em consideração na interpretação dos resultados fatores que influenciam na disposição e presença dos elementos nas partes duras dos elasmobrânquios. Apesar da área apresentar uma grande lacuna, atualmente estudos experimentais tem elucidado questões relevantes abordando fatores físicos que podem promover confusões. No primeiro estudo com elasmobrânquios realizado, examinando o efeito de fatores extrínsecos e intrínsecos na química vertebral, Smith et al., (2013) encontraram que o Ba na água está positivamente relacionado com o Ba nas vértebras da raia *Urobatis halleri*, e que a temperatura apresenta influência negativa na incorporação do Mg e Ba, e positiva para o Mn, e nenhum efeito foi encontrado para o Sr. Em estudo experimental de Pistevos et al., (2019^a) foram investigados os efeitos da temperatura da água e do pH de forma independente e combinada na composição da vértebra da espécie *Heterodontus portusjacksoni*. Os resultados demonstraram que as razões

elementares de Ba/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca apresentaram respostas Mg/Ca e Li/Ca. Os autores concluíram que a incorporação de elementos traços na vértebra é um processo governado por fatores extrínsecos (ex., temperatura da água e pH) e intrínsecos (ex: condição fisiológica e sexo) codependentes, que podem auxiliar na reconstrução de movimentos e uso de habitats dos tubarões.

Alguns estudos com otólitos também demonstraram que há uma grande complexidade das influências ambientais sobre a absorção dos elementos, além de alta especificidade, sendo espécie-específico (GILLANDERS e KINGSFORD, 2003; ELSDON e GILLANDERS, 2004). Efeitos da temperatura e salinidade da água, foram observados em estudo multifatorial em ambiente controlado com *Dicentrarchus labrax*, indicando que a concentração elementar de Sr/Ca e Ba/Ca nos otólitos foi positivamente relacionada a concentração da água, além de efeitos da temperatura na incorporação e composição de elementos (REIS-SANTOS et al., 2013). Os elementos também podem ter diferentes disposições ao longo da vértebra. O Zn, por exemplo, demonstrou uma variação na deposição ao longo da vértebra, com maiores concentrações principalmente nas regiões internas, além de diferenças interespecíficas, demonstrando alta presença pré-natal (RAOULT et al., 2018).

A preparação das amostras para análises elementares também deve ser feita com cautela, processos de armazenamento atualmente são bem descritos, principalmente levando em consideração a amplitude de estudos relacionados aos otólitos, onde protocolos já foram desenvolvidos e estabelecidos (MILTON e CHENERY, 1998; PROCTOR e THRESHER, 1998), devendo ser considerados ao utilizar os elasmobrânquios. Mohan et al., (2017) desenvolveram abordagens relacionadas aos efeitos de limpeza e armazenamento direcionado para as vértebras dos elasmobrânquios, utilizando tratamentos com etanol 70%, formol 10%, congelamento e hipoclorito de sódio a 8,25% para a espécie *Carcharhinus limbatus*, os resultados demonstraram alterações significativas, onde o formol promoveu diminuição em Na/Ca e Mg/Ca e o hipoclorito de sódio promoveu aumento na relação Na/Ca, porém o uso de etanol e o congelamento das amostras não afetaram as proporções de elemento/Ca.

Nas últimas décadas, a composição da química das vértebras de elasmobrânquios tem auxiliado a elucidar diversos aspectos ecológicos, os quais podem ser exemplificados por alguns estudos, como a ampla utilização dessa ferramenta para avaliar movimentos ontogenéticos em gradientes de salinidade e em regiões de ressurgência (RAOULT et al., 2016; MOHAN et al., 2018). Movimento de adultos em áreas berçários são evidenciados, por exemplo, por variações nas taxas de Sr/Ba vertebral (MCCULLOCH, 2005). A variabilidade

das razões elemento/Ca vertebral pode indicar o tempo de permanência dentro e fora da plataforma continental. Por exemplo, a razão Sr/Ca, Ba/Ca e Mg/Ca vertebral pode ser usada para inferir tempo de permanência em locais de diferentes salinidades (FEITOSA et al., 2020). O Ba também está relacionado com áreas de ressurgência costeira e aporte continental (MOHAN et al., 2018). O Mg é um elemento que varia com a salinidade, e tem sido assim utilizado para analisar mudanças em gradientes salinos, sendo normalmente maior em água doce que salgada (MCMILLAN et al., 2017^a). O Mn pode refletir proximidade a áreas de manguezal (PAILLON et al., 2014; SMITH et al., 2016^b).

Algumas pesquisas também permitiram esclarecer padrões muitas vezes inesperados. Em estudo com *Sphyrna lewini*, por exemplo, a utilização de marcadores de Sr/Ca, Ba/Ca, Sr/Ba e Pb/Ca na vértebra demonstraram que a espécie possui plasticidade ambiental e comportamental maior do que o esperado (COIRATON et al., 2020). Os autores observaram alta associação da espécie à ambientes costeiros, onde as fêmeas utilizaram habitats altamente variáveis e os machos revezaram entre ambientes costeiros e pelágicos. Ainda nesse estudo, as variações nas taxas de Pb/Ca vertebral foram relacionadas ao uso de habitats costeiros contaminados. Mcmillan et al., (2018) também encontraram plasticidade ambiental para a espécie *Galeorhinus galeus*, demonstrando a utilização de diferentes áreas por filhotes, apontando a importância da conservação dessas diferentes áreas para manutenção da espécie. Também já foi demonstrado viabilidade ao utilizar assinaturas elementares de embriões no útero como uma marca materna de histórico ambiental (COIRATON e AMEZCUA, 2020). Estudos com gênero *Rhizoprionodon* para uso de habitat e movimentações contemplam apenas a espécie *R. terranova* na Flórida EUA, utilizando monitoramento acústico sugerindo que a espécie possui múltiplos comportamentos de residência, com áreas de vida geralmente pequenas, e que a área de vida pode ser mais influenciada pelo tamanho do corpo do que por ontogenia, e que os indivíduos entravam e saíam do local de estudo, com padrões de residência, e de presença e ausência variando, apresentando alguma filopatria (CARLSON et al., 2008). Também foi observado que a espécie não usa apenas um habitat discreto, porém uma série de baías costeiras e estuários ao longo do estágio juvenil, podendo inclusive se mudar para baías adjacentes.

No Brasil há dois estudos aplicando a microquímica para elasmobrânquios, realizado na costa Norte e Nordeste (FEITOSA et al., 2020; FEITOSA et al., 2021). Em umas das avaliações de uso de habitat realizada para a espécie *Carcharhinus porosus*, foi demonstrada a importância da região para todos os estágios de vida, desta espécie de tubarão classificada como

Criticamente em Perigo (CR) (FEITOSA et al., 2020). Para gestão a nível regional, e a conservação de espécies que possuem alta mobilidade, principalmente entre diferentes estados, é essencial entender a dinâmica dessas movimentações, como também fidelidade a certos locais, como possíveis áreas berçário e de acasalamento, ambientes natais e conectividade entre populações, como também possíveis interações e proximidade a contaminantes. Assim devido a essa grande lacuna para diversas espécies, especialmente para espécies costeiras, com tais justificativas o presente estudo busca investigar padrões associados a movimentação e uso de habitat dessa espécie com altos índices de pescaria, como também sua vulnerabilidade a contaminantes pelos habitats os quais ela frequenta, visando a identificação de áreas prioritárias de proteção buscando promover esforços para conservação. Ressalta-se também a importância de levantar informações específicas e de espectro regional, para que futuras comparações possam ser feitas permitindo a descrição de comportamentos da espécie a nível nacional e internacional.

1.4 METAIS E BIOACUMULAÇÃO

No último século, e principalmente após a revolução industrial, as atividades antropogênicas aumentaram rapidamente, propiciando a entrada de diversos poluentes no ambiente aquático. Poluentes são por definição substâncias provenientes das atividades antrópicas introduzidas no meio ambiente e que possuem efeitos nocivos, enquanto os contaminantes dizem respeito à entrada de substâncias estranhas no meio ambiente com potencial de serem tóxicas. Assim todo poluente pode ser considerado um contaminante, porém nem todo contaminante é um poluente (STENGEL et al., 2006; CHAPMAN, 2007). Muitas vezes essa diferenciação se torna dificultosa, pois em muitos casos as concentrações nas quais o contaminante torna-se poluente não são bem definidas (STENGEL et al., 2006), devendo ser consideradas medições químicas e biológicas (CHAPMAN, 2007). Atualmente a presença de muitos poluentes tem sido detectada no ambiente marinho, interagindo diretamente com os organismos (ex., elasmobrânquios), dentre esses, os poluentes orgânicos persistentes (POPs) como os bifenilas policlorados (PCBs), dibenzo furanos policlorados (PCDFs), dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs), pesticidas (por exemplo, DDT, hexaclorobenzeno ou (HCB), óleo cru, detritos marinhos como o microplástico (PARTON, 2020) e diversos elementos inorgânicos (KIBRIA e HAROON, 2015; TIKTAK et al., 2020).

Uma categoria de poluentes que apresentou um aumento expressivo nas últimas décadas no ambiente marinho foram os metais não-essenciais. Apesar de atuarem como poluentes, os metais ocorrem naturalmente no ambiente, vindos de fontes como rochas, solos, hidrosfera, atividades vulcânicas, e queima de florestas (BOSCH et al., 2016). Porém, na maioria das vezes, encontram-se em sua forma oxidada (catiônica), como em material biológico e minérios (GEERT, 2013). Esses metais e metaloides consistem em uma fonte de poluição inorgânica, como o mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr) e arsênio (As) assim como o zinco (Zn) e alumínio (Al), também se apresentando cada vez em maiores concentrações no ambiente marinho, sobrecarregando os ecossistemas (GEERT, 2013). Alguns são fundamentais para manutenção das funções fisiológicas de muitos organismos, considerada a classe dos metais essenciais (ex: Cr, Cu, Zn, Se). São responsáveis por funções como manutenção do equilíbrio eletroquímico adequado da membrana plasmática celular, cofatores em diversas enzimas como a oxidase do citocromo C, síntese de vitamina B12, funcionamento muscular, segundo mensageiro celular, dentre outras funções (GEERT, 2013). Porém vale ressaltar que muitos desses metais também podem se tornar tóxicos em altas concentrações (VALAVANIDIS e VLACHOGIANNI, 2010). Os metais não-essenciais são em sua grande maioria tóxicos, como é o caso do As, Cd, Hg, e Pb, cuja exposição leva a efeitos deletérios aos organismos vivos. Tais metais e metaloides acabam chegando ao ambiente marinho de diversas formas, como por escoamento de efluentes, entradas de água doce, intemperismo e interações oceano-atmosfera (VALAVANIDIS e VLACHOGIANNI, 2010). As fontes desses contaminantes são derivados de muitas atividades antropogênicas, sendo as de maior contribuição a industrialização, as atividades portuárias, a destinação incorreta de resíduos, a agricultura, a mineração e a combustão (ISLAM e TANAKA, 2004; MENDIL et al., 2005; BARONE et al., 2013). O As está ligado, por exemplo, às atividades de fundição, fabricação de vidro, uso de pesticidas, herbicidas e fungicidas. O Cd vem principalmente de atividades como queima de combustíveis fósseis, incineração de lixo, e uso de alguns fertilizantes. Já o Hg, um dos metais mais perigosos e que recebe maior atenção e preocupação, vem de fontes como produção de tintas, equipamentos elétricos, baterias, fungicidas e é muito utilizado na medicina e odontologia (BOSCH et al., 2016; CASTRO-GONZÁLEZ e MÉNDEZ-ARMENTA, 2008). Ao ultrapassar limiares críticos, esses metais começam a causar danos à saúde dos organismos, podendo muitas vezes levar o organismo a óbito (GEERT, 2013). Os elementos metálicos são de especial preocupação visto que apresentam alto risco ecológico devido ao seu perfil de poluentes persistentes. Barbieri, (2009) demonstrou que em contrapartida à muitos poluentes orgânicos, não se degradam com o tempo (ARDESHIR et al.,

2017). Os metais também se diferenciam por sua disponibilidade no ambiente onde estão, muitos se dissolvem facilmente na água, se tornando biodisponíveis, permitindo sua absorção por organismos vivos (ARDESHIR et al., 2017).

Quando esses metais chegam ao ambiente aquático, podem interagir com os organismos, podendo ser absorvidos de diversas formas, como pela pele e através da placenta antes do nascimento (FRÍAS-ESPERICUETA et al., 2019), pelo contato com a água via sistema respiratório (brânquias) ou pela ingestão de alimentos já contaminados (MATHEWS et al., 2008; MATHEWS e FISHER, 2009). A ingestão de alimentos contaminados pode levar a processos de bioacumulação e biomagnificação (SHIPLEY et al., 2021) que correspondem a processos de acumulação e transferência de poluentes. A bioacumulação está relacionada ao acúmulo de compostos químicos/poluentes em organismos, concentrando essas substâncias em órgãos e tecidos (KIBRIA e HAROON, 2015), e se apresenta quando a ingestão se torna maior que a excreção (FRÍAS-ESPERICUETA et al., 2014^a). A biomagnificação é caracterizada pelo acúmulo de contaminantes através da transferência via cadeia trófica (MAZ-COURRAU et al., 2012). O potencial de bioacumular e biomagnificar é diferente para cada contaminante, espécie e organismo, sendo dependente e resultante do habitat onde o animal está vivendo, sua posição trófica (alimentação), tamanho corporal, sexo e idade (LYONS et al., 2013; LE BOURG et al., 2019) e o potencial do animal de processar e excretar o contaminante. Normalmente, animais maiores e de vida longa que se encontram no topo da cadeia alimentar, como diversas espécies de elasmobrânquios, tendem a acumular mais metais e outros contaminantes, como espécies da ordem Carcharhiniformes e Lamniformes (MAZ-COURRAU et al., 2012; TIKTAK et al., 2020). Algumas características tornam os tubarões particularmente suscetíveis a esses processos, como sua posição na cadeia trófica, e suas características biológicas como vida longa, crescimento lento e grande tamanho (KIBRIA e HAROON, 2015). Esses animais têm grande potencial para serem utilizados como sentinelas ambientais (FISK et al., 2002; BUCK et al., 2019) pois são bioindicadores promissores, que nos permitem realizar uma avaliação da qualidade do ambiente onde vivem, além de permitirem o monitoramento dos ecossistemas e populações a longo prazo, em diferentes escalas temporais e espaciais (PARENTE e HAUSER-DAVIS, 2014; TORRES et al., 2017).

O ambiente marinho costeiro é particularmente vulnerável a poluição, pela proximidade das fontes de contaminação e por sofrer grandes descargas de poluentes todos os dias, resultando em locais críticos para a sobrevivência de algumas espécies (ISLAM e TANAKA, 2004; COSTA et al., 2012). Considerando a dependência, permanência e fidelidade

de muitos tubarões ao ambiente costeiro, como as espécies do gênero *Rhizoprionodon*, a poluição marinha, se torna particularmente preocupante para a saúde e resiliência destes organismos. De fato, a contaminação ambiental é um problema crescente e uma ameaça emergente para os elasmobrânquios, sendo necessário avaliar os impactos da bioacumulação nestes importantes componentes do ecossistema marinho costeiro (RUMBOLD et al., 2014). Visto que a maioria dos tubarões ocupam elevados níveis da cadeia trófica e se alimentam de uma grande variedade de presas, estes animais também podem sofrer os efeitos da biomagnificação (MATHEWS et al., 2008). É possível observar as consequências dos efeitos negativos da bioacumulação e biomagnificação em diversos componentes da biota (CHOUVELON et al., 2019), partindo da intoxicação, ao envenenamento, efeitos carcinogênicos, teratogênicos, mutagênicos e alguns casos, levam até a morte (FARIA, 2003). A presença de metais tóxicos e essenciais em excesso em muitas espécies de elasmobrânquios vem indicando que estes organismos retêm altas concentrações de contaminantes provenientes das atividades antrópicas (EVANS e WEINGARTEN, 1990; TUROCZY et al., 2000). Já foi demonstrado que as concentrações de diversos metais, como Cu, Zn, Cd, Hg e Pb podem variar de acordo com o tecido analisado (TERENGGANU et al., 2017). Alguns fatores como grau de exposição, via de captação e a magnitude de exposição irão determinar o grau dos efeitos tóxicos nos organismos (ANSARI et al., 2004; BOSCH et al., 2016). Já foram relatadas diferenças intra e interespecíficas entre indivíduos (HORNUNG et al., 1993; CANLI e ATLI, 2003). Alterações fisiológicas e osmorregulatórias em tubarões também já foram observadas (DE BOECK et al., 2001, 2010; WOSNICK et al., 2021). Efeitos do Cd e outros metais no músculo liso vascular da espécie *Squalus acanthias* foram detectados, atuando como vasoconstritores em altas concentrações (EVANS e WEINGARTEN, 1990). Outros processos como interferência em secreções da glândula retal, alterações no sistema cardiovascular, alterações de parâmetros no sangue e síntese de DNA, influências em processos reprodutivos e desenvolvimento também foram observados (WHEELER et al., 2020). A transferência materna de metais também já foi observada para algumas espécies vivíparas (LYONS e LOWE, 2013; FRÍAS-ESPERICUETA et al., 2014^b; DUTTON e VENUTI, 2019; LOPES et al., 2019).

As análises de metais em elasmobrânquios, têm se concentrado em tecidos e órgãos específicos, sendo os mais utilizados as brânquias, o músculo, e o fígado. Porém isso é variável, tendo alguns estudos levantando informações relacionadas ao cérebro, glândula retal, olhos, entre outros (AMORIM-LOPES et al., 2020^a; WOSNICK et al., 2021^b). A presença e as concentrações de metais variam nos órgãos e tecidos. O fígado é um dos órgãos mais relevantes,

pois é responsável pela maior parte do armazenamento e detoxificação desses poluentes, inclusive apresentando biomarcadores que podem ser utilizados como indicadores de estresse por presença de metais (ARDESHIR et al., 2017). Atualmente, mais estudos relacionados a biomarcadores fisiológicos vêm sendo desenvolvidos, e esses marcadores podem trazer novas perspectivas sobre a presença e interação com metais, como algumas proteínas, que possuem a capacidade de se ligar aos metais. Denominadas metaloproteínas, podem ser utilizadas como biomarcadores relacionadas a interação e exposição com metais, podendo auxiliar no biomonitoramento relacionado a impactos no ambiente (HAUSER-DAVIS et al., 2020). A metalotioneína por exemplo, uma metaloproteína de baixo peso molecular, possui alta capacidade quelante a diversos íons metálicos, e tem sido amplamente utilizada como biomarcador de contaminação por metais em diferentes grupos taxonômicos (ROESIADI, 1994; VAN DER OOST et al., 2016).

A necessidade de monitorar a concentração desses metais também traz benefícios sociais e de saúde pública, visto que se torna possível a avaliação do potencial tóxico para consumo da carne das raias e tubarões (BARBIERI, 2009). A situação relacionada ao consumo desses animais se torna ainda mais agravante tendo em vista que 27% (1,9 bilhão de pessoas) da população mundial vive a 100 km da costa, tendo como dependência em muitos locais os frutos do mar como grande parte da dieta e a pesca como fonte de renda (KUMMU et al., 2016). Para o estado do Paraná a situação não é diferente. Por apresentar diversas comunidades pesqueiras, a carne de cação é um dos principais constituintes da alimentação dos pescadores, suas famílias e das comunidades litorâneas ao redor. As circunstâncias se tornam particularmente preocupantes tendo em vista que espécies do gênero *Rhizoprionodon* são as mais capturadas no local (BORNATOWSKI et al., 2012). Além do consumo direto, a exposição aos poluentes também pode vir de outras fontes, como produtos derivados de raias e tubarões, como a sopa das nadadeiras e suplementos feitos da cartilagem e do óleo do fígado, muito usado em produtos cosméticos e pela indústria farmacêutica (DULVY et al., 2014; CARDEÑOSA et al., 2017; FERRETTI et al., 2020). Dentre os contaminantes no ambiente, os metais e metaloides estão entre as toxinas que mais normalmente se acumulam nos peixes e que podem resultar em problemas de saúde quando excedem níveis seguros de consumo (LLOBET et al., 2003). No decorrer do tempo, a exposição à poluentes como metais tem sido relacionado a diversos distúrbios fisiológicos em humanos. O Hg, por exemplo, é altamente neuro tóxico (KIBRIA e HAROON, 2015). O As e o Pb também estão associados a diversas patologias (SCHROEDER e DARROW, 1973; CASTRO-GONZÁLEZ e MÉNDEZ-ARMENTA, 2008).

Atualmente, já são descritos níveis permitidos de consumo seguro para alguns metais, como para o Hg por exemplo, atualmente na União Europeia e no Brasil, o consumo máximo permitido para a maioria das espécies é de 0,5 mg/kg⁻¹ e 1,0 mg/kg⁻¹ para espécies predadoras, o mesmo critério sugerido pelo Codex Alimentarius (PORTARIA N 977, 1998). Porém essas informações ainda são inexistentes para muitos metais, indicando a necessidade de maiores investigações sobre níveis seguros para a saúde humana e também para a saúde dos elasmobrânquios.

Muitos estudos têm contemplado mamíferos marinhos (KEHRIG et al., 2016), peixes teleósteos (AFONSO et al., 2017), e moluscos (LINO et al., 2016), porém para os elasmobrânquios, principalmente no Brasil, a atenção ainda é baixa em comparação a outros grupos taxonômicos, tornando assim o cenário ainda mais preocupante, devido as problemáticas associadas aos mesmos (DULVY et al., 2014). Pesquisas recentes realizadas no Brasil contemplando algumas espécies costeiras e ameaçadas (LOPES et al., 2019; HAUSER-DAVIS et al., 2020^a, 2020^b; MARTINS et al., 2020), demonstraram níveis acima dos recomendados por agências de saúde mundiais (MARTINS et al., 2020), além dos potenciais impactos negativos na saúde dos animais (WOSNICK et al., 2021^b). Para as espécies *R. lalandii* e *R. porosus* dois estudos foram realizados, ambos no sudeste brasileiro (LACERDA, 2000; AMORIM-LOPES et al., 2020^a). Entretanto, os dois estudos contemplaram apenas concentrações de Hg. Para *R. porosus* (LACERDA et al., 2016) encontraram altas concentrações para a espécie na região Nordeste (509 ng.g-1 por peso úmido), sendo a espécie com maior concentração dentre as contempladas pela pesquisa. Em nível global, estudos com o gênero *Rhizopriondon* também elencam uma problemática para as espécies na interação com contaminantes (ESPERICUETA et al., 2014^c, 2015; ADEL; MOHAMMADMORADI et al., 2017; SOMERVILLE et al., 2020; FRÍAS- JULIO et al., 2022^a; ZAMORA-ARELLANO et al., 2022). Já existem também evidências de transferência materna (AMORIM-LOPES et al., 2020^b). No Caribe, a avaliação do metilmercúrio (MeHg), a forma mais tóxica do mercúrio, em *R. porosus* demonstrou que esta é a espécie que mais bioacumula MeHg nas teias tróficas do Mar do Caribe (RUEDA-BERNAL et al., 2020). Apesar dessas pesquisas, ainda há uma grande lacuna a ser preenchida, principalmente para *R. lalandii*. No estado do Paraná, essas informações são escassas para os elasmobrânquios, e dados toxicológicos irão permitir o mapeamento da saúde das populações locais, bem como o monitoramento da qualidade das espécies comumente consumidas. Tendo em vista essas justificativas, e a importância da carne de cação para as comunidades regionais, desvendar a presença de metais, suas concentrações,

e a forma como esses contaminante estão afetando os tubarões da região, irá permitir que novas perspectivas e melhores orientações sejam propostas na região.

1.5 ÁREA DE ESTUDO

A zona costeira paranaense (Figura 2), local do presente estudo, está localizada entre os paralelos 25° e 26° de latitude sul e 48° e 49° de longitude oeste e 98 km² de extensão. A plataforma continental é extensa, possuindo largura de 175 a 190 km. No mosaico marinho-costeiro dois grandes estuários estão presentes, Complexo estuarino de Paranaguá com 612 km², com rios que sofrem influência da maré e correm do Sul para o Norte, onde o rio Guaraguaçu e Perequê desaguam diretamente no oceano (LANA et al., 2001). No local também ocorre a Baía de Guaratuba, com 50,19 km² (IBGE, 2003), constitui um dos sistemas fluviais mais importante da zona litorânea. Somam-se ainda dois estuários menores, um formado na área de Ararapira e outro do rio Saí-Guaçu (MARONE et al., 2006). Nesse litoral é possível observar a presença de quase todos os ecossistemas costeiros encontrados no Brasil, como planícies costeiras de areia fina, manguezais, marismas, costões rochosos, bancos sem vegetação no interior das baías, pequenas dunas, além da presença de ilhas de grande extensão como a Ilha das Peças, a Ilha Rasa, Ilha do Mel, Ilha da Cotinga e Ilha rasa da cotinga (LANA et al., 2001). A área que abrange a região de Serra do Mar e planície litorânea é considerada de alta diversidade e importância ambiental (MELLO et al., 2011). Tais características como a presença de grandes estuários e plataforma continental extensa propicia um ambiente de alta disponibilidade alimentar, podendo ser considerada área de parto e berçário para algumas espécies de raias e tubarões (BORNATOWSKI et al., 2012).

A faixa de latitude onde se localiza o litoral do Paraná ocupa uma zona predominantemente com características tropicais/subtropicais no verão, e mar temperado no inverno (ANGULO, 2005). O processo de transição é de forma constante, relacionado ao regime hidrográfico na plataforma próxima a zona de convergência subtropical. O local pode ser dividido em áreas interiores lagunares, e áreas externas a plataforma continental rasa (<20m) (SEMA, 2006). Esses setores estão altamente associados, por influxos e efluxos de água condicionados pelas marés. As bacias de Antonina e Paranaguá apresentam deficiência hídrica na estação de inverno, pela ocorrência de menor precipitação, que se intensifica no verão. Intrusões de fundo, com influência da penetração da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) no final da primavera e no início do verão (dezembro e março) também estão presentes

(MATSUURA, 1986). No litoral do Paraná também ocorrem processos de drenagem continental, devido ao deslocamento da água da plataforma para áreas afastadas da costa, ocorre a entrada da ACAS, trazendo nutrientes inorgânicos que enriquecem a base da cadeia na zona eufótica (CASTRO-FILHO et al., 1987). Isso produz estratificação térmica no verão, causada justamente pelo aquecimento da superfície do mar e esfriamento do fundo. No mar aberto a homogeneidade hidrográfica está mais relacionada ao sistema aberto do que a área mais costeira e interna (BRANDINI, 2004). Setores mais próximos a linha da costa e da boca das baías são mais afetados por processos como drenagem continental e ressuspensão de sedimento por circulação da maré e pelas ondas (BRANDINI, 2004). Por último, a drenagem continental da zona costeira está altamente associada a pluviosidade e regimes de ventos, que exerce influência nos padrões de turbidez e salinidade, aumentando nos meses de maiores precipitações, ou seja, de outubro a março (SEMA, 2006). Esses episódios de enriquecimento da plataforma rasa modificam as relações tróficas no local e a estrutura das comunidades (BRANDINI, 1990). Tais características, juntamente com os regimes de marés, devem ser considerados quanto a dispersão de poluentes do sedimento, como os metais.

O litoral do Paraná apresenta pouca extensão, porém uma grande variedade de habitats marinhos representados por diferenças geológicas e sedimentológicas, com predominância de habitats lodosos, com poucas ilhas rodeadas por costões rochosos, além do registro em pontos isolados de fundos rochosos (LANA e BERNARDINO, 2018). A salinidade no local varia de 29 a 34, aumentando conforme se afasta da costa. Outra característica do local de estudo é a presença de dois grandes portos instalados no complexo estuarino de Paranaguá, o porto de Antonina e de Paranaguá, este último sendo o mais ativo e um dos maiores portos em exportação de grãos da América Latina, responsável por uma carga de mais de 25 milhões de toneladas por ano (SANTOS et al., 2009), além do transporte de diversos outros produtos, como minerais, petróleo e fertilizantes (CHOUERI et al., 2009). Dragagem do canal de acesso aos portos e atividades baseadas no ambiente terrestre tem causado impactos negativos na região, como o aumento significativo da poluição, com focos em áreas portuárias e urbanas, degradação dos habitats, ocupações, e conflitos nas atividades pesqueiras (SEMA, 2006).

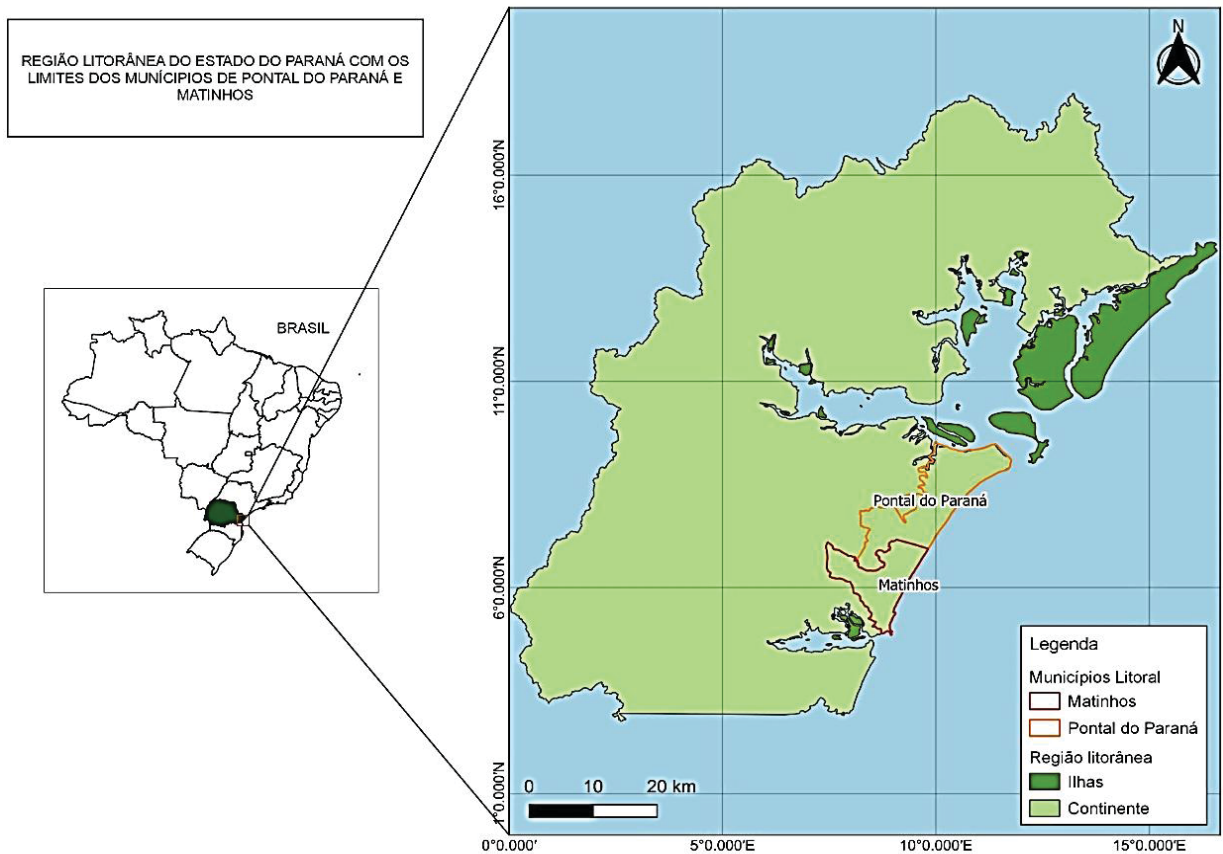


Figura 2. Mapa do litoral do estado do paraná no sul do brasil, representando os municípios de desembarque pesqueiros do estudo. Fonte: A autora, 2023.

2. HIPÓTESES DE PESQUISA

H1: Se as popula es de *R. lalandii* do Paraná realizam migra es ontogenéticas *cross-shelf*, então   esperado encontrar diferenças na razão Ba/Ca vertebral entre as porões distintas das vértebras formadas em indivíduos com diferentes tamanhos.

H2: Se as fêmeas e os machos utilizam áreas distintas de habitat   esperado encontrar diferenças na razão Ba/Ca vertebral entre fêmeas e machos, indicando segrega o sexual.

H3: Se há rela o de locais com influência estuarina e contaminantes esperamos encontrar associa o da razão Ba/Ca vertebral com contaminantes nos tecidos.

H5: Se os metais não essenciais são bioacumulados nos tecidos de *R. lalandii*, então   esperado encontrar uma rela o direta entre as maiores concentra es desses metais com o tamanho dos exemplares da espécie.

H6: Se ambos os sexos de *R. lalandii* ocupam os mesmos habitats na região, então é esperado encontrar concentrações similares de metais nos tecidos de machos e fêmeas.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL: Identificar os padrões de movimentação por meio das assinaturas elementares vertebral e a bioacumulação de metais essenciais e não-essenciais com potencial tóxico nos tecidos hepático, branquial e muscular em *Rhizoprionodon lalandii* na costa do Paraná.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Identificar os padrões de movimentação da espécie no ambiente marinho utilizando a razão Ba/Ca vertebral;
- Avaliar o efeito da variabilidade no uso de hábitat, sexo e do tamanho dos indivíduos na bioacumulação de mercúrio no músculo;
- Identificar o potencial de ambos os sexos da espécie habitando a plataforma continental do Paraná em bioacumular metais;
- Verificar se a carne de *Rhizoprionodon lalandii* comumente consumida no litoral do Paraná está em conformidade com os níveis de segurança.

REFERÊNCIAS

- ADEL, M.; MOHAMMADMORADI, K.; LEY-QUIÑONEZ, C. P. Trace element concentrations in muscle tissue of milk shark, (*Rhizoprionodon acutus*) from the Persian Gulf. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 6, p. 5933–5937, 2017.
- AFONSO, A.; GUTIÉRREZ, A. J.; LOZANO, G.; GONZÁLEZ-WELLER, D.; RUBIO, C.; CABALLERO, J. M.; HARDISSON, A.; REVERT, C. Determination of toxic metals, trace and essentials, and macronutrients in *Sarpa salpa* and *Chelon labrosus*: risk assessment for the consumers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 11, p. 10557–10569, 2017.
- AMORIM-LOPES, C.; WILLMER, I. Q.; ARAUJO, N. L. F.; DE PEREIRA, L. H. S. S.; MONTEIRO, F.; ROCHA, R. C. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; DOS SANTOS, L. N.; SICILIANO, S.; VIANNA, M.; HAUSER-DAVIS, R. A. Mercury screening in highly consumed sharpnose sharks (*Rhizoprionodon lalandii* and *R. Porosus*) caught artisanally in southeastern Brazil. **Elementa**, v. 8, n. 1, 2020a.
- ANGULO, R. J. **Mapa do cenozóico do litoral do estado do paraná cenozoic map of the state of paraná coastal zone**. 2005.
- ANSARI, T. M.; MARR, I. L.; TARIQ, N. **Heavy Metals in Marine Pollution - A Mini Review Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology**. 2004.
- AOBA, T., MORENO, E. & SHIMODA, S. Competitive adsorption of magnesium and calcium ions onto synthetic and biological apatites. **Calcified Tissue International** 51, 143–150, 1992.
- ARDESHIR, R. A.; MOVAHEDINIA, A.; RASTGAR, S. American Journal of Toxicology Fish Liver Biomarkers for Heavy Metal Pollution: A Review Article. **American Journal of Toxicology**, v. 2, n. June, p. 1–8, 2017.
- BA, A.; DIOUF, K.; GUILHAUMON, F.; PANFILI, J. Slow growth of the overexploited milk shark *Rhizoprionodon acutus* affects its sustainability in West Africa. **Journal of Fish Biology**, v. 87, n. 4, p. 912–929, 2015.
- BARBIERI, E. Effects of zinc and cadmium on oxygen consumption and ammonium excretion in pink shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*, Pérez-Farfante, 1967, Crustacea). **Ecotoxicology**, v. 18, n. 3, p. 312–318, 2009.
- BARONE, G.; GIACOMINELLI-STUF, R.; STORELLI, M. M. Ecotoxicology and Environmental Safety Comparative study on trace metal accumulation in the liver of two fish species (Torpedinidae): Concentration – size relationship. 2013.
- BARRETO, R. R.; BORNATOWSKI, H.; MOTTA, F. S.; SANTANDER-NETO, J.; VIANNA, G. M. S.; LESSA, R. Rethinking use and trade of pelagic sharks from Brazil. **Marine Policy**, v. 85, n. September, p. 114–122, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2017.08.016>>.

- BAUM, J. K.; MYERS, R. A.; KEHLER, D. G.; WORM, B.; HARLEY, S. J.; DOHERTY, P. A. Collapse and conservation of shark populations in the Northwest Atlantic. **Science**, v. 299, n. 5605, p. 389–392, 2003.
- BORNATOWSKI, H. Ecologia trófica e reprodução do cação-frango *Rhizoprionodon lalandii* (elasmobranchii , carcharhinidae), capturado no sul do brasil. **Ecologia**, 2010.
- BIGI, A., GANDOLFI, M., GAZZANO, M., RIPAMONTI, A., ROVERI, N. & THOMAS, S. A. Structural modifications of hydroxyapatite induced by lead substitution for calcium. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 2883–2886. 1991. doi: 10.1039/DT9910002883.
- BORNATOWSKI, H.; ABILHOA, V.; RIBEIRO, I. K. **Tubarões e raias capturados pela pesca artesanal no Paraná: guia de identificação**. 124 p. 2012.
- BOSCH, A. C.; O'NEILL, B.; SIGGE, G. O.; KERWATH, S. E.; HOFFMAN, L. C. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 1, p. 32–48, 2016.
- BRANDINI. Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters off Southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/March 1984). *Hydrobiologia*, 196:111-148. 1990.
- BUCK, D. G.; EVERS, D. C.; ADAMS, E.; DIGANGI, J.; BEELER, B.; SAMÁNEK, J.; PETRLIK, J.; TURNQUIST, M. A.; SPERANSKAYA, O.; REGAN, K.; JOHNSON, S. A global-scale assessment of fish mercury concentrations and the identification of biological hotspots. **Science of the Total Environment**, v. 687, p. 956–966, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.159>>.
- CAILLIET, G. M.; SMITH, W. D.; MOLLET, H. F.; GOLDMAN, K. J. Age and growth studies of chondrichthyan fishes: The need for consistency in terminology, verification, validation, and growth function fitting. **Environmental Biology of Fishes**, v. 77, n. 3–4, p. 211–228, 2006.
- CAMHI, M.; FOWLER, S.; MUSICK, J.; BRÄUTIGAM, A.; FORDHAM, S. **Sharks and their relatives - ecology and conservation**. 271875–880 p. 1998.
- CAMPANA, S. E. Chemistry and composition of fish otoliths: Pathways, mechanisms and applications. **Marine Ecology Progress Series**, v. 188, p. 263–297, 1999.
- CAMPANA, S. E.; NATANSON, L. J.; MYKLEVOLL, S. Bomb dating and age determination of large pelagic sharks. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 59, n. 3, p. 450–455, 2002.
- CAMPOS, E. J. D. Estudos da circulação oceânica no Atlântico tropical e região oeste do Atlântico Subtropical Sul. **Tese de livre docência**. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 114p.c. 1995.
- CANLI, M. AND ATLI, G. The Relationships between Heavy Metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) Levels and the Size of Six Mediterranean Fish Species. 2003.

- CARDEÑOSA, D.; FIELDS, A.; ABERCROMBIE, D.; FELDHEIM, K.; SHEA, S. K. H.; CHAPMAN, D. D. A multiplex PCR mini-barcode assay to identify processed shark products in the global trade. **PLoS ONE**, v. 12, n. 10, p. 3–11, 2017.
- CARLSON, J. K.; BAREMORE, I. E. Changes in biological parameters of Atlantic sharpnose shark *Rhizoprionodon terraenovae* in the Gulf of Mexico: Evidence for density-dependent growth and maturity? **Marine and Freshwater Research**, v. 54, n. 3, p. 227–234, 2003.
- CARLSON, J. K.; HEUPEL, M. R.; BETHEA, D. M.; HOLLENSEAD, L. D. Coastal habitat use and residency of juvenile Atlantic sharpnose sharks (*Rhizoprionodon terraenovae*). **Estuaries and Coasts**, v. 31, n. 5, p. 931–940, 2008.
- CARRIER, J. C.; MUSIC, J. A.; HEITHAUS, M. R. **Biology of sharks and their relatives**. [s.l: s.n.]471–485 p. 2004.
- CASTRO-GONZÁLEZ, M. I.; MÉNDEZ-ARMENTA, M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 26, n. 3, p. 263–271, 2008.
- CEPSUL/ICMBIO. Avaliação do risco de extinção dos elasmobrânquios e quimeras no Brasil: 2010-2012. p. 67, 2016.
- CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution - Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 492–501, 2007.
- CHIN, A.; HEUPEL, M.; SIMPFENDORFER, C.; TOBIN, A. Ontogenetic movements of juvenile blacktip reef sharks: Evidence of dispersal and connectivity between coastal habitats and coral reefs. **Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems**, v. 23, n. 3, p. 468–474, 2013.
- CHOUERI, R. B.; CESAR, A.; TORRES, R. J.; ABESSA, D. M. S.; MORAIS, R. D.; PEREIRA, C. D. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A.; RIBA, I.; DELVALLS, T. A. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 7, p. 1824–1831, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.005>>.
- CHOUVELON, T.; STRADY, E.; HARMELIN-VIVIEN, M.; RADAKOVITCH, O.; BRACH-PAPA, C.; CROCHET, S.; KNOERY, J.; ROZUEL, E.; THOMAS, B.; TRONCZYNSKI, J.; CHIFFOLEAU, J. F. Patterns of trace metal bioaccumulation and trophic transfer in a phytoplankton-zooplankton-small pelagic fish marine food web. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, n. July, p. 1013–1030, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.047>>.
- CISNEROS-MONTEMAYOR, A. M.; BARNES-MAUTHE, M.; AL-ABDULRAZZAK, D.; NAVARRO-HOLM, E.; SUMAILA, U. R. Global economic value of shark ecotourism: Implications for conservation. **Oryx**, v. 47, n. 3, p. 381–388, 2013.
- CLEMENT, J. G. Re-examination of the fine structure of endoskeletal mineralization in chondrichthyans: Implications for growth, ageing and calcium homeostasis. **Marine and Freshwater Research**, v. 43, n. 1, p. 157–181, 1992.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Recommended international code of practice general principles of food hygiene**: CAC/RCP 1-1969, Rev. 4-2003. 2003. 31 p.

COIRATON, C.; AMEZCUA, F. In utero elemental tags in vertebrae of the scalloped hammerhead shark *Sphyrna lewini* reveal migration patterns of pregnant females. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-58735-8>>.

COIRATON, C.; AMEZCUA, F.; KETCHUM, J. T. New insights into the migration patterns of the scalloped hammerhead shark *Sphyrna lewini* based on vertebral microchemistry. **Marine Biology**, v. 167, n. 5, p. 1–18, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00227-020-3668-0>>.

COMPAGNO, L. J. v. Carcharhiniformes. **Sharks of the world**, v. 1893, p. 547–554, 1982.

CORSSO, T.; BARRETO, R.; MOTTA, F. S. Age and growth of two sharpnose shark species (*Rhizoprionodon lalandii* and *R. porosus*) in subtropical waters of the south-western Atlantic. n. Compagno 1984, 2020.

CORTES, E. Demographic analysis of the Atlantic sharpnose shark, *Rhizoprionodon terraenovae*, in the Gulf of Mexico. **Fishery Bulletin**, v. 93, n. 1, p. 57–66, 1995.

CORTÉS, E. Atlantic Shark Fisheries. Report on the status of U.S. living marine resources. **Our Living Oceans**, p. 137–147, 2009. Disponível em: <<http://spo.nmfs.noaa.gov/olo6th-edition.htm>>.

COSTA, M. F.; LANDING, W. M.; KEHRIG, H. A.; BARLETTA, M.; HOLMES, C. D.; BARROCAS, P. R. G.; EVERS, D. C.; BUCK, D. G.; CLAUDIA VASCONCELLOS, A.; HACON, S. S.; MOREIRA, J. C.; MALM, O. Mercury in tropical and subtropical coastal environments. **Environmental Research**, v. 119, p. 88–100, 2012.

DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE RECURSOS HÍDRICOS-SEMA, S.; DE ESTADO DO PARANÁ, G. Governo de estado do paraná secretaria de estado do meio ambiente e recursos hídricos-sema paraná-mar e costa subsídios ao ordenamento das áreas estuarina e costeira do paraná Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com Ênfase na Área Marinha **Programa Nacional de Meio Ambiente-PNMA II Curitiba-2006**.

DEAN, M. N.; EKSTROM, L.; MONSONEGO-ORNAN, E.; BALLANTYNE, J.; WITTEN, P. E.; RILEY, C.; HABRAKEN, W.; OMELON, S. Mineral homeostasis and regulation of mineralization processes in the skeletons of sharks, rays and relatives (Elasmobranchii). **Seminars in Cell and Developmental Biology**, v. 46, p. 51–67, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.semcd.2015.10.022>>.

DE BOECK, G. & EYCKMANS, M. & LARDON, I. & BOBBAERS, R. & SINHA, A.K. & BLUST, R. Metal accumulation and metallothionein induction in the spotted dogfish *Scyliorhinus canicula*. **Comparative Biochemistry and Physiology – Part A, Molecular & Integrative Physiology**, 155(4), 503–508. 2010. DOI: [10.1016/j.cbpa.2009.12.014](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.12.014).

DENT, F.; CLARKE, S. State of the global market for shark products. **FAO Fisheries and Aquaculture Technical paper No. 590**, p. 187, 2015.

DOYLE, J. Ageing changes in cartilage from *Squalus acanthias* L. **Comparative Biochemistry and Physiology** 25, 201–206, 1968.

DULVY, N.; FOWLER, S.; MUSICK, J.; CAVANAGH, R.; KYNE, P.; HARRISON, L.; CARLSON, J.; DAVIDSON, L. N.; FORDHAM, S.; FRANCIS, M.; POLLOCK, C.; SIMPFENDORFER, C.; BURGESS, G.; CARPENTER, K.; COMPAGNO, L. J.; EBERT, D.; GIBSON, C.; HEUPEL, M.; LIVINGSTONE, S.; SANCIANGCO, J.; STEVENS, J.; VALENTI, S.; WHITE, W. Extinction risk and conservation of the world's sharks and rays: (A) The landed catch of chondrichthyans reported to the Food and Agriculture Organization of the United Nations from 1950 to 2009 up to the peak in 2003 (black) and subsequent decline (red). **eLife**, v. 3, p. 1–34, 2014.

DULVY, N. K.; PACOUREAU, N.; RIGBY, C. L.; POLLOM, R. A.; JABADO, R. W.; EBERT, D. A.; FINUCCI, B.; POLLOCK, C. M.; CHEOK, J.; DERRICK, D. H.; HERMAN, K. B.; SHERMAN, C. S.; VANDERWRIGHT, W. J.; LAWSON, J. M.; WALLS, R. H. L.; CARLSON, J. K.; CHARVET, P.; BINEESH, K. K.; FERNANDO, D.; RALPH, G. M.; MATSUSHIBA, J. H.; HILTON-TAYLOR, C.; FORDHAM, S. v.; SIMPFENDORFER, C. A. Overfishing drives over one-third of all sharks and rays toward a global extinction crisis. **Current Biology**, v. 31, n. 21, p. 4773- 4787.e8, 8 nov. 2021.

DULVY, N. K.; SIMPFENDORFER, C. A.; DAVIDSON, L. N. K.; FORDHAM, S. v.; BRÄUTIGAM, A.; SANT, G.; WELCH, D. J. Challenges and Priorities in Shark and Ray Conservation. **Current Biology**, v. 27, n. 11, p. R565–R572, 2017.

DUTTON, J.; VENUTI, V. M. Comparison of Maternal and Embryonic Trace Element Concentrations in Common Thresher Shark (*Alopias vulpinus*) Muscle Tissue. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, n. 3, p. 380–384, 15 set. 2019.

EDWARDS, A. **Sharks of the world**. [s.l: s.n.]v. 17132 p. 1986.

EBERT DA, FOWLER S, COMPAGNO L, DANDO M, editors. *Sharks of the World: a Fully Illustrated Guide*. Plymouth: Wild Nature Press; 2013

ELSDON, T. S.; GILLANDERS, B. M. Fish otolith chemistry influenced by exposure to multiple environmental variables. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 313, n. 2, p. 269–284, 2004.

ELSDON, T. S.; WELLS, B. K.; CAMPANA, S. E.; GILLANDERS, B. M.; JONES, C. M.; LIMBURG, K. E.; SECOR, D. H.; THORROLD, S. R.; WALTHER, B. D. Otolith chemistry to describe movements and life-history parameters of fishes: Hypotheses, assumptions, limitations and inferences. **Oceanography and Marine Biology**, v. 46, n. 1, p. 297–330, 2008.

EVANS, D. H.; WEINGARTEN, K. The effect of cadmium and other metals on vascular smooth muscle of the dogfish shark, *Squalus acanthias*. v. 61, p. 275–281, 1990.

FARIA, M. A. M. Mercuralismo metálico crônico ocupacional. **Revista de Saúde Pública**, v. 37, n. 1, p. 116-27, 2003.

FEITOSA, L. M.; DRESSLER, V.; LESSA, R. P. Habitat Use Patterns and Identification of Essential Habitat for an Endangered Coastal Shark with Vertebrae Microchemistry: The Case Study of *Carcharhinus porosus*. **Frontiers in Marine Science**, v. 7, n. March, 2020.

FERNANDO MÁRQUEZ-FARIAS, J.; LEONARDO CASTILLO-GENIZ, J. Fishery biology and demography of the Atlantic sharpnose shark, *Rhizoprionodon terraenovae*, in the southern Gulf of Mexico. **Fisheries Research**, v. 39, n. 2, p. 183–198, 1998.

FERREIRA, B. P. Ciclo reprodutivo de *Rhizoprionodon lalandei* (Valenciennes) e *Rhizoprionodon porosus* (Poey) (Selachii, Carcharhinidae) na região de Barra de Guaratiba, RJ. **Annais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 60, n. 1, p. 91–101, 1988.

FERRETTI, F.; JACOBY, D. M. P.; PFLEGER, M. O.; WHITE, T. D.; DENT, F.; MICHELI, F.; ROSENBERG, A. A.; CROWDER, L. B.; BLOCK, B. A. Shark fin trade bans and sustainable shark fisheries. **Conservation Letters**, v. 13, n. 3, p. 1–6, 2020.

FISK, A. T.; TITTELMIER, S. A.; PRANSCHKE, J. C.; NORSTROM, R. J. Using anthropogenic contaminants and stable isotopes to assess the feeding ecology of Greenland sharks. **Ecology**, v. 83, n. 8, p. 2162–2172, 2002.

FORRESTER, G. E.; SWEARER, S. E. Trace elements in otoliths indicate the use of open-coast versus bay nursery habitats by juvenile California halibut. **Marine Ecology Progress Series**, v. 241, p. 201–213, 2002.

FRASER, K. C.; DAVIES, K. T. A.; DAVY, C. M.; FORD, A. T.; FLOCKHART, D. T. T.; MARTINS, E. G. Tracking the conservation promise of movement ecology. **Frontiers in Ecology and Evolution**, v. 6, n. OCT, p. 1–8, 2018.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; CARDENAS-NAVA, N. G.; MÁRQUEZ-FARÍAS, J. F.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; MUY-RANGEL, M. D.; RUBIO-CARRASCO, W.; VOLTOLINA, D. Cadmium, copper, lead and zinc concentrations in female and embryonic pacific sharpnose shark (*Rhizoprionodon longurio*) tissues. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 93, n. 5, p. 532–535, 2014a.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; RUELAS-INZUNZA, J.; BENÍTEZ-LIZÁRRAGA, R.; ESCOBAR-SÁNCHEZ, O.; OSUNA-MARTÍNEZ, C. C.; DELGADO-ALVAREZ, C. G.; AGUILAR-JUÁREZ, M.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; VOLTOLINA, D. Risk assessment of mercury in sharks (*Rhizoprionodon longurio*) caught in the coastal zone of Northwest Mexico. **Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 14, n. 4, p. 349–354, 2019.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; ZAMORA-SARABIA, F. K. G.; MÁRQUEZ-FARÍAS, J. F.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; RUELAS-INZUNZA, J.; VOLTOLINA, D. Mercurio total en hembras del tiburón bironche, *Rhizoprionodon longurio* y en sus embriones. **Latin American Journal of Aquatic Research**, v. 43, n. 3, p. 534–538, 2015.

GADIG, O. B. F. **Tubarões da costa brasileira**. n. March, 2014.

GALLAGHER, A. J.; HAMMERSCHLAG, N. Global shark currency: The distribution frequency and economic value of shark ecotourism. **Current Issues in Tourism**, v. 14, n. 8, p. 797–812, 2011.

GEERT POTTERS. **marine pollution**. 2013.

GILLANDERS, B. M.; KINGSFORD, M. J. Spatial variation in elemental composition of otoliths of three species of fish (family Sparidae). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 57, n. 5–6, p. 1049–1064, 2003.

GOMES, U. L.; SIGNORI, C. N.; GADIG, O. B. F.; SANTOS, H. R. S. **Guia para identificação de tubarões e raias do Rio de Janeiro**. [s.l: s.n.]234 p. 2010.

GUDRUN DE BOECK; MARTIN GROSELL; CHRIS WOOD. Sensitivity of the spiny dogfish (*Squalus acanthias*) to waterborne silver exposure., 54(3-4), 0–275. doi:10.1016/s0166-445x (00)00180-6. 2001.

HAUSER-DAVIS, R. A.; BARBOSA-FILHO, M. L. V.; PEREIRA, L. H. S. de S.; LOPES, C. A.; MOREIRA, S. C.; ROCHA, R. C. C.; PIERRE, T. D. S.; BALDASSIN, P.; SICILIANO, S. First record of a morphologically abnormal and highly metal-contaminated Spotback Skate *Atlantoraja castelnaui* (Rajiformes: Arhynchobatidae) from southeastern Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Threatened Taxa**, v. 12, n. 11, p. 16510–16520, 2020a.

HAUSER-DAVIS, R. A.; COMARÚ, M. W.; LOPES, R. M. Metallothionein determination can be applied to learn about aquatic metal pollution and oxidative stress detoxification mechanisms through Problem-based Learning. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v. 48, n. 3, p. 291–296, 2020.

HAUSER-DAVIS, R. A.; FERREIRA, C.; PINTO, F.; TORRES, M.; MALM, O.; VIANNA, M. Chemosphere Mercury contamination in the recently described Brazilian white-tail dog fish *Squalus albicaudus* (Squalidae, Chondrichthyes). v. 250, 2020b.

HAZIN, F. H. V.; AFONSO, A. S.; DE CASTILHO, P. C.; FERREIRA, L. C.; ROCHA, B. C. L. M. Regional movements of the tiger shark, *Galeocerdo cuvier*, off northeastern Brazil: Inferences regarding shark attack hazard. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 3, p. 1053–1062, 2013.

HEUPEL, M. R.; CARLSON, J. K.; SIMPFENDORFER, C. A. Shark nursery areas: Concepts, definition, characterization and assumptions. **Marine Ecology Progress Series**, v. 337, n. Nmfs 2006, p. 287–297, 2007.

HEUPEL, M. R., KANNO, S., MARTINS, A. P., & SIMPFENDORFER, C. A. Advances in understanding the roles and benefits of nursery areas for elasmobranch populations. **Marine and Freshwater Research**, 70(7), 897-907, 2018.

HORNUNG, H.; KROM, M. D.; COHEN, Y.; BERNHARD, M. Trace metal content in deep-water sharks from the eastern Mediterranean Sea. **Marine Biology**, v. 115, n. 2, p. 331–338, 1993.

HUETER, R. E.; HEUPEL, M. R.; HEIST, E. J.; KEENEY, D. B. Evidence of philopatry in sharks and implications for the management of shark fisheries. **Journal of Northwest Atlantic Fishery Science**, v. 35, n. November 2004, p. 239–247, 2005.

HUSSEY, N. E.; DUDLEY, S. F. J.; MCCARTHY, I. D.; CLIFF, G.; FISK, A. T. Stable isotope profiles of large marine predators: Viable indicators of trophic position, diet, and movement in sharks? **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 68, n. 12, p. 2029–2045, 2011.

IBGE. Censo Demográfico. In <http://www.ibge.gov.br>, 2000.

ISLAM, M. S.; TANAKA, M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 7–8, p. 624–649, 2004.

JULIO, T. G.; MOURA, V. L.; LACERDA, L. D.; LESSA, R. P. T. Mercury concentrations in coastal Elasmobranchs (*Hypanus guttatus* and *Rhizoprionodon porosus*) and human exposure in Pernambuco, Northeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 94, 2022.

KEHRIG, H. A.; HAUSER-DAVIS, R. A.; SEIXAS, T. G.; PINHEIRO, A. B.; DI BENEDETTO, A. P. M. Mercury species, selenium, metallothioneins and glutathione in two dolphins from the southeastern Brazilian coast: Mercury detoxification and physiological differences in diving capacity. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 785–792, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.041>>.

KLIMLEY A.P. The biology of sharks and rays. Chicago: **The University of Chicago Press**; **512p. 2013.**

KIBRIA, G.; HAROON, A. K. Y. Pollutants' bioaccumulation in sharks and shark seafood security. **Research Gate Online Publication**, n. April 2015, p. 1–13, 2015. Disponível em: <<https://>>.

KNIP, D. M.; HEUPEL, M. R.; SIMPFENDORFER, C. A. Evaluating marine protected areas for the conservation of tropical coastal sharks. **Biological Conservation**, v. 148, n. 1, p. 200–209, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biocon.2012.01.008>>.

KUMMU, M.; DE MOEL, H.; SALVUCCI, G.; VIVIROLI, D.; WARD, P. J.; VARIS, O. Over the hills and further away from coast: Global geospatial patterns of human and environment over the 20th-21st centuries. **Environmental Research Letters**, v. 11, n. 3, 2016.

LACERDA, L. D. MERCURY CONTENT IN SHARK SPECIES FROM THE SOUTHEASTERN BRAZILIAN COAST. **revista brasileira de biologia**, v. 60, n. 4, p. 571–576, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0034-71082000000400005&script=sci_arttext>.

LACERDA, L. D.; BEZERRA, M. F.; COSTA, B.; BRAGA, telma maria; GOYANNA, felipe augusto de alencar. Mercury distribution in fish commercialized at the mucuripe market , fortaleza , ceará state , brazil Distribuição de mercúrio em peixes comercializados no. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 49, n. 1, p. 50–54, 2016.

LANA, P.C., MARONE, E., LOPES, R.M., MACHADO, E.C. (2001). The Subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Seeliger, U., Kjerfve, B. (eds) Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Ecological Studies, vol 144. Springer, Berlin, Heidelberg. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-662-04482-7_11

LANA, P. C.; BERNARDINO, A. F. Brazilian Estuaries: A Benthic Perspective. Springer, 2018.

LE BOURG, B.; KISZKA, J. J.; BUSTAMANTE, P.; HEITHAUS, M. R.; JAQUEMET, S.; HUMBER, F. Effect of body length, trophic position and habitat use on mercury concentrations of sharks from contrasted ecosystems in the southwestern Indian Ocean. **Environmental Research**, v. 169, n. November 2018, p. 387–395, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.11.024>>.

LESSA, R.; SANTANA, F. M.; DE ALMEIDA, Z. D. S. Age and growth of the Brazilian sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii* and Caribbean sharpnose shark, *R. porosus* (Elasmobranchii, carcharhinidae) on the northern coast of Brazil (Maranhão). **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 4, n. 4, p. 532–544, 2009.

LEWIS, J. P.; PATTERSON, W. F.; CARLSON, J. K.; MCLACHLIN, K. Do vertebral chemical signatures distinguish juvenile blacktip shark (*Carcharhinus limbatus*) nursery regions in the northern Gulf of Mexico? **Marine and Freshwater Research**, v. 67, n. 7, p. 1014–1022, 2016.

LIMA, G. H.; DAROS, F. A.; MAZZOLENI, R. ASPECTOS DA ALIMENTAÇÃO NATURAL DO CAÇÃOFRANGO *Rhizoprionodon lalandii* (VALENCIENNES,1841) (ELASMOBRANCHII, CARCHARHINIDAE) NO MUNICÍPIO DE BARRA VELHA, SANTA CATARINA. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 91, 2010.

LINO, A. S.; GALVÃO, P. M. A.; LONGO, R. T. L.; AZEVEDO-SILVA, C. E.; DORNELES, P. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Metal bioaccumulation in consumed marine bivalves in Southeast Brazilian coast. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 34, p. 50–55, 2016.

LLOBET, J. M.; FALCÓ, G.; CASAS, C.; TEIXIDÓ, A.; DOMINGO, J. L. Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 838–842, 2003.

LOPES, C. A.; ARAUJO, N. L. F.; ROCHA, L.; MONTEIRO, F.; ROCHA, R. C. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; LUTFI, D. S.; VIANNA, M.; HAUSER-DAVIS, R. A. Toxic and essential metals in *Narcine brasiliensis* (Elasmobranchii: Narcinidae): A baseline ecotoxicological study in the Southeast Atlantic and preliminary maternal transfer implications. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, n. September, p. 110606, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110606>>.

LYONS, K.; CARLISLE, A.; PRETI, A.; MULL, C.; BLASIUS, M.; O'SULLIVAN, J.; WINKLER, C.; LOWE, C. G. Effects of trophic ecology and habitat use on maternal transfer of contaminants in four species of young of the year lamniform sharks. **Marine Environmental Research**, v. 90, p. 27–38, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.05.009>>.

LYONS, K.; LOWE, C. G. Mechanisms of maternal transfer of organochlorine contaminants and mercury in the common thresher shark (*Alopias vulpinus*). **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 70, n. 12, p. 1667–1672, dez. 2013.

MACEDO, M. M.; SOUSA, M. F.; BATISTA, V. S. Latitudinal disparity in the reproductive cycle of sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii* (elasmobranchii: Carcharhinidae), in atlantic waters off South America. **Zoologia**, v. 29, n. 5, p. 413–419, 2012.

MADIGAN, D. J.; SHIPLEY, O. N.; CARLISLE, A. B.; DEWAR, H.; SNODGRASS, O. E.; HUSSEY, N. E.; CREATIVA, U.; RICA, D. C.; ESPINASSE, B. Isotopic Tracers Suggest Limited Trans -Oceanic Movements and Regional Residency in North Pacific Blue Sharks (*Prionace glauca*). v. 8, n. May, p. 1–15, 2021.

- MARTINS, M. F.; COSTA, P. G.; BIANCHINI, A. Contaminant screening and tissue distribution in the critically endangered Brazilian guitarfish *Pseudobatos horkelii*. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114923, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114923>>.
- MARONE, E.; NOERNBERG, M.A.; DOS SANTOS, I.; LAUTERT, L.F.C.; ANDREOLI, O.R.; BUBA, H. & FILL, H.D. Hydrodynamic of Guaratuba Bay PR, Brazil. *Journal of Coastal Research*, SI 39 (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium), 1879 - 1883. Itajaí, SC Brazil, ISSN 0749-0208, 2006.
- MATHEWS, T.; FISHER, N. S. Dominance of dietary intake of metals in marine elasmobranch and teleost fish. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 18, p. 5156–5161, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.003>>.
- MATHEWS, T.; FISHER, N. S.; JEFFREE, R. A.; TEYSSIE, J. Assimilation and retention of metals in teleost and elasmobranch fishes following dietary exposure. v. 360, p. 1–12, 2008.
- MAYER, I., BERGER, U., MARKITZIU, A. & GIDALIA, I. The uptake of lithium ions by synthetic carbonated hydroxyapatite. **Calcified Tissue International** 38, 293–295, 1986.
- MAZ-COURRAU, A.; LÓPEZ-VERA, C.; GALVÁN-MAGAÑA, F.; ESCOBAR-SÁNCHEZ, O.; ROSÍLES-MARTÍNEZ, R.; SANJUÁN-MUÑOZ, A. Bioaccumulation and biomagnification of total mercury in four exploited shark species in the Baja California Peninsula, Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 2, p. 129–134, 2012.
- MCCULLOCH MA, CAPPO MB, AUMEND JB, MÜLLER WA. Tracing the life history of individual barramundi using laser ablation MC-ICP-MS Sr isotopic and Sr/Ba ratios in otoliths. **Marine and Freshwater Research** 56:637-644. 2005.
- MCMILLAN, M. N.; HUVENEERS, C.; SEMMENS, J. M.; GILLANDERS, B. M. Natural tags reveal populations of conservation dependent school shark use different pupping areas. **Marine Ecology Progress Series**, v. 599, p. 147–156, 2018.
- MCMILLAN, M. N.; IZZO, C.; JUNGE, C.; ALBERT, O. T.; JUNG, A.; GILLANDERS, B. M. Analysis of vertebral chemistry to assess stock structure in a deep-sea shark, *Etmopterus spinax*. **ICES Journal of Marine Science**, v. 74, n. 3, p. 793–803, 2017a.
- MCMILLAN, M. N.; IZZO, C.; WADE, B.; GILLANDERS, B. M. Elements and elasmobranchs: hypotheses, assumptions and limitations of elemental analysis. **Journal of Fish Biology**, v. 90, n. 2, p. 559–594, 2017b.
- MELLO, C. A.; POSSATTO, F. E.; FREDO, G. C. Levando a Região Costeira Paranaense Para a Sala De Aula. **Associação MarBrasil**, v. 1, p. 50 p., 2011.
- MENDİL, D.; DOĞAN ULUÖZLÜ, Ö.; HASDEMİR, E.; TÜZEN, M.; SARI, H.; SUIÇMEZ, M. Determination of trace metal levels in seven fish species in lakes in Tokat, Turkey. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1–2, p. 175–179, 2005.
- MENDONÇA, F. F.; OLIVEIRA, C.; GADIG, O. B. F.; FORESTI, F. Diversity and genetic population structure of the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii*. 2013.

- MILTON, D. A.; CHENERY, S. R. The effect of otolith storage methods on the concentrations of elements detected by laser-ablation ICPMS. **Journal of Fish Biology**, v. 53, n. 4, p. 785–794, 1998.
- MOHAN, J. A.; MILLER, N. R.; HERZKA, S. Z.; SOSA-NISHIZAKI, O.; KOHIN, S.; DEWAR, H.; KINNEY, M.; SNODGRASS, O.; WELLS, R. J. D. Elements of time and place: Manganese and barium in shark vertebrae reflect age and upwelling histories. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 285, n. 1890, 2018.
- MOHAN, J. A.; TINHAN, T. C.; MILLER, N. R.; DAVID WELLS, R. J. Effects of sample cleaning and storage on the elemental composition of shark vertebrae. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 31, n. 24, p. 2073–2080, 2017.
- MOTTA, F. S.; GADIG, O. B. F.; NAMORA, R. C.; BRAGA, F. M. S. Size and sex compositions, length – weight relationship, and occurrence of the Brazilian sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii*, caught by artisanal fishery from southeastern Brazil. v. 74, p. 116–126, 2005.
- MOTTA, F. S.; NAMORA, R. C.; GADIG, O. B. F.; BRAGA, F. M. S. Reproductive biology of the Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern Brazil. **ICES Journal of Marine Science**, v. 64, n. 9, p. 1829–1835, 2007a.
- MOTTA, F. S.; NAMORA, R. C.; GADIG, O. B. F.; BRAGA, F. M. S. Reproductive biology of the Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern Brazil. **ICES Journal of Marine Science**, v. 64, n. 9, p. 1829–1835, 2007b.
- MUSICK, JOHN A; BONFIL, R. **Management Techniques for Elasmobranch Fisheries. FAO Fisheries Technical Paper. No. 474.** [s.l: s.n.]251 p. 2014.
- OH, B. Z. L.; THUMS, M.; BABCOCK, R. C.; MEEUWIG, J. J.; PILLANS, R. D.; SPEED, C.; MEEKAN, M. G. Contrasting patterns of residency and space use of coastal sharks within a communal shark nursery. **Marine and Freshwater Research**, v. 68, n. 8, p. 1501–1517, 2017.
- PAILLON, C.; WANTIEZ, L.; KULBICKI, M.; LABONNE, M.; VIGLIOLA, L. Extent of mangrove nursery habitats determines the geographic distribution of a coral reef fish in a South-Pacific Archipelago. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, p. 1–10, 2014.
- PARENTE, T. E. M.; HAUSER-DAVIS, R. A. The Use of Fish Biomarkers. **Pollution and Fish Health in Tropical Ecosystems**, n. December, p. 164–181, 2014.
- PARTON, K. Elasmobranch (sharks and rays) interaction with plastic pollution from global and local perspectives, via entanglement within anthropogenic debris and synthetic fibre ingestion. n. December, p. 1–159, 2020. Disponível em: <<https://ore.exeter.ac.uk/repository/handle/10871/121568>>.
- PISTEVOS, J. C. A.; REIS-SANTOS, P.; IZZO, C.; GILLANDERS, B. M. Element composition of shark vertebrae shows promise as a natural tag. **Marine and Freshwater Research**, v. 70, n. 12, p. 1722–1733, 2019.
- PON-ON, W., MEEJOO, S. & TANG, I.-M. Substitution of manganese and iron into hydroxyapatite: Core/shell nanoparticles. **Materials Research Bulletin** 43, 2137–2144, 2008.

- PROCTOR, C. H.; THRESHER, R. E. Effects of specimen handling and otolith preparation on concentration of elements in fish otoliths. **Marine Biology**, v. 131, n. 4, p. 681–694, 1998.
- RAOULT, V.; HOWELL, N.; ZAHRA, D.; PEDDEMORS, V. M.; HOWARD, D. L.; DE JONGE, M. D.; BUCHAN, B. L.; WILLIAMSON, J. E. Localized zinc distribution in shark vertebrae suggests differential deposition during ontogeny and across vertebral structures. **PLoS ONE**, v. 13, n. 1, p. 1–14, 2018.
- RAOULT, V.; PEDDEMORS, V. M.; ZAHRA, D.; HOWELL, N.; HOWARD, D. L.; DE JONGE, M. D.; WILLIAMSON, J. E. Strontium mineralization of shark vertebrae. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–10, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep29698>>.
- REIS-SANTOS, P.; TANNER, S. E.; ELSDON, T. S.; CABRAL, H. N.; GILLANDERS, B. M. Effects of temperature, salinity and water composition on otolith elemental incorporation of *Dicentrarchus labrax*. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 446, p. 245–252, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jembe.2013.05.027>>.
- ROESIJADI, G. Metallothionein induction as a measure of response to metal exposure in aquatic animals. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, n. SUPPL. 12, p. 91–95, 1994.
- ROSA, R. S.; GADIG, O. B. F. Conhecimento da diversidade dos Chondrichthyes marinhos no Brasil: a contribuição de José Lima de Figueiredo. **Arquivos de Zoologia**, v. 45, n. esp, p. 89, 2014.
- RUEDA-BERNAL, R.; ACERO P., A.; CAMPOS-CAMPOS, N. H.; MARRUGO-NEGRETE, J. L. Determinación del rol del tiburón cazón antillano *Rhizoprionodon porosus* (Carcharhinidae) en el flujo de metilmercurio en las redes tróficas del Caribe colombiano. **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, físicas y Naturales**, v. 44, n. 170, p. 169–181, 2020.
- RUMBOLD, D.; WASNO, R.; HAMMERSCHLAG, N.; VOLETY, A. Mercury Accumulation in Sharks from the Coastal Waters of Southwest Florida. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 67, n. 3, p. 402–412, 2014.
- SADOWSKY, V. 1967. Selachier aus dem litoral von São Paulo, Brazil. *Beiträge zur Neotropischen Fauna*, 5: 71-88. Santos et al. 2006
- SANTOS, D. M.; ARAÚJO, I. P.; MACHADO, E. C.; CARVALHO-FILHO, M. A. S.; FERNANDEZ, M. A.; MARCHI, M. R. R.; GODOI, A. F. L. Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil: Evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 12, p. 1926–1931, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.09.004>>.
- SCHOENBERG, H. P. Extent of strontium substitution for calcium in hydroxyapatite. **Biochimica et Biophysica Acta** 75, 96–103, 1963.
- SCHROEDER, H. A.; DARROW, D. K. Relation of trace metals to human health effects. **Plenum Press**, v. 2, n. 1, p. 81–106, 1973.
- SEMA. Subsídios ao Ordenamento das Áreas Estuarina e Costeira do Paraná: Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com ênfase na Área Marinha. Curitiba: **Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos**, 2006.

- SHIPLEY, O. N.; LEE, C. S.; FISHER, N. S.; STERNLICHT, J. K.; KATTAN, S.; STAATERMAN, E. R.; HAMMERSCHLAG, N.; GALLAGHER, A. J. Metal concentrations in coastal sharks from The Bahamas with a focus on the Caribbean Reef shark. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-79973-w>>.
- SIMPFENDORFER, C. A.; MILWARD, N. E. Utilisation of a tropical bay as a nursery area by sharks of the families Carcharhinidae and Sphyrnidae. **Environmental Biology of Fishes**, v. 37, n. 4, p. 337–345, 1993.
- SMITH, W. D. Vertebral Elemental Markers in Elasmobranchs: Potential for Reconstructing Environmental History and Population Structure. p. 162, 2013.
- SMITH, W. D.; MILLER, J. A.; HEPPELL, S. S. Elemental Markers in Elasmobranchs: Effects of Environmental History and Growth on Vertebral Chemistry. **PLoS ONE**, v. 8, n. 10, p. 1–19, 2013.
- SMITH, W. D.; MILLER, J. A.; MÁRQUEZ-FARÍAS, J. F.; HEPPELL, S. S. Elemental signatures reveal the geographic origins of a highly migratory shark: Prospects for measuring population connectivity. **Marine Ecology Progress Series**, v. 556, n. March 2017, p. 173–193, 2016a.
- SMITH, W. D.; MILLER, J. A.; MÁRQUEZ-FARÍAS, J. F.; HEPPELL, S. S. Elemental signatures reveal the geographic origins of a highly migratory shark: Prospects for measuring population connectivity. **Marine Ecology Progress Series**, v. 556, p. 173–193, 2016b.
- SOMERVILLE, R.; FISHER, M.; PERSSON, L.; EHNERT-RUSSO, S.; GELSLEICHTER, J.; BIELMYER-FRASER, G. Analysis of Trace Element Concentrations and Antioxidant Enzyme Activity in Muscle Tissue of the Atlantic Sharpnose Shark, *Rhizoprionodon terraenovae*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, n. 4, p. 371–390, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00244-020-00753-8>>.
- STENGEL, D.; O'REILLY, S.; O'HALLORAN, J. Contaminants and pollutants. p. 361–389, 2006.
- STEVENS, J. D.; BONFIL, R.; DULVY, N. K.; WALKER, P. A. The effects of fishing on sharks, rays, and chimaeras (chondrichthyans), and the implications for marine ecosystems. **ICES Journal of Marine Science**, v. 57, n. 3, p. 476–494, 2000.
- STRICKLAND, J. A Brief Look at Human Impacts on Sharks. **Journal of Aquaculture & Marine Biology**, v. 5, n. 4, p. 1–4, 2017.
- TAGLIAFICO, A.; RAGO, N.; BARANY, M.; RANGEL, S. Biología de *Rhizoprionodon lalandii* (Elasmobranchii : Carcharhinidae) capturado en la pesca artesanal de Isla de Margarita , Venezuela. v. 63, n. December, p. 1091–1103, 2015.
- TANG, Y.; CHAPPELL, H. F.; DOVE, M. T.; REEDER, R. J.; LEE, Y. J. Zinc incorporation into hydroxylapatite. **Biomaterials**, v. 30, n. 15, p. 2864–2872, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.043>>.

TECHERA, E. J.; KLEIN, N. Fragmented governance: Reconciling legal strategies for shark conservation and management. **Marine Policy**, v. 35, n. 1, p. 73–78, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2010.08.003>>.

TERENGGANU, K.; ONG, M. C.; GAN, S. L. Assessment of metallic trace elements in the muscles and fins of four landed. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 1001–1005, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.019>>.

TIKTAK, G. P.; BUTCHER, D.; LAWRENCE, P. J.; NORREY, J.; BRADLEY, L.; SHAW, K.; PREZIOSI, R.; MEGSON, D. Are concentrations of pollutants in sharks, rays and skates (Elasmobranchii) a cause for concern? A systematic review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, n. July, p. 111701, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111701>>.

TILLET, B. J.; MEEKAN, M. G.; PARRY, D.; MUNKSGAARD, N.; FIELD, I. C.; THORBURN, D.; BRADSHAW, C. J. A. Decoding fingerprints: Elemental composition of vertebrae correlates to age-related habitat use in two morphologically similar sharks. **Marine Ecology Progress Series**, v. 434, p. 133–142, 2011.

TOPELKO, K. N.; DEARDEN, P. The shark watching industry and its potential contribution to shark conservation. **Journal of Ecotourism**, v. 4, n. 2, p. 108–128, 2005.

TORRES, P.; TRISTÃO, R.; RODRIGUES, S. Mid-Atlantic elasmobranchs: Suitable metal scouts? **MPB**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.058>>.

TUROCZY, N. J.; LAURENSEN, L. J. B.; ALLINSON, G.; NISHIKAWA, M.; LAMBERT, D. F.; SMITH, C.; COTTIER, J. P. E.; IRVINE, S. B.; STAGNITTI, F. Observations on metal concentrations in three species of shark (*Deania calcea*, *Centroscymnus crepidater*, and *Centroscymnus owstoni*) from Southeastern Australian waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 4357–4364, 2000.

VALAVANIDIS, P. A.; VLACHOGIANNI, T. “Metal Pollution in Ecosystems. Ecotoxicology Studies and Risk Assessment in the Marine Environment”. **Ecotoxicology**, 2010.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Soil Quality Field Kit: Part II. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. February, p. 57–149, 2016.

WEIGMANN, S. Annotated checklist of the living sharks, batoids and chimaeras (Chondrichthyes) of the world, with a focus on biogeographical diversity. **Journal of Fish Biology**, v. 88, n. 3, p. 837–1037, 2016a.

WEIGMANN, S. Annotated checklist of the living sharks, batoids and chimaeras (Chondrichthyes) of the world, with a focus on biogeographical diversity. **Journal of Fish Biology**, v. 88, n. 3, p. 837–1037, 2016b.

WELLS, B. K., BATH, G. E., THORROLD, S. R. & JONES, C. M. Incorporation of strontium, cadmium and barium in juvenile spot (*Leiostomus xanthurus*) scales reflects water chemistry. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences** 57, 2122–2129. 2000.

WERRY, J. M.; LEE, S. Y.; OTWAY, N. M.; HU, Y.; SUMPTON, W. A multi-faceted approach for quantifying the estuarine near shore transition in the life cycle of the bull shark, *Carcharhinus leucas*. **Marine and Freshwater Research**, v. 62, n. 12, p. 1421–1431, 2011.

WHEELER, C. R.; GERVAIS, C. R.; JOHNSON, M. S.; VANCE, S.; ROSA, R.; MANDELMAN, J. W.; RUMMER, J. L. Anthropogenic stressors influence reproduction and development in elasmobranch fishes. **Reviews in Fish Biology and Fisheries**, v. 30, n. 2, p. 373–386, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11160-020-09604-0>>.

WORM, B.; DAVIS, B.; KETTEMER, L.; WARD-PAIGE, C. A.; CHAPMAN, D.; HEITHAUS, M. R.; KESSEL, S. T.; GRUBER, S. H. Global catches, exploitation rates, and rebuilding options for sharks. **Marine Policy**, v. 40, n. 1, p. 194–204, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2012.12.034>>.

WOSNICK, N.; NIELLA, Y.; HAMMERSCHLAG, N.; CHAVES, A. P.; HAUSER-DAVIS, R. A.; DA ROCHA, R. C. C.; JORGE, M. B.; DE OLIVEIRA, R. W. S.; NUNES, J. L. S. Negative metal bioaccumulation impacts on systemic shark health and homeostatic balance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 168, n. February, 2021.

ZAMORA-ARELLANO, N.; RUELAS-INZUNZA, J.; AMEZCUA, F.; SPANOPOULOS-ZARCO, P.; IBARRA-VALDÉZ, A. K. Bioaccumulation of cd and hg in Muscle of Juvenile Pacific Sharpnose Shark *Rhizoprionodon longurio* from the SE Gulf of California. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 109, n. 3, p. 459–463, 1 set. 2022.

CAPÍTULO 1

Influência do uso de habitat nas concentrações de mercúrio em um tubarão costeiro no sul do Brasil

Julia Carolina Sousa de Vasconcellos¹, Felipe Alexandre Lisboa de Miranda Daros²,
⁵vinícius Martins, Natascha Wosnick³, Rachel Ann Hauser-Davis^{6,7}, Marcelo Soeth^{1,4,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, PR, Brazil.

² Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” (UNESP), Campus Experimental de Registro, 11900-000, Registro, SP, Brazil

³ Programa de Pós-Graduação em Zoologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba Brazil.

⁴ Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental, Terminal de Cruzeiros do Porto de Leixões, Matosinhos, Portugal

⁵ Laboratório de Química do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brazil.

⁶ Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brazil.

⁷ Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Saúde, Instituto Oswaldo Cruz (IOC), Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brazil.

*Autor correspondente, e-mail: marcelosoeth@yahoo.com.br

Revista pretendida: Marine Pollution Bulletin ISSN (0025-326X), Fator de Impacto (JCR, 7.001), Qualis = A1

RESUMO

O mercúrio (Hg) é um elemento considerado tóxico, sua bioacumulação em tubarões e outros organismos marinhos é dependente de diversos fatores, como o habitat, posição trófica, tamanho do corpo, sexo e idade da espécie. *Rhizoprionodon lalandii* é um pequeno tubarão frequentador de águas costeiras do sul do Brasil, onde pouco se sabe sobre seus padrões de uso de habitat e concentrações de Hg muscular. Neste contexto, a microquímica vertebral foi utilizada como ferramenta para avaliar o efeito da variabilidade no uso de hábitat sobre as concentrações de Hg muscular dos indivíduos da espécie. Um total de 23 indivíduos foram coletados no estado do Paraná e as concentrações de Bário (Ba) nos incrementos de crescimento das vértebras foram determinados por um espectrômetro de massa com fonte de ionização por plasma do tipo quadrupolo (LA-ICP-MS). Os resultados demonstraram que existe uma correlação de indivíduos com as maiores concentrações de Hg na musculatura apresentaram as maiores razões de Ba/Ca vertebral. Espera-se com os dados coletados um embasamento para planos de gerenciamento costeiro e de pesca, tendo em vista a vulnerabilidade desse componente biológico a fontes de contaminação de mercúrio na costa do Paraná.

Palavras-chave: Elasmobrânquios; Bário; mercúrio; Composição elementar; LA-ICP-MS; Costa do Paraná.

ABSTRACT

Mercury (Hg) is an element considered toxic, its bioaccumulation in sharks and other marine organisms is dependent on several factors, such as habitat, trophic position, body size, sex and age of the species. *Rhizoprionodon lalandii* is a small shark frequenting the coastal waters of southern Brazil, where little is known about its habitat use patterns and muscle Hg concentrations. In this context, vertebral microchemistry was used as a tool to assess the effect of variability in habitat use on muscle Hg concentrations in individuals of the species. A total of 23 individuals were collected in the state of Paraná and Barium (Ba) concentrations in the growth rings of the vertebrae determined by LA-ICP-MS. The results demonstrated that there is a correlation between individuals with the highest concentrations of Hg in the musculature and presenting the highest vertebral Ba/Ca ratios. The collected data is expected to provide a basis for coastal and fishing management plans, in view of the vulnerability of this biological component to sources of mercury contamination on the coast of Paraná.

KEYWORDS: Elasmobranch; Barium; mercury; Chemical composition; LA-ICP-MS; Parana coast.

4.1 INTRODUÇÃO

Os elasmobrânquios (tubarões e raias) possuem estratégias de vida variadas. Realizam movimentações latitudinais, longitudinais e de profundidade na busca por recursos alimentares, abrigo, acasalamento e parto (Knip et al., 2010; Heupel et al., 2019;). Os padrões de movimentações são específicos para cada espécie, e exibem características diferentes para espécies de pequeno e grande porte, costeiras e oceânicas (Carlson et al., 2008; Chin et al., 2013; Heupel et al., 2019). Diversos métodos têm sido utilizados para desvendar esses padrões, como por exemplo, a telemetria acústica e satelital (Hazin et al., 2013; Oh et al., 2017) e marcadores naturais como isótopos e elementos-traço (Hussey et al., 2011; Madigan et al., 2021). Dentre esses, a microquímica das vértebras tem ganhado notoriedade como uma ferramenta promissora para desvendar tais padrões ecológicos de tubarões, incluindo a determinação de áreas de nascimento e berçários (Lewis et al., 2016; Mcmillan, 2018; McMillan et al., 2018), estrutura de estoques pesqueiros (Smith et al., 2013; McMillan et al., 2017) conectividade demográfica (Smith et al., 2016; McMillan et al., 2018), padrões de movimentação e migração (Izzo et al., 2016).

As vértebras dos tubarões são uma estrutura de cartilagem calcificada, rodeada por matriz extracelular de proteínas (proteoglicano e colágeno) e mineralizada por cristais de fosfato de cálcio e hidroxiapatita (Klinley, 2013). Nessa estrutura, uma *birth band* (banda de nascimento) representando o período pré e pós nascimento do indivíduo está presente. Além disso, a variação de fatores fisiológicos e ambientais podem resultar em incrementos anuais de crescimento, formados por bandas opacas e translúcidas (Cailliet et al., 2006). Nesses incrementos, o cálcio é substituído por elementos-traço (McMillan et al., 2017a), podendo refletir assim de maneira cronológica a massa de água ou as condições ambientais que um tubarão experimentou ao longo da sua vida. Elementos como bário (Ba), estrôncio (Sr), lítio (Li), magnésio (Mg), manganês (Mn), e zinco (Zn) tem sido utilizado como *proxys* ambientais (Tillett et al., 2011^a). Razões de Ba/Ca e Sr/Ca vertebral estão relacionados positivamente as concentrações na água (Smith et al., 2013), e são utilizados com confiabilidade permitindo desvendar o tempo de permanência em locais com diferentes salinidades para algumas espécies (Mohan et al., 2018; Feitosa et al., 2020; Coiraton et al., 2020). Dessa forma, a incorporação do Ba demonstra ser mediada pelo ambiente (Hale et al., 2006), e é caracterizado principalmente por se apresentar em maiores concentrações em locais com ressurgência costeira e aporte

continental (Mohan et al., 2018). Em experimento realizado por Smith et al., (2013), foi demonstrado que o Ba pode ser influenciado negativamente pela temperatura da água no momento de sua incorporação na vértebra. No Brasil dois estudos foram conduzidos utilizando a microquímica das vértebras dos elasmobrânquios, na região Norte e Nordeste (Feitosa et al., 2020, 2021).

Também é possível relacionar a presença de alguns contaminantes com áreas próximas da costa, como foi visto para a espécie *Sphyrna lewini* utilizando, a presença do chumbo (Pb) nas vértebras (Coiraton et al., 2020). Comparações também já foram realizadas em estudo com otólitos em peixes teleósteos (Ranaldi e Gagnon, 2010). Adicionalmente, outras variáveis como a temperatura da água e a dieta podem influenciar na composição química das vertebrae (Campana et al., 2002; Tillett et al., 2011a Smith et al., 2013) sendo um aspecto importante a ser considerado e discutido na interpretação dos padrões químicos encontrados nessas estruturas (Pistevos et al., 2019).

A atual situação dos tubarões e raias é preocupante, o grupo encontra-se em segundo lugar com maior risco de extinção entre os vertebrados (IUCN, 2020), tendo como grande ameaça a pesca desordenada. No Brasil, não existem programas de estatística pesqueira oficiais adequados a mais de 10 anos, sendo os volumes de desembarques na maioria dos cenários pesqueiros desconhecidos (Barreto et al., 2017). Outra grande problemática relacionada ao grupo é a interação com contaminantes, estando entre as quatro principais ameaças ao grupo, está relacionada principalmente com os metais não essenciais potencialmente tóxicos, como o mercúrio (Hg) (Dulvy et al. 2021). O Hg ocorre de forma natural no ambiente, porém concentrações elevadas no ambiente estão geralmente associadas a atividades antrópicas (Kidd e Batchelar, 2011). A ciclagem e biodisponibilidade do Hg para os peixes que habitam áreas costeiras é complexa e ainda pouco compreendida (Farmer et al., 2010). Compreender de que forma ocorre a exposição ao Hg em relação aos habitats é de extrema importância, como forma de monitorar a saúde dos recursos pesqueiros marinhos e seus consumidores, tendo em vista os diversos efeitos tóxicos do Hg. O consumo de carne contaminada é a principal via associada a exposição em humanos (Costa et al., 2012).

A espécie *Rhizoprionodon lalandii*, conhecido popularmente como rola-rola, cação bico fino, cação frango ou corpo duro, pertence a um gênero com sete espécies (Compagno, 1982) das quais duas ocorrem no estado do Paraná, *Rhizoprionodon lalandii* (Valenciennes, 1839) *Rhizoprionodon porosus* (Poey, 1861). *Rhizoprionodon lalandii* representa um importante recurso pesqueiro no Atlântico ocidental (Fernando Márquez-Farias e Leonardo Castillo-Geniz,

1998; Motta et al., 2005) e no estado do Paraná, dentre as espécies de elasmobrânquios desembarcadas pela pesca artesanal é a que possui maior representatividade em relação a biomassa, indivíduos são desembarcados o ano todo, de todos os tamanhos e graus de maturidade (Bornatowski et al., 2012). Sua ocorrência no Brasil é predominante no Sul e Sudeste, representando 60% das pescarias relacionadas aos elasmobrânquios (Motta et al., 2005; Rosa e Gadig, 2014). Na região Nordeste se encontra praticamente desaparecida, devido provavelmente às elevadas capturas históricas (Mendonça et al., 2013; CEPESUL/ICMBio, 2016). Atualmente a espécie se encontra categorizada como Vulnerável (VU) pela União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN) e como Quase Ameaçado (NT) em águas brasileiras (ICMBio, 2018; IUCN, 2021), aspecto que evidencia a necessidade de ações de manejo pesqueiro. No que se refere às características biológicas e ecológicas, é um tubarão de pequeno porte e de rápido crescimento, podendo alcançar até 80 cm de comprimento total (CT) (Corosso et al., 2020). Neonatos possuem cerca de 39 cm, e a maturidade sexual é atingida com 60 cm e 65 cm CT para machos e fêmeas, respectivamente (GOMES *et al.*, 2010). Vivíparo placentário (Andrade et al., 2008), a espécie possui rápido crescimento e longevidade estimada de 8 anos (Corosso et al., 2020), com a deposição de bandas translúcidas e opacas nas vértebras de ocorrendo em uma base anual (Lessa et al., 2009; Corosso et al., 2020). A espécie costuma estar associada ao substrato marinho, demonstrando preferência por ambientes lamacentos e fundos arenosos, sendo encontrado em lagoas e estuários (Compagno, 1982) formando muitas vezes grandes cardumes segregados por sexo (Sadowsky, 1967). Fato este é evidenciado também pelas artes de pesca que capturam a espécie, como em águas rasas por espinhel de fundo e rede de emalhe de espera (Compagno, 1984).

Espécies costeiras, como *Rhizoprionodon lalandii*, são particularmente vulneráveis aos impactos da pesca artesanal e industrial, assim como vulneráveis à interação com metais potencialmente tóxicos (Islam et al., 2004). Dessa forma, entender como a ecologia do movimento interage com a bioacumulação de contaminantes preenche uma lacuna importante para implementação de políticas públicas relacionadas a ações de conservação e consumo seguro dos recursos marinhos. Contudo, apenas um estudo descreve de forma refinada a ecologia do movimento para o gênero *Rhizoprionodon* (Carlson et al., 2008). Para *R. lalandii* as pesquisas e dados conhecidos e disponíveis sobre a espécie se concentram em estudos de reprodução, e análises genéticas populacionais, aliados aos dados de captura relacionados a desembarque pesqueiro (Andrade et al., 2008; Mendonça et al., 2009; Macedo et al., 2012). Os dados disponíveis indicam que a espécie exibe segregação sexual e por idade. Dessa forma,

considerando os padrões gerais de distribuição de Ba e Hg no ambiente marinho (Ansari et al., 2004; Neff, 2002), três hipóteses podem ser estipuladas: (1) Se as populações de *R. lalandii* do Paraná realizam migrações ontogenéticas *cross-shelf*, então é esperado encontrar variabilidade na razão Ba/Ca vertebral; (2) se o nascimento ocorre em ambientes rasos de maior influência estuarina, então é esperado que a razão Ba/Ca seja maior na porção vertebral que representa a fase juvenil de vida; (3) se o Ba e o Hg são maiores em regiões marinhas com influência do aporte continental, então é esperado uma relação positiva entre os níveis de Ba vertebral e Hg muscular em *R. lalandii*. Desta forma, o objetivo principal do presente trabalho foi avaliar o efeito do uso do habitat, do sexo e tamanho corporal sobre os níveis de mercúrio no músculo de *R. lalandii*.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Área de estudo

A área de estudo se localiza na costa do litoral do Paraná (figura 1), entre os paralelos 25 °S e 26 °S e 48 °O e 49 °O. A plataforma continental exibe largura de 175 a 190 km, Dois grandes estuários estão presentes na região, Complexo estuarino de Paranaguá com 612 km², com rios que sofrem influência da maré e correm do Sul para o Norte, onde o rio Guaraguaçu e Perequê desaguam diretamente no oceano (LANA et al., 2001). No local também ocorre a Baía de Guaratuba, com 50,19 km² (IBGE, 2003). Somam-se ainda dois estuários menores, um formado pelo rio Ararapira e outro do rio Saí-Guaçu. O mosaico marinho-costeiro da região apresenta alta diversidade de ambientes e ecossistemas (Mello et al., 2011) com planícies costeiras, manguezais, marismas, costões rochosos e banco de vegetação no interior das baías (Mello et al., 2011). Essas características propiciam alta disponibilidade de habitats e recursos alimentares para neonatos e juvenis de tubarões, podendo ser considerada área de parto e berçário para algumas espécies (Bornatowski et al., 2012).

4.2.2 Amostragem biológica

Durante os meses de novembro de 2020 e janeiro de 2022, 23 indivíduos de *R. lalandii* foram obtidos com pescadores artesanais no município de Matinhos, estado do Paraná. Os espécimes foram obtidos a partir da captura por redes alta de malha 9 e 7, e caceio redondo. Logo após o desembarque os indivíduos foram identificados quanto a espécie e sexo

(Bornatowski et al., 2012; Gadig, 2014), e mensurados para obtenção do comprimento total (CT), comprimento furcal (CF) e peso (g) de acordo com (Andrade et al., 2008). Também foi avaliado o grau de maturação sexual, seguindo protocolos já estabelecidos (Branstetter, 1987; Oshitani et al., 2003; Sánchez-De Ita et al., 2011). Jovens do ano (*Young of the year*, YOY) foram identificados pela presença de cicatriz umbilical (Tillett et al., 2011a), e para as fêmeas a presença ou ausência de ovócitos indicaram período reprodutivo, e a presença de embriões (necrópsia) nas fêmeas adultas indicando gravidez. Ainda em campo, foram extraídas as cinco primeiras vértebras da região torácica de cada indivíduo, seguindo protocolo estabelecido por (Goldman et al., 2012). Em seguida, as amostras foram armazenadas individualmente em sacos de plástico do tipo ziplock, identificadas conforme código de amostragem e armazenadas imediatamente em gelo para que fossem transportadas para o laboratório, onde foram congeladas em freezer a -20°C para posterior processamento. Todas as amostras foram coletadas de acordo com as leis brasileiras de coleta de material biológico para pesquisa (Licença SISBIO n. 68069).

4.2.3 Processamento das vértebras e análise da microquímica

Para investigar as movimentações, uso de habitat e tempo de residência em regiões costeiras com influência estuarina, a química elementar da vértebra dos indivíduos foi analisada. Para isso, o centro vertebral foi separado do arco neural e dos demais tecidos aderentes com auxílio de bisturi, sendo posteriormente lavado com água ultrapura (Milli-Q) e escova de plástico, e secas ao ar por 24 horas (Matta et al., 2017). Em seguida, as vértebras foram seccionadas longitudinalmente com serra metalográfica de baixa rotação (IsoMet™ | Buehler). As secções longitudinais (1 mm espessura) foram desbastadas com lixas de granulometria crescente (*i.e.*, nº 1200, 2400, 8000) e limpas com água ultrapura (Milli-Q) por 40 minutos. Por fim, as amostras foram secas em frascos esterilizados por 48 horas previamente às análises, e armazenadas em sacos herméticos (ziplock) até a realização da ablação a laser.

As concentrações elementares (*i.e.*, Ba, Mn e Ca) foram detectadas utilizando um sistema de ablação à laser (UP-213A/F -New Wave) acoplado a um Espectrômetro de massa com fonte de ionização por plasma do tipo quadrupolo, modelo iCAP Q – Thermo Scientific (LA-Q-ICPMS). As medições ocorreram no Laboratório de Química do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica da Universidade de São Paulo (USP). As secções vertebrais foram dispostas em lâminas de vidro e as concentrações dos isótopos foram determinadas a partir do centro vertebral (*focus*) até a borda externa utilizando um transecto contínuo. O *dwell-time* de

cada elemento foi de 20 ms. O laser foi operado com frequência de pulso de 15 Hz e velocidade de varredura de $35 \mu\text{m s}^{-1}$. O material ablado foi conduzido através de um tubo revestido de Teflon para o ICP-MS usando argônio como gás de arraste ($0,75 \text{ L min}^{-1}$) e um fluxo de hélio de $0,55 \text{ L min}^{-1}$. O ICP foi operado com potências nominais de 1.550 W. A quantificação foi realizada usando o cálcio como padrão interno, e NIST 612 como material de referência, sendo mensurado no início, na metade e ao final da ablação de cada lâmina. Desta forma, as contagens por segundo (CPS) foram posteriormente convertidas em concentrações (ppm). Todos os dados isotópicos foram dados como concentração em relação ao cálcio (elemento/cálcio). O limite de detecção (LOD) para cada elemento foi calculado, utilizando três vezes o desvio padrão do branco das amostras (Longerich et al., 1996). As seções longitudinais foram fotografadas e os transectos mensurados no software ImageJ (versão 1.46r) para converter o tempo de ablação em distância, desta forma, o perfil elementar para cada estágio de vida dos indivíduos foi obtido.

4.3.3 Determinação de idade

As vértebras foram visualizadas e fotografadas em microscópio estereoscópio binocular (Corso et al., 2020). Para melhorar a visualização dos incrementos anuais, as vértebras foram imersas em uma solução de 50% água Mili-q 50% álcool. Todas as imagens foram analisadas utilizando o Software Leica Microsystems Framework. Para determinação das idades, a marca de nascimento (BM) na vértebra foi reconhecida como a primeira faixa translúcida e mudança de ângulo do corpo calcáreo. Os incrementos anuais, formado pela deposição de bandas opacas (largas) e translúcidas (estreitas), foram contados seguindo protocolos estabelecidos (Cailliet et al., 2006). A leitura das idades foi realizada de forma aleatória e sem o conhecimento da data de captura e tamanho do indivíduo, sendo realizada duas leituras com um intervalo de 15 dias. Para cada vértebra também foi obtido a medição do centro vertebral até a borda. Por fim, além das visualizações microscópicas estruturais, a região da BM na vértebra dos indivíduos foi confirmada pelo aumento abrupto na razão Mn/Ca vertebral (Material suplementar, Figura S1).

4.3.4 Análise de dados

O efeito do uso de habitats costeiros por *R. lalandii* na bioacumulação de Hg no tecido muscular foi avaliada por meio de modelos aditivos generalizados (GAMs), usando critério

generalizado de validação cruzada (CVC), distribuição gaussiana e função de identidade para vincular os dados observados à estrutura de erro prevista (Wood, 2017). Os GAMs foram implementados usando a função “gam” do pacote “mgcv” carregado no R (R Core Team, 2022). Foi considerado a priori que a razão de Ba/Ca vertebra dos indivíduos coletados está diretamente relacionada à concentração de Ba na água do mar (McMillan et al., 2017b). Além disso, foi assumido que as maiores concentrações de bário no ambiente marinho-costeiro do Paraná ocorrem em habitats com elevado aporte continental (Mohan et al., 2018). Por fim, a média da razão Ba/Ca dos valores mensurados entre a região vertebral que representa o nascimento (BM) e a morte dos indivíduos (borda da vertebra) foi utilizada e incluída nos modelos para contabilizar o efeito do uso desses habitats ao longo da vida dos indivíduos nos níveis de Hg muscular. A razão Ba/Ca na borda da vertebra foi incluída nos modelos para avaliar o efeito do uso recente do habitat pelos indivíduos nos níveis de Hg muscular. Adicionalmente, o efeito do tamanho dos indivíduos (i.e., comprimento total) nos níveis de Hg muscular também foi avaliado. Para chegar a uma distribuição normal, a variável dependente (ou seja, Hg no tecido muscular) foi transformada pela raiz-quarta. A distribuição dos preditores contínuos comprimento total (CT) e das razões de Ba/Ca médio e Ba/Ca borda também foi examinada, sendo necessária a transformação da razão Ba/Ca vertebral médio da razão Ba/Ca vertebral borda(raiz-quarta). Os preditores contínuos foram suavizados ($K = 5$) e ajustados utilizando *thin plate regression splines* (*tp*). Em relação às questões de concurvidade dos preditores contínuos, valores moderados foram observados entre CT e a razão Ba/Ca vertebral médio (concurvidade observada entre 0.306 e 0.327). Valores elevados de concurvidade ocorreram entre a razão Ba/Ca vertebral médio e a razão Ba/Ca vertebral na borda (concurvidade observada entre 0.455 e 0.705), o que restringiu a inclusão simultânea dos mesmos nos modelos (Wood, 2017). O sexo dos indivíduos foi incluído como um fator fixo nos GAMs. As interações foram modeladas usando suavizações do produto tensor *te* e valores de $K = 3$. Foram elaborados modelos com diferentes combinações das variáveis preditoras para variável resposta e o critério de informação de Akaike (AIC) foi utilizado para seleção dos modelos com melhor ajuste, com base na qualidade do ajuste e parcimônia (Zuur et al., 2009). A diferença no AIC (ΔAIC ou Δ_i) foi calculada para avaliar o suporte relativo dos modelos candidatos. Foi considerado que os modelos com $\Delta_i < 2$ têm suporte substancial, enquanto modelos com $\Delta_i > 10$ essencialmente não têm suporte e podem ser omitidos (Burnham e Anderson 2002).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

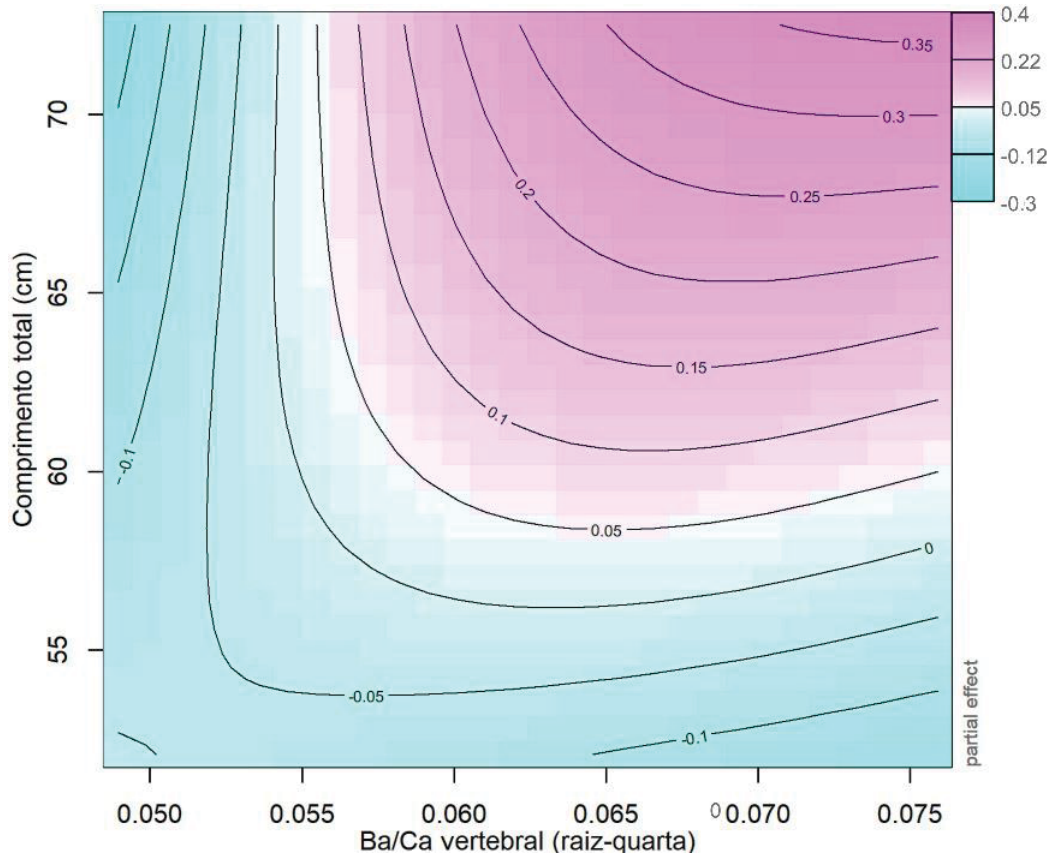
Um total de 23 indivíduos de *R. lalandii* foram coletados, sendo oito fêmeas e 15 machos. Para as fêmeas, o comprimento total (CT) variou de 54 a 72,5 cm e para os machos o CT variou de 52 a 71,2 cm. O comprimento total dos indivíduos, e concentrações média e desvio padrão de Hg no músculo e Ba nas vértebras são apresentados na tabela 1. Os valores indicados foram calculados com o peso úmido das amostras.

Tabela 1. Tabela indicando média e desvio padrão das razões de Bário nas vértebras, mercúrio no músculo e comprimento das fêmeas e machos.

	Fêmeas	Machos	Total
Média Vértebra Ba:Ca mg kg -1	0.00001283	0.000008628	0.00001009
Desvio padrão Ba:Ca mg kg -1	0.000007394	0.000013391	0.000011229
Média Músculo Hg mg kg -1	0.321116441	0.306981386	0.311897927
Desvio padrão Hg mg kg -1	0.298474951	0.260705276	0.391146914
Média CT (cm)	60.45	59.56	59.87
Desvio padrão CT (cm)	9.44	6.03	7.68

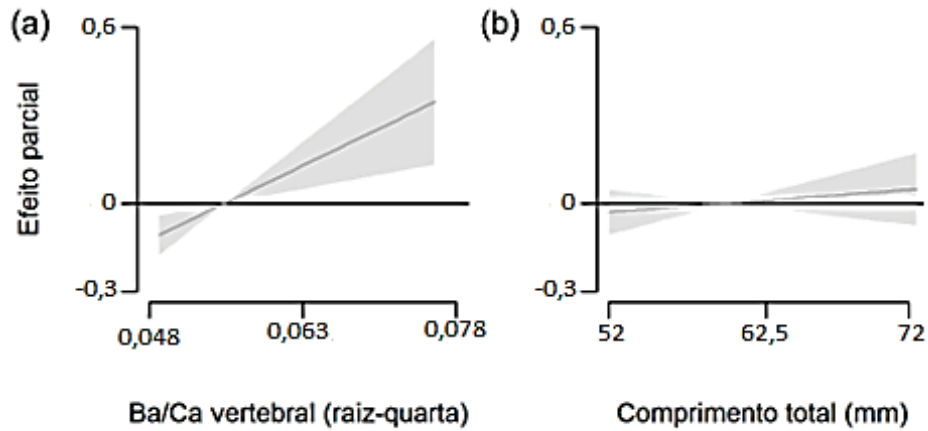
Para análise de dados um total de 26 GAMs foram desenvolvidos e avaliados. O GAM com melhor ajuste ao conjunto de dados explicou 58,1% do desvio (R^2 -adj = 0,483) e incluiu a interação entre a razão Ba/Ca vertebral média e CT (Material suplementar, Tabela S1). A interação significativa (GAM, edf = 4,19, F = 4.69, p = 0.00619) indicou que o efeito do CT sobre os níveis de Hg é dependente da razão Ba/Ca vertebral média (e vice-versa) (Figura 1).

Figura 1. Gráfico de contorno para o resultado das previsões do modelo aditivo generalizado (GAM, R^2 -adj = 0,483) para o efeito parcial da interação entre o comprimento total e a razão Ba/Ca vertebral de *R. lalandii* sobre os níveis de mercúrio (Hg) na musculatura da espécie.



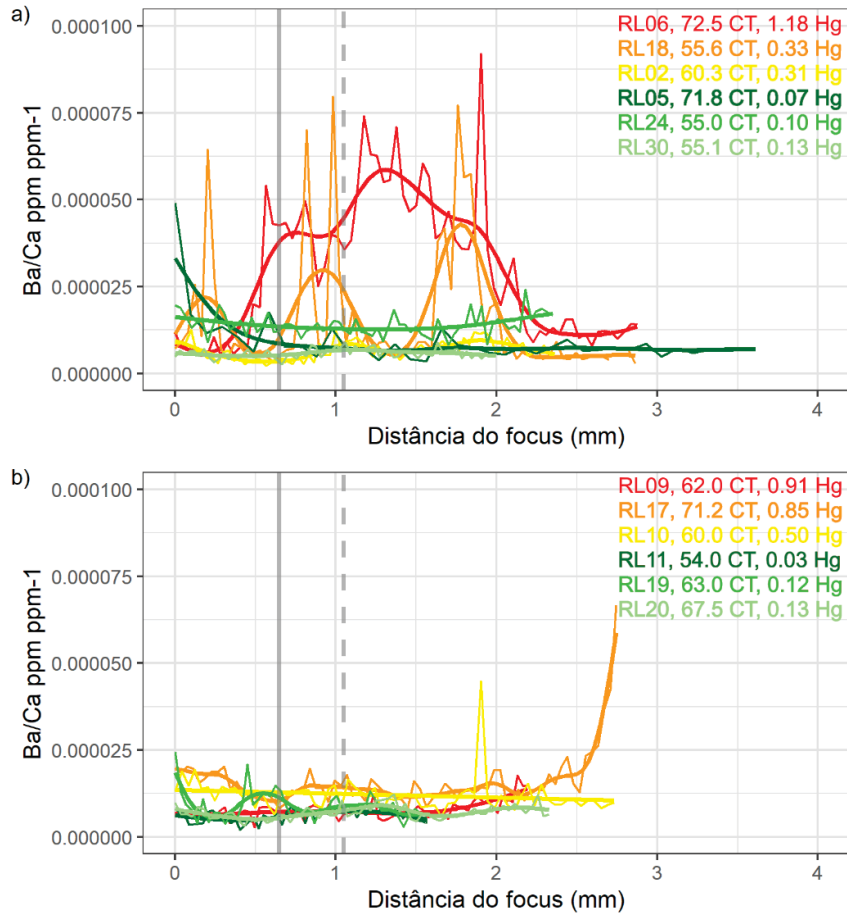
Outros quatro modelos apresentam suporte substancial ($\Delta_i < 2.2$) para explicar a variação de Hg muscular em *R. lalandii* (Material suplementar, Tabela S1), nos quais o sexo como fator fixo não apresentou diferenças significativas (M2, $df = 1$, $F = 2.39$; $p = 0.138$; M5, $df = 1$; $F = 1.99$, $p = 0.174$). O GAM incluindo a razão Ba/Ca vertebral média e CT sem interações (M5, Material suplementar, Tabela S1) explicou 48.8% do desvio (R^2 -adj = 0,407). Esse modelo indicou que o efeito parcial da razão Ba/Ca vertebral médio (GAM, $edf = 1$, $F = 10.11$, $p = 0.005$) foi superior ao efeito parcial do CT (GAM, $edf = 1$, $F = 0.58$, $p = 0.454$) sobre os níveis de Hg muscular de *R. lalandii* (Figura 2).

Figura 2. Predições do modelo aditivo generalizado (GAM, $R^2\text{-adj} = 0,407$) para os efeitos parciais da razão Ba/Ca vertebral g g^{-1} (a) e do comprimento total (b) de *R. lalandii* sobre os níveis de mercúrio (Hg) na musculatura da espécie. A linha contínua representa os valores preditos e o sombreamento no entorno os intervalos de confiança (95%).



De maneira geral, os indivíduos com as maiores concentrações de Hg na musculatura apresentaram as maiores razões de Ba/Ca vertebral médio (Figura 3). apesar de algumas exceções terem sido observadas (RL09 e RL24). Essas exceções podem estar relacionadas a pouca exposição de alguns indivíduos a fontes de contaminação de Hg e biodisponibilidade (Kidd e Batchelar, 2011; Matos et al., 2015). Vale destacar que a maioria dos indivíduos amostrados foram juvenis, quando a bioacumulação de Hg ainda é reduzida.

Figura 3. Razão Ba/Ca vertebral média (ppm ppm⁻¹) do centro (foco) até a borda vertebral de fêmeas (a) e machos (b) de *R. lalandii* que apresentaram as maiores (vermelho, alaranjado e amarelo) e menores (verde escuro, verde e verde claro) concentrações de mercúrio (Hg) na musculatura. Código dos indivíduos amostrados com suas respectivas medidas de comprimento total (CT) e níveis de Hg (µg g⁻¹) são apresentados no canto superior direito dos gráficos. A barra vertical cinza representa a média da marca de nascimento (BM) na vertebra dos indivíduos, de acordo as análises das razões Mn/Ca vertebral (linha sólida) e de microscópica óptica (linha tracejada).



A razão Ba/Ca vertebral foi mais variável nas fêmeas em comparação aos machos, com destaque para uma fêmea de 71,8 cm CT grávida (RL06) (Figura 3). É importante levar em consideração que a maioria dos indivíduos aqui analisados eram juvenis ou jovens-adultos, o que limita as interpretações em relação ao uso de diferentes ambientes ao longo do ciclo de vida dos indivíduos.

As diferenças na razão Ba/Ca vertebral para machos e fêmeas pode sugerir alguma segregação sexual, apesar das poucas variações, pode estar relacionada a momentos específicos relacionados principalmente a períodos reprodutivos. Aqui as diferenças no Ba/Ca nas vértebras mostraram maiores associações com o Hg no músculo do que o comprimento total dos indivíduos, esse resultado pode estar relacionado a biodisponibilidade do Hg no ambiente, ou seja, próximos de regiões com aporte de água doce, isto afetando com maior influência as

concentrações no músculo do que a própria bioacumulação conforme o animal fica mais velho. De forma geral *R. lalandii* não apresentou grandes variações de Ba/Ca vertebral, seguindo padrões já estabelecido para espécies costeiras (Carlson et al., 2008; Knip et al., 2010), sem movimentos muito extensos, com os indivíduos presentes todo seu ciclo de vida na área costeira como já observado por telemetria acústica para a espécie *Rhizoprionodon terranovae* no estado da Flórida EUA. Os resultados serão discutidos com maiores detalhes a seguir.

Mercúrio como contaminante e influências na sua absorção

O Hg é um dos metais tóxicos com maior potencial de promover distúrbios metabólicos nos peixes e outros vertebrados e invertebrados (Kidd e Batchelar, 2011; Costa et al., 2012; Matos et al., 2015; Barone et al., 2021). Possui alta periculosidade, e em pequenas quantidades já pode causar danos ao sistema nervoso e reprodutivo, como também se torna uma preocupação de saúde pública se consumido tanto em altas como em baixas quantidades (Kidd e Batchelar, 2011; McKinney et al., 2016; Frías-Espericueta et al., 2019; Gelsleichter et al., 2020; Wosnick et al., 2021). No mundo diversas agências propuseram níveis seguros de consumo para o Hg em pescados, no Brasil a responsável por tal determinação é a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), determinando uma concentração de $1,0 \text{ mg/kg}^{-1}$ para peixes predadores e $0,50 \text{ mg/kg}^{-1}$ para outros peixes não predadores por peso úmido de músculo. Mudanças ontogenéticas, alimentares, idade e taxas de crescimento, podem influenciar na bioacumulação de Hg nos tecidos (Lepak et al., 2012; Driscoll. et al., 2020), como também alterações fisiológicas relacionadas ao acúmulo de proteínas/lipídios. Dessa forma interpretar os padrões de deposição do mercúrio se tornam complexas.

Os dados de Hg coletados no presente estudo para o músculo de *R. lalandii* refletem processos de perda e absorção do metal ao longo da vida inteira do tubarão, resultando em um processo de acumulação. Os dados aqui obtidos do Hg demonstram que a população de *R. lalandii* no estado do Paraná ainda se encontra em níveis seguros de consumo e saúde dos animais, exceto por dois indivíduos adultos que apresentaram valores acima dos seguros, um macho de 62.03 cm e uma fêmea de 72.5 cm. Porém é importante salientar que o número amostral foi baixo, dessa forma é importante que o monitoramento para a espécie seja contínuo e que abranja um maior número de indivíduos. Apesar do nível de Hg ainda estar menor do que para espécie e seus congêneres em outros locais do Brasil (Lacerda, 2000; Amorim-Lopes et al., 2020; Julio et al., 2022), salienta-se aqui necessidade de maior atenção do monitoramento

do recurso, principalmente pelas concentrações encontradas nos indivíduos mencionados acima.

A deposição atmosférica é a principal fonte primária de Hg inorgânico para ecossistemas aquáticos, água doce e oceanos (Mason et al., 1994; Munthe et al., 2007). Devido a processos naturais pode ocorrer a metilação, como consequência formação de metilmercúrio, que pode ser inibido em locais com presença de sulfato, como no ambiente marinho, ocorrendo complexos de sulfeto de mercúrio (HgS). Águas estuarinas e salobras são locais de alto potencial de metilação de Hg, devido ao sulfato abundante, combinado com condições ideais para metilação (Lambertsson e Nilsson 2006). Devido à variabilidade sazonal e espacial da salinidade, grandes diferenças no potencial de metilação entre habitats de água doce, salobra e marinha em estuários podem resultar em grandes diferenças na concentração de Hg para populações de peixes em gradientes de salinidade além dos processos de bioacumulação. De fato, o Hg pode se apresentar de três formas na água doce, inorgânico [Hg(II)], gasoso elementar (Hg⁰) e orgânico [MeHg(I)], porém essas formas possuem baixa solubilidade, porém se tornam mais solúveis quando complexadas a ligantes orgânicos como carbono orgânico dissolvido (COD), e íons como o sulfeto e cloreto (Kidd e Batchelar, 2011). Já a ciclagem em oceano aberto é mais complexa e menos compreendida, porém há a ocorrência do dimetilmercúrio (Me₂Hg), uma forma não encontrada em águas doces (Mason e Gill, 2005), com as maiores concentrações encontradas perto da costa provavelmente devido a entradas fluviais (Mason e Gill, 2005).

Os peixes podem ser expostos ao Hg pela água, porém a fonte mais significativa é via alimentação, devendo ser levada em consideração na interpretação dos resultados obtidos (Hall et al., 1997), como também processos de metilação e desmetilação. Outras evidências também sugerem que disponibilidade de substrato e temperatura podem favorecer a metilação, como também a presença de maiores concentrações de COD, ambos fatores que influenciam na disponibilidade do Hg (Kidd e Batchelar, 2011). Assim quando os animais entram em contato com áreas com influência estuarina todos esses processos relacionados a biodisponibilidade auxiliam na captação do Hg ao longo da vida dos indivíduos, até promoverem as concentrações encontradas nos músculos, além dos processos metabólicos de absorção e excreção. O litoral do Paraná possui a característica de apresentar grandes quantidades de COD, principalmente devido a presença de dois grandes estuários no local e grandes áreas de manguezal, dessa forma isso pode estar auxiliando na absorção e disponibilidade de mercúrio pela espécie na região, principalmente por apresentar hábitos costeiros. Outro fator que pode estar influenciando

fortemente a presença de Hg no local são os processos de interação que ocorrem entre oceano, terra e atmosfera (Brandini et al., 2018), que exerce grande influência no clima, na paisagem natural, na produtividade biológica, e conseqüentemente, nos recursos e nos usos destas regiões. Uma das principais fontes de deposição de Hg no ambiente marinho também ocorre por vias atmosféricas, deposição está que pode estar influenciando na deposição de Hg no litoral do Paraná. No local ocorrem ventos S e NE na primavera, NE no início do outono, chegada de sistemas frontais no início do outono, trazendo frente frias em abril, ventos S de agosto a outubro, e sistemas frontais em setembro e janeiro (Alberti, 2011).

Para uma melhor compreensão dos níveis de acumulação do Hg e influências ambientais, é importante que mais investigações sejam feitas, como avaliação de presas da espécie, principalmente pelas diferenças ontogenéticas na alimentação, que podem exercer grande influência na acumulação desse metal além das taxas de salinidade.

É importante levar em consideração que o ambiente costeiro é extremamente dinâmico, e as mudanças podem ocorrer em níveis de dia, a meses e anos. De forma geral, a circulação da plataforma continental sudeste/sul pode ser dividida em três regiões de acordo com algumas combinações (Castro, 1996) as correntes na plataforma externa associadas ao fluxo em direção ao sul da corrente do Brasil; circulação na região mediana da plataforma, gerada principalmente pelo vento, sofrendo mudanças de direção durante a passagem de sistemas frontais (sul para norte) e circulação na plataforma interna, devido à considerável quantidade de desembocaduras de estuários existentes, fazendo com que o gradiente de pressão baroclínico próximo à costa force as correntes em sentido norte, essa direção predominante nas correntes pode ser invertida pela ação persistente do Anticiclone Tropical com seus ventos de direção E e NE (Castro et al., 2005). Assim tais processos possivelmente condicionam a disponibilidade de mercúrio na região, como de outros elementos também.

Razões de bário e influências ambientais na sua absorção

Evidências indicam que as razões de Ba/Ca nas vértebras refletem as concentrações ambientais (McMillan et al., 2017^b), influenciado de forma negativa com a temperatura (Smith, 2013). As concentrações médias de Ba/Ca vertebral variaram entre os indivíduos, porém se mostraram de forma quase constante para cada um, não ocorrendo muitas variações, exceto por algumas exceções. De forma geral, a razão Ba/Ca vertebral foi maior para as fêmeas do que para os machos, o que pode estar associado a hábitos das fêmeas em frequentar áreas com maior

influência estuarina durante seu ciclo de vida. Além da necessidade de manter reservas alimentares para períodos reprodutivos, as fêmeas também necessitam de reservas gestação, além de utilizar áreas para parto (Heupel et al., 2007; Wearmouth e Sims, 2010; Heithaus, 2014).

A região de estudo também possui dois grandes estuários, o de Paranaguá e o de Guaratuba, que possuem alta influência no aporte de água doce para o ambiente marinho na região (Mello et al., 2011), essas áreas possuem grande produtividade biológica, promovendo recursos alimentares para diversas espécies na região. A proximidade com essas fontes propicia maior disponibilidade alimentar para a fauna local, dessa forma diferenças na proporção de Ba/Ca na vértebra podem estar associado a proximidade dessas áreas para alimentação pela espécie, que se alimenta de uma variedade de recursos em diferentes fases da vida que também estão associados a locais com aporte continental (Bornatowski, 2010).

Aqui é importante salientar que as variações de Ba também podem estar associadas as diferenças sazonais de salinidade que apresentam o litoral do paraná. Porém de forma geral não é um litoral que possui grandes variações (Alberti, 2010). Maiores concentrações de Ba também podem estar associadas a períodos de ressurgência oceânicas ou períodos de precipitação ou grandes descargas de rios (McCulloch et al., 2005; Crook et al., 2006).

O Ba não diferiu muito entre os indivíduos, corroborando sugestões de que a espécie apresenta alta fidelidade aos habitats onde frequenta (Motta et al., 2007; Macedo et al., 2012; Mendonça et al., 2013), como outros do mesmo gênero (Carlson et al., 2008). Aqui valores de borda da vértebra também foram avaliados, assim é possível relacionar os momentos de captura com períodos de maior e menor pluviosidade no litoral do paraná, que ocorrem principalmente no verão, além da pluviosidade na estação, também ocorrem plumas estuarinas do Complexo estuarino de Paranaguá CEP, que se deslocam para norte em uma faixa estreita junto à costa, com os ventos mudando novamente para Nordeste e a pluma se dispersando sobre as águas da plataforma para o Sul, sendo rapidamente misturada (Alberti, 2010).

A utilização do Ba como indicador de áreas com aporte continental já foi utilizada e validada para outros estudos com elasmobrânquios (Tillett et al., 2011; Smith et al., 2013; Mohan et al., 2018; Coiraton et al., 2020). Evidências indicam que apenas 3 semanas em uma área específica já podem refletir em mudanças de incorporação de elementos nas vértebras como o Ba, porém isso pode ocorrer de maneiras distintas para as espécies (Werry et al., 2011).

Os resultados obtidos indicaram que as fêmeas de *R. lalandii* podem realizar mais movimentações e migrações do que os machos. Isso pode ser visualizado de uma forma mais explícita principalmente nas fêmeas de maior comprimento, podendo ser um indício de que quanto mais velhas mais movimentações elas realizam. De fato, as fêmeas apresentaram maiores variações e valores de Ba/Ca vertebral, o que pode indicar uma maior associação a áreas com influência estuarina do que os machos. Aqui podemos levantar duas hipóteses, a proximidade está relacionada a utilização de recursos alimentares para reprodução e armazenamento de energia para os filhotes, ou pela utilização de áreas específicas de parto, onde os filhotes se tornam menos vulneráveis a grandes predadores. Porém como o número amostral foi pequeno não podemos afirmar essa hipótese com precisão. Também foram observadas maiores movimentações relacionadas as fêmeas para a espécie *Sphyrna lewini*, no Oceano Pacífico no México (Coiraton et al., 2020), apresentando alta plasticidade para a espécie, diferente do que foi encontrado aqui, onde os resultados foram mais semelhantes a espécie *Hypanus guttatus* (Feitosa et al., 2021) e *Rhizoprionodon terranovae* na Flórida EUA (Carlson et al., 2008).

Relação mercúrio/bário

Nossos resultados demonstraram que indivíduos com maiores valores médio de Ba também apresentaram maiores concentrações de Hg no músculo. É muito provável que essa relação se explique pelo fato que as fontes poluidoras de Hg são advindas principalmente de processos fluviais ou fontes contaminantes nas zonas costeiras (Kidd e Batchelar, 2011). Padrões semelhantes aos aqui apresentados foram encontrados para *Micropterus salmoides*, em um estudo realizado em um rio próximo a estuário, no Alabama, onde o Hg se apresentou em menores concentrações em áreas estuarinas de baixa salinidade a jusante e mais altas em áreas de água doce a montante. Já para o linguado-do-sul (*Paralichthys lethostigm*) as concentrações de Hg se mostraram uniformes apesar da salinidade ser altamente variável (Farmer et al., 2010). Porém o elemento indicador de salinidade no estudo foi o Sr. Outros estudos usando otólitos como biomarcador também indicaram uma relação negativa da salinidade e o Hg (Gilmour e Riedel 2000; Mason et al., 2006). Tais estudos como o aqui presente demonstram fortes evidências de que a presença e concentrações de Hg é afetada pela exposição a áreas com maior influência terrestre (Farmer et al., 2010). Desta forma, os resultados indicam que, na plataforma continental do Paraná, ambientes com maior influência estuarina podem favorecer a

bioacumulação de Hg em organismos marinhos, o que deve ser considerado em avaliações e monitoramentos futuros.

Apesar da microquímica de partes duras ser um tema crescente, e que pode trazer resultados promissores relacionados ao uso de hábitat por tubarões (McMillan et al., 2017^b), ainda há muito o que se esclarecer devido a influências metabólicas e ambientais, principalmente por diferentes regiões experimentarem regimes sazonais e pluviais distintos. A associação com elementos como o Hg, e outros já utilizados para outras espécies como o Pb, podem trazer resultados mais confiáveis na interpretação de marcadores já utilizados para uso de hábitat, complementando assim os resultados. Em estudo com *Sphyrna lewini* (Coiraton et al., 2020) o Pb foi utilizado como indicativo de proximidade da costa, que foi fortemente influenciado por fontes antropogênicas, o Pb foi avaliado na borda vertebral e não nos tecidos dos indivíduos, de forma semelhante aos tecidos, a borda reflete o momento a situação atual no momento de captura dos indivíduos.

A vértebra e outros tecidos possuem diferenças na captação e afinidade com elementos. Utilizar concentrações de Hg no músculo é um bom indicativo pois este elemento apresenta uma alta afinidade pelo músculo pela carga lipídica presente nesse tecido (Kidd e Batchelar, 2011), além de altamente utilizado em diversos estudos como indicador de qualidade da carne para consumo, como também da saúde do animal e da bioacumulação (Rumbold et al., 2014; Endo et al., 2015; Mohammed e Mohammed, 2017; Lozano-Bilbao et al., 2018; Rodríguez-Gutiérrez et al., 2020; Storelli et al., 2022).

O Ba não é regulado fisiologicamente, assim sua incorporação nas vértebras é resultado da captação branquial, refletida das concentrações ambientais (Smith et al. 2013; Pistevos et al. 2019). Variações na temperatura da água podem influenciar a incorporação do Ba na vértebra de forma positiva, como visto para *Heterodontus portusjacksoni* (Pistevos et al., 2019), ou negativa, como visto para a arraia redonda *Urobatis halleri*, (Smith, 2013). Assim interpretações devem ser feitas com cautela, levando em consideração diferenças de salinidade e temperatura no litoral do Paraná.

Diferenças também ocorrem na captação dos elementos nos tecidos. A vértebra por exemplo demonstra a incorporação do elemento de forma cronológica, de forma que as concentrações médias resultam da concentração ao longo da vida dos indivíduos, enquanto a borda reflete o ambiente de captura. Já o tecido muscular demonstra uma única concentração resultante do processo de bioacumulação ao longo da vida (Parente e Hauser-Davis, 2014). De

forma geral as taxas de incorporação elementar se diferem nas estruturas (McMillan et al., 2017^b), de maneira que primeiramente entram no plasma sanguíneo, sendo regulado posteriormente nas brânquias e intestino, e direcionado a outros órgãos como pele, rim, fígado e músculos, de última instância são depositados e substituídos por Ca na matriz óssea, dependendo da afinidade do elemento com o tecido (Tillett et al., 2011^b).

Vulnerabilidade da espécie e propostas para o manejo do recurso

Rhizoprionodon lalandii é uma espécie de hábitos costeiros, o que o torna mais vulnerável a impactos antrópicos associados as zonas costeiras (Islam e Tanaka, 2004; Motta et al., 2007; Costa et al., 2012). É um importante recurso no local, porém pouco se sabe da sua situação relacionada à pesca, vulnerabilidades a outros estressores e utilização de áreas específicas, principalmente associadas a comportamentos de reprodução e alimentação, tanto para o estado do Paraná como para outros locais de ocorrência. Os resultados deste estudo indicam que, apesar de apresentar uma distribuição de longitude da costa limitada, por seus hábitos de vida, a espécie experimenta diferentes gradientes de salinidade ao longo da vida, percorrendo entre locais com maior e influência estuarina, principalmente pela associação aqui elencada com o Hg. Porém apesar de experimentar variações, estas não são extensas, evidenciando forte característica de um tubarão costeiro, que apesar da fidelidade aos ambientes também podem apresentar complexidade em seus usos de habitats (Speed et al., 2010; Oh et al., 2017). Essa falta de dispersão e fidelidade local pode trazer consequências a sustentabilidade e manutenção das populações da espécie, principalmente a vulnerabilidade a ameaças, que devido as baixas movimentações podem afetar de forma geral todos indivíduos da população, pela exposição similar as mesmas condições e estressores. É importante estar atento aos efeitos da pesca e poluição para a espécie, que na última avaliação da IUCN transitou de “Pouco preocupante” para “Vulnerável”, acendendo um alerta para as pressões contra as populações, que possui alto fidelidade e grau de residência.

Diante dos resultados, nós propomos que seja feito um monitoramento a longo prazo dos níveis de contaminantes na espécie em questão, de forma que a avaliação do recurso seja constante para assegurar e obter níveis de qualidade ambiental, da saúde das populações de *R.lalandii* e saúde dos consumidores de carne de cação, principalmente por ser uma espécie amplamente consumida no local. Devido a declínios populacionais já experimentados pela espécie há uma necessidade urgente de implementação de planos de gestão bem como

caracterização da nomenclatura para venda e consumo. Já se sabe que medidas como fiscalização, mortalidade por pesca reduzida, proteção de habitats críticos, monitoramento e educação são fatores redutores de estressores e medidas de manejo que auxiliam a restaurar as populações (Ward-Paige et al., 2012). Chelotti e Santos, 2020 destacaram também a importância de monitoramento nos desembarques, conhecimento ecológico local dos pescadores e identificação taxonômica e molecular como estratégias mitigadoras para conservação dos elasmobrânquios no sudeste do Brasil, o qual se aplica também a região Sul. Dessa forma nós apoiamos e enfatizamos a necessidade de implementar tais estratégias para recuperação e manutenção de populações de elasmobrânquios.

Conclusão e direcionamentos futuros

De forma geral apesar de variabilidades nas proporções Ba/Ca, não houve diferenças significativas entre os indivíduos e de grande escala, ressaltando aqui a fidelidade da espécie ao ambiente costeiro. Isso demonstra que além de ser dependente do ambiente marinho, também recebe grandes influências de águas estuarinas, as quais são abundantes na região. Maiores investigações são necessárias para desvendar padrões elementares associados ao ambiente, como a utilização de outros marcadores nas vértebras.

Unir a metodologia da microquímica com o acúmulo de elementos em tecidos específicos em uma espécie de tubarão é uma abordagem nova, que nos permitiu elucidar resultados de uma perspectiva singular, de forma que aplicar tal metodologia para outras espécies é uma tendência que irá permitir entender melhor padrões de bioacumulação com uso de habitat, isso permite investigar padrões que se tornam ainda mais relevantes para espécies altamente migratórias, ou altamente residentes, principalmente classificadas em níveis de ameaça. Assim dois grandes fatores se complementam, o uso de áreas típicas com a interação com contaminantes, trazendo evidências que permitirão entender melhor padrões populacionais e espécie-específicos para aplicabilidade de planos de manejo e avaliação de estressores de populações, tornando ainda mais fácil distinguir fontes poluidoras, biodisponibilidade e interação com outros elementos. O tema pode ser aplicado em diversos contextos em benefício da conservação da biodiversidade local, como associar com locais de pesca e presença de outros componentes biológicos que frequentam os mesmos locais, e até mesmo suas presas. Assim concluímos que o tema deve ser mais explorado e aplicado em estudos relacionados a

contaminantes em elasmobrânquios, pois são metodologias complementares que nos permitem ter uma visão mais ampla da interação da biota com habitats e metais tóxicos como o Mercúrio.

É importante salientar que para conclusões mais completas e complexas sobre o uso de habitat pela espécie na região e interações com contaminantes, seria ideal que obtivéssemos um número amostral maior e com uma maior diversidade de indivíduos com diferentes classes de idade, assim poderiam ser fornecidos dados mais completos. Porém, isso não descarta os achados encontrados no presente trabalho, e sua importância para compreensão da relação do uso de habitat e sua relação com estressores antrópicos como o mercúrio.

REFERÊNCIAS

- Alberti, André Luiz. "Variabilidade das correntes costeiras da plataforma interna rasa, no balneário de Shangrilá-PR." (2011).
- Amorim-Lopes, C., Willmer, I.Q., Araujo, N.L.F., de S. Pereira, L.H.S., Monteiro, F., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., dos Santos, L.N., Siciliano, S., Vianna, M., Hauser-Davis, R.A., 2020. Mercury screening in highly consumed sharpnose sharks (*Rhizoprionodon lalandii* and *R. porosus*) caught artisanally in southeastern Brazil. *Elementa: Science of the Anthropocene* 8. <https://doi.org/10.1525/elementa.022>
- Andrade, A.C., Silva-Junior, L.C., Vianna, M., 2008. Reproductive biology and population variables of the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii* (Müller & Henle, 1839) captured in coastal waters of south-eastern Brazil. *J Fish Biol* 72, 473–484. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2007.01706.x>
- Ansari, T. M., Marr, I. L., & Tariq, N. 2004. Heavy metals in marine pollution perspective-a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
- Barone, G., Storelli, A., Meleleo, D., Dambrosio, A., Garofalo, R., Busco, A., Storelli, M.M., 2021. Levels of mercury, methylmercury and selenium in fish: Insights into children food safety. *Toxics* 9, 1–14. <https://doi.org/10.3390/toxics9020039>
- Barreto, R.R., Bornatowski, H., Motta, F.S., Santander-Neto, J., Vianna, G.M.S., Lessa, R., 2017. Rethinking use and trade of pelagic sharks from Brazil. *Mar Policy* 85, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2017.08.016>
- Bornatowski, H., 2010. Ecologia Trófica E Reprodução Do Caçã-Frango *Rhizoprionodon lalandii* (elasmobranchii, carcharhinidae), capturado no sul do Brasil. *Ecologia*.
- Bornatowski, H., Abilhoa, V., Ribeiro, I.K., 2012. Tubarões e raias capturados pela pesca artesanal no Paraná: guia de identificação, Hori Cadernos Técnicos (# 4).
- Brandini, 1990. Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters off Southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/March 1984). *Hydrobiologia*, 196:111-148.
- Brandini, Frederico P.; Tura, Pedro M.; Santos, Pedro P.G.M. 2018. Ecosystem responses to biogeochemical fronts in the South Brazil Bight. *Progress in Oceanography*, 164(), 52–62. doi:10.1016/j.pocean.
- Branstetter, S., 1987. Age, growth and reproductive biology of the silky shark, *Carcharhinus falciformis*, and the scalloped hammerhead, *Sphyrna lewini*, from the northwestern Gulf of Mexico. *Environ Biol Fishes* 19, 161–173. <https://doi.org/10.1007/BF00005346>
- Burnham, K.P. and Anderson, D.R. 2002. *Model Selection and Inference: A Practical Information-Theoretic Approach*. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York. <http://dx.doi.org/10.1007/b97636>
- Cailliet, G.M., Smith, W.D., Mollet, H.F., Goldman, K.J., 2006. Age and growth studies of chondrichthyan fishes: The need for consistency in terminology, verification, validation, and

- growth function fitting. *Environ Biol Fishes* 77, 211–228. <https://doi.org/10.1007/s10641-006-9105-5>
- Campana, S.E., Natanson, L.J., Myklevoll, S., 2002. Bomb dating and age determination of large pelagic sharks. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 59, 450–455. <https://doi.org/10.1139/f02-027>
- Carlson, J.K., Heupel, M.R., Bethea, D.M., Hollensead, L.D., 2008. Coastal habitat use and residency of juvenile Atlantic sharpnose sharks (*Rhizoprionodon terraenovae*). *Estuaries and Coasts* 31, 931–940. <https://doi.org/10.1007/s12237-008-9075-2>
- Castro, S. C. D. 2010. Variabilidad de los ciclones tropicales que afectan a México. *Interciencia*, 35(4), 306-310.
- Chelotti, L. de D., Santos, P.R.S. dos, 2020. Biodiversity and conservation of marine elasmobranchs in the extreme south of the Brazil, Southwestern Atlantic. *Reg Stud Mar Sci* 38, 101371. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101371>
- Chin, A., Heupel, M., Simpfendorfer, C., Tobin, A., 2013. Ontogenetic movements of juvenile blacktip reef sharks: Evidence of dispersal and connectivity between coastal habitats and coral reefs. *Aquat Conserv* 23, 468–474. <https://doi.org/10.1002/aqc.2349>
- Coiraton, C., Amezcua, F., Ketchum, J.T., 2020. New insights into the migration patterns of the scalloped hammerhead shark *Sphyrna lewini* based on vertebral microchemistry. *Mar Biol* 167, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s00227-020-3668-0>
- Compagno, L.J. v, 1982. Carcharhiniformes. *Sharks of the world 1893*, 547–554.
- Corsso, T., Barreto, R., Motta, F.S., 2020. Age and growth of two sharpnose shark species (*Rhizoprionodon lalandii* and *R. porosus*) in subtropical waters of the south-western Atlantic.
- Costa, M.F., Landing, W.M., Kehrig, H.A., Barletta, M., Holmes, C.D., Barrocas, P.R.G., Evers, D.C., Buck, D.G., Claudia Vasconcellos, A., Hacon, S.S., Moreira, J.C., Malm, O., 2012. Mercury in tropical and subtropical coastal environments. *Environ Res* 119, 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.07.008>
- Crook, D. A., Macdonald, J. I., O'Connor, J. P., & Barry, B. 2006. Use of otolith chemistry to examine patterns of diadromy in the threatened Australian grayling *Prototroctes maraena*. *Journal of Fish Biology*, 69(5), 1330-1344
- Gerson, J.R., Naslund, L.C., Liu, Y.T. et al. Mercury and selenium loading in mountaintop mining impacted alkaline streams and riparian food webs. *Biogeochemistry* 150, 109–122 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10533-020-00690-7>
- Gilmour, C. C., & Riedel, G. S. 2000. A survey of size-specific mercury concentrations in game fish from Maryland fresh and estuarine waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 53-59.
- Dulvy, N.K., Pacoureau, N., Rigby, C.L., Pollom, R.A., Jabado, R.W., Ebert, D.A., Finucci, B., Pollock, C.M., Cheok, J., Derrick, D.H., Herman, K.B., Sherman, C.S., VanderWright, W.J., Lawson, J.M., Walls, R.H.L., Carlson, J.K., Charvet, P., Bineesh, K.K., Fernando, D., Ralph, G.M., Matsushiba, J.H., Hilton-Taylor, C., Fordham, S. v., Simpfendorfer, C.A., 2021.

- Overfishing drives over one-third of all sharks and rays toward a global extinction crisis. *Current Biology* 31, 4773–4787.e8. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.08.062>
- Elsdon, T.S., Wells, B.K., Campana, S.E., Gillanders, B.M., Jones, C.M., Limburg, K.E., Secor, D.H., Thorrold, S.R., Walther, B.D., 2008. Otolith chemistry to describe movements and life-history parameters of fishes: Hypotheses, assumptions, limitations and inferences. *Oceanography and Marine Biology* 46, 297–330. <https://doi.org/10.1201/9781420065756-9>
- Endo, T., Kimura, O., Ogasawara, H., Ohta, C., Koga, N., Kato, Y., Haraguchi, K., 2015. Mercury, cadmium, zinc and copper concentrations and stable isotope ratios of carbon and nitrogen in tiger sharks (*Galeocerdo cuvier*) culled off Ishigaki Island, Japan. *Ecol Indic* 55, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.03.008>
- Farmer, T.M., Wright, R.A., DeVries, D.R., 2010. Mercury Concentration in Two Estuarine Fish Populations across a Seasonal Salinity Gradient. *Trans Am Fish Soc* 139, 1896–1912. <https://doi.org/10.1577/t09-194.1>
- Feitosa, L.M., Dressler, V., Lessa, R.P., 2020. Habitat Use Patterns and Identification of Essential Habitat for an Endangered Coastal Shark with Vertebrae Microchemistry: The Case Study of *Carcharhinus porosus*. *Front Mar Sci* 7. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.00125>
- Feitosa, L.M., Queiroz, A.P.N., Labonne, M., Dressler, V.L., Lessa, R.P., 2021. Habitat use and nursery evaluation for the longnose stingray *Hypanus guttatus* (Bloch & Schneider, 1801) using vertebral microchemistry. *J Fish Biol.* <https://doi.org/10.1111/jfb.14858>
- Fernando Márquez-Farias, J., Leonardo Castillo-Geniz, J., 1998. Fishery biology and demography of the Atlantic sharpnose shark, *Rhizoprionodon terraenovae*, in the southern Gulf of Mexico. *Fish Res* 39, 183–198. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(98\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(98)00182-9)
- Forrester, G.E., Swearer, S.E., 2002. Trace elements in otoliths indicate the use of open-coast versus bay nursery habitats by juvenile California halibut. *Mar Ecol Prog Ser* 241, 201–213. <https://doi.org/10.3354/meps241201>
- Frías-Espericueta, M.G., Ruelas-Inzunza, J., Benítez-Lizárraga, R., Escobar-Sánchez, O., Osuna-Martínez, C.C., Delgado-Alvarez, C.G., Aguilar-Juárez, M., Osuna-López, J.I., Voltolina, D., 2019. Risk assessment of mercury in sharks (*Rhizoprionodon longurio*) caught in the coastal zone of Northwest Mexico. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* 14, 349–354. <https://doi.org/10.1007/s00003-019-01232-6>
- Gadig, O.B.F., 2014. Tubarões da costa brasileira.
- Gelsleichter, J., Sparkman, G., Howey, L.A., Brooks, E.J., Shipley, O.N., 2020. Elevated accumulation of the toxic metal mercury in the Critically Endangered oceanic whitetip shark *Carcharhinus longimanus* from the northwestern Atlantic Ocean. *Endanger Species Res* 43, 267–279. <https://doi.org/10.3354/esr01068>.
- Gillanders, B.M., 2005. Otolith chemistry to determine movements of diadromous and freshwater fish. *Aquat Living Resour* 18, 291–300. <https://doi.org/10.1051/alr:2005033>.
- Goldman, K.J., Cailliet, G.M., Andrews, A.H., Natanson, L.J., 2012. Assessing the Age and Growth of Chondrichthyan Fishes. *Biology of Sharks and Their Relatives* 439–468. <https://doi.org/10.1201/b11867-23>.

- Hazin, F.H.V., Afonso, A.S., de Castilho, P.C., Ferreira, L.C., Rocha, B.C.L.M., 2013. Regional movements of the tiger shark, *Galeocerdo cuvier*, off northeastern Brazil: Inferences regarding shark attack hazard. *An Acad Bras Cienc* 85, 1053–1062. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652013005000055>.
- Hale LF, Dudgeon JV, Mason AZ, Lowe CG. 2006. Elemental signatures in the vertebral cartilage of the round stingray, *Urobatis halleri*, from Seal Beach, California. *Environ. Biol. Fishes* 77, 317–325. (10.1007/s10641-006-9124-2).
- Heithaus, M., 2014. Nursery areas as essential shark habitats: A theoretical perspective Nursery Areas as Essential Shark Habitats: 2–14.
- Heupel, M.R., Carlson, J.K., Simpfendorfer, C.A., 2007. Shark nursery areas: Concepts, definition, characterization and assumptions. *Mar Ecol Prog Ser* 337, 287–297. <https://doi.org/10.3354/meps337287>.
- Heupel, M.R., Munroe, S.E.M., Lédée, E.J.I., Chin, A., Simpfendorfer, C.A., 2019. Interspecific interactions, movement patterns and habitat use in a diverse coastal shark assemblage. *Mar Biol* 166, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s00227-019-3511-7>.
- Hurtado-Banda, R., Gomez-Alvarez, A., Márquez-Farías, J.F., Cordoba-Figueroa, M., Navarro-García, G., Medina-Juárez, L.Á., 2012. Total mercury in liver and muscle tissue of two coastal sharks from the Northwest of Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol* 88, 971–975. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0623-x>.
- Hussey, N.E., Dudley, S.F.J., McCarthy, I.D., Cliff, G., Fisk, A.T., 2011. Stable isotope profiles of large marine predators: Viable indicators of trophic position, diet, and movement in sharks? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 68, 2029–2045. <https://doi.org/10.1139/F2011-115>
- Islam, M.S., Tanaka, M., 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. *Mar Pollut Bull* 48, 624–649. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.12.004>
- IBGE. 2000. Censo Demográfico. In <http://www.ibge.gov.br>.
- Izzo, C., Huvneers, C., Drew, M., Bradshaw, C.J.A., Donnellan, S.C., Gillanders, B.M., 2016. Vertebral chemistry demonstrates movement and population structure of bronze whaler. *Mar Ecol Prog Ser* 556, 195–207. <https://doi.org/10.3354/meps11840>
- Jiang, K., Lepak, D. P., Hu, J., & Baer, J. C. 2012. How does human resource management influence organizational outcomes? A meta-analytic investigation of mediating mechanisms. *Academy of Management Journal*, 55(6), 1264–1294.
- Julio, T.G., Moura, V.L., Lacerda, L.D., Lessa, R.P.T., 2022. Mercury concentrations in coastal Elasmobranchs (*Hypanus guttatus* and *Rhizoprionodon porosus*) and human exposure in Pernambuco, Northeastern Brazil. *An Acad Bras Cienc* 94. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202220220045>
- Kidd, K., Batchelar, K., 2011. Mercury, Fish Physiology. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31027-8](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31027-8)
- Klimley a.p. 2013. The biology of sharks and rays. Chicago: The University of Chicago Press; 512p.

- Knip, D.M., Heupel, M.R., Simpfendorfer, C.A., 2010. Sharks in nearshore environments: Models, importance, and consequences. *Mar Ecol Prog Ser* 402, 1–11. <https://doi.org/10.3354/meps08498>
- Lambertsson, L., and M. Nilsson 2006, Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 1822–1829, doi:10.1021/es051785h.
- Lacerda, L.D., 2000. Mercury content in shark species from the south-eastern brazilian coast. *Rev Bras Biol* 60, 571–576.
- Lessa, R., Santana, F.M., de Almeida, Z.D.S., 2009. Age and growth of the Brazilian sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii* and Caribbean sharpnose shark, *R. porosus* (Elasmobranchii, carcharhinidae) on the northern coast of Brazil (Maranhão). *Panam J Aquat Sci* 4, 532–544.
- Lewis, J.P., Patterson, W.F., Carlson, J.K., McLachlin, K., 2016. Do vertebral chemical signatures distinguish juvenile blacktip shark (*Carcharhinus limbatus*) nursery regions in the northern Gulf of Mexico? *Mar Freshw Res* 67, 1014–1022. <https://doi.org/10.1071/MF15088>
- Longerich, HP, Jackson, se & gunther, 1996. D Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric transiente signal data aquisiton and analyte concentration calculation *J Analyt Atom Spectrom*, 7, 251-254.
- Lozano-Bilbao, E., Lozano, G., Gutiérrez, Á.J., Rubio, C., Hardisson, A., 2018. Mercury, cadmium, and lead content in demersal sharks from the Macaronesian islands. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 21251–21256. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2550-9>
- Hall, B. D., et al. 1997. "Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish." *Water, Air, and Soil Pollution* 100. 13-24.
- Macedo, M.M., Sousa, M.F., Batista, V.S., 2012. Latitudinal disparity in the reproductive cycle of sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii* (elasmobranchii: Carcharhinidae), in atlantic waters off South America. *Zoologia* 29, 413–419. <https://doi.org/10.1590/S1984-46702012000500004>
- Madigan, D.J., Shipley, O.N., Carlisle, A.B., Dewar, H., Snodgrass, O.E., Hussey, N.E., Creativa, U., Rica, D.C., Espinasse, B., 2021. Isotopic Tracers Suggest Limited Trans -Oceanic Movements and Regional Residency in North Pacific Blue Sharks (*Prionace glauca*) 8, 1–15. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.653606>
- Mason, R. P., and G.-R. 2002. Sheu, Role of the ocean in the global mercury cycle, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1093, 10.1029/2001GB001440.
- Mason, Robert P.; GILL, Gary A. 2005. Mercury in the marine environment. *Mercury: Sources, Measurements, Cycles and Effects*, v. 34,
- Mason, R. P., Heyes, D., & Sveinsdottir, A. 2006. Methylmercury concentrations in fish from tidal waters of the Chesapeake Bay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51, 425-437.
- Matos, J., Lourenço, H.M., Brito, P., Maulvault, A.L., Martins, L.L., Afonso, C., 2015. Influence of bioaccessibility of total mercury, methyl-mercury and selenium on the risk/benefit associated to the consumption of raw and cooked blue shark (*Prionace glauca*). *Environ Res* 143, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.09.015>

- Matta, M.E., Tribuzio, C.A., Ebert, D.A., Goldman, K.J., Gburski, C.M., 2017. Age and Growth of Elasmobranchs and Applications to Fisheries Management and Conservation in the Northeast Pacific Ocean, *Advances in Marine Biology*. <https://doi.org/10.1016/bs.amb.2017.06.002>
- McCulloch, M., Cappo, M., Aumend, J., & Müller, W. 2005. Tracing the life history of individual barramundi using laser ablation MC-ICP-MS Sr-isotopic and Sr/Ba ratios in otoliths. *Marine and Freshwater Research*, 56(5), 637-644.
- McKinney, M.A., Dean, K., Hussey, N.E., Cliff, G., Wintner, S.P., Dudley, S.F.J., Zungu, M.P., Fisk, A.T., 2016. Global versus local causes and health implications of high mercury concentrations in sharks from the east coast of South Africa. *Science of the Total Environment* 541, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.074>
- McMillan, M.N., 2018. An integrated approach to assess pupping areas and natal origins in a Conservation Dependent shark, *Galeorhinus galeus*.
- McMillan, M.N., Huveneers, C., Semmens, J.M., Gillanders, B.M., 2018. Natural tags reveal populations of conservation dependent school shark use different pupping areas. *Mar Ecol Prog Ser* 599, 147–156. <https://doi.org/10.3354/meps12626>
- McMillan, Matthew N., Izzo, C., Junge, C., Albert, O.T., Jung, A., Gillanders, B.M., 2017. Analysis of vertebral chemistry to assess stock structure in a deep-sea shark, *Etmopterus spinax*. *ICES Journal of Marine Science* 74, 793–803. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsw176>
- McMillan, M. N., Izzo, C., Wade, B., Gillanders, B.M., 2017a. Elements and elasmobranchs: hypotheses, assumptions and limitations of elemental analysis. *J Fish Biol* 90, 559–594. <https://doi.org/10.1111/jfb.13189>
- McMillan, M. N., Izzo, C., Wade, B., Gillanders, B.M., 2017b. Elements and elasmobranchs: hypotheses, assumptions and limitations of elemental analysis. *J Fish Biol* 90, 559–594. <https://doi.org/10.1111/jfb.13189>
- Mello, C.A., Possatto, F.E., Fredo, G.C., 2011. Levando a Região Costeira Paranaense Para a Sala De Aula. *Associação MarBrasil* 1, 50 p.
- Mendonça, F.F., Oliveira, C., Gadig, O.B.F., Foresti, F., 2013. Diversity and genetic population structure of the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii*. <https://doi.org/10.1002/aqc.2342>
- Mendonça, F.F., Oliveira, C., Gadig, O.B.F., Foresti, F., 2009. Populations analysis of the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii* (Chondrichthyes: Carcharhinidae) on the São Paulo coast, Southern Brazil: Inferences from mt DNA sequences. *Neotropical Ichthyology* 7, 213–216. <https://doi.org/10.1590/S1679-62252009000200012>
- Mohammed, A., Mohammed, T., 2017. Mercury, arsenic, cadmium and lead in two commercial shark species (*Sphyrna lewini* and *Carcharhinus porosus*) in Trinidad and Tobago. *Mar Pollut Bull* 119, 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.025>
- Mohan, J.A., Miller, N.R., Herzka, S.Z., Sosa-Nishizaki, O., Kohin, S., Dewar, H., Kinney, M., Snodgrass, O., Wells, R.J.D., 2018. Elements of time and place: Manganese and barium in shark vertebrae reflect age and upwelling histories. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 285. <https://doi.org/10.1098/rspb.2018.1760>

- Motta, F.S., Gadig, O.B.F., Namora, R.C., Braga, F.M.S., 2005. Size and sex compositions, length – weight relationship, and occurrence of the Brazilian sharpnose shark , *Rhizoprionodon lalandii* , caught by artisanal fishery from southeastern Brazil 74, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2005.03.010>
- Motta, F.S., Namora, R.C., Gadig, O.B.F., Braga, F.M.S., 2007. Reproductive biology of the Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern Brazil. ICES Journal of Marine Science 64, 1829–1835. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsm159>.
- Munthe, John; Bodaly, R. A (Drew); Branfireun, Brian A.; Driscoll, Charles T.; Gilmour, Cynthia C.; Harris, Reed; Horvat, Milena; Lucotte, Marc; Malm, Olaf (2007). Recovery of Mercury-Contaminated Fisheries. AMBIO: A Journal of the Human Environment, 36(1), 33–44. doi:10.1579/0044-7447(2007)36[33:romf]2.0.co;2
- Neff, Jerry M. 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms || Barium in the Ocean., (), 79–87. doi:10.1016/B978-008043716-3/50005-1
- Oh, B.Z.L., Thums, M., Babcock, R.C., Meeuwig, J.J., Pillans, R.D., Speed, C., Meekan, M.G., 2017. Contrasting patterns of residency and space use of coastal sharks within a communal shark nursery. Mar Freshw Res 68, 1501–1517. <https://doi.org/10.1071/MF16131>
- Oshitani, S., Nakano, H., Tanaka, S., 2003. Age and growth of the silky shark. Fisheries Science 69, 456–464.
- Paillon, C., Wantiez, L., Kulbicki, M., Labonne, M., Vigliola, L., 2014. Extent of mangrove nursery habitats determines the geographic distribution of a coral reef fish in a South-Pacific Archipelago. PLoS One 9, 1–10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0105158>
- Parente, T.E.M., Hauser-davis, R.A., 2014. The Use of Fish Biomarkers. Pollution and Fish Health in Tropical Ecosystems 164–181. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2263.2804>
- Pistevos, J.C.A., Reis-Santos, P., Izzo, C., Gillanders, B.M., 2019. Element composition of shark vertebrae shows promise as a natural tag. Mar Freshw Res 70, 1722–1733. <https://doi.org/10.1071/MF18423>
- pr, n.d. Variabilidade das correntes costeiras da plataforma interna rasa, no balneário de shangrilá.
- Ranaldi, M.M., Gagnon, M.M., 2010. Trace metal incorporation in otoliths of pink snapper (*Pagrus auratus*) as an environmental monitor. Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology 152, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2010.04.012>
- Reis-Santos, P., Tanner, S.E., Elsdon, T.S., Cabral, H.N., Gillanders, B.M., 2013. Effects of temperature, salinity and water composition on otolith elemental incorporation of *Dicentrarchus labrax*. J Exp Mar Biol Ecol 446, 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2013.05.027>
- Rodríguez-Gutiérrez, J., Galván-Magaña, F., Jacobo-Estrada, T., Arreola-Mendoza, L., Sujitha, S.B., Jonathan, M.P., 2020. Mercury–selenium concentrations in silky sharks (*Carcharhinus falciformis*) and their toxicological concerns in the southern Mexican Pacific. Mar Pollut Bull 153, 111011. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111011>

- Rosa, R.S., Gadig, O.B.F., 2014. Conhecimento da diversidade dos Chondrichthyes marinhos no Brasil: a contribuição de José Lima de Figueiredo. *Arq Zool* 45, 89. <https://doi.org/10.11606/issn.2176-7793.v45iespp89-104>
- Rumbold, D., Wasno, R., Hammerschlag, N., Volety, A., 2014. Mercury Accumulation in Sharks From the Coastal Waters of Southwest Florida. *Arch Environ Contam Toxicol* 67, 402–412. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0050-6>
- Sadowsky, v. 1967. Selachier aus dem litoral von São Paulo, Brazil. *Beiträge zur Neotropischen Fauna*, 5: 71-88. Santos et al. 2006.
- Sánchez-De Ita, J.A., Quiñónez-Velázquez, C., Galván-magaña, F., Bocanegra-Castillo, N., Félix-Uraga, R., 2011. Age and growth of the silky shark *Carcharhinus falciformis* from the west coast of Baja California Sur, Mexico. *Journal of Applied Ichthyology* 27, 20–24. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0426.2010.01569.x>
- SEMA. 2006. Subsídios ao Ordenamento das Áreas Estuarina e Costeira do Paraná: Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com ênfase na Área Marinha. Curitiba: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos.
- Smith, W.D., 2013. Vertebral Elemental Markers in Elasmobranchs: Potential for Reconstructing Environmental History and Population Structure 162.
- Smith, W.D., Miller, J.A., Heppell, S.S., 2013. Elemental Markers in Elasmobranchs: Effects of Environmental History and Growth on Vertebral Chemistry. *PLoS One* 8, 1–19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062423>
- Smith, W.D., Miller, J.A., Márquez-Farías, J.F., Heppell, S.S., 2016. Elemental signatures reveal the geographic origins of a highly migratory shark: Prospects for measuring population connectivity. *Mar Ecol Prog Ser* 556, 173–193. <https://doi.org/10.3354/meps11844>
- Speed, C.W., Field, I.C., Meekan, M.G., Bradshaw, C.J.A., 2010. Complexities of coastal shark movements and their implications for management. *Mar Ecol Prog Ser* 408, 275–293. <https://doi.org/10.3354/meps08581>
- Storelli, A., Barone, G., Garofalo, R., Busco, A., Storelli, M.M., 2022. Determination of Mercury, Methylmercury and Selenium Concentrations in Elasmobranch Meat: Fish Consumption Safety. *Int J Environ Res Public Health* 19, 788. <https://doi.org/10.3390/ijerph19020788>
- Tillett, B.J., Meekan, M.G., Parry, D., Munksgaard, N., Field, I.C., Thorburn, D., Bradshaw, C.J.A., 2011a. Decoding fingerprints: Elemental composition of vertebrae correlates to age-related habitat use in two morphologically similar sharks. *Mar Ecol Prog Ser* 434, 133–142. <https://doi.org/10.3354/meps09222>
- Tillett, B.J., Meekan, M.G., Parry, D., Munksgaard, N., Field, I.C., Thorburn, D., Bradshaw, C.J.A., 2011b. Decoding fingerprints: Elemental composition of vertebrae correlates to age-related habitat use in two morphologically similar sharks. *Mar Ecol Prog Ser* 434, 133–142. <https://doi.org/10.3354/meps09222>
- Ward-Paige, C.A., Keith, D.M., Worm, B., Lotze, H.K., 2012. Recovery potential and conservation options for elasmobranchs. *J Fish Biol.* <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2012.03246.x>

- Wearmouth, V.J., Sims, D.W., 2010. Sexual segregation in Elasmobranchs. *Biol. Mar. Mediterr* 17, 236–239.
- Werry, J.M., Lee, S.Y., Otway, N.M., Hu, Y., Sumpton, W., 2011. A multi-faceted approach for quantifying the estuarine nearshore transition in the life cycle of the bull shark, *Carcharhinus leucas*. *Mar Freshw Res* 62, 1421–1431. <https://doi.org/10.1071/MF11136>
- Wood, S.N. 2017 *Generalized Additive Models: An Introduction with R* (2nd edition). CRC/Taylor & Francis.
- Wosnick, N., Chaves, A.P., Leite, R.D., Nunes, J.L.S., Saint’Pierre, T.D., Willmer, I.Q., Hauser-Davis, R.A., 2021. Nurse sharks, space rockets and cargo ships: Metals e oxidative stress in a benthic, resident and large-sized mesopredator, *Ginglymostoma cirratum*. *Environmental Pollution* 288. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117784>
- Zuur, L.B. Gende, E.N. Ieno, N.J. Fernández, M.J. Eguaras, R. Fritz et al. Pages 447-458.

5. CAPÍTULO 2

Essential and non-essential metallic elements in a small-sized coastal shark

***Rhizoprionodon lalandii* from a global conservation hotspot**

Julia Carolina Sousa de Vasconcellos¹, Natascha Wosnick², Renata Daldin Leite³, Amanda Pontes Lopes^{3,4,5}, Tatiana Dillenburg Saint’Pierre⁵, Marcelo Soeth^{1,6}, Rachel Ann Hauser-Davis^{3,4}

¹ Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, PR, Brazil

²Programa de Pós-Graduação em Zoologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba Brazil.

³Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil.

³Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brazil.

⁴Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Saúde, Instituto Oswaldo Cruz (IOC), Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brazil.

⁵Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, Brazil.

⁶Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental, Terminal de Cruzeiros do Porto de Leixões, Matosinhos, Portugal.

Revista pretendida: Marine Pollution Bulletin ISSN (0025-326X), Fator de Impacto (JCR, 7.001), Qualis = A1.

Resumo

A contaminação ambiental por metais tem sido um fator emergente para o risco de extinção dos elasmobrânquios. Espécies costeiras são particularmente vulneráveis aos contaminantes. *Rhizoprionodon lalandii* é um tubarão de pequeno porte comumente encontrado no litoral do Paraná, *hotspot* global para a conservação de raias e tubarões. O presente estudo buscou avaliar a presença e concentração de metais essenciais e não-essenciais em tecidos de indivíduos amostrados oportunisticamente junto ao desembarque das frotas artesanais da região. Os resultados indicam diferenças significativa entre os tecidos para todos os metais. Os elementos Co, Cu, Fe, Cd apresentaram concentrações mais altas no fígado, Mn, Zn, Al e Pb nas brânquias, e Hg no músculo. Destacamos aqui a importância de monitorar a espécie no estado do Paraná pela presença de metais potencialmente tóxicos, principalmente por dois indivíduos terem apresentado valores de Hg maiores que o recomendado para consumo no Brasil.

Palavras-chave: Elasmobrânquios; Toxicologia; Mesopredador; Metais; Costa do Paraná

Summary

Environmental contamination by metals has been an emerging factor for the risk of extinction of elasmobranchs. Coastal species are particularly vulnerable to contaminants. *Rhizoprionodon lalandii* is a small shark commonly found on the coast of Paraná, a global hotspot for the conservation of rays and sharks. The present study sought to evaluate the presence and concentration of essential and non-essential metals in tissues of individuals sampled opportunistically at the landing of artisanal fleets in the region. The results indicate significant differences between tissues for all metals. The elements Co, Cu, Fe, Cd showed higher concentrations in the liver, Mn, Zn, Al and Pb in the gills, and Hg in the muscle. We highlight here the importance of monitoring the species in the state of Paraná due to the presence of potentially toxic metals, mainly because two individuals had higher Hg values than recommended for consumption in Brazil.

Palavras-chave: Elasmobranchii; Toxicology; Mesopredator; Metals; Paraná cost.

5.1 INTRODUÇÃO

A poluição marinha por agentes metálicos tem sido crescente nas últimas décadas. Com o aumento da industrialização, destinação incorreta de resíduos e efluentes, atividades portuárias, agricultura, mineração e a combustão (Islam e Tanaka, 2004; Mendil et al., 2005; Barone et al., 2013), tais contaminantes entram no ambiente aquático, se tornando biodisponíveis e interagindo, muitas vezes de forma deletéria, com a biota exposta (Ardeshir et al., 2017). Estes elementos possuem diversas vias de assimilação, incluindo a pele, brânquias ou através da ingestão de presas contaminadas (Mathews et al., 2008; Mathews e Fisher, 2009). A assimilação e acumulação pode ocorrer também ainda no ambiente uterino no caso de espécies vivíparas (Frías-Espericueta et al., 2019). Dentre os contaminantes inorgânicos, os metais e metaloides não-essenciais estão entre os elementos com maior potencial tóxico, e que mais comumente se acumulam nos peixes, podendo resultar em problemas de saúde para os animais (Merly et al., 2019; Wosnick et al., 2021^b), ou para os humanos que se alimentam deste tipo de proteína quando excedem níveis seguros de consumo (Schroeder e Darrow, 1973; Llobet et al., 2003; Bosch et al., 2016). Apesar de alguns metais serem essenciais para manutenção das funções fisiológicas dos organismos (Geert Potters, 2013), metais não-essenciais como o arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e mercúrio (Hg), são de grande preocupação tendo em vista sua toxicidade e persistência (Barbieri, 2009). Porém, é importante enfatizar que mesmo os metais essenciais (e.g., Cu, Zn, Se, Ni, Mg e Al) em concentrações acima de limites específicos podem se tornar tóxicos e causar danos a nível de espécie, população, comunidades e até mesmo ecossistemas (Valavanidis e Vlachogianni, 2010; Geert Potters, 2013; Wosnick et al., 2021^b).

Além da presença de elementos possivelmente tóxicos, os elasmobrânquios também estão mais vulneráveis a processos como a bioacumulação e biomagnificação (Frías-Espericueta et al., 2014), sendo processos observados que ocorrem em algumas espécies de raias e tubarões, (Maz-Courrau et al., 2012; Kibria e Haroon, 2015; Lino et al., 2016; Torres et al., 2016; Wosnick et al., 2021^b), afetando principalmente mesopredadores e predadores (Maz-Courrau et al., 2012). Tubarões e raias com hábitos de vida costeiros, e ciclos de vida relativamente curtos, apresentam grande potencial de sentinelas ambientais (Fisk et al., 2002; Buck et al., 2019) função potencializada se a espécie possui uma baixa mobilidade espacial, e alta fidelidade a esses ambientes, com hábitos mais residentes, como se caracterizam os tubarões do gênero *Rhizoprionodon* encontrados em águas brasileiras. Desta forma, as

avaliações toxicológicas destes organismos permitem também o monitoramento ambiental a curto e longo prazo dos ambientes costeiros (Parente e Hauser-Davis, 2014; Torres et al., 2017).

Além dos potenciais efeitos negativos para os elasmobrânquios, a acumulação de poluentes pode representar um problema de saúde pública, tendo em vista o alto consumo da carne de cação (*i.e.*, tubarão ou raia) especialmente no Brasil (Musick, John A e Bonfil, 2014). Dentre os efeitos deletérios para os animais expostos, destacam-se alterações osmorregulatórias (De Boeck et al., 2007), efeitos vasoconstritores (Evans e Weingarten, 1990), desregulação da glândula retal, alterações no sistema cardiovascular, alterações de parâmetros sanguíneos e síntese de DNA (Pyle et al., 2005; Sayin et al., 2012; Merly et al., 2019, Wosnick et al., 2021^b). Influências em processos reprodutivos e de desenvolvimento também já foram observados (Wheeler et al., 2020). Registros de danos também são observados para humanos, como distúrbios fisiológicos, neurotoxicidade e problemas crônicos (Schroeder e Darrow, 1973; Castro-González e Méndez-Armenta, 2008; Kibria e Haroon, 2015) quando a carne contaminada é ingerida em grandes quantidades. Atualmente estão estabelecidos níveis seguros permitidos de consumo, como por exemplo para o Hg (União Europeia e Brasil), sendo recomendado pelo Ministério da Saúde para um adulto, a ingestão semanal de 400 g de pescado com concentração de 0,5 mg/kg⁻¹ para maioria das espécies e 1,0 mg/kg⁻¹ para espécies predadoras, o mesmo sugerido pelo Codex Alimentarius (Connell, 1995). Estudos indicam o potencial protetivo do Selênio (Se) (Lyle, 1986; Branco et al., 2007; Raymond e Ralston, 2009^a) visto que este elemento possui um efeito antagônico na toxicidade do Hg, neutralizando-o e podendo fornecer dados importantes para contramedidas efetivas de exposição (Raymond e Ralston, 2009^a).

O gênero *Rhizoprionodon* é composto por sete espécies, as quais duas ocorrem em águas brasileiras e no litoral do Paraná: *Rhizoprionodon lalandii* (Valenciennes, 1839) e *Rhizoprionodon porosus* (Poey, 1861). *Rhizoprionodon lalandii* conhecido popularmente como rola-rola, cação bico fino, cação frango ou corpo duro, é uma espécie de tubarão costeira de pequeno porte e vivípara placentária (Gadig, 2014). *R. lalandii* possui altos índices de captura nos locais onde ocorre (Fernando Márquez-Farias e Leonardo Castillo-Geniz, 1998; Motta et al., 2005), sendo a espécie mais capturada no estado do Paraná (Bornatowski et al., 2012), resultando em elevada venda e consumo local. As circunstâncias são particularmente preocupantes, tendo em vista a lacuna de estudos abordando contaminação por metais em elasmobrânquios no Paraná e outros aspectos relevantes para o manejo pesqueiro e subsequente consumo desta espécie na região. Apenas dois estudos contemplaram níveis de contaminação

por metais da espécie no Brasil, ambos desenvolvidos na região sudeste, (Lacerda, 2000; Amorim-Lopes et al., 2020) sendo encontrado altas concentrações de Hg nos tecidos da espécie. Atualmente, *R. lalandii* se encontra categorizado como “Vulnerável” (VU) pela União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN) e como “Quase Ameaçado” (NT) em águas brasileiras (Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 2018; IUCN, 2021). As populações da espécie se encontram em declínio, evidenciando a necessidade de mais estudos voltados à conservação que possam auxiliar o manejo, e recuperação dos estoques. Principalmente devido a atual situação do grupo, com 32,6% das espécies em risco de extinção, sendo a poluição um fator emergente que atinge comprovadamente 6,9% das espécies ameaçadas (Dulvy et al., 2021). Entretanto, visto que a grande maioria dos estudos de toxicologia com raias e tubarões é voltado para o consumo humano (Amezcuca et al., 2022), é possível que os impactos negativos da poluição sejam ainda desconhecidos para a maioria das espécies (Chaves et al., *in prep.*).

No Brasil, a atenção ao tema ainda é baixa em comparação a outros grupos taxonômicos (Lopes et al., 2019^a; Amorim-Lopes et al., 2020^a; Hauser-davis et al., 2020^b; Martins et al., 2020; Wosnick et al., 2021^a, 2021^b). Dados de toxicologia para raias e tubarões são defasados para o estado do Paraná. Monitorar a saúde dos indivíduos e das suas populações se torna ainda mais relevante tendo em vista a vulnerabilidade de espécies costeiras à exposição de poluentes, pela proximidade das fontes de contaminação. Além disso, o alto consumo da carne da espécie pelas comunidades locais é um risco a saúde humana, que vem sendo categoricamente negligenciado há muito tempo no Paraná.

Levando em consideração os aspectos mencionados acima, o presente estudo objetivou avaliar a presença e concentração de metais essenciais (Mangânes - Mn, Ferro - Fe, Cobalto - Co, Cobre - Cu e Zinco - Zn) e não-essenciais (Alumínio - Al, Cádmio - Cd, Mercúrio - Hg e Chumbo - Pb) no tecido hepático, branquial e muscular, além do potencial efeito protetivo do Selênio (Se), um metal essencial que pode neutralizar os efeitos deletérios de metais tóxicos, especialmente o Hg (Ralston et al., 2008; Raymond e Ralston, 2009^b), em indivíduos machos e fêmeas de *R. lalandii* capturados pela frota artesanal do Paraná. Adicionalmente, este estudo se propõe a calcular os níveis seguros de consumo desta espécie, de acordo com os valores estabelecidos pelo Ministério da Saúde.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Área de estudo

A área de estudo se localiza costa do litoral do Paraná (figura 1), entre os paralelos 25°e 26° de latitude sul e 48° e 49° de longitude oeste, com superfície total de 6.000 km². A plataforma continental é rasa, porém extensa, possuindo largura de 175 a 190 km. A área possui uma complexidade de ecossistemas como planícies costeiras, manguezais e grandes ilhas, sendo considerada uma área de alta diversidade e importância ambiental (Mello et al., 2011). Na região também desembocam dois grandes estuários, o complexo estuarino de Paranaguá, e o de Guaratuba. Somam-se ainda dois outros menores, um formado na área de Ararapira e outro do rio Saí-Guaçu. Há a presença de dois grandes portos instalados no complexo estuarino de Paranaguá, o porto de Antonina e de Paranaguá, este último sendo o mais ativo e um dos maiores portos em exportação de grãos da América Latina, responsável por uma carga de mais de 25 milhões de toneladas por ano (Santos et al., 2009), além do transporte de diversos outros produtos, como minerais, petróleo e fertilizantes (Choueri et al., 2009). Assim, é esperado que a área de estudo apresente grande suscetibilidade a exposição por contaminantes como metais.

O município de Matinhos, local escolhido para obtenção dos exemplares analisado, foi eleita por ser o local mais representativo da região em desembarque de recursos marinhos, e de elasmobrânquios. Os pescadores do local pescam em diversos pontos da costa Paranaense, a qual possui 100 km de extensão. A pesca é realizada em embarcações do tipo canoas, utilizando diversos petrechos de pesca, que variam durante o ano de acordo com o direcionamento do recurso no momento (Bornatowski et al., 2009, 2012). As capturas são realizadas em ambientes estuarinos e de mar aberto, consistindo principalmente em pescarias com rede de arrasto de fundo com pranchas ou com portas, redes de fundeio, redes de caceio e redes altas (Bornatowski et al., 2012). Para a espécie, a captura é realizada com rede alta de emalhe, malha entre 7 e 10 com nó opostos. Na maioria dos casos, a espécie é capturada de forma incidental por pescarias direcionadas a outros recursos, como sororocas ou cavalas (*Scomberomorus basiliensis*), salteiras (*Oligoplites saliens*), e tainhas (*Mugil spp.*) (Bornatowski et al., 2012).

5.2.2 Amostragem biológica

Durante os meses de novembro de 2020 a janeiro de 2022, 30 indivíduos da espécie *Rhizoprionodon lalandii* foram obtidos com pescadores artesanais do município de Matinhos. As coletas foram realizadas em intervalos de um mês ou dois meses de acordo com as condições oceanográficas e de pesca da região, e de acordo com protocolos de segurança e períodos de isolamento social da COVID-19. As canoas chegavam ao local de desembarque entre 8:00 e 15:00 horas. A captura das espécies ocorreu com redes alta de malha 9 e 7, e caceio redondo. Logo após o desembarque, os espécimes foram medidos, pesados e classificados quanto ao sexo, e estágio de vida, considerando o comprimento total (CT) de acordo com (Andrade et al., 2008), além presença ou não de ovócitos e embriões (necrópsia) nas fêmeas adultas com sinais de gravidez.

Ainda em campo, com utensílios esterilizados (pinças e tesouras), foram coletadas amostras de tecido hepático, branquial e muscular. As amostras foram imediatamente condicionadas em microtubos de polipropileno estéreis 2 mL e alocadas em gelo, sendo posteriormente congeladas em freezer a -20°C até o seu processamento. Todas as amostras foram coletadas de acordo com as leis brasileiras de coleta de material biológico para pesquisa (Licença SISBIO n. 68069).

5.2.3 Análise de metais

Para investigar a presença e concentração dos metais e metaloides, as amostras foram descongeladas, e foram pesados aproximadamente 100 mg de cada amostra úmida de tecido em tubos de polipropileno estéreis de 15 ml, para a amostra ser digerida em 1,0 ml de em HNO₃ sub-destilado. Os brancos foram preparados em triplicata, contendo apenas 1,0 mL de HNO₃ sub-destilado. O Material de Referência Certificado (MRC) utilizado será o DORM-4 (Dogfish muscle - National Research Council, Canadá), os quais foram pesados 250 mg em tubos Falcons de 15 ml, em duplicata. As amostras, os brancos e os MRC foram deixadas em descanso por aproximadamente 12 horas, e então aquecidos em bloco digestor durante 4 horas, em sistema fechado a aproximadamente 100 °C, sendo fiscalizadas de hora em hora, com alívio manual da pressão por rápida abertura das tampas no caso de tampas inchadas. Este procedimento evita que a alta pressão do interior dos tubos ocasione o rompimento das tampas, com possível perda de amostra, prejudicando assim o experimento. Após 4 horas, a limpidez das amostras, dos

brancos e dos MRC foi avaliada e, sendo satisfatória, estes foram avolumados com água ultrapura (resistividade > 18M Ω) para volumes apropriados. A quantificação dos metais foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em um ICP-MS ELAN DRC II (Perkin-Elmer Sciex, Norwalk, CT, USA). Durante a análise, ^{103}Rh foi utilizado como padrão interno na concentração de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.2.4 Análise de dados

Objetivando testar se há diferença entre as concentrações dos elementos mensurados (essenciais: Co, Cu, Fe, Mn e Zn; tóxicos: Al, Cd, Hg e Pb) nos tecidos (brânquias, fígado e músculo), foi realizado um Teste de Kruskal-Wallis de forma individual para cada elemento analisado. Posteriormente, quando identificadas diferenças significativas, foi realizado um Teste de Tukey de forma a identificar quais grupos (concentrações de tecidos) diferiram entre si. Todos os testes foram realizados seguindo as premissas de normalidade e homogeneidade dos dados. Buscando identificar diferenças nas concentrações dos elementos mensurados entre os sexos foi realizado um Teste T de Student ou Teste de Wilcoxon (segundo as premissas de normalidade de homogeneidade dos dados). Este teste foi realizado de forma separada para cada elemento, em cada tecido. Todos os testes seguiram as premissas de normalidade e homogeneidade dos dados. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o ambiente R, nível de significância $p < 0,05$ (R Development Core Team, 2021). Para calcular a razão molar entre o Se e o Hg foi utilizado a média de cada tecido e massa molar de cada elemento, aplicou-se uma divisão para obtenção do resultado em razão molar.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente estudo, foram analisados metais essenciais e não essenciais em 30 indivíduos da espécie *Rhizoprionodon lalandii*, capturados pela pesca artesanal entre os anos de 2020 e 2021, totalizando 13 fêmeas e 17 machos. As capturas ocorreram no mês de novembro (dois fêmeas e um macho), janeiro (três fêmeas sendo duas delas grávidas e um macho) e maio (oito fêmeas e 15 machos). A maior frequência ocorreu no outono, diferente do que foi elencado por (Bornatowski et al., 2012), porém, isso pode estar relacionado ao direcionamento das amostragens devido a pandemia do COVID-19. O comprimento médio dos

indivíduos foi de 59,4 cm e o peso de 895,5 g, apresentando comprimentos maiores que os registrados para espécie no estudo com o mercúrio no Rio de Janeiro (Amorim-Lopes et al., 2020^a). Os tubarões foram capturados todos no litoral do Paraná com pontos distintos em uma área costeira de 100 km.

Foram encontrados e detectados acima dos limites de detecção metais essenciais e não-essenciais nos indivíduos analisados, demonstrando que a espécie pode ter potencial de sentinela ambiental para o ambiente marinho costeiro no estado do Paraná, como também está ocorrendo tais elementos em seus órgãos e tecidos. Mais estudos são necessários para avaliar o potencial de sentinela, utilizando parâmetros como a natureza conspícua da espécie, juntamente a capacidade de indicar e refletir o ambiente onde está de acordo com o estado do ambiente promovido por mudanças ocorrentes na estrutura dos ecossistemas (Hazen et al., 2019), como também associações do acúmulo de elementos ao ciclo de vida, fidelidade e uso do local, sensibilidade ao contaminante, destoxificação, e representatividade no ecossistema. De forma geral os resultados observados apresentaram diferenças significativas entre os tecidos analisados tanto para os elementos essenciais quanto não-essenciais. Diante das hipóteses apresentadas, não foram encontradas diferenças significativas para os sexos, corroborando a hipótese apresentada, exceto para o elemento Co. Apesar de algumas diferenças hormonais e metabólicas, aparentemente fêmeas e machos apresentam a mesma composição quando se diz respeito a interação e metabolização dos metais analisados. Como hipotetizado, o Se está atuando como elemento protetivo em relação as interações com o mercúrio para a espécie e será discutido em maiores detalhes. Os valores e todos elementos aqui serão apresentados com o peso úmido.

Embora outros estudos no Brasil tenham contemplado a espécie *R. lalandii*, nenhum explorou uma diversidade de elementos quanto o presente estudo, onde abordamos as concentrações tanto de metais essenciais quanto não-essenciais. O estudo teve como foco investigar a presença e concentrações de metais em diferentes tecidos para a espécie na região litorânea do Paraná, para que possam ser feitos monitoramentos a curto e longo prazo, e para que haja uma avaliação do estado de saúde e interação principalmente com elementos potencialmente tóxicos, além de possíveis comparações com outras espécies e regiões pelo Brasil e pelo mundo, principalmente com espécies congêneres. Dessa forma, o conjunto de dados aqui abordados representa uma contribuição significativa tendo em vista a ausência de estudos semelhantes no estado do Paraná e a escassez no Brasil. É importante ressaltar que a maioria dos estudos realizados com elasmobrânquios para avaliações de metais se concentram

apenas no músculo, não abrangendo outros tecidos. Isso limita comparações e afirmações quanto a afinidade dos elementos a tecidos específicos, principalmente de forma espécie-específica.

Comparação de um mesmo elemento em diferentes tecidos e sexo

No Brasil, as análises elementares para a espécie *Rhizoprionodon lalandii* se concentram apenas para o elemento Hg no músculo na região Sudeste, no estado do Rio de Janeiro (Mársico et al., 2007; Amorim-Lopes et al., 2020^a), e recentemente para uma avaliação de metais nas ampolas do Lorenzini (Willmer et al., 2022), também para região Sudeste. Dessa forma há uma lacuna quanto as concentrações de outros elementos potencialmente tóxicos, tanto essenciais quanto não-essenciais. Assim possíveis comparações e semelhanças com outras espécies quanto ao consumo da carne e da qualidade do ambiente se restringem e se tornam mais relevantes ecologicamente quando comparadas aos seus congêneres, tanto no Brasil quanto ao redor do mundo. Mesmo não sendo o ideal, dessa forma é possível realizar uma avaliação para diferentes locais no mundo, tendo em vista as semelhanças nas taxas metabólicas, usos de habitats, alimentação e posição trófica.

Para todos elementos, observou-se diferenças significativas entre os tecidos, sendo o fígado o órgão o qual apresentou as maiores concentrações. Outros estudos com elasmobrânquios, como o conduzido por Vas e Gordoni (1993) com espécies de profundidade na Europa continental, não encontraram diferenças significativas entre os tecidos para as 13 espécies estudadas. Porém em outros estudos com elasmobrânquios, como com o Hg para *Prionace glauca* (Branco et al., 2007) e outros elementos para *Narcine brasiliensis* (Lopes et al., 2019^b), foram observadas diferenças significativas entre os tecidos para o Al, Cd, Hg, Cu, Co, Fe e Mg. Tais comparações reforçam as diferenças de acúmulo nos órgãos entre as espécies. Esses resultados também podem estar relacionados a fatores como tempo de exposição, e comportamento dos elementos como biodisponibilidade e deposição no fundo, como também os processos metabólicos e fisiológicos de cada espécie (Storelli et al., 2003; Ley-Quinonez et al., 2013; Zavala-Norzagaray et al., 2014). Dos elementos essenciais e não-essenciais, as concentrações de um mesmo elemento e tecido entre os sexos indicaram diferenças significativas apenas para o Co nas brânquias, o qual apresentou concentrações significativamente superiores quando comparados as fêmeas ($W = 40$ e $p = 0,01715$) (Figura 3).

Elementos essenciais

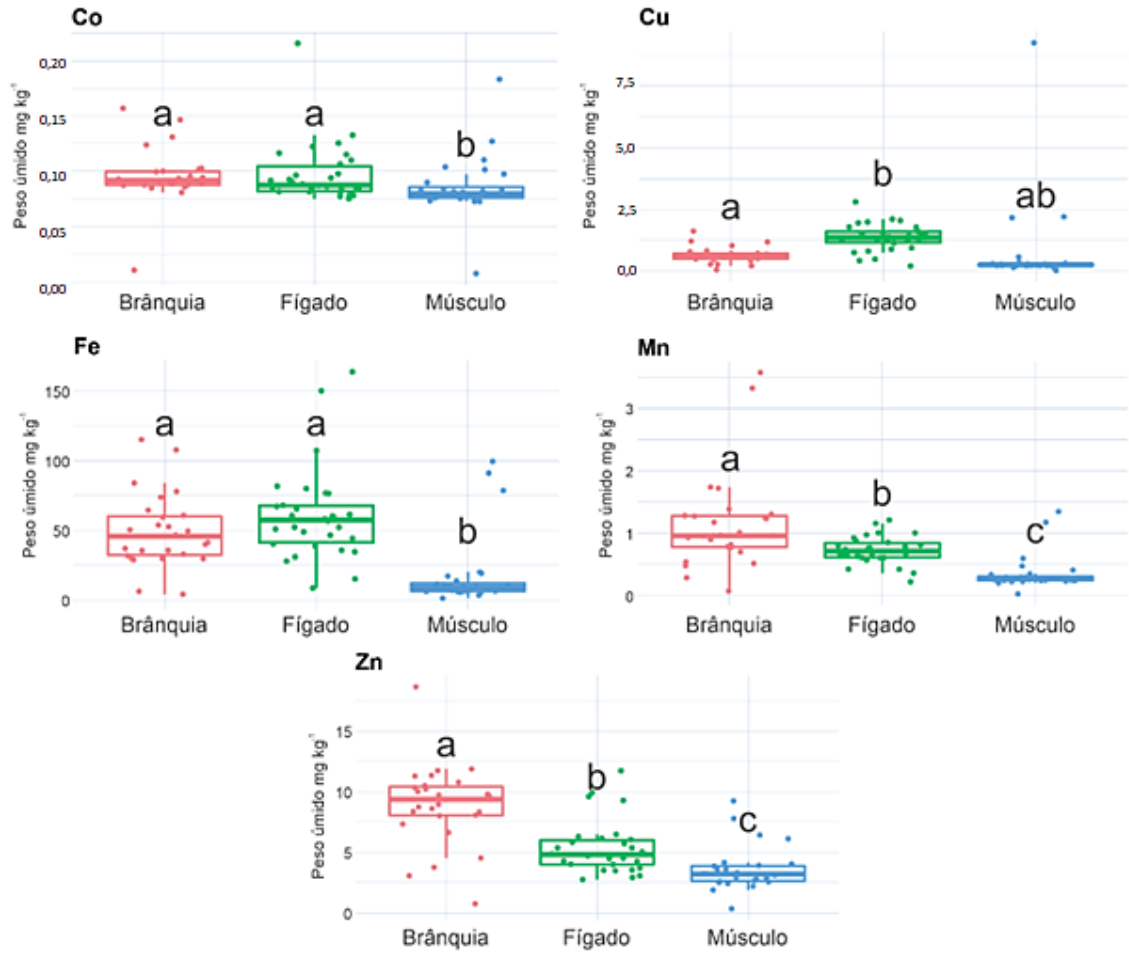
Os padrões específicos de concentração para cada elemento essencial (Co, Cu, Fe, Mn e Zn) e tecido analisado, bem como os valores médios das concentrações e valores máximos e mínimos encontrados dos elementos essenciais podem ser observados na Tabela 1. Dentre os elementos essenciais, o que apresentou a maior média foi o ferro.

Tabela 1. Valores médios das concentrações de cada elemento essencial mensurado nas brânquias, fígado e músculo de machos e fêmeas. Diferenças significativas entre os sexos são indicadas por *.

Média (mg kg ⁻¹ peso seco)					
	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Brânquias					
Fêmea	0,083*	0,625	398	103	715
Macho	0,105*	0,677	563	124	101
(min - máx)	0,011 - 0,156	0,054 - 1,623	4,036 - 115,185	0,074 - 3,570	0,760 - 18,659
Fígado					
Fêmea	0,104	15,071	612,313	0,782	61,312
Macho	0,093	13,231	634,560	0,716	48,966
(min - máx)	0,075 - 0,215	0,205 - 2,804	8,498 - 163,893	0,223 - 1,297	2,761 - 11,736
Músculo					
Fêmea	0,091	0,425	225,258	0,391	37,747
Macho	0,080	0,920	138,642	0,324	34,905
(min - máx)	0,008 - 0,183	0,0257 - 9,255	1,2266 - 99,537	0,0277 - 1,347	0,356 - 9,243

As comparações das concentrações dos elementos essenciais entre os tecidos analisados (brânquias, fígado e músculo) indicaram diferenças significativas para todos os elementos. As concentrações de Co foram inferiores no músculo em comparação as brânquias e fígado ($H = 14,276$, $df = 2$ e $p = 0,0007$). Os valores de Cu foram superiores no fígado quando comparados as concentrações nas brânquias ($H = 37,475$, $df = 2$ e $p = 0,000000007$). As concentrações de Fe nas brânquias e fígado são superiores as concentrações de Fe no músculo ($H = 31,769$, $df = 2$ e $p = 0,0000001$). Os valores de Mn e Zn nas brânquias são superiores aos valores de Mn e Zn no fígado e músculo, e as concentrações de ambos os elementos no fígado são superiores as concentrações destes elementos no músculo (Mn: $H = 39,207$, $df = 2$ e $p = 0,000000003$; Zn: $H = 37,996$, $df = 2$ e $p = 0,000000005$). As concentrações dos elementos essenciais e diferenças significativas entre os tecidos analisados podem ser observadas em detalhes na Figura 1.

Figura 1. Comparações entre as concentrações dos elementos essenciais Co, Cu, Fe, Mn e Zn mensurados nas brânquias, fígado e músculo de *R. lalandii*. Letras diferentes indicam diferenças significativas.



Para os elementos essenciais, não foi observado um padrão de maior acúmulo em um tecido específico, ocorrendo variações dentre os elementos observados dependendo do tecido. Porém, o fígado e as brânquias foram os que apresentaram maiores concentrações elementares ao passo que as menores concentrações foram sempre observadas no tecido muscular. Isso pode estar relacionado a metabolização desses elementos, realizados principalmente no fígado e absorvidos em grande quantidade também pelas brânquias através da respiração (Chris et al., 2011). Dentre os elementos, o Fe apresentou as maiores concentrações em todos os tecidos, enquanto o Co apresentou as menores.

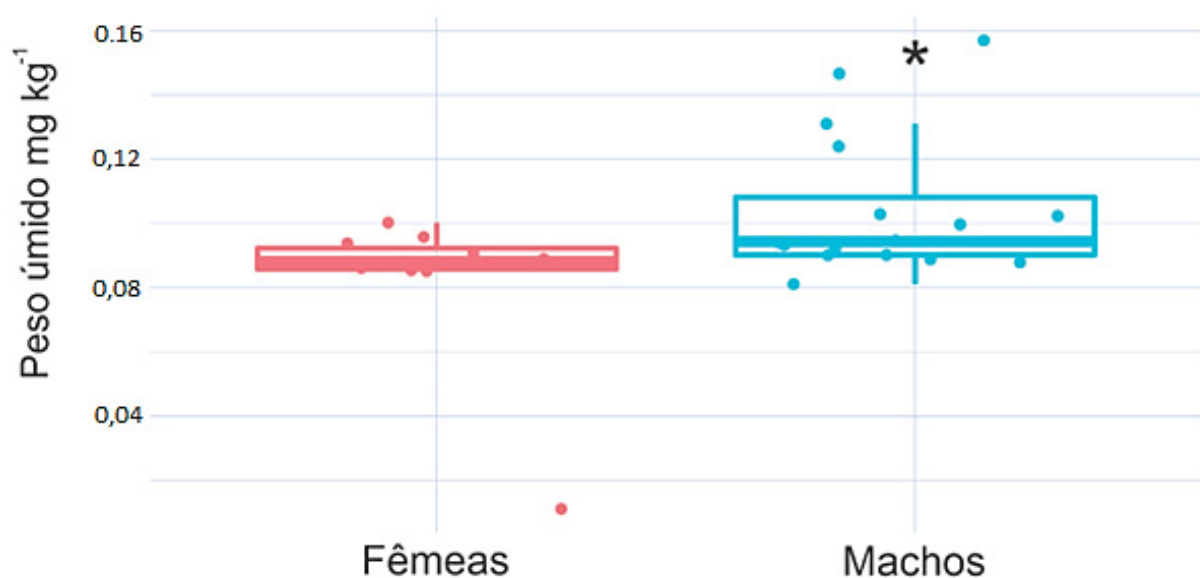
Apesar das comparações com outras espécies a fim de monitoramento das populações e qualidade ambiental ao longo dos diferentes locais do planeta, é importante salientar que as diferenças nas concentrações e nos tecidos possuem muitas variáveis que influenciam na

composição desses metais, como geografia, níveis tróficos, tamanho, método de forrageamento/localização e propensão dos metais a sofrerem biomagnificação na cadeia alimentar (Burger e Gochfeld, 2005). Os maiores valores de Mn e Zn foram encontrados nas brânquias, como em (Vas e Gordoni, 1993) para espécies de profundidade. Porém, diferente do padrão encontrado para *N. brasiliensis*, que foi para o fígado (Lopes et al., 2019^b). Esse resultado pode ser um indicativo que o ambiente externo é a principal fonte de assimilação desses metais em *R. lalandii*. Para o Cu, as maiores concentração foram observadas no fígado de *R. lalandii*, como para *Narcine brasiliensis* (Lopes et al., 2019b), evidenciando que esse elemento tem a tendência a uma deposição em tecidos mais metabolicamente ativos. Por fim, concentrações semelhantes de Fe e Co foram observadas em todos os tecidos, sendo mais altas nas brânquias, seguidas do fígado e por fim, o tecido muscular. Tomados juntos, estes dados indicam que para ambos os elementos, a assimilação ocorre em taxas similares via respiração e dieta.

A seguir, os principais achados para cada elemento nos principais tecidos de assimilação serão discutidos em maior detalhe.

Valores maiores de Co foram encontrados no fígado, como em Lopes et al. (2019b). O Co foi o único elemento analisado onde pode-se observar diferenças significativas entre machos e fêmeas (Figura 2).

Figura 2. Comparação entre sexo das concentrações do elemento essencial Co mensuradas nas brânquias de *R. lalandii*. Diferença significativa indicada por *.



O Co ocorre de forma natural no ambiente, podendo estar hospedado em sedimentos (Chris et al., 2011). As fontes antrópicas são advindas principalmente da indústria, como

produção para o pigmento azul em algumas tintas e para produção de vidro, uso em baterias, catalisador para remoção de impurezas e indústrias nucleares, e também como fonte de radiação em raios -x na espectroscopia (Chris et al., 2011). O Co pode ser potencialmente tóxico e possui algumas determinações pela Organização Mundial da Saúde para concentrações na água (Kim et al., 2006), como também já foram determinadas algumas concentrações letais para diferentes tipos de peixes por ECOTOX database. O Co ocorre de forma natural nos organismos vivos e faz parte de algumas funções fisiológicas, porém se ultrapassa concentrações altas advindas de fontes poluentes, pode causar distúrbios metabólicos, efeitos no epitélio branquial, regulação iônica, hematologia, reotaxia, hipóxia e estresse (Majmudar e Burleson, 2006; Atamanalp et al., 2010). Nos organismos vivos, o Co está principalmente associado a vitamina B12, atuando na regulação da síntese de DNA, síntese de ácidos graxos, e metabolismo energético (Qian et al., 2008). Também tem ocorrência na metionina (Chris et al., 2011), proteína responsável por desempenhar funções importantes como estimular o ganho de massa muscular, fortalecer o sistema imunológico e auxiliar na produção de energia. É importante elencar as funções metabólicas para que se entendam as probabilidades relacionadas as diferenças de concentração entre os sexos.

O Co também desempenha uma função essencial na alimentação dos peixes, onde já foi observada influência no ganho de peso e eficiência alimentar (Mukherjee e Kaviraj, 2009). Em relação a exposição e absorção do Co, sabe-se que as diferenças nas taxas de absorção são dependentes da temperatura e tamanho do corpo (atividade metabólica), que tem influência importante sobre os fatores de concentração (Abu, 2006). E de forma geral há uma desproporcionalidade na concentração de Co quanto a posição trófica da espécie (Kimura e Ichikawa, 1972; Coughtrey e Thorne, 1983). Em relação ao acúmulo nos tecidos, as brânquias e os rins tendem a acumular mais Co, seguido por vísceras, fígado e tecido muscular (IAEA 2009), diferente do que foi apresentado aqui, onde as concentrações foram maiores no fígado e depois nas brânquias. É possível que para espécie em questão a maior parte do Co esteja sendo obtido através da alimentação e não pela respiração. Em estudo realizado com trutas (*Oncorhynchus mykiss*), Richards e Playle (1998) observaram que o Co não se acumularia nas brânquias em águas naturais e diluídas. Normalmente o Co não é um elemento muito avaliado em análises de metais, ou seja, utilizado e citado em estudos com elasmobrânquios e outros peixes. Dessa forma, as interpretações se tornam dificultosas não permitindo comparações. Porém levando em considerações tais arguições, as diferenças significativas na concentração de Co nas brânquias entre machos e fêmeas podem estar associadas a proximidade de indivíduos

machos a maiores fontes de contaminação de Co, principalmente pelo acúmulo estar ocorrendo nas brânquias. Porém, como não há evidências de segregação sexual para a espécie (Motta et al., 2007; Mendonça et al., 2011;), existe uma maior possibilidade de a fêmea estar utilizando maiores concentrações do Co em seu metabolismo para ganho de peso muscular, podendo estar associado a períodos reprodutivos e produção de ovócitos e energia para manutenção dos filhotes. Também não se pode descartar que as menores concentrações em fêmeas estejam relacionadas com processos de transferência materno-fetal deste elemento. Ainda, como o peso também tem influência, há necessidade de maiores investigações para que argumentos mais concretos possam sustentar explicações para o resultado obtido.

Os valores de Cu no tecido muscular se mostraram em uma faixa com maior amplitude para *R.lalandii* ($0.02 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$ a $9.2 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$), quando comparados aos valores encontrados em diversos pontos para seus congêneres *R.terranovae* nos EUA, variando de 0,75 no Alabama a 6,88 no Sul da Flórida ($\text{mg/kg}^{-1} \text{ w.w.}$) e de $1.10 (\pm 0.55 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.})$ em Veracruz, Mexico (Núñez-Nogueira, 2005); *R. acutus* de $5.54 (\pm 0.49 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.})$ no Norte do Golfo Pérsico (Adel et al., 2018), e *R. longurio* de $1.19 (\pm 0.24 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.})$ no Golfo da Califórnia (Frias-Espericueta et al., 2014). Porém vale ressaltar que apenas um indivíduo macho de 71,2 cm de comprimento total teve um valor de $9,2555 \text{ mg/kg}$ no tecido muscular, que excedeu muito o segundo valor mais alto dentre os indivíduos, de 2.2035 mg/kg de um macho de 63 cm. Dessa forma, os resultados aqui encontrados se assemelham mais aos de outros *Rhizoprionodontes* pelo mundo e se encontram dentro da faixa de valores encontrada para outras espécies, principalmente *R. acutus* no Golfo Pérsico. O Cu é utilizado por várias enzimas, sendo uma das mais importantes a Citocromo C Oxidase Mitocondrial, o que torna o Cu um elemento essencial para todos os organismos aeróbicos (Solomon e Lowery, 1993). Os peixes podem absorver Cu pela alimentação ou através das brânquias (Kamunde et al., 2002^b). Parece que existem interações entre as duas vias de captação, de modo que a captação nas brânquias é regulada pela disponibilidade nas fontes alimentares (Kamunde et al., 2002^b). Sua toxicidade não é dependente das concentrações na água, estando envolvido processos de interação com outras moléculas orgânicas e inorgânicas (Chris M et al., 2011). O Cu ocorre de forma natural no ambiente, porém atividades como mineração, indústria do couro e metais manufaturados e equipamentos elétricos contribuem para sua presença no ambiente. É esperado que se encontre maiores concentrações de Cu no fígado pois tal órgão é responsável por apresentar de 25-60% do Cu presente no corpo de peixes (Kamunde et al., 2002^b; Baldisserotto et al., 2004; Kjoss et al., 2005^b). Tal concentração pode ser explicada justamente pela alta depuração realizada pelo

órgão com o Cu plasmático (Chris M et al., 2011), o que condiz com os resultados apresentados aqui.

Apesar de não ocorrer diferenças significativas para machos e fêmeas, para o músculo, o elemento Cu apresentou quase o dobro do valor nos machos. Isso pode estar relacionado a algum hábito das fêmeas de frequentar águas mais profundas ou indicativo de transferência materno-fetal deste elemento. Porém, são necessárias mais investigações para tais afirmações. Tal diferença também pode estar relacionada a insumos antropogênicos, ocorrendo uma redução do metal conforme aumenta a profundidade (Vas e Gordoni, 1993). As concentrações de Cu tendem a ser maiores em espécies que se alimentam de micronecton e próximo ao fundo marinho. Para *Rhizoprionodon lalandii*, as concentrações de Cu no músculo foram maiores para todas espécies do estudo de (Vas e Gordoni, 1993), sendo menores apenas para *Etmopterus spinax* e *Dalatias licha*.

Como aqui presente para *R.lalandii*, e normalmente como já observado em outros estudos com peixes, são esperados valores mais altos de Fe para o fígado, também por sua relação com funções metabólicas específicas (Chris M et al., 2011). O Fe é essencial para os organismos vivos, tendo funções na transferência de oxigênio, reações em cadeia respiratória, síntese de DNA e função imunológica (Chris M et al., 2011). Encontrado de forma natural no ambiente também é extremamente utilizado pela indústria. Sabe-se que as concentrações de Fe nos tecidos variam consideravelmente entre as espécies, e que também pode sofrer influência das estações (Dural et al., 2007). Outros estudos para o gênero *Rhizoprionodon* sp. não avaliaram o elemento Fe, limitando comparações.

O Mn exibiu valores maiores nas brânquias. Esse padrão também foi observado para duas espécies de tubarão *Carcharhinus limbatus* e *Rhizoprionodon terraenovae* no estudo de (Nogueira, 2005). Possivelmente, esse resultado está relacionado ao potencial do Mn de passagem pelos canais de cálcio (Simkiss e Taylor, 1995). Os valores aqui encontrados estão dentro das faixas de valores das espécies mencionadas acima, que apresentaram valores maiores de Mn que *R.lalandii*. Este é um metal essencial que tem função de cofator para atividades enzimáticas ou parte estrutural de moléculas (Summerhayes e Thorpe, 1996). Suas concentrações na água do mar variam de um local para outro, tendo como principal fonte antrópica a indústria de mineração. Isso pode explicar em partes as diferenças de concentrações.

Os valores de Zn no tecido muscular de *R. lalandii* está dentro da faixa de valores encontrada para outras espécies do mesmo gênero no mundo. Porém, o valor máximo (9.2 mg/kg⁻¹ w.w.) ficou abaixo do que encontrado em todos outros locais. Mais especificamente,

para *R. terranova* em Veracruz, México ($11.9 \pm 4.07 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.}$) e nos EUA, variando de 3,87 na Carolina do Norte a 17,31 no noroeste da Flórida (Núñez-Nogueira, 2005), para *R. acutus* no Norte do Golfo Pérsico ($22.5 \pm 2.60 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.}$) (Adel et al., 2018) e para *R. longurio* no Golfo da Califórnia ($17.0 \pm 2.29 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w.}$) (Frías-Espericueta et al., 2014). O Zn possui grande importância no metabolismo dos vertebrados, sendo o segundo oligoelemento mais abundante depois do Fe, estando presente em diversos processos metabólicos (Beyersmann, 2002; Murakami e Hirano, 2008). Ocorre de forma natural no ambiente, porém também está associado a atividades antrópicas, principalmente de mineração, absorvido pelas brânquias e pelo intestino, posteriormente é distribuído no organismo, sendo as maiores quantidades de Zn encontradas nos músculos, ossos e pele. Diferente do resultado obtido, possivelmente as maiores concentrações de Zn nas brânquias podem ser explicadas pelo fato de que o elemento ainda não havia sido assimilado por outros órgãos e tecidos. Dessa forma, possivelmente, a maioria dos indivíduos devem ter entrado em contato com a fontes de Zn de forma recente, ou o elemento está ocorrendo de forma concentrada no ambiente. Porém, não se pode descartar que as maiores concentrações brânquias sejam reflexo de maior assimilação deste elemento via contato direto com ambiente, ao invés de assimilação pela dieta.

O Zn em altas quantidades também pode se tornar tóxico para a biota, principalmente para os peixes, que ficam particularmente vulneráveis a exposição pelas brânquias, podendo causar resposta patológica no epitélio branquial caracterizada por secreção de muco, hipertrofia, hiperplasia, infiltração de leucócitos e levantamento epitelial (Mallatt, 1985). Dessa forma é importante salientar a necessidade de monitoramento da espécie *R. lalandii*, tendo em vista que as maiores valores de zinco foram encontrados nas brânquias, pouco se sabe ainda sobre os mecanismos de toxicidade, porém este está intimamente ligado a salinidade (Denton e Burdon-Jones, 1986).

Elementos não-essenciais tóxicos

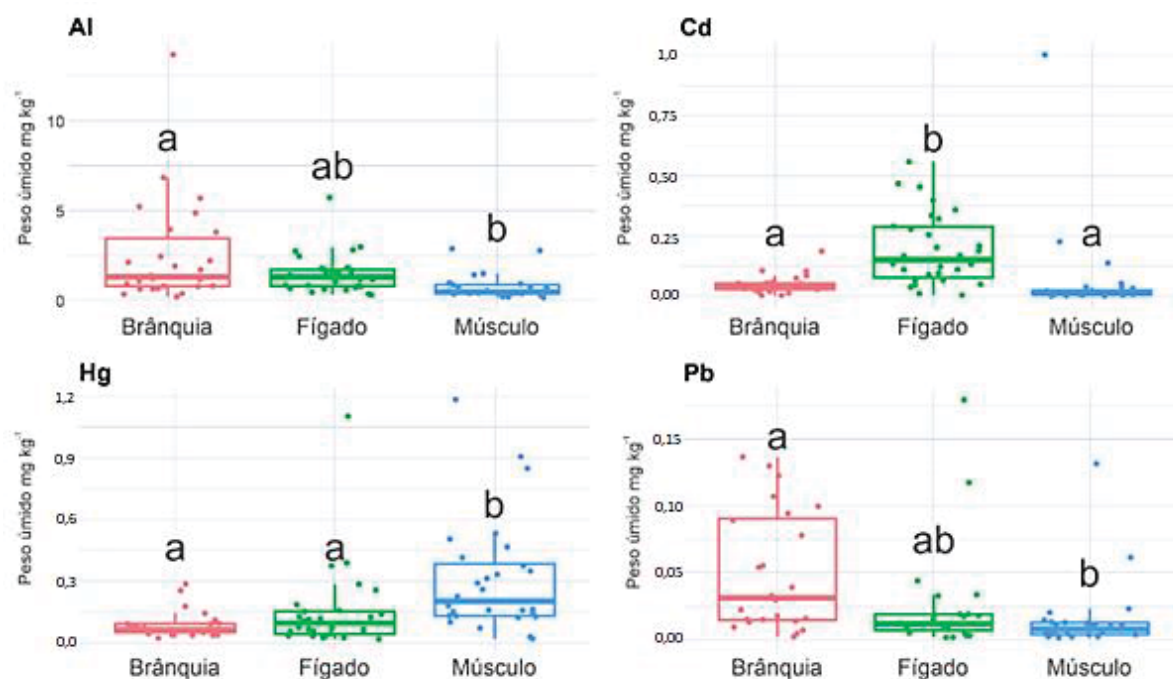
Os padrões específicos de concentração para cada elemento não essencial (Al, Cd, Hg e Pb) e tecido analisado, bem como os valores médios das concentrações e valores máximos e mínimos encontrados podem ser observados na Tabela 2. Dentre os elementos não-essenciais o alumínio foi o que apresentou o maior valor médio.

Tabela 2. Valores médios das concentrações de cada elemento essencial mensurado nas brânquias, fígado e músculo de machos e fêmeas. Diferenças significativas entre os sexos são indicadas por *.

Média (mg/kg⁻¹ peso seco)				
	Al	Cd	Hg	Pb
Brânquias				
Fêmea	231	0,049	0,084	0,048
Macho	272	0,047	0,087	0,052
(min - máx)	0,186 - 13,664	0,002 - 0,186	0,022 - 0,285	0,002 - 0,136
Fígado				
Fêmea	17,338	0,204	0,122	0,033
Macho	12,920	0,195	0,158	0,020
(min - máx)	0,283 - 13,861	0,004 - 0,558	0,017 - 1,103	0,001 - 0,179
Músculo				
Fêmea	0,860	0,031	0,325	0,013
Macho	0,632	0,083	0,298	0,016
(min - máx)	0,129 - 2,852	0 - 1,0034	0,018 - 1,183	0,001 - 0,131

As comparações das as concentrações dos elementos não-essenciais com potencial tóxico entre os tecidos analisados (brânquias, fígado e músculo) indicaram diferenças significativas para todos os elementos analisados. As concentrações de Al nas brânquias são significativamente superiores às concentrações de Al no músculo ($H = 16,149$, $df = 2$ e $p = 0,0003$). Os valores de Cd foram superiores no fígado quando comparados aos valores de Cd nas brânquias e músculo ($H = 36,784$, $df = 2$ e $p = 0,00000001$). As concentrações de Hg no músculo foram superiores as concentrações de Hg nas brânquias e fígado ($H = 22,098$, $df = 2$ e $p = 0,00001$). Os valores de Pb foram superiores nas brânquias quando comparados aos valores de Pb no músculo ($H = 15,475$, $df = 2$ e $p = 0,0004$). As concentrações dos elementos não-essenciais com potencial tóxico e diferenças significativas entre os tecidos analisados podem ser observadas em detalhes na Figura 3.

Figura 3. Comparações entre as concentrações dos elementos tóxicos Al, Cd, Hg e Pb mensurados nas brânquias, fígado e músculo de *R. lalandii*. Letras diferentes indicam diferenças significativas.



Quando comparando as concentrações de cada elemento nos tecidos, pode-se observar diferenças significativas. Para os elementos não-essenciais com potencial tóxico, o alumínio apresentou os maiores valores, enquanto o Hg e o Pb apresentaram os menores valores. Os elementos tóxicos tiveram diferentes padrões de concentração nos tecidos analisados. O Pb e o Al se apresentaram com maiores concentrações nas brânquias, enquanto o Cd apresentou maiores concentrações no fígado e o Hg no músculo. A diferença de distribuição desses elementos pode estar relacionada com a forma como eles entram em contato com o animal (respiração ou dieta), como também como são metabolizados e excretados. Sabe-se que muitos elementos tem uma tendência em se acumularem mais no fígado, devido a sua função de metabolizar tais componentes e também a sua natureza lipídica, como apresentado por (Wosnick et al., 2021^b), onde todos os elementos se apresentaram em maiores concentrações no fígado, diferente do presente estudo. Isso possivelmente pode estar relacionado a metabolização desses componentes, as diferenças das espécies e as concentrações dos elementos no ambiente. Estudos como (De Boeck 2010 e Wosnick et al., 2021^b) relatam menores concentrações de metais nas brânquias, principalmente devido ao processo de bioacumulação. Porém, o Pb e o Al foram encontrados em maiores concentrações nesses órgãos

para *R.lalandii*, indicando que tais metais podem ter uma afinidade ao tecido ou poderiam também ter entrado em contato com o órgão recentemente, e dessa forma ainda não terem sido metabolizados em quantidades suficientes para se acumular mais em outros órgãos. Não se pode descartar que por ser uma espécie de pequeno porte, as taxas metabólicas mais altas possam resultar em taxas de excreção maiores para estes elementos, impedindo sua acumulação em outros tecidos.

Ainda há uma grande lacuna de estudos com a espécie em questão em seus diferentes locais de ocorrência, principalmente com uma amplitude de elementos tóxicos e essenciais, se tornando dificultosa a comparação de contaminação, interação e metabolização de tais componentes para a espécie. Para os elementos não-essenciais, dentre os estudos já realizados para o gênero *Rhizoprionodon* no Brasil temos uma lacuna muito grande, tendo em vista que os estudos tem se concentrado basicamente no Hg (Amorim-Lopes et al., 2020; Lacerda, 2000). O que o presente estudo indica é que os elementos tóxicos possuem diferentes fidelidades aos tecidos, podendo tal fidelidade estar ligada ao tempo de exposição e poder de excreção. É importante que estudos realizando a avaliação principalmente dos elementos tóxicos sejam feitos de forma contínua, em diferentes escalas de tempo, como forma de monitorar a saúde das populações e tendências de bioacumulação, pois tal metodologia permite apenas avaliar a situação atual de tal componente biológico, dessa forma existe um *gap* no que se diz respeito as tendências a longo prazo.

A seguir, os principais achados para cada elemento nos principais tecidos de assimilação serão discutidos com maiores detalhes.

Os maiores valores de Al foram encontrados nas brânquias, diferente do que foi encontrado para *N. brasiliensis*, onde os maiores valores se concentraram no fígado, porém sem valores significativos para as brânquias. O alumínio pode ser extremamente tóxico para os peixes (Wilson, 2011) é extremamente abundante na crosta terrestre, porém se encontra com baixa disponibilidade para os organismos aquáticos devido a sua baixa solubilidade em água. As principais fontes antropogênicas vêm da indústria de transporte, aeroespacial, de embalagens, construção de janelas e portas e equipamentos eletrônicos. Sua absorção pelas brânquias na água é rápida, enquanto a absorção celular e de outros órgãos é lenta (Wilson, 2011). A absorção pela dieta pode ocorrer, porém apenas em doses muito altas (Handy, 1993). Dessa forma encontrar altos valores nas brânquias está de acordo com a literatura tendo em vista que é o local de maior exposição, sendo bem documentado pela literatura (Wilson, 2011),

significando assim a ocorrência do metal nas águas do litoral do Paraná e a interação e absorção por *R. lalandii*.

Os valores de Cd no tecido muscular para *R. lalandii* obtiveram uma amplitude (0.22 mg/kg⁻¹ w.w. – 1.00 mg/kg⁻¹ w.w. maior aos valores de Cd para *R. terraenovae* para costa dos EUA (0,0014 mg/kg⁻¹ w.w. em Louisiana e 0,197 mg/kg⁻¹ w.w. no nordeste da Flórida) (Somerville et al., 2020), e em Veracruz no México (0.34 ± 0.10 mg/kg⁻¹ w.w.) (Núñez-Nogueira 2005), para *R. acutus* no Norte do Golfo Pérsico (0.06 ± 0.01 mg/kg⁻¹ w.w.) (Adel et al., 2018) e para *R. longurio* no Golfo do México (0.03 ± 0.03 mg/kg⁻¹ w.w.) (Frías-Espericueta et al., 2014). Outras espécies como *Mustelus henlei* apresentaram valores para o músculo e o fígado, em uma faixa de 0,002–0,170 (média 0,040 mg/kg STD ± 0,0086) para o músculo e 0 e 6,07mg/kg, (média de 0,96mg/kg STD ± 1,065) para o fígado (Pantoja-Echevarría et al., 2020). Como também observado para *M. henlei*, os maiores valores de Cd também foram no fígado para *R. lalandii*, outro indício que a maior parte do Cd é absorvido na alimentação e tem maior tendência a se acumular no fígado (Campbell et al., 2005; Dural et al., 2006). Durante exposição aguda, o fígado é considerado o órgão de maior importância para desintoxicação de Cd, além também de haver uma relação com as proteínas presentes nesse órgão, que se ligam ao Cd (Chowdhury et al., 2005).

Diferente do que foi encontrado por (Pantoja-Echevarría et al., 2020) em *Mustelus henlei*, aqui não foram encontradas diferenças significativas na concentração de Cd entre os sexos. O Cd ocorre em concentrações muito baixas de forma natural no ambiente. É muito utilizado pelas indústrias em baterias, pigmentos, estabilizadores, revestimentos (McGeer et al., 2011). Sua toxicidade afeta particularmente a captação de íons de Ca, Mg e Na, podendo causar distúrbios metabólicos, ionorregulatórios e interrupções no crescimento, reprodução, sistema imunológico, endócrino, no desenvolvimento e comportamento (Chris M et al., 2011). Na espécie *R. lalandii*, o Cd teve valores significativamente maiores no fígado. Padrão também encontrado para *N. brasiliensis* (Lopes et al., 2019^b). Isso pode estar relacionado ao fato de que o Cd é rapidamente absorvido pelo plasma, porém, a maior taxa de absorção ocorre justamente no fígado (Chowdhury et al., 2003, 2004). Isso pode estar associado também ao armazenamento do Cd, que a longo prazo ocorre principalmente no fígado e rins (Goyer e Clarksom, 1996). Os níveis de contaminação de Cd nos peixes é de grande interesse tendo em vista que é uma importante fonte de ingestão de cádmio para a população. O Cd é particularmente preocupante pois já foi demonstrado que mesmo quando o animal não é mais exposto a fonte de

contaminação, o elemento continua aumentando suas concentrações principalmente no rim, indicando alta mobilidade (McGeer et al., 2011)

Os maiores valores de Hg foram encontrados no músculo, diferente do que foi encontrado para *N. brasiliensis*, onde os maiores valores se concentraram no fígado, porém sem diferenças significativas quando comparados com os valores do músculo para a espécie (Lopes et al., 2019^b). Após exposição, o Hg tende a se acumular nas brânquias e intestino (Boudou et al., 1991), seguido por acúmulo nos rins e fígado (Bridges e Zalups, 2006). Diferente do encontrado no presente estudo, onde os maiores valores foram encontrados no músculo, a exposição a curto prazo do Hg transmitido pela água pode resultar em um acúmulo saturado no músculo, o que pode ter ocorrido em *R. lalandii*. No músculo, os valores do presente estudo foram mais baixos que encontrados por (Wosnick et al., 2021^a) para *Gynglymostoma cirratum* e *Rhizoprionodon porosus* no Maranhão e *R. lalandii* no Rio de Janeiro (Amorim-Lopes et al., 2020^b), indicando que o Paraná ainda se encontra em faixas de qualidade ambiental relacionada ao Hg melhores que outros estados no Brasil. Isso possivelmente está relacionado as fontes de contaminação, pois o Hg advém de muitas fontes antrópicas, como uso em pesticidas, lâmpadas fluorescentes, baterias, computadores, mineração, combustão de combustíveis fósseis, entre outros (Rytuba, 2003). Dessa forma, fica evidente que cidades mais populosas e com maior número de indústrias e fontes de contaminação apresentem valores mais altos. Quando comparamos a espécie *Rhizoprionodon lalandii* que apresentou uma faixa de concentração de 0,01 a 1,18 (mg/kg⁻¹ w.w.) para o mercúrio com seus congêneres pelo mundo, observamos os valores são similares: *R. acutus* na África (0,07 mg/kg⁻¹ w.w.; Boldrocchi et al., 2019), na Coreia (0,16 a 0,21 mg/kg⁻¹ w.w.; Kim et al., 2016), *R. taylori* do norte da Austrália (0,03 a 1,2 mg/kg⁻¹ p.p.; Lylel, 1986), *R. longurio* no Golfo da Califórnia (0,20 a 0,58 mg/kg⁻¹ w.w.; Frias-Espéricueta et al., 2015), e *R. terraenovae*, no Golfo do México (0,63 mg/kg⁻¹ w.w.; Núñez Nogueira et al., 1998), centro-leste da Flórida, EUA (0,17 a 0,29 mg/kg⁻¹ w.w.; Adams e McMichael, 1999) e Carolina do Sul, EUA (0,54 mg/kg⁻¹ w.w.; Smith e Guentzel, 2010). As concentrações individuais de Hg mais altas registradas são para *R. acutus* amostrados no norte da Austrália (máximo de 2,0 mg/kg⁻¹ w.w.; Lylel, 1986), na costa leste de África (2,5 mg/kg⁻¹ w.w.; McKinney et al., 2016) e Golfo Pérsico (1,2 mg/kg⁻¹ w.w.; Adel et al., 2017), para *R. longurio*, do México (3,36 mg/kg⁻¹ w.w.; Hurtado-Banda et al., 2012), e para *R. terraenovae* do centro-leste da Flórida (2,3 mg/kg⁻¹ w.w.; Adams e McMichael, 1999), Lee County, também na Flórida (2,0 mg/kg⁻¹ w.w.; Rumbold et al., 2014), e do sudeste Costa dos EUA (3,1 mg/kg⁻¹ w.w.; Ehnert-Russo e Gelsleichter, 2020).

Em relação aos sexos, não foram observadas diferenças significativas, estando de acordo com estudos já realizados para a espécie no Rio de Janeiro, da África do Sul e do Golfo Pérsico (McKinney et al., 2016; Adel et al., 2017; Amorim-Lopes et al., 2020^a). Apenas 2 indivíduos apresentaram valores maiores que o estabelecido como seguro para consumo, uma fêmea grávida de 72,5 cm de comprimento total (1,18 mg/kg⁻¹ w.w. no músculo) um macho de 71,2 cm (1,10 mg/kg⁻¹ w.w. no fígado). Isso possivelmente está relacionado ao tempo de exposição dos indivíduos ao ambiente quando relacionamos ao comprimento total, levando em consideração que estão entre os indivíduos com maior tamanho. Valores mais altos também já foram observados para fêmeas grávidas no estudo no Rio de Janeiro (Amorim-Lopes et al., 2020^a), podendo estar relacionado ao aumento do consumo alimentar durante a gestação (Madigan et al., 2015; Townsend e Gilchrist, 2017), aumentando a carga lipídica corporal, tendo assim uma maior afinidade ao Hg (Clarkson e Magos, 2006). Porém, visto que a outra fêmea amostrada não obteve valores altos, é possível que tal preposição não se aplique ao contexto, podendo estar muito mais relacionado ao tempo de exposição e local onde cada indivíduo percorreu, ou até mesmo a um momento específico de exposição que possibilitou o aumento da carga elementar nos tecidos. Já se consta que acúmulo de Hg é dependente de diversos fatores, como o tamanho do tubarão, o estágio de vida, tipo de tecido e a fonte de contaminação (Walker et al., 2014). Desta forma os indivíduos amostrados ainda se encontram em faixas consideradas aceitáveis para o consumo, mas é importante que seja feita uma avaliação contínua nas populações como forma de monitorar essas concentrações a longo prazo, principalmente visando elencar indivíduos de maior tamanho, visto que estes tendem a apresentar maiores concentrações de contaminantes pelo tempo de exposição, bioacumulação e biomagnificação.

Apesar dos níveis mundiais estabelecerem uma quantidade de 1.0 mg/kg por peso úmido (w.w), a Food Standards Australia New Zealand (FSANZ) estabelece níveis dentro da faixa de 0.022–0.30 mg/kg, justamente para os tubarões. Quando usamos como base esses níveis, oito indivíduos apresentaram valores acima do permitido para o músculo, um para brânquia e um para o fígado. O Hg é amplamente estudado para diversos componentes da biota, sendo também o mais estudado nos elasmobrânquios (Tiktak et al., 2020), assim há uma maior amplitude de informações para possíveis comparações.

Os maiores valores de Pb foram encontrados no músculo, diferente do que foi encontrado para *N. brasiliensis*, onde os maiores valores se concentraram no fígado (Lopes et al., 2019^b). O Pb tem predominância de bioacumulação nos ossos, rins, brânquias e intestino (Mager, 2011). Em peixes, é encontrado com frequência nas brânquias, como elencado para

R. lalandii. Quando comparamos com outras espécies do mesmo gênero observamos que *R. lalandii* obteve valores mais baixos que *R. terranova* ($3.31 \pm 2.16 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$) em Veracruz, México (Núñez-Nogueira, 2005) e *R longurio* ($4.96 \pm 5.88 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$) no Golfo da Califórnia (Frias-Espericueta et al., 2014), e uma faixa de valores máximos semelhantes, porém com valor máximo um pouco acima a *R. acutus* ($0.10 \pm 0.57 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$) no Norte do Golfo Pérsico (Adel et al., 2017). Isso é uma possível indicação de que o ambiente no Paraná se encontra em níveis de contaminação menores que no México e no Golfo da Califórnia, e semelhantes ao Golfo Pérsico. Porém, o presente estudo apresentou amplitude de valores maiores para *R. lalandii* do que seu congênere *R. terranova* nos Estados Unidos ($0,008 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$. no nordeste da Flórida e $0,078 \text{ mg/kg}^{-1} \text{ w.w}$ no oeste do mesmo estado (Somerville et al., 2020). As diferenças elencadas aqui entre a espécie alvo e seus congêneres pode estar relacionada a diferenças geográficas relacionadas as fontes naturais dos metais como também a origens antropogênicas, variações comportamentais de alimentação e uso de hábitat. A biodisponibilidade do Pb, como também de todos os metais, está atrelada ao pH, alcalinidade, dureza e teor de matéria orgânica natural da água (Mager, 2011). Dessa forma, conseguimos ter alguns insights sobre graus variados de impacto urbano para diferentes locais. Também se sabe que a composição da água de cada local pode afetar a concentração nos tecidos dos animais presentes, como também a temperatura, correntes e outros fatores físico/químicos que afetam a biodisponibilidade de certos elementos, que podem inclusive agir de maneira sinérgica ou antagonica (Di Toro et al. 2001). Atualmente, o principal uso do Pb é na produção de baterias, e a maior preocupação são descargas pontuais de poluição relacionadas a processos industriais e mineração (Mager, 2011).

Concentrações de Selênio em cada tecido e razões Se:Hg

Este é o primeiro estudo que contempla a relação do Se:Hg em *R. lalandii*. As razões molares observadas entre o elemento essencial Se e o elemento tóxico Hg para os três tecidos analisados podem ser observadas na Tabela 2, como também as médias para cada elemento e os valores mínimos e máximos. Os resultados indicaram efeito protetivo do Se contra os efeitos tóxicos do Hg, devido ao excesso molar ($>1:1$) deste elemento essencial em comparação com o Hg.

Tabela 3. Valores médios, máximo e mínimo das concentrações de cada elemento mensurado nas brânquias, fígado e músculo, e razão molar encontrada para cada tecido.

Tecido	Hg (mg/kg ⁻¹)	Se (mg/kg ⁻¹)	Razão molar
Músculo	0,0185 - 1,1835	0,1118 - 64,8740	32:1
	0,2782	14,798	
Fígado	0,0175 - 1,1030	0,5949 - 159,3406	237:1
	0,0775	270,474	
Brânquias	0,0222 - 0,2853	0,5131 - 49,7887	438:1
	0,1957	81,503	

O Se é um micronutriente importante que participa de diversas atividades metabólicas em muitos seres vivos, principalmente relacionado ao sistema nervoso, desempenhando também a função de agente protetor contra a toxicidade do Hg, principalmente no fígado, como já registrado para alguns mamíferos marinhos (Feroci et al., 2005). Maiores quantidades de Se tem sido observadas no fígado para outras espécies, pois é o órgão onde ocorre a desmetilação, desintoxicação e acúmulo de Hg por ação de selenoproteínas da glutathiona (GSH), que contribuem para eliminação do mercúrio (Patrick 2002). Dessa forma, ocorre uma competição por espaço de Se e Hg no fígado, tendendo a ser menor no músculo pela afinidade do Hg ao tecido muscular (Lacerda, 2000; Raymond e Ralston, 2009^a). Tais resultados indicam que o processo de desmetilação realizado pelo Se é mais eficiente no fígado para espécie estudada, como também já observado para duas espécies de golfinho (Kehrig et al., 2016) e conforme já proposto por outros estudos (Wagemann et al., 2000; Endo et al., 2002; Kehrig et al., 2008), porém diferente do que ocorreu para *Ginglymostoma cirratum* (Wosnick et al., 2021^a), onde tal associação foi encontrada apenas para o Pb.

Os elasmobrânquios possuem estratégias relacionadas a processos de homeostase para metabolizar oligoelementos, e o fígado é um órgão que desempenha funções vitais relacionadas a esses processos, onde os elementos são bioacumulados e biotransformados para desintoxicação. Para elasmobrânquios, os estudos relatando a presença e ação protetiva do selênio ainda são escassos. No mundo, já foram verificadas para as espécies de *Mustelus*, como *M. griseus* (Japão) e *M. mustelus* (África do Sul), relatando valores de Se maiores que os valores de Hg no tecido muscular porém menores para *M. manazo* e *M. mustelus* (Zaera e Johnsen 2011;). Dessa forma as concentrações do selênio podem estar associadas com a disponibilidade no ambiente como também o metabolismo de cada espécie.

O Se desempenha um papel crítico na resposta antioxidante, sendo um cofator GPx E GR (Tinggi, 2008), além de exibir um papel de proteção contra alterações nos níveis de atividade para enzimas responsáveis por controle de estresse oxidativo (Ozkan et al., 2007). Por isso é de grande importância avaliar suas concentrações e comparar com os níveis de elementos tóxicos como o Hg, sendo possível observar ou não se está ocorrendo de fato o efeito protetivo.

Segurança de consumo de carne de *Rhizoprionodon lalandii* e implicações para o manejo pesqueiro

É importante ter em vista as recomendações quanto aos limites definidos de consumo seguro para a presença de metais nos pescados, que no Brasil são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução - RDC N° 42, de 29 de agosto de 2001, que dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Tal resolução estabelece para peixes crus, congelados ou refrigerados os limites seguros para o Pb (0,30 mg/kg), Cd (0,05 mg/kg) e Hg (predadores – 1,0 mg/kg e não predadores 0,50 mg/kg). O local da captura dos indivíduos, zona costeira paranaense, recebe influência de dois grandes estuários, que podem trazer plumas de contaminação advindas das cidades costeiras e do porto de Paranaguá. Apesar das possíveis fontes de contaminação, segundo níveis estabelecidos pela ANVISA os elementos aqui constatados se encontram dentro dos limites estabelecidos, indicando que apesar das possíveis fontes advindas principalmente da zona costeira, o local ainda se encontra em um estado de contaminação baixa comparado a outras locais na costa brasileira já mencionados, especialmente para o Hg, o qual exceto para dois indivíduos, tiveram valores acima do recomendado. Porém, sabe-se que apesar dos valores abaixo do estabelecido para o Brasil, já foi constatado que valores mais baixos que $0,1 \text{ mg/kg}^{-1}$ provocam efeitos na biota, particularmente na reprodução (Kidd e Batchelar, 2011). O Hg está entre os 10 principais contaminantes de preocupação pública em todo mundo e listado pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017). Dessa forma, foram implementados níveis máximos permitidos para alimentos mundialmente. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos (United States Department of Health e Human Services), estabelece níveis menores que o Brasil, sendo determinado 0.022–0.30 mg/kg. Para o Cd, sete indivíduos do presente estudo apresentaram valores acima do estabelecido, todos adultos, exceto por um neonato. Isso acende um alerta para os perigos do consumo da carne da espécie na região, pois apesar do número amostral baixo, já pode-se verificar uma problemática.

R. lalandii é uma espécie que possui diferenças ontogenéticas em sua alimentação (Bornatowski, 2010). No presente estudo, indivíduos em diferentes fases de desenvolvimento. Entretanto, considerando que a maioria eram juvenis, é possível que as concentrações baixas observadas para a maioria dos elementos seja um reflexo da baixa exposição temporal aos metais e metaloides selecionados no presente estudo. Apesar do amplo conhecimento de que predadores de topo são altamente vulneráveis a poluição, principalmente devido aos processos de bioacumulação e biomagnificação, os mesopredadores também podem sofrer com tal vulnerabilidade principalmente se apresentam comportamento residente (Wosnick et al., 2021a) como a espécie em questão. Como as concentrações de todos os elementos obtiveram limites de detecção, além de diferenças significativas nos tecidos, é possível que, além de serem assimilados pela alimentação, os elementos também sejam biodisponibilizados e assimilados via respiração devido às atividades locais como dragagens, que garantem a profundidade adequada para o tráfego de navios cargueiros. Além disso, as atividades portuárias e as indústrias locais também não podem ser descartadas como fontes constantes de contaminação na região. É importante ressaltar que apesar de níveis mundiais estabelecidos para segurança do consumo, a Organização Mundial da Saúde estabelece que no caso de alguns contaminantes como o chumbo e o arsênio, qualquer nível de ingestão pode ser prejudicial à saúde e não seguro (Who, 2019).

De acordo com as concentrações de elementos encontradas nos indivíduos analisados e o uso da espécie como sentinela do ambiente costeiro paranaense, os resultados são um indicativo de que apesar da dispersão de poluentes por diversas fontes, o litoral do Paraná ainda se encontra em bom estado. Porém, como a disponibilidade de poluentes é constante, a tendência é que situação se agrave com o tempo caso não sejam tomadas medidas preventivas, principalmente por indícios destacados neste trabalho, afetando dessa forma a saúde da biota e do consumidor. É de extrema importância que esse recurso seja monitorado no estado do Paraná, como também outros elasmobrânquios de grande porte, predadores de topo. Isso implica na saúde do consumidor, principalmente quando a consumo semanal da carne de cação é alta, como observado com maior frequência nas populações caiçaras e pescadores da região. É importante estar atento quanto aos metais potencialmente tóxicos que estão se acumulando principalmente em maiores concentrações no músculo, tendo em vista que a carne é utilizada para alimentação.

Dessa forma, fica claro que a poluição ambiental deve ser considerada no manejo pesqueiro desta espécie de tubarão, visto que é uma das mais pescadas e consumidas na região

(comunicação pessoal). De fato, considerar os potenciais riscos à saúde causados pelo consumo excessivo de carne contaminada por elementos metálicos potencialmente tóxicos pode ser uma forma efetiva de reduzir a demanda desta espécie, possivelmente reduzindo assim sua captura. Assim, é de extrema importância que os consumidores sejam informados que, apesar da carne de *R. lalandii* apresentar níveis seguros para os elementos analisados, qualquer concentração dos elementos tóxicos pode ser prejudicial. Além disso, é imperativo que a carne vendida seja rotulada corretamente, e que inspeções da vigilância sanitária incluam em suas análises de rotina concentrações de metais potencialmente tóxicos, visando informar ao consumidor o risco associado a ingestão deste importante recurso pesqueiro no litoral do Paraná. Por fim, é de extrema importância que pescadores e outros membros das comunidades de pesca sejam informados dos riscos associados ao consumo da espécie, visto que o consumo é constante e normalmente em grandes quantidades, visando assim garantir a segurança alimentar de pessoas em vulnerabilidade social.

Conclusões

Apesar dos estudos relacionados a poluição com elasmobrânquios estarem crescendo, ainda há muita informação indisponível sobre esse tema para o grupo (Consales e Marsili, 2021), principalmente a nível nacional, onde há um *gap* muito grande para diversos estados no Brasil, e para muitas espécies. É de extrema importância que o tema seja cada vez mais explorado, tendo em vista a quantidade de interações com diferentes tipos de poluentes, além da diversidade de espécies com diferentes hábitos, que apresentam diferentes respostas fisiológicas aos metais, como também podem expressar diferentes respostas de acordo com o ambiente onde vivem e os recursos alimentares que consomem. Dessa forma, o tema deve ser tratado com extrema importância principalmente para avaliação de estressores das populações, exaltando ainda o impacto por serem animais de topo de cadeia, submetidos a contaminantes altamente persistentes e bioacumulativos, como os metais e metaloides. Além do risco eminente associado a saúde pública através consumo de animais possivelmente contaminados.

A espécie escolhida como modelo para o estudo é característica de ambientes costeiros, dessa forma, suas interações são relacionadas principalmente com esse ambiente. Por ser um constituinte importante nesse habitat, interagindo com diversos outros componentes da fauna, a presença desses elementos são indicativos do ambiente onde residem e podem estar relacionados fortemente com as presas que consomem e a qualidade da água no litoral do Paraná. Devido a sua posição trófica, tais contaminantes ainda não se apresentam em seu maior

pico de contaminação para a fauna local, de forma que espécies maiores e topo de cadeia, como diversas outras espécies de elasmobrânquios que ocorrem no litoral do Paraná possivelmente apresentarão níveis maiores de contaminantes em seus tecidos por meio da biomagnificação. A necessidade de monitoramento desses componentes faunísticos e recursos pesqueiros muito consumidos na região é de grande relevância. Assim, avaliar essa biota em outros níveis tróficos para fins de compreensão sobre a biomagnificação nos organismos dentro do ecossistema marinho no litoral do Paraná é crucial.

Também é necessário a implementação de campanhas de conscientização para os níveis crescentes de contaminantes nos pescados, principais em mesopredadores e predadores de topo. Também há grande necessidade de monitoramento ambiental para avaliação de qualidade das águas costeiras e ações de mitigação como tratamento de descargas de esgoto. É importante salientar a toxicidade desses compostos que levam ao comprometimento da saúde das populações de elasmobrânquios, podendo causar diversos distúrbios fisiológicos que poderão influenciar na reprodução e perpetuação da espécie.

Também há uma notória necessidade de estudos direcionados a avaliação de metais no meio não biótico, a fim de compreender de melhor forma como esses elementos estão biodisponíveis e sendo depositados no solo marinho, como também sua dispersão a curto e longo prazo.

REFERÊNCIAS

- Abu, I. I., & Smith, K. J. 2006. The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni₂P catalysts for the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, 241(2), 356-366.
- Adel, M., Mohammadmoradi, K., Ley-Quiñonez, C.P., 2017. Trace element concentrations in muscle tissue of milk shark, (*Rhizoprionodon acutus*) from the Persian Gulf. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 5933–5937. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8358-6>
- Adams, D. H., & McMichael Jr, R. H. 1999. Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic coast of Florida. *Fishery Bulletin*, 97(2), 372-379.
- Amorim-Lopes, C., Willmer, I.Q., Araujo, N.L.F., de Pereira, L.H.S.S., Monteiro, F., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., dos Santos, L.N., Siciliano, S., Vianna, M., Hauser-Davis, R.A., 2020a. Mercury screening in highly consumed sharpnose sharks (*Rhizoprionodon lalandii* and *R. Porosus*) caught artisanally in southeastern Brazil. *Elementa* 8. <https://doi.org/10.1525/elementa.022>
- Andrade, A.C., Silva-Junior, L.C., Vianna, M., 2008. Reproductive biology and population variables of the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii* (Müller & Henle, 1839) captured in coastal waters of south-eastern Brazil. *J Fish Biol* 72, 473–484. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2007.01706.x>
- Ardeshir, R.A., Movahedinia, A., Rastgar, S., 2017. American Journal of Toxicology Fish Liver Biomarkers for Heavy Metal Pollution: A Review Article. *American Journal of Toxicology* 2, 1–8.
- Atamanalp, M., & ERDOĞAN, O. 2010. Alterations of HSP70 gene expression in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to deltamethrin. *Turkish Journal of Veterinary & Animal Sciences*, 34(4), 359-363.
- Baldisserotto, B., Kamunde, C., Matsuo, A., & Wood, C. M. 2004. A protective effect of dietary calcium against acute waterborne cadmium uptake in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 67(1), 57-73.
- Barbieri, E., 2009. Effects of zinc and cadmium on oxygen consumption and ammonium excretion in pink shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*, Pérez-Farfante, 1967, Crustacea). *Ecotoxicology* 18, 312–318. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0285-y>
- Barone, G., Giacomini-stuf, R., Storelli, M.M., 2013. *Ecotoxicology and Environmental Safety Comparative study on trace metal accumulation in the liver of two fish species (Torpedinidae): Concentration – size relationship.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.07.004>
- Beyersmann, D. 2002. Effects of carcinogenic metals on gene expression. *Toxicology letters*, 127(1-3), 63-68.
- Bornatowski, H., 2010. Ecologia trófica e reprodução do cação-frango *Rhizoprionodon lalandii* (elasmobranchii, carcharhinidae), capturado no sul do brasil. *ecologia*.
- Bornatowski, H., Abilhoa, V., Charvet-Almeida, P., 2009. Elasmobranchs of the Paraná Coast, southern Brazil, south-western Atlantic. *Mar Biodivers Rec* 2, 1–6. <https://doi.org/10.1017/s1755267209990868>

- Bornatowski, H., Abilhoa, V., Ribeiro, I.K., 2012. Tubarões e raias capturados pela pesca artesanal no Paraná: guia de identificação, Hori Cadernos Técnicos.
- Bosch, A.C., O'Neill, B., Sigge, G.O., Kerwath, S.E., Hoffman, L.C., 2016. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review. *J Sci Food Agric* 96, 32–48. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7360>
- Boudou, A., Delnomdedieu, M., Georgescauld, D., Ribeyre, F., & Saouter, E. 1991. Fundamental roles of biological barriers in mercury accumulation and transfer in freshwater ecosystems (analysis at organism, organ, cell and molecular levels). *Water Air & Soil Pollution*, 56, 807-821.
- Branco, V., Vale, C., Canário, J., Santos, M.N. dos, 2007. Mercury and selenium in blue shark (*Prionace glauca*, L. 1758) and swordfish (*Xiphias gladius*, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution* 150, 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.040>
- Bridges, C. C., & Zalups, R. K. 2006. Molecular mimicry as a mechanism for the uptake of cysteine S-conjugates of methylmercury and inorganic mercury. *Chemical research in toxicology*, 19(9), 1117-1118.
- Buck, D.G., Evers, D.C., Adams, E., DiGangi, J., Beeler, B., Samánek, J., Petrlik, J., Turnquist, M.A., Speranskaya, O., Regan, K., Johnson, S., 2019. A global-scale assessment of fish mercury concentrations and the identification of biological hotspots. *Science of the Total Environment* 687, 956–966. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.159>
- Burger, J., & Gochfeld, M. 2005. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environmental research*, 99(3), 403-412.
- Boldrocchi, G., Monticelli, D., Omar, Y. M., & Bettinetti, R. 2019. Trace elements and POPs in two commercial shark species from Djibouti: Implications for human exposure. *Science of the Total Environment*, 669, 637-648.
- Campbell, P. G., Giguère, A., Bonneris, E., & Hare, L. 2005. Cadmium-handling strategies in two chronically exposed indigenous freshwater organisms—the yellow perch (*Perca flavescens*) and the floater mollusc (*Pyganodon grandis*). *Aquatic Toxicology*, 72(1-2), 83-97.
- Castro-González, M.I., Méndez-Armenta, M., 2008. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environ Toxicol Pharmacol* 26, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.06.001>
- CEPSUL/ICMBio, 2016. Avaliação do risco de extinção dos elasmobrânquios e quimeras no Brasil: 2010-2012 67.
- Chaudhuri, D., Majumder, A., Misra, A. K., & Bandyopadhyay, K. 2014. Cadmium removal by *Lemna minor* and *Spirodela polyrhiza*. *International Journal of Phytoremediation*, 16(11), 1119-1132.
- Chowdhury, M. J., Pane, E. F., & Wood, C. M. 2004. Physiological effects of dietary cadmium acclimation and waterborne cadmium challenge in rainbow trout: respiratory, ionoregulatory, and stress parameters. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 139(1-3), 163-173.

- Choueri, R.B., Cesar, A., Torres, R.J., Abessa, D.M.S., Morais, R.D., Pereira, C.D.S., Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., Riba, I., DeIvalls, T.A., 2009. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicol Environ Saf* 72, 1824–1831. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.005>
- Chowdhury, M. J., Baldisserotto, B., & Wood, C. M. 2005. Tissue-specific cadmium and metallothionein levels in rainbow trout chronically acclimated to waterborne or dietary cadmium. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48, 381-390.
- Clarkson, T. W., & Magos, L. 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical reviews in toxicology*, 36(8), 609-662. Connell, J. 1995. Control of fish quality. Fishing News Book Ltd., New York.
- Consales, G., Marsili, L., 2021. Assessment of the conservation status of Chondrichthyans: underestimation of the pollution threat. *European Zoological Journal*.
- Coughtrey, P. J., & Thorne, M. C. 1983. Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A critical review of data. Vol. 1.
- De Boeck, G., Hattink, J., Franklin, N. M., Bucking, C. P., Wood, S., Walsh, P. J., & Wood, C. M. 2007. Copper toxicity in the spiny dogfish (*Squalus acanthias*): Urea loss contributes to the osmoregulatory disturbance. *Aquatic Toxicology*, 84(2), 133-141.
- De Boeck, G., Eyckmans, M., Lardon, I., Bobbaers, R., Sinha, A. K., & Blust, R. 2010. Metal accumulation and metallothionein induction in the spotted dogfish *Scyliorhinus canicula*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 155(4), 503-508.
- Denton, G. R. W., & Burdon-Jones, C. 1986. Trace metals in fish from the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin*, 17(5), 201-209.
- Di Toro, D. M., Allen, H. E., Bergman, H. L., Meyer, J. S., Paquin, P. R., & Santore, R. C. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(10), 2383-2396.
- Dulvy, N.K., Pacoureau, N., Rigby, C.L., Pollom, R.A., Jabado, R.W., Ebert, D.A., Finucci, B., Pollock, C.M., Cheok, J., Derrick, D.H., Herman, K.B., Sherman, C.S., VanderWright, W.J., Lawson, J.M., Walls, R.H.L., Carlson, J.K., Charvet, P., Bineesh, K.K., Fernando, D., Ralph, G.M., Matsushiba, J.H., Hilton-Taylor, C., Fordham, S. v., Simpfendorfer, C.A., 2021. Overfishing drives over one-third of all sharks and rays toward a global extinction crisis. *Current Biology* 31, 4773-4787.e8. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2021.08.062>
- Dural, M., Lugal Göksu, M. Z., Özak, A. A., & Derici, B. 2006. Bioaccumulation of some heavy metals in different tissues of *Dicentrarchus labrax* L, 1758, *Sparus aurata* L, 1758 and *Mugil cephalus* L, 1758 from the Camlik lagoon of the eastern cost of mediterranean (turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 118, 65-74.
- Dural, M., Göksu, M. Z. L., & Özak, A. A. 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food chemistry*, 102(1), 415-421.

- Ehnert-Russo, S. L., & Gelsleichter, J. 2020. Mercury accumulation and effects in the brain of the Atlantic sharpnose shark (*Rhizoprionodon terraenovae*). Archives of environmental contamination and toxicology, 78, 267-283.
- Endo, T., Haraguchi, K., & Sakata, M. 2002. Mercury and selenium concentrations in the internal organs of toothed whales and dolphins marketed for human consumption in Japan. Science of the Total Environment, 300(1-3), 15-22.
- Evans, D.H., Weingarten, K., 1990. The effect of cadmium and other metals on vascular smooth muscle of the dogfish shark, *Squalus acanthias* 61, 275–281.
- Fernando Márquez-Farias, J., Leonardo Castillo-Geniz, J., 1998. Fishery biology and demography of the Atlantic sharpnose shark, *Rhizoprionodon terraenovae*, in the southern Gulf of Mexico. Fish Res 39, 183–198. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(98\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(98)00182-9)
- Feroci, G., Badiello, R., & Fini, A. 2005. Interactions between different selenium compounds and zinc, cadmium and mercury. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 18(3), 227-234.
- Fisk, A.T., Tittlemier, S.A., Pranschke, J.C., Norstrom, R.J., 2002. Using anthropogenic contaminants and stable isotopes to assess the feeding ecology of Greenland sharks. Ecology 83, 2162–2172. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2002\)083\[2162:UACASI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[2162:UACASI]2.0.CO;2)
- Frías-Espericueta, M.G., Cardenas-Nava, N.G., Márquez-Farías, J.F., Osuna-López, J.I., Muyor-Rangel, M.D., Rubio-Carrasco, W., Voltolina, D., 2014. Cadmium, copper, lead and zinc concentrations in female and embryonic pacific sharpnose shark (*Rhizoprionodon longurio*) tissues. Bull Environ Contam Toxicol 93, 532–535. <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1360-0>
- Frías-Espericueta, M.G., Ruelas-Inzunza, J., Benítez-Lizárraga, R., Escobar-Sánchez, O., Osuna-Martínez, C.C., Delgado-Alvarez, C.G., Aguilar-Juárez, M., Osuna-López, J.I., Voltolina, D., 2019. Risk assessment of mercury in sharks (*Rhizoprionodon longurio*) caught in the coastal zone of Northwest Mexico. Journal fur Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 14, 349–354. <https://doi.org/10.1007/s00003-019-01232-6>
- Gadig, O.B.F., 2014. Tubarões da costa brasileira.
- Geert Potters, 2013. marine pollution.
- Goyer, R. A., & Clarkson, T. W. 1996. Toxic effects of metals. Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons, 5, 691-736.
- Hauser-Davis, R.A., Barbosa-Filho, M.L.V., Pereira, L.H.S. de S., Lopes, C.A., Moreira, S.C., Rocha, R.C.C., Pierre, T.D.S., Baldassin, P., Siciliano, S., 2020. First record of a morphologically abnormal and highly metal-contaminated Spotback Skate *Atlantoraja castelnaui* (Rajiformes: Arhynchobatidae) from southeastern Rio de Janeiro, Brazil. J Threat Taxa 12, 16510–16520. <https://doi.org/10.11609/jott.5903.12.11.16510-16520>
- Hauser-davis, R.A., Ferreira, C., Pinto, F., Torres, M., Malm, O., Vianna, M., 2020. Chemosphere Mercury contamination in the recently described Brazilian white-tail dog fish *Squalus albicaudus* (Squalidae, Chondrichthyes) 250. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126228>

- Handy, R. D. 1996. Dietary exposure to toxic metals in. Toxicology of aquatic pollution: physiological, molecular and cellular approaches, 57, 29.
- Hazen, E. L., Abrahms, B., Brodie, S., Carroll, G., Jacox, M. G., Savoca, M. S., & Bograd, S. J. 2019. Marine top predators as climate and ecosystem sentinels. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 17(10), 565-574.
- Hirano, T., Murakami, M., Fukada, T., Nishida, K., Yamasaki, S., & Suzuki, T. 2008. Roles of zinc and zinc signaling in immunity: zinc as an intracellular signaling molecule. *Advances in immunology*, 97, 149-176.
- Homeostasis and toxicology of essential metals, 2011. *Fish Physiology* 31, i. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31010-2](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31010-2)
- Islam, M.S., Tanaka, M., 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. *Mar Pollut Bull* 48, 624–649. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.12.004>
- Kamunde, C., Grosell, M., Higgs, D., & Wood, C. M. 2002. Copper metabolism in actively growing rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): interactions between dietary and waterborne copper uptake. *Journal of Experimental Biology*, 205(2), 279-290.
- Kehrig, H. A., Hauser-Davis, R. A., Seixas, T. G., Pinheiro, A. B., & Di Benedetto, A. P. M. 2016. Mercury species, selenium, metallothioneins and glutathione in two dolphins from the southeastern Brazilian coast: mercury detoxification and physiological differences in diving capacity. *Environmental Pollution*, 213, 785-792.
- Kjoss, V. A., Grosell, M., & Wood, C. M. 2005. The influence of dietary Na on Cu accumulation in juvenile rainbow trout exposed to combined dietary and waterborne Cu in soft water. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 49, 520-527.
- Kibria, G., Haroon, A.K.Y., 2015. Pollutants' bioaccumulation in sharks and shark seafood security. *Research Gate Online Publication* 1–13.
- Kidd, Karen 2011. [Fish Physiology] Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals Volume 31 || Mercury, (), 237–295. doi:10.1016/s1546-5098(11)31027-8
- Kim, J. H., Gibb, H. J., & Howe, P. 2006. Cobalt and inorganic cobalt compounds (Vol. 69). World health organization.
- Kimura, K. I., & Ichikawa, R. 1972. Accumulation and retention of ingested cobalt-60 by the common goby. *Nippon Suisan Gakkai-Shi*, 38(10), 1097-1103.
- Lacerda, L.D., 2000. Mercury content in shark species from the south-eastern brazilian coast. *Rev Bras Biol* 60, 571–576.
- Ley-Quinónez, C. P., Zavala-Norzagaray, A. A., Réndon-Maldonado, J. G., Espinosa-Carreón, T. L., Canizales-Román, A., Escobedo-Urías, D. C., ... & Aguirre, A. A. 2013. Selected heavy metals and selenium in the blood of black sea turtle (*Chelonia mydas agassizii*) from Sonora, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91, 645-651.
- Lino, A.S., Galvão, P.M.A., Longo, R.T.L., Azevedo-Silva, C.E., Dorneles, P.R., Torres, J.P.M., Malm, O., 2016. Metal bioaccumulation in consumed marine bivalves in Southeast Brazilian

- coast. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 34, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2015.12.004>
- Llobet, J.M., Falcó, G., Casas, C., Teixidó, A., Domingo, J.L., 2003. Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *J Agric Food Chem* 51, 838–842. <https://doi.org/10.1021/jf020734q>
- Lopes, C.A., Araujo, N.L.F., Rocha, L., Monteiro, F., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., Lutfi, D.S., Vianna, M., Hauser-Davis, R.A., 2019a. Toxic and essential metals in *Narcine brasiliensis* (Elasmobranchii: Narcinidae): A baseline ecotoxicological study in the Southeast Atlantic and preliminary maternal transfer implications. *Mar Pollut Bull* 149, 110606. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110606>
- Lopes, C.A., Araujo, N.L.F., Rocha, L., Monteiro, F., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., Lutfi, D.S., Vianna, M., Hauser-Davis, R.A., 2019b. Toxic and essential metals in *Narcine brasiliensis* (Elasmobranchii: Narcinidae): A baseline ecotoxicological study in the Southeast Atlantic and preliminary maternal transfer implications. *Mar Pollut Bull* 149, 110606. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110606>
- Madigan DJ, Brooks EJ, Bond ME, Gelsleichter J and others. 2015. Diet shift and site-fidelity of oceanic whitetip sharks *Carcharhinus longimanus* along the Great Bahama Bank. *Mar Ecol Prog Ser* 529: 185–197
- Mager, E.M., 2011. Lead, *Fish Physiology*. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31026-6](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31026-6)
- Majmudar, K., & Bursleson, M. L. 2006. An evaluation of cobalt chloride as an O₂-sensitive chemoreceptor stimulant in channel catfish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 142(1-2), 136-141.
- Mallatt, J. 1985. Fish gill structural changes induced by toxicants and other irritants: a statistical review. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 42(4), 630-648.
- Mársico, E.T., Machado, M.E.S., Knoff, M., Clemente, S.C.S., Oswaldo, F., de Janeiro, C.-R., 2007. Communication Total mercury in sharks along the southern Brazilian Coast [Mercúrio total em tubarões capturados na costa brasileira]. *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec* 1593–1596.
- Martins, M.F., Costa, P.G., Bianchini, A., 2020. Contaminant screening and tissue distribution in the critically endangered Brazilian guitarfish *Pseudobatos horkelii*. *Environmental Pollution* 265, 114923. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114923>
- Mathews, T., Fisher, N.S., 2009. Dominance of dietary intake of metals in marine elasmobranch and teleost fish. *Science of the Total Environment* 407, 5156–5161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.003>
- Mathews, T., Fisher, N.S., Jeffree, R.A., Teyssié, J., 2008. Assimilation and retention of metals in teleost and elasmobranch fishes following dietary exposure 360, 1–12. <https://doi.org/10.3354/meps07462>
- Maz-Courrau, A., López-Vera, C., Galván-Magaña, F., Escobar-Sánchez, O., Rosiles-Martínez, R., Sanjuán-Muñoz, A., 2012. Bioaccumulation and biomagnification of total mercury in four

- exploited shark species in the Baja California Peninsula, Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol* 88, 129–134. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0499-1>
- McGeer, J.C., Niyogi, S., Scott Smith, D., 2011. Cadmium, Fish Physiology. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31025-4](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31025-4)
- McKinney, M.A., Dean, K., Hussey, N.E., Cliff, G., Wintner, S.P., Dudley, S.F.J., Zungu, M.P., Fisk, A.T., 2016. Global versus local causes and health implications of high mercury concentrations in sharks from the east coast of South Africa. *Science of the Total Environment* 541, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.074>
- Mello, C.A., Possatto, F.E., Fredo, G.C., 2011. Levando a Região Costeira Paranaense Para a Sala De Aula. *Associação MarBrasil* 1, 50 p.
- Mendil, D., Doğan Uluözlü, Ö., Hasdemir, E., Tüzen, M., Sari, H., Suiçmez, M., 2005. Determination of trace metal levels in seven fish species in lakes in Tokat, Turkey. *Food Chem* 90, 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.039>
- Mendonça, F.F., Oliveira, C., Gadig, O.B.F., Foresti, F., 2011. Phylogeography and genetic population structure of Caribbean sharpnose shark *Rhizoprionodon porosus*. *Rev Fish Biol Fish* 21, 799–814. <https://doi.org/10.1007/s11160-011-9210-1>
- Merly, L., Lange, L., Meÿer, M., Hewitt, A.M., Koen, P., Fischer, C., Muller, J., Schilack, V., Wentzel, M., Hammerschlag, N., 2019. Blood plasma levels of heavy metals and trace elements in white sharks (*Carcharodon carcharias*) and potential health consequences. *Mar Pollut Bull* 142, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.018>
- Motta, F.S., Gadig, O.B.F., Namora, R.C., Braga, F.M.S., 2005. Size and sex compositions, length – weight relationship, and occurrence of the Brazilian sharpnose shark, *Rhizoprionodon lalandii*, caught by artisanal fishery from southeastern Brazil 74, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2005.03.010>
- Motta, F.S., Namora, R.C., Gadig, O.B.F., Braga, F.M.S., 2007. Reproductive biology of the Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern Brazil. *ICES Journal of Marine Science* 64, 1829–1835. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsm159>
- Mukherjee, S., & Kaviraj, A. 2009. Evaluation of growth and bioaccumulation of cobalt in different tissues of common carp, *Cyprinus carpio* (Actinopterygii: Cypriniformes: Cyprinidae), fed cobalt-supplemented diets. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 39(2), 87-93.
- Musick, John A; Bonfil, R., 2014. Management Techniques for Elasmobranch Fisheries. FAO Fisheries Technical Paper. No. 474.
- Núñez-Nogueira, G. 2005. Concentration of essential and non-essential metals in two shark species commonly caught in Mexican (Gulf of Mexico) coastline. *Golfo de México Contaminación e impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, 451-474.
- Özkan, S., Malayoğlu, H. B., Yalcin, S., Karadaş, F., Koçtürk, S., Cabuk, M. E. T. İ. N., ... & Ergül, M. 2007. Dietary vitamin E (α -tocopherol acetate) and selenium supplementation from

- different sources: Performance, ascites-related variables and antioxidant status in broilers reared at low and optimum temperatures. *British Poultry Science*, 48(5), 580-593.
- Pantoja-Echevarría, L.M., Marmolejo-Rodríguez, A.J., Galván-Magaña, F., Arreola-Mendoza, L., Tripp-Valdéz, A., Verplancken, F.E., Sujitha, S.B., Jonathan, M.P., 2020. Bioaccumulation and trophic transfer of Cd in commercially sought brown smoothhound *Mustelus henlei* in the western coast of Baja California Sur, Mexico. *Mar Pollut Bull* 151, 110879. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110879>
- Parente, T.E.M., Hauser-davis, R.A., 2014. The Use of Fish Biomarkers. *Pollution and Fish Health in Tropical Ecosystems* 164–181. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2263.2804>
- Pinho, I., Amezcua, F., Rivera, J. M., Green-Ruiz, C., de Jesus Piñón-Colin, T., & Wakida, F. 2022. First report of plastic contamination in batoids: Plastic ingestion by Haller's Round Ray (*Urobatis halleri*) in the Gulf of California. *Environmental Research*, 211, 113077.
- Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998 Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu Anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. (REVOGADA parcialmente pela Resolução RDC nº 42, de 2013), n.d.
- Qian, J., Sarnaik, A. A., Bonney, T. M., Keirse, J., Combs, K. A., Steigerwald, K., ... & Groden, J. 2008. The APC tumor suppressor inhibits DNA replication by directly binding to DNA via its carboxyl terminus. *Gastroenterology*, 135(1), 152-162.
- Pyle, G.G., Rajotte, J.W., Couture, P., 2005. Effects of industrial metals on wild fish populations along a metal contamination gradient. *Ecotoxicol Environ Saf* 61, 287–312. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.09.003>
- Ralston, N.V.C., Ralston, C.R., Blackwell, J.L., Raymond, L.J., 2008. Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology* 29, 802–811. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2008.07.007>
- Raymond, L.J., Ralston, N.V.C., 2009a. Selenium’s importance in regulatory issues regarding mercury. *Fuel Processing Technology* 90, 1333–1338. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.012>
- Raymond, L.J., Ralston, N.V.C., 2009b. Selenium’s importance in regulatory issues regarding mercury. *Fuel Processing Technology* 90, 1333–1338. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.012>
- Richards, J. G., & Playle, R. C. 1998. Cobalt binding to gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): an equilibrium model. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 119(2), 185-197.
- Rumbold, D., Wasno, R., Hammerschlag, N., & Volety, A. 2014. Mercury accumulation in sharks from the coastal waters of southwest Florida. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 67, 402-412.
- Rytuba, J. J. (2003). Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology*, 43, 326-338.
- Santos, D.M., Araújo, I.P., Machado, E.C., Carvalho-Filho, M.A.S., Fernandez, M.A., Marchi, M.R.R., Godoi, A.F.L., 2009. Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex,

- Paraná, Brazil: Evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. *Mar Pollut Bull* 58, 1926–1931. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.09.004>
- Sayin, D., Çakir, D.T., Gençer, N., Arslan, O., 2012. Effects of some metals on paraoxonase activity from shark *Scyliorhinus canicula*. *J Enzyme Inhib Med Chem* 27, 595–598. <https://doi.org/10.3109/14756366.2011.604320>
- Smith, K. L., & Guentzel, J. L. 2010. Mercury concentrations and omega-3 fatty acids in fish and shrimp: preferential consumption for maximum health benefits. *Marine pollution bulletin*, 60(9), 1615-1618.
- Schroeder, H.A., Darrow, D.K., 1973. Relation of trace metals to human health effects. Plenum Press 2, 81–106. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7245-5_5
- Simkiss, K., & Taylor, M. G. 1995. Transport of metals across membranes. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, 3, 1-44.
- Somerville, R., Fisher, M., Persson, L., Ehnert-Russo, S., Gelsleichter, J., Bielmyer-Fraser, G., 2020. Analysis of Trace Element Concentrations and Antioxidant Enzyme Activity in Muscle
- Solomon, E. I., & Lowery, M. D. 1993. Electronic structure contributions to function in bioinorganic chemistry. *Science*, 259(5101), 1575-1581.
- Summerhayes, C. P., & Thorpe, S. A. 1996. *Oceanography: an illustrated guide*. *Oceanographic Literature Review*, 10(43), 1068.
- Tissue of the Atlantic Sharpnose Shark, *Rhizoprionodon terraenovae*. *Arch Environ Contam Toxicol* 79, 371–390. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00753-8>
- Storelli, M. M., & Marcotrigiano, G. O. 2003. Heavy metal residues in tissues of marine turtles. *Marine Pollution Bulletin*, 46(4), 397-400.
- Tinggi, U. 2008. Selenium: its role as antioxidant in human health. *Environmental health and preventive medicine*, 13(2), 102-108.
- Tiktak, G.P., Butcher, D., Lawrence, P.J., Norrey, J., Bradley, L., Shaw, K., Preziosi, R., Megson, D., 2020. Are concentrations of pollutants in sharks, rays and skates (Elasmobranchii) a cause for concern? A systematic review. *Mar Pollut Bull* 160, 111701. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111701>
- Torres, P., Tristão da Cunha, R., Micaelo, C., Rodrigues, A. dos S., 2016. Bioaccumulation of metals and PCBs in *Raja clavata*. *Science of the Total Environment* 573, 1021–1030. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.187>
- Torres, P., Tristão, R., Rodrigues, S., 2017. Mid-Atlantic elasmobranchs: Suitable metal scouts? *MPB*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.058>
- Valavanidis, P.A., Vlachogianni, T., 2010. “Metal Pollution in Ecosystems. Ecotoxicology Studies and Risk Assessment in the Marine Environment.” *Ecotoxicology*.
- Vas, P., Gordoni, J.D.M., 1993. Trace Metals in Deep-sea Sharks from the Rockall Trough.
- Wagemann, R., Trebacz, E., Boila, G., & Lockhart, W. L. 2000. Mercury species in the liver of ringed seals. *Science of the Total Environment*, 261(1-3), 21-32.

- Walker, C. J., Gelsleichter, J., Adams, D. H., & Manire, C. A. 2014. Evaluation of the use of metallothionein as a biomarker for detecting physiological responses to mercury exposure in the bonnethead, *Sphyrna tiburo*. *Fish physiology and biochemistry*, 40, 1361-1371.
- Wheeler, C.R., Gervais, C.R., Johnson, M.S., Vance, S., Rosa, R., Mandelman, J.W., Rummer, J.L., 2020. Anthropogenic stressors influence reproduction and development in elasmobranch fishes. *Rev Fish Biol Fish* 30, 373–386. <https://doi.org/10.1007/s11160-020-09604-0>
- World Health Organization. 2019. The WHO special initiative for mental health (2019-2023): universal health coverage for mental health (No. WHO/MSD/19.1). World Health Organization.
- Willmer, I.Q., Wosnick, N., Rocha, R.C.C., Saint’Pierre, T.D., Vianna, M., Hauser-Davis, R.A., 2022. First report on metal and metalloid contamination of Ampullae of Lorenzini in sharks: A case study employing the Brazilian sharpnose shark *Rhizoprionodon lalandii* from Southeastern Brazil as an ecotoxicological model. *Mar Pollut Bull* 179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113671>
- Wilson, R.W., 2011. Aluminum, *Fish Physiology*. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31024-2](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31024-2)
- Wosnick, N., Chaves, A.P., Leite, R.D., Nunes, J.L.S., Saint’Pierre, T.D., Willmer, I.Q., Hauser-Davis, R.A., 2021a. Nurse sharks, space rockets and cargo ships: Metals and oxidative stress in a benthic, resident and large-sized mesopredator, *Ginglymostoma cirratum*. *Environmental Pollution* 288. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117784>
- Wosnick, N., Niella, Y., Hammerschlag, N., Chaves, A.P., Hauser-Davis, R.A., da Rocha, R.C.C., Jorge, M.B., de Oliveira, R.W.S., Nunes, J.L.S., 2021b. Negative metal bioaccumulation impacts on systemic shark health and homeostatic balance. *Mar Pollut Bull* 168. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112398>
- Zavala-Norzagaray, A. A., Ley-Quiñónez, C. P., Espinosa-Carreón, T. L., Canizalez-Román, A., Hart, C. E., & Aguirre, A. A. 2014. Trace elements in blood of sea turtles *Lepidochelys olivacea* in the Gulf of California, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 93, 536-541.
- Zaera, D., & Johnsen, E. 2011. Foetal deformities in a smooth-hound shark, *Mustelus mustelus*, from an oil exploited area in Angola. *Cybium*, 35(3), 231-236.

CONCLUSÃO GERAL

Nessa dissertação utilizamos as metodologias de microquímica aplicada as vértebras da espécie *Rhizoprionodon lalandii* para distinguir e elucidar padrões associados a uso de hábitat, principalmente entre diferentes gradientes de salinidade, ou locais com influência estuarina e costeira. Também buscamos identificar metais essenciais e não essenciais em diferentes tecidos para entender padrões de deposição, bioacumulação e concentração. Com os resultados obtidos pudemos relacionar o que encontramos nos dois capítulos como forma de compreender como o uso do ambiente costeiro marinho no litoral do Paraná pela espécie influencia nos padrões de acumulação de metais, principalmente o mercúrio. A espécie ter potencial de sentinela para o ambiente marinho costeiro no estado, levantou um alerta sobre os perigos envolvidos no consumo da carne de cação e para saúde das populações de elasmobrânquios na região.

Os resultados obtidos aqui são informações que ainda não tinham sido exploradas para nenhuma espécie de elasmobrânquio no estado do Paraná. As duas metodologias foram complementares e demonstraram trazer resultados contundentes. Considerando a importância da área onde foi realizado o trabalho, um *hot spot* da biodiversidade, e o estado de conservação da espécie *Rhizoprionodon lalandii* se encontra categorizado como “Vulnerável” na lista internacional da IUCN, trazer informações que permitem obter uma visão abrangente sobre o estado de qualidade do ambiente e influência em um componente da biota, permite elucidar parâmetros antes obscuros, tendo assim relevância nacional e internacional para a sua conservação da espécie.

A abordagem aqui apresentada integrou a toxicologia como forma de monitoramento ambiental e da saúde pública, além da abordagem ecológica, referenciando achados novos para a espécie e para o local. Tais resultados permitem que haja um maior engajamento e atenção ao tema, comprova a utilização da metodologia como boa ferramenta para avaliar os aspectos aqui estudados, sendo sugerido para aplicabilidade com outras espécies e locais, como forma de promover incentivos a conservação e diálogo entre cientistas e o restante da sociedade.

ANEXO 1 – MATERIAL SUPLEMENTAR

Material Suplementar

Tabela S1. Dados utilizados para as 26 análises GAM de bário nas vértebras e mercúrio no músculo.

Modelo	Formula	Delta AIC	R-sq.(adj)
M1	Hg ~ te(Ba/Ca médio, CT)	0	0.483
M2	Hg ~ s(Ba/Ca médio) + sexo	0.92489	0.42
M3	Hg ~ s(Ba/Ca médio)	1.52144	0.381
M4	Hg ~ s(Ba/Ca médio, sexo)	1.98992	0.413
M5	Hg ~ s(Ba/Ca médio)+ s(CT) + sexo	2.22894	0.407

ANEXO 2 – MATERIAL SUPLEMENTAR

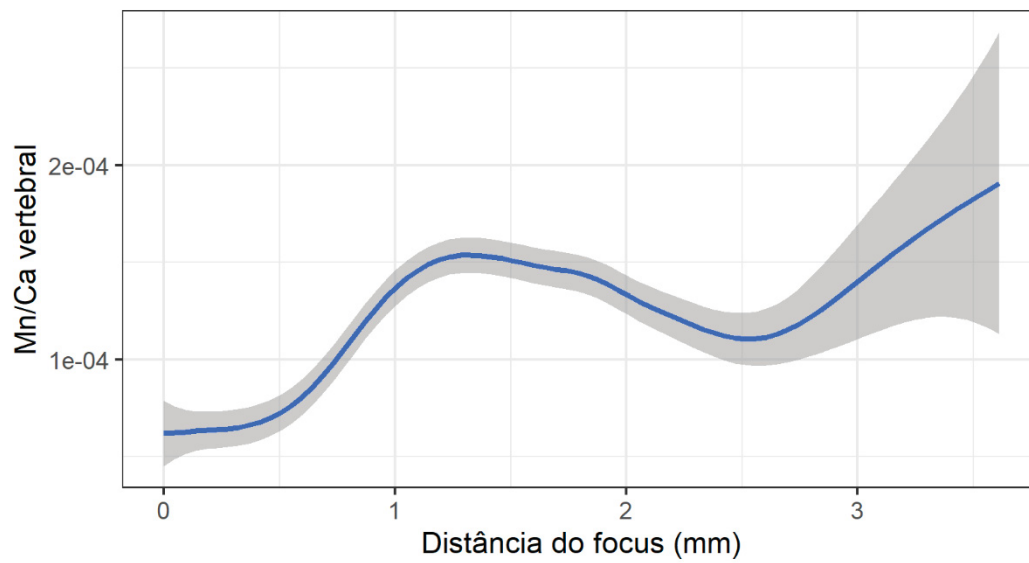


Figura S1. Variações de Manganês na vértebra. O manganês demonstrou ser um bom indicador da *Birth band*.