

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TAILISI HOPPE TREVIZANI

ELEMENTOS-TRAÇO EM *CATHOROPS SPIXII* (PISCES, ARIIDAE) NO
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

CURITIBA

2011

TAILISI HOPPE TREVIZANI

ELEMENTOS-TRAÇO EM *CATHOROPS SPIXII* (PISCES, ARIIDAE) NO
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.

Monografia apresentada como requisito parcial à
conclusão do Curso de Graduação em
Oceanografia com Habilitação em Pesquisa
Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador Prof. ^a Dr.^a Eunice da Costa
Machado.

CURITIBA

2011

“Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum, para si mesmo ou para os outros, abandoná-lo quando assim ordena seu coração (...). Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o quantas vezes julgar necessário...Então faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: Possui este caminho um coração? Em caso afirmativo o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma.”

Carlos Castañeda.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por estar iluminando meu caminho.

À Prof.^a Eunice, pela orientação, por estar sempre disposta a me escutar, pelo apoio, dedicação e confiança. Por acrescentar sua experiência e me ajudar a realizar este trabalho.

Ao Prof.^o Henry por me ceder seu laboratório e instrumentos de trabalho, por ser um grande apoiador do trabalho e me auxiliar nas dúvidas quanto aos peixes.

Ao Prof.^o Maurício, pelas aulas de estatística e pela imensa ajuda com o planejamento amostral e com as análises do trabalho.

Ao Prof.^o Rubens C. L. Figueira, do Laboratório de Química Inorgânica Marinha (IO-USP), por ceder o laboratório e equipamentos para as análises.

Aos meus pais, Celso e Soeli, a quem dedico este trabalho com todo o meu amor. Agradeço pelo amor incondicional que me dedicam, por todo esforço para que eu pudesse realizar o sonho de ser oceanógrafa, por me apoiarem em todas as minhas escolhas e pela maravilhosa família que me deram. Acreditem todo o esforço que fizeram por mim valerá a pena.

Aos meus familiares, especialmente aos meus irmãos Fabiany, Celso, Diogo, Cleber e Cleide, pelo apoio e confiança. E aos meus “beibes” Lele, Junico, Elisa, Bibi, Cecília, Léo, Matheus e Manu, por não deixarem meu lado criança morrer e pelo amor mais puro que uma tia poderia receber.

Aos meus melhores amigos da vida inteira Dayane e Igor, por estarem sempre ao meu lado.

Aos colegas que ajudaram ativamente para que meu trabalho fosse realizado, José Hugo, Lourenço, Fabian, Henrique, Larissa, Fabiana, Guilherme e Bruno. Ao barqueiro Abraão e ao pescador Dinho.

Ao GRR 2007, nossa turma cheia de personalidade que com certeza fez história no CEM, por todos os momentos, dos quais sentirei muitas saudades. Em especial à Fabi, Mayu, Ana e Lari.

Aos colegas de laboratório e a técnica Liciane, pela companhia e pelas conversas sempre esclarecedoras.

RESUMO

No Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), Paraná, atividades urbanas, portuárias, industriais, agrícolas e pesqueiras impactam o sistema e sua biota pela liberação de contaminantes, como os elementos-traço. A avaliação destes contaminantes e sua influência sobre organismos aquáticos constitui uma preocupação atual, em razão de suas características como persistência, bioacumulação e toxicidade. Este trabalho investigou as variações espaciais de cádmio (Cd), zinco (Zn), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e arsênio (As) no tecido muscular dorsal, da espécie de peixe demersal e estuarina residente *Cathorops spixii* no CEP. Pretendeu-se ainda estabelecer relações entre as concentrações de elementos-traço e fatores biológicos sexo, comprimento e peso e verificar se o *C. spixii* funciona como bioindicador da contaminação por elementos-traço no sistema em questão. As campanhas de amostragem foram realizadas em março de 2011, nos setores Baía de Paranaguá e Baía de Antonina do eixo leste-oeste (perfil poluído), e setores Guaraqueçaba e Enseada do Benito do eixo norte-sul (perfil controle). As amostras compreenderam 48 exemplares de *C. spixii*, dos quais foram retiradas amostras do tecido muscular dorsal, seguindo a metodologia descrita em LANA *et.al.* (2006), as quais foram analisadas por ICP-OES. Nossos resultados apontaram padrões de distribuição espacial para todos os elementos, porém não diferiram quanto ao sexo dos exemplares de *C. spixii*. Foram verificadas correlações positivas com o tamanho e o peso para as concentrações de Cu e Ni, e negativas para As, Cr e Zn. A espécie se mostrou um bom bioindicador das concentrações de traços no CEP. Cobre e níquel não violaram os limites da legislação para consumo humano, porém cromo e zinco apresentaram níveis acima do limite máximo permitido pela legislação. A concentração de arsênio em *C. spixii*, ultrapassou estes limites bem como os teores encontrados em peixes de diferentes sistemas nacionais e internacionais, indicando uma grave contaminação do CEP por este metal.

Palavras chave: Elementos-traço. *Cathorops spixii*. Complexo Estuarino de Paranaguá.

ABSTRACT

In Paranaguá Estuarine Complex (CEP), southern urban activities, port, industrial, agricultural and fisheries impact the system and its biota by releasing contaminants such as trace elements. The assessment of these contaminants and their influence on aquatic organisms is an ongoing concern because of characteristics such as persistence, bioaccumulation and toxicity. This study investigated the spatial variations of cadmium (Cd), zinc (Zn), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni) and arsenic (As) in dorsal muscle tissue of fish species demersal and estuarine resident *Cathorops spixii* the CEP. It was intended to further establish relationships between the concentrations of trace elements and biological sex, length and weight and see if the *C. spixii* works as a bioindicator of contamination by trace elements in the system in question. The sampling campaigns were carried out in March 2011 for sectors Bay of Paranaguá and Antonina Bay's east-west axis (profile polluted), and sections Guaraqueçaba and Benito Creek the north-south axis (profile control). The samples comprised 48 specimens of *C. spixii*, of which samples were taken from the dorsal muscle tissue, following the methodology described in LANA *et.al.* (2006), which were analyzed by ICP-OES. Our results show patterns of spatial distribution for all elements, but did not differ by sex of the specimens of *C. spixii*. We found positive correlations with the size and weight for concentrations of Cu and Ni, and negative for As, Cr and Zn. The species proved to be a good bioindicator of trace concentrations of the CEP. Copper and nickel did not violate the limits of legislation for human consumption, but chromium and zinc had levels above the maximum allowed by law. The concentration of arsenic in *C. spixii* exceeded these limits as well as the levels found in fish from different national and international systems, indicating a severe contamination of the CEP for this metal.

Keywords: Trace elements. *Cathorops spixii*. Estuarine Complex of Paranaguá.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - *CATHOROPS SPIXII* (AGASSIZ, 1829). BAGRE AMARELO. FONTE: FAO, 1978.....18
- FIGURA 2 - ÁREA DE ESTUDO – COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E PLANEJAMENTO AMOSTRAL – ACIMA O PERFIL CONTROLE, OS SETORES C1 – GUARAQUEÇABA (PONTOS 1, 2 E 3) E C2 – ENSEADA DO BENITO (PONTOS 4, 5 E 6), NO EIXO NORTE-SUL; E ABAIXO O PERFIL POLUÍDO, OS SETORES P1 - ANTONINA (PONTOS 1, 2 E 3) E P2 – PARANAGUÁ (PONTOS 4, 5 E 6), NO EIXO LESTE-OESTE.....25
- FIGURA 3 - CROQUI OU DESENHO AMOSTRAL DO ESTUDO. P (POLUÍDO) E C (CONTROLE) SÃO OS TRATAMENTOS (A), AS ÁREAS (P1, P2, C1 E C2) SÃO AS RÉPLICAS DOS TRATAMENTOS (B). O FATOR BIOLÓGICO REPRESENTADO É SEXO(C) ONDE SEPARAMOS (MACHO) E F (FÊMEA).....28
- FIGURA 4 - COMPRIMENTO TOTAL MÉDIO POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).....31
- FIGURA 5 - PESO MÉDIO POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).....32
- FIGURA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CROMO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...35
- FIGURA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ARSÊNIO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...36

- FIGURA 8 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE COBRE (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...37
- FIGURA 9 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE NÍQUEL (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...38
- FIGURA 10 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ZINCO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...39
- FIGURA 11 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg) COM O COMPRIMENTO TOTAL (cm) DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.....41
- FIGURA 12 - GRÁFICOS DE DISPERSÃO RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg) COM O PESO (g) DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.....43
- FIGURA 13 - PCA – CONCENTRAÇÕES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO RELACIONADA AOS LOCAIS DE CAPTURA DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).....45
- FIGURA 14 - PCA – CONCENTRAÇÕES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO RELACIONADA SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).....45

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RECUPERAÇÃO (%) DO MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA DORM-3.....	30
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES (MÉDIAS ± DESVIO PADRÃO mg/kg PESO SECO; VALORES MÍNIMO - MÁXIMO ENCONTRADOS) DE ELEMENTOS-TRAÇO EM <i>CATHOROPS SPIXII</i> DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.....	34
TABELA 3 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN – CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS EXEMPLARES DE <i>C. SPIXII</i> COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ)...	40
TABELA 4 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN – CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO PESO DOS EXEMPLARES DE <i>C. SPIXII</i> COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).....	42
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO E MÍNIMO - MÁXIMO EM mg/kg) EM PEIXES AMOSTRADOS EM DIFERENTES PONTOS DA COSTA BRASILEIRA.....	51
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO E MÍNIMO- MÁXIMO EM mg/kg PESO SECO) EM PEIXES AMOSTRADOS EM ESTUDOS INTERNACIONAIS.....	54
TABELA 7 - DADOS BRUTOS DE TODOS OS EXEMPLARES DE <i>C. SPIXII</i> NOS LOCAIS DE COLETA.(P1= ANTONINA, P2= BAÍA DE PARANAGUÁ, C1= GUARAQUEÇABA E C2= ENSEADA DO BENITO), SEXO (F= FÊMEA, M= MACHO), CT (COMPRIMENTO TOTAL cm), PESO (g) E CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg).....	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	23
3.2 PLANEJAMENTO AMOSTRAL.....	24
3.3 ANÁLISES BIOLÓGICAS.....	26
3.4 ANÁLISES QUÍMICAS.....	26
3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	27
4 RESULTADOS	30
4.1 PARÂMETROS BIOLÓGICOS: COMPRIMENTO E PESO DOS EXEMPLARES.....	30
4.2 CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM <i>CATHOROPS SPIXII</i> E SUAS RELAÇÕES COM SETOR ONDE FOI COLETADO E O FATOR BIOLÓGICO SEXO DOS INDIVÍDUOS.....	32
4.2.1 Cromo.....	34
4.2.2 Arsênio.....	35
4.2.3 Cobre.....	36
4.2.4 Níquel.....	37
4.2.5 Zinco.....	38
4.3 CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS INDIVÍDUOS.....	39
4.4 CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO PESO DOS INDIVÍDUOS.....	41
5 DISCUSSÃO	44
5.1 VARIAÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM <i>C. SPIXII</i> E SUA RELAÇÃO COM O FATOR BIOLÓGICO SEXO.....	44
5.2 FATORES BIOLÓGICOS COMPRIMENTO E PESO E A SUA RELAÇÃO COM AS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM <i>C. SPIXII</i>	46

5.3 PEIXES COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS-TRAÇO NO BRASIL E NO MUNDO.....	49
5.4 COMPARAÇÃO COM ESTUDOS AFINS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.....	54
5.5 FONTES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE E ZINCO E RISCOS PARA O CONSUMO HUMANO.....	58
6 CONCLUSÃO.....	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXO.....	75

1. INTRODUÇÃO

Os oceanos cobrem cerca de 70% da superfície terrestre e contém sistemas complexos com grande capacidade de diluição, porém, os estuários e baías, além de receberem um aporte maior de compostos de origem antropogênica, são ambientes mais suscetíveis em função de uma menor dispersão de contaminantes (DAY *et. al.*, 1989; SINDERMAN, 1996). Ambientes aquáticos aumentam a mobilidade da maioria dos poluentes e constituem o destino final de muitas substâncias, independentemente de suas origens e fontes. Portanto, a capacidade de dispersão e diluição de um ambiente pode influenciar diretamente seus níveis de contaminação.

Os estuários constituem os únicos sistemas costeiros semifechados, com ligação com o oceano adjacente, onde ocorrem interações dinâmicas entre a água doce derivada da drenagem continental, a água marinha, o sistema terrestre e a atmosfera (DAY JR. *et. al.*, 1987). A importância dos estuários se faz evidente, por estarem entre os mais produtivos ecossistemas do mundo, sendo essenciais para diversas espécies como áreas de crescimento, de alimentação, berçário e rota migratória. Também apresentam grandes variações em suas características biogeoquímicas, que influenciam o comportamento de espécies químicas como metais traço, metalóides e nutrientes (ANJOS, 2006).

Além da importância ecológica, os estuários, por sua localização estratégica e condições hidrodinâmicas, foram utilizados pelas sociedades ao longo do tempo como ferramenta para o desenvolvimento urbano, econômico e social, fato confirmado pelo desenvolvimento de cerca de 60% das cidades mundiais ao redor destes ambientes. Devido ao acesso para o interior dos continentes, local ideal para instalações portuárias, por ser fontes de recursos biológicos para consumo humano, gerar bens e serviços para as comunidades locais, os estuários são essenciais para o desenvolvimento humano (CLARK, 2001).

Os impactos da atividade humana em regiões estuarinas são de dois tipos: primeiro, o consumo de recursos naturais, que não conseguem ser repostos no ecossistema, devido ao acelerado ritmo de exploração; segundo, pela liberação de contaminantes e produtos residuais, com concentrações controladas pela mistura da água doce e salina, e pelos fluxos entre os componentes do sistema: sedimento,

coluna d'água e biota (NIENCHESKI *et. al.*, 1999). Como os estuários estão localizados na interface entre ecossistemas terrestres e aquáticos e são o principal caminho de transporte de água doce e sedimentos para o oceano, representam um risco adicional para a contaminação ambiental local (BARBOSA, 2006).

Devido às diversas e crescentes atividades antrópicas desenvolvidas neste ambiente, o aporte de metais e nutrientes tem aumentado muito nos últimos anos causando degradação das áreas e afetando a qualidade da água (MONTAVANELLI, 1999). A magnitude do aporte de metais para o ambiente marinho é influenciada pelos níveis nos quais são encontrados nos rios, e pelos processos biológicos, físicos e químicos que acontecem dentro dos estuários, enquanto que a forma em que o metal se apresenta depende da hidrodinâmica estuarina e suas alterações (WAELES *et. al.*, 2004).

Estuários são particularmente suscetíveis à contaminação por elementos-traço, porque retêm os metais que entraram pela via fluvial e pela zona costeira (EKPO & IBOK, 1999). Além disso, os resíduos de atividades antrópicas mais encontrados na zona costeira são provenientes de esgotos domésticos e industriais e resíduos agrícolas. Contaminantes relacionados a esses resíduos incluem os nutrientes fosfatados e nitrogenados e os metais traço, estes últimos são objeto de estudo neste trabalho. A contaminação ocorre quando esses aportes aumentam a concentração destas substâncias na água do mar, no sedimento ou nos organismos, acima dos níveis naturais para aquela área (SINDERMAN, 1996). Em ambientes estuarinos o comportamento dos elementos-traço oscila entre a fase dissolvida e a fase particulada, em uma dinâmica complexa, interagindo com material em suspensão, sedimentos e complexantes orgânicos e inorgânicos, e sendo alterados em função de características como salinidade, temperatura e pH que variam com a mistura de água doce e marinha. Além disso, durante a mistura estuarina podem ocorrer processos de adição ou remoção de metais, a adição ocorre através da ressuspensão do sedimento pela maré, dessorção das partículas em suspensão ou fontes antropogênicas; a remoção do metal ocorre através da adsorção em partículas sólidas, floculação de material coloidal e de interações biológicas; sendo a dinâmica da espécie dos metais em estuários extremamente complexa e influenciada por diversos processos (CABELO-GARCÍA *et. al.*, 2003).

Considerando que no Brasil os estuários foram as primeiras áreas costeiras ocupadas por assentamentos urbanos, portos e indústrias, estes locais são historicamente atingidos pela contaminação por metais provenientes de fontes antrópicas (BARBOSA, 2010). Dessa forma, a compreensão e avaliação dos impactos que sofrem esses ambientes são cruciais para a preservação dessas regiões, sendo o desenvolvimento sustentável um enorme desafio para pesquisadores e legisladores (CHAPMAN & WANG, 2001; ANJOS, 2006).

Na região do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) as fontes de contaminação e impactos não são diferentes, pois nela coexistem atividades urbanas, portuárias (Portos de Paranaguá e de Antonina), industriais (fertilizantes, estocagem de produtos químicos, granéis), dragagens, atividades pesqueiras, turismo, entre muitas outras que ocasionam impactos pela ocupação desordenada, emissão de esgoto doméstico e industrial, aterros, despejo de resíduos sólidos, lixões, lavras de areia e uso de agrotóxicos (MARONE *et. al.*, 2005).

Os elementos-traço, também chamados de metais traço ou metais pesados, são elementos químicos presentes na água do mar em quantidades reduzidas (da ordem de ppb e ppt) e muito reativos, sendo rapidamente removidos para o sedimento ou assimilados por organismos marinhos, representam um problema devido a sua toxicidade, capacidade de acumulação na biota e persistência e estabilidade no ambiente, ou seja, não são destruídos por nenhum processo biológico ou químico (ISLAM & TANAKA, 2004; ABDALLAH, 2008).

Elementos-traço apresentam um papel fundamental para o funcionamento da vida no planeta, alguns desses elementos são considerados micronutrientes essenciais como zinco (Zn), cobre (Cu), selênio (Se), cobalto (Co), ferro (Fe) e manganês (Mn), pois são essenciais às atividades metabólicas dos organismos, e se encontram no limite entre sua essencialidade e toxicidade. Outros como Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb) não possuem uma função biológica conhecida e apresentam extrema toxicidade, fazendo necessário o acompanhamento de ambientes aquáticos sensíveis a contaminação. Já o arsênio (As) é um metalóide, elemento que apresenta características de metais e não metais, porém é considerado de forma geral um metal devido sua toxicidade (KARADEDE-AKIN & UNLU, 2007). A forma como os elementos-traço se

apresentam nos ambientes, ou seja, sua especiação, está diretamente relacionada com os possíveis efeitos nocivos atribuídos a eles (BAIRD, 2002).

Os elementos-traço podem entrar no ambiente estuarino por diversas fontes naturais e antropogênicas, tais como intemperismo das rochas, erosão dos solos, efluentes e resíduos domésticos, industriais e agroindustriais, lixiviação de aterros, atividades portuárias, despejo de resíduos de navios, aporte de material solúvel e particulado proveniente de rios, escoamento de tempestades e precipitação atmosférica (LAWS, 1993; CLARK, 2001; AZEVEDO, 2009). No ambiente marinho, a presença de elementos-traço se deve principalmente ao transporte destes através dos estuários, e a forma como estes entram no estuário determina sua biodisponibilidade e atividade química e biológica e, portanto, sua toxicidade. Portanto, compreender os processos que regulam a biodisponibilidade dos metais nos estuários é muito importante, e difícil, visto que o ambiente é extremamente dinâmico e altera o comportamento desta espécie (LAWS, 1993; WAELES *et. al.*, 2004).

Considerando que a contaminação do ambiente aquático tem sido uma crescente preocupação, pela ocorrência de compostos inorgânicos e orgânicos e por seus efeitos deletérios à biota, é necessário conhecer a distribuição e a biodisponibilidade destes contaminantes. Para isto, a biota e o sedimento são os compartimentos mais utilizados no monitoramento ambiental (LANA org. [*et. al.*], 2006). Como a contaminação por traço ocorre de maneira lenta no ambiente marinho, pode ser considerada, arbitrariamente, um processo sem graves efeitos, todavia estes elementos são persistentes, se acumulam nos organismos, e os maiores efeitos desta contaminação são percebidos quando a cadeia trófica apresenta níveis de contaminação acima dos suportáveis. Assim, a avaliação da presença de metais nestes ambientes deve levar em conta os processos que governam sua biodisponibilidade e especiação (VAN DEN BERG, 1998).

Organismos tendem a acumular metais pesados em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis abaixo do tolerado pela legislação, o que leva ao risco de contaminação na cadeia trófica (LANA org. [*et. al.*], 2006). Além disso, são capazes de integrar as variações das concentrações de poluentes ao longo do tempo e acompanhar o aumento causado pela bioacumulação e consequente biomagnificação na cadeia trófica. Portanto, a determinação de elementos-traço em

organismos deve fazer parte de programas de monitoramento e avaliação do ambiente marinho e costeiro (MARCOVECCHIO, 2004).

A grande maioria dos trabalhos publicados que utilizam organismos como bioindicadores da poluição, ou seja, organismos que fornecem informações sobre as condições ambientais através de sua presença, abundância e condições (neste caso a quantidade de elementos-traço constatados no exemplar), se concentram em invertebrados, como moluscos e crustáceos, e em vertebrados, principalmente os peixes (KARADEDE-AKIN & UNLU, 2007).

Os peixes são considerados bons indicadores da qualidade ambiental e geral dos ecossistemas estuarinos por estarem presentes na maioria dos corpos d'água, por sua taxonomia e ciclo de vida conhecidos, por ocuparem uma variedade de níveis tróficos e habitats, e por sua importância econômica alimentar para o ser humano. Sendo assim, são frequentemente usados para a avaliação da poluição aguda e/ou crônica dessas áreas, pois além de serem sensíveis a mudanças ambientais de curto prazo (e.g. níveis de oxigênio dissolvido, derrames de poluentes dissolvidos e na fase sólida), possuem vida relativamente longa, podendo acumular metais-traço (KASPER *et. al.*, 2007; VERNENBERG, 1981).

Nos peixes a ingestão de alimentos e água são as principais vias de entrada de contaminantes (LANA org. [*et. al.*], 2006). Os tecidos dos peixes têm alta capacidade de bioacumulação de metais e compostos orgânicos, sendo assim bons rastreadores da poluição aquática (FISK *et. al.*, 2001), e tendem a transferir tais poluentes entre os níveis tróficos (BOON *et. al.*, 2002). O tecido muscular, principalmente o dorsal, é o mais utilizado para avaliação da biodisponibilidade de metais traço em peixes (SUZUKI *et. al.*, 1973), além de ser a porção mais consumida dos peixes pelos seres humanos, em todo mundo. Portanto, o uso de peixes para o monitoramento fornece informações sobre a qualidade ambiental e o nível de contaminação nos peixes, a serem consumidos por níveis tróficos superiores e por seres humanos. E em todos os casos, elevados níveis de contaminação podem ser perigosos à saúde humana.

Diversos fatores como sexo, fase de desenvolvimento, comprimento, peso, habitat, hábitos alimentares e a exposição dos peixes a diferentes concentrações de poluentes podem influenciar a captação, retenção e bioacumulação de contaminantes em tecidos de peixes (AZEVEDO *et. al.*, 2009; BARBOSA, 2010;

STORELLI, 2008). Assim, a concentração de metais é controlada pela fisiologia das espécies, ciclo de vida e disponibilidade e qualidade do alimento (BARBOSA, 2010). As variáveis físico-químicas do ambiente, como temperatura e salinidade, também afetam a captação de metais (BARBIERI *et. al.*, 2010).

Peixes não migradores refletem melhor as características do ambiente aquático onde vivem, pois estão permanentemente expostos às variações ambientais que ali ocorrem, além de registrarem mudanças da qualidade ambiental. Este é o caso do *Cathorops spixii* (Agassiz, 1829), conhecido como bagre amarelo, que é estuarino residente (DANTAS *et. al.*, 2010), e foi utilizado no presente estudo, para análises de elementos-traço em seu tecido muscular, como espécie sentinela, ou seja, espécie que por sua sensibilidade funciona como sistema biológico de alarme precoce, prevendo o impacto em outras espécies de níveis tróficos superiores.

Várias espécies de peixe têm sido reportadas como bioindicadores para metais traço, entre elas o bagre (NIENCHESKI *et. al.*, 2001). A espécie *C. spixii* (bagre amarelo) pertence à classe Actinopterygii, ordem Siluriforme e a família Ariidae (Figura 1). Esta família compreende os bagres de regiões tropicais e subtropicais, marinhas, estuarinas e de água doce, sendo a mais importante em canais de maré e principais destes estuários, com ampla distribuição e abundância (BARLETTA *et. al.*, 2008; DANTAS *et. al.*, 2010).

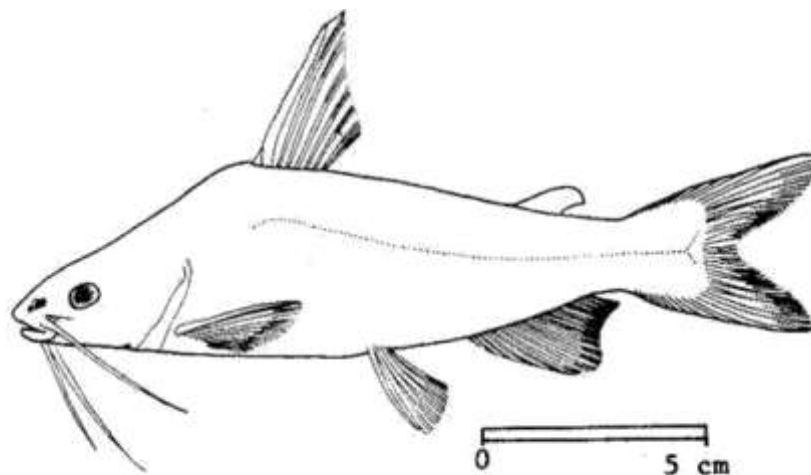


FIGURA 1. *CATHOROPS SPIXII* (AGASSIZ, 1829). BAGRE AMARELO. FONTE: FAO, 1978.

No Atlântico, todos os bagres marinhos pertencem à família Ariidae e têm sua abundância influenciada pela salinidade e ciclo de vida, sendo comuns em águas pouco profundas de fundo arenoso ou lamoso e com baixo teor de oxigênio dissolvido (BARLETTA *et. al.*, 2008; DANTAS *et. al.*, 2010). A espécie de peixe mais comum nos estuários brasileiros, em termo de densidade e biomassa é o *C. spixii*, peixe demersal, encontrado em toda a costa Atlântica, da América Central e do Sul (FIGUEIREDO & MENEZES 1978; LANA org. [*et. al.*], 2006; BARLETTA *et. al.*, 2008; KATSUMITI *et. al.*, 2009).

O *Cathorops spixii* possui hábito reprodutivo bastante especializado quanto ao cuidado parental, e apresenta deslocamentos sazonais relacionados ao ciclo de vida. No período de reprodução, que acontece na primavera e no início do verão, os bagres amarelos vão para parte interna do estuário, próxima a desembocaduras de rios e lagoas, onde desovam. Ocorre fecundação externa, a fêmea desova, prendendo os óvulos nas nadadeiras pélvicas, e o macho a fertiliza. Os machos guardam os ovos na boca até o estágio de larvas vitelínicas, durante essa incubação os adultos permanecem sem se alimentar e em ambientes com condições desfavoráveis, com maior turbidez (p.e.), para evitar predadores, e assegurar o sucesso reprodutivo (FIGUEIREDO & MENEZES, 1978; FAVARO *et. al.*, 2005; DANTAS *et. al.*, 2010). O comprimento total médio desta espécie é de 200 mm, chegando até 300 mm (FROESE & PAULY, 2010).

O bagre amarelo apresenta o corpo marrom escuro ou preto no dorso, coloração amarelada no ventre, três pares de nadadeiras dorsais, um par no fim do maxilar e dois pares na mandíbula. Possui dentes paladinos, agrupados em duas placas salientes, que contribuem para que se alimentem de moluscos e crustáceos bentônicos, bem como pequenos peixes, comuns na dieta de *C. spixii* adultos. Quando juvenis os bagres se alimentam de presas bentônicas, como anfípodas, copépodas e poliquetas, podendo fazer parte de sua dieta também detritos, principalmente em ambientes estuarinos. A incorporação de traço pelos peixes ocorre via brânquias (água) e pela ingestão de alimento previamente contaminados. Entretanto, no momento em que se alimenta, capturando as presas próximas ou associadas ao fundo, o bagre amarelo, pode ressuspender e ingerir pequenas quantidades de sedimentos, os quais, quando expostos a poluição por elementos-

traço, se tornam também uma fonte destes para a biota (POSSATTO, 2010; LANA org. [et. al.], 2006).

Estudos mostram que o bagre amarelo possui grande importância na pesca artesanal de subsistência das populações da costa do Brasil (CORREA, 2001; SCHMIDT *et. al.*, 2008). Porém, por seu baixo valor econômico, não é comercializado e sim consumido pelas comunidades pesqueiras do litoral do Paraná, que neste caso seria o consumidor de topo de cadeia, e sofreria com a biomagnificação. Assim, o consumo de peixe constitui uma importante via de exposição dos seres humanos a substâncias químicas (EKPO & IBOK, 1999).

Com base em todas as características acima citadas, e estudos feitos em outros estuários brasileiros, como no Estuário do Rio Goiana, Pernambuco (BARBOSA, 2010), no Estuário do Rio do Sal, Aracaju (BARBIERI *et. al.*, 2010) e em Santos e Cananéia, São Paulo (AZEVEDO *et. al.*, 2009), o *Cathorops spixii* pode ser um indicador potencialmente adequado dos níveis de contaminação em estuários, e graças ao processo de bioacumulação de elementos-traço, pode ser usado como monitor dos efeitos e dos comportamentos dos metais no ecossistema aquático (EKPO & IBOK, 1999; AZEVEDO *et. al.*, 2009).

A avaliação das concentrações de elementos-traço e sua influência sobre organismos aquáticos e humanos constituem-se em uma preocupação atual, que tem despertado grande interesse dos órgãos ambientais em todo o mundo. Em razão de suas características como persistência no ambiente, perturbação aos processos biológicos em função de sua acumulação e alta toxicidade, bem como em função de outros efeitos adversos que podem causar sobre os ecossistemas aquáticos, seu estudo e monitoramento no ambiente são de extrema importância. Além disso, a avaliação das condições de saúde dos peixes se faz necessárias por razões ecológicas, socioeconômicas e de saúde pública (EKPO & IBOK, 1999; LANA org. [et. al.], 2006; AZEVEDO *et. al.*, 2009; ROCHA, 2009). Relatos da literatura sugerem que tais substâncias tóxicas são responsáveis por efeitos perigosos ao homem. Conseqüentemente, há um risco potencial para a saúde pública decorrente da exposição a alimentos contaminados, que deve ser objeto de estudos, debates e regulamentação (STORELLI, 2008).

Nos últimos anos muitos estudos têm abordado os efeitos dos elementos-traço à saúde humana, associados ao consumo de peixes contaminados (AL-

YOUSUF, 2000; DEMIREZEN, 2006; ABDALLAH, 2008). Esta possível contaminação coloca em discussão os benefícios de saúde e riscos do consumo de peixes e frutos do mar. Nutricionistas os consideram fonte de proteínas de qualidade, minerais e ômega-3, e dados científicos indicam que o consumo de peixe reduz o risco de doenças cardíacas. Por outro lado, os toxicologistas os consideram vetores para químicos contaminantes, entre elas metais traço e poluentes orgânicos persistentes (STORELLI, 2008).

Um fator importante, que motivou a realização do presente estudo, foi que análises de metais pesados em peixes (*C. spixii*) só foram realizadas uma vez no Complexo Estuarino de Paranaguá. O estudo anterior, de Niencheski *et. al.* (2005) teve uma amostragem restrita, com um perfil poluído e um impactado, sem replicação do local, além de ter sido feito há alguns anos atrás. O presente trabalho vem assim suprir uma lacuna importante, além de ser inédito em termos de abrangência e investigar o perfil atual da contaminação por elementos-traço.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar a variação espacial de elementos-traço (Cádmio, Zinco, Cromo, Cobre, Chumbo, Níquel e Arsênio), no Complexo Estuarino de Paranaguá, através da análise quantitativa destes elementos na espécie de peixe *Cathorops spixii*.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Averiguar possíveis relações entre a concentração de elementos-traço em *C. spixii* e os fatores biológicos sexo, comprimento total e peso dos exemplares.
- Verificar se o *C. spixii* atua como bioindicador da contaminação por elementos-traço no Complexo Estuarino de Paranaguá.
- Fornecer subsídios ao entendimento da bioacumulação e biomagnificação de elementos-traço na cadeia trófica do ecossistema em questão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, na costa sul do Brasil ($25^{\circ}00'S$ - $25^{\circ} 35'S$ e $48^{\circ}15' W$ - $48^{\circ}40'W$), compreende uma área de 612 Km², onde ocorre a drenagem de mais de 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do estado (BIGARELLA, 1978; LANA *et. al.*, 2001; LAMOUR *et. al.*, 2004). O CEP é composto por dois embaiamentos: a baía das Laranjeiras, incluindo as baías de Pinheiros e de Guaraqueçaba, estendendo-se na direção norte-sul, com cerca de 30 km de extensão; e a baía de Paranaguá propriamente dita, com 56 km de extensão, correspondendo ao eixo principal leste-oeste, incluindo a baía de Antonina (MARONE *et. al.*, 2005; LANA *et. al.*, 2001).

A planície do litoral paranaense possui clima quente e úmido devido à influencia marinha, classificado por Köppen como Cfa, com temperatura média no mês mais quente de 22°C. A região apresenta um índice médio anual de pluviosidade elevado, com maior concentração nos meses de primavera e verão, não havendo estação seca definida, e sim menor precipitação no inverno (LANA *et. al.*, 2001).

Segundo Marone *et. al.* (2005) e Lana *et. al.* (2001) o estuário possui regime de maré semi-diurno, e regime de micro marés, com ressacas associadas a frentes frias e ventos fortes. O CEP é considerado um estuário parcialmente misturado do tipo B, com variações laterais principalmente nos setores intermediários, com estratificação nos períodos de maior precipitação. (MARONE *et. al.*, 2007; BRANDINI, 2000) e salinidades médias entre 12 e 29, no período chuvoso e entre 20 e 34, no período seco (LANA *et. al.*, 2001).

Com uma imensa diversidade de ambientes, o CEP tem uma grande importância ecológica, que inclui planícies de maré, manguezais, marismas, baixios, costões rochosos e canais de maré, que funcionam sob a regência da hidrodinâmica estuarina (LANA, 1986).

O Complexo Estuarino de Paranaguá é um sistema ambiental de extrema importância para o desenvolvimento econômico do estado do Paraná, com

navegação intensa, atividades ligadas à pesca artesanal, recreação, turismo, indústria e ao comércio, associadas aos Portos de Paranaguá e de Antonina, sendo um dos mais importantes centros de comércio marítimo da América Latina. O Porto de Paranaguá é considerado o maior porto graneleiro da América Latina, com terminais de contêineres, e com terminais privados, como o da Fospar (indústria de fertilizantes), o da Cattalini (granéis líquidos) e o terminal petrolífero da Petrobrás (SOARES E BARCELOS, 1995). Tais atividades resultam em um risco eminente de contaminação do CEP por diversas substâncias, como petróleo e derivados, fertilizantes, substâncias que façam parte das cargas do porto, esgoto lançado *in-natura* na água, e ressuspensão de sedimentos com liberação de espécies químicas para a água (SÁ, 2003; SÁ, 2006).

Os maiores impactos ambientais na baía estão relacionados às atividades portuárias, industriais e às atividades agrícolas (MARONE *et. al.*, 2005). Nesse contexto, as áreas adjacentes ao eixo leste-oeste, que correspondem às cidades de Antonina, Morretes, Paranaguá e Pontal do Paraná, que se desenvolveram em função e ao redor dos portos e tem maior concentração populacional, 183.963 habitantes para as quatro cidades (IBGE, 2007), recebem uma maior carga de efluentes e sofrem diversas perturbações provenientes das atividades portuárias (BRANDINI, 2000). O eixo norte-sul, correspondente a região da baía das Laranjeiras e ao Município de Guaraqueçaba, com população de 7.732 pessoas (IBGE, 2007), ausência de industrialização e distante da influencia portuária é uma área relativamente preservada, que abriga unidades de conservação ambiental, entre elas a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba (KATSUMITI *et. al.*, 2009). Portanto, a área de estudo corresponde aos eixos norte-sul, utilizado como perfil controle, e leste-oeste, considerado perfil poluído.

3.2. PLANEJAMENTO AMOSTRAL

As campanhas de amostragem foram realizadas com embarcação (com motor de centro de 15 HP e guincho), através de arrastos de fundo padronizados de 15 minutos e no período diurno, com uma rede de portas com malha de 13 mm. As coletas foram realizadas nos dias 28 e 31 de Março de 2011, nos eixos leste-oeste e norte-sul do Complexo Estuarino de Paranaguá, respectivamente (Figura 2).

No eixo leste-oeste, considerado o local poluído, coletamos na área P1, na entrada da baía de Antonina, próxima ao Porto de Antonina, e na área P2, na baía de Paranaguá, próxima ao Porto de Paranaguá e ao terminal privado da indústria Fospar. No eixo norte-sul local denominado por controle, as áreas amostradas foram C1, na baía das Laranjeiras próxima à região de Guaraqueçaba e C2, na região de Enseada do Benito. Os pontos de arrasto georreferenciados através de um GPS (Global Positioning System) foram estabelecidos de maneira aleatória dentro de cada área poluída (P1 e P2) e controle (C1 e C2), sendo preferencialmente áreas com baixios areno-lamosos, onde a espécie alvo *Cathorops spixii* é encontrada. Foram realizados nestas quatro áreas três arrastos a fim de obter réplicas (n=3), desta maneira a campanha de coleta teve um total de 12 arrastos.

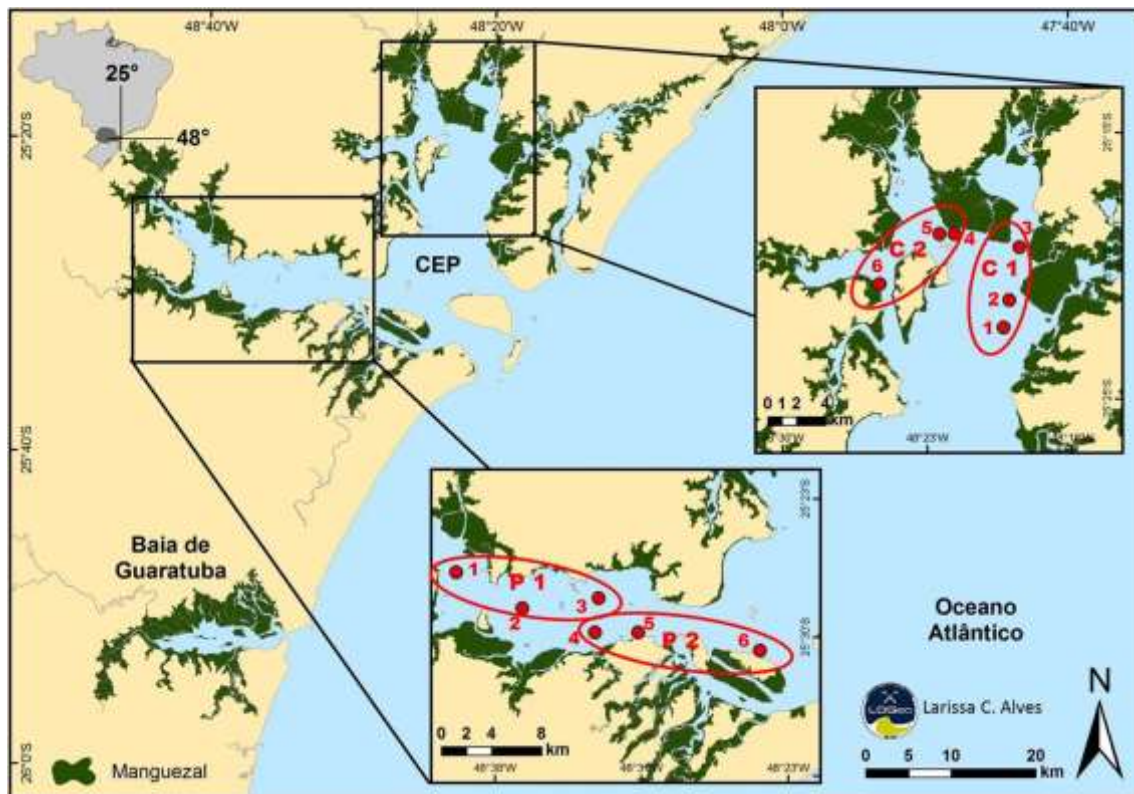


FIGURA 2. ÁREA DE ESTUDO – COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ E PLANEJAMENTO AMOSTRAL – ACIMA O PERFIL CONTROLE, OS SETORES C1 – GUARAQUEÇABA (PONTOS 1, 2 E 3) E C2 – ENSEADA DO BENITO (PONTOS 4, 5 E 6), NO EIXO NORTE-SUL; E ABAIXO O PERFIL POLUÍDO, OS SETORES P1 - ANTONINA (PONTOS 1, 2 E 3) E P2 – PARANAGUÁ (PONTOS 4, 5 E 6), NO EIXO LESTE-OESTE.

3.3. ANÁLISES BIOLÓGICAS

Seguindo os manuais de identificação elaborados por Figueiredo & Menezes (1978) o material coletado nos arrastos foi identificado em nível de espécie (*Cathorops spixii*) ainda em campo e somente os exemplares da espécie de interesse foram separados em sacos plásticos de polietileno e conservados congelados em caixas térmicas, para posterior medição e extração das amostras no Laboratório de Biologia de Peixes (CEM-UFPR).

Em laboratório, foram medidos o comprimento total - CT (em milímetros - da ponta do focinho até a parte posterior da nadadeira caudal), o comprimento padrão - CP (em milímetros - da ponta do focinho até o final da coluna vertebral) e o peso (em gramas), e identificado o sexo dos 207 exemplares de *C. spixii* capturados (LANA org. [et. al.], 2006).

3.4. ANÁLISES QUÍMICAS

A preparação das amostras para posterior análise química seguiu um rigoroso procedimento de limpeza dos materiais de laboratório utilizados, bem como do próprio ambiente de trabalho, a fim de evitar contaminação do material durante e após sua manipulação. Todos os plásticos e vidrarias foram imersos em solução de Extran (2%) durante 24 horas e posteriormente em solução 10% de Ácido nítrico durante 6 dias, em seguida foram lavados com água destilada e secos em estufa.

Seguindo a metodologia apresentada por Lana org. [et. al.], 2006, a preparação das amostras constituiu na retirada do tecido muscular dorsal de cada exemplar, seguida da pesagem de cada músculo em balança com precisão de 0,001 gramas (peso úmido) e secagem dos tecidos em estufa a 60°C até atingir peso constante. Após a completa secagem, foram novamente pesados, a fim de obter a diferença entre peso úmido e peso seco, macerados e armazenados em frascos, mantidos em temperatura ambiente e em local seco, até que fosse realizada a análise da amostra.

O procedimento de digestão foi adaptado de Moreira (2010) e realizado no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (IO - USP). Para a análise foi retirada uma alíquota de 0,5 g de cada amostra, em duplicatas. Tal alíquota foi tratada em tubos de vidro com 8 ml de Ácido Nítrico (HNO_3 (65%)) que reagiram durante seis horas à temperatura ambiente. Logo após foram adicionados 2 ml de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) que reagiu durante dezoito horas. Após este processo, as amostras foram colocadas em bloco digestor a aproximadamente 90°C durante três horas, em tubos semi-vedados, para a completa digestão da matéria orgânica. Decorrido o processo, já com as amostras frias, estas foram diluídas em 15 ml de água Mili-Q em tubos Falcon, filtradas com filtro de papel, para retenção de resíduos da digestão e mantidas sob refrigeração até as análises.

A fim de obter os níveis de Cádmio, Zinco, Cromo, Cobre, Chumbo, Níquel e Arsênio em cada exemplar, os extratos das amostras foram analisados em duplicata, através de ICP-OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente), no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (IO - USP).

Para verificar a precisão e qualidade analítica foi utilizado o material de referência certificado de músculo de cação DORM-3 (NRCC- National Research Council Canadá). Os resultados das concentrações dos elementos-traço nas amostras individuais de músculo foram comparados aos limites permitidos pela instituição internacional, Food and Agriculture Organization (FAO, 1983) de acordo com o documento "Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products", e somente para o cromo foi considerado o limite máximo tolerável pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1965). Durante as amostragens foram medidas a temperatura e a salinidade, através de termômetro e refratômetro respectivamente.

3.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Após a montagem do planejamento amostral, e com base nos objetivos do presente estudo, os resultados foram analisados estatisticamente, através de uma análise de variância (ANOVA) multifatorial, utilizando o ambiente computacional R statistical, seguindo o seguinte desenho amostral (Figura 3).

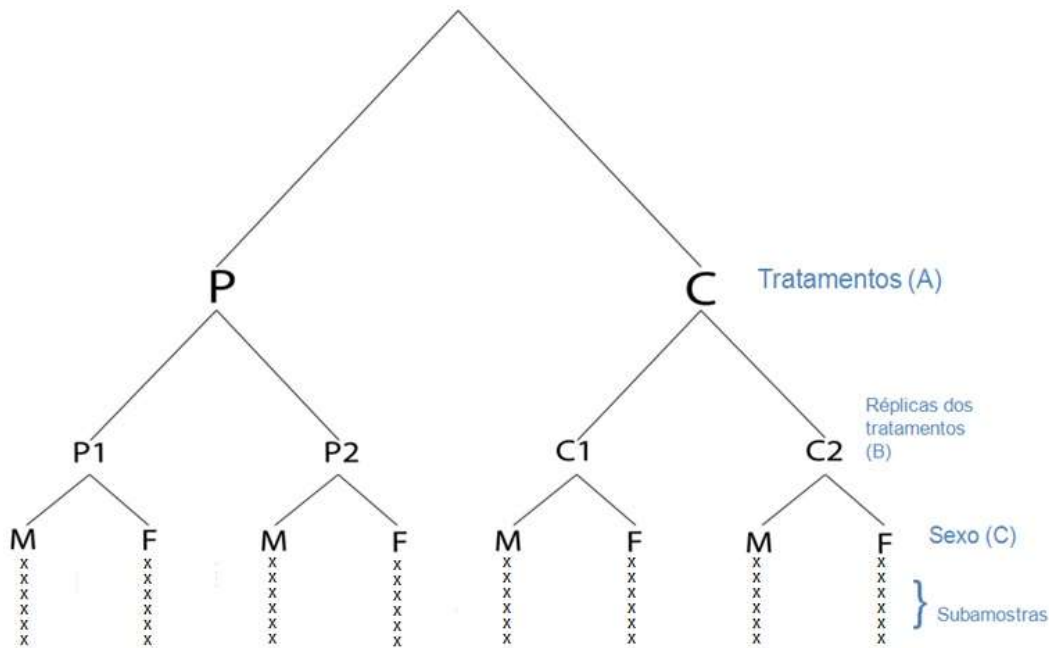


FIGURA 3. CROQUI OU DESENHO AMOSTRAL DO ESTUDO. ONDE P (POLUÍDO) E C (CONTROLE) SÃO OS TRATAMENTOS (A), AS ÁREAS (P1, P2, C1 E C2) SÃO AS RÉPLICAS DOS TRATAMENTOS (B). O FATOR BIOLÓGICO REPRESENTADO É SEXO(C) ONDE SEPARAMOS M (MACHO) E F (FÊMEA).

O esforço amostral contou com 48 unidades experimentais ($2 \times 2 \times 2 \times 6 = 48$ u.e.), seguindo o modelo linear:

$$X_{ijklm} = \mu + A_i + B(A)_{j(i)} + C_k + CA_{ki} + CB(A)_{k(j(i))} + e_{l(k(j(i)))}$$

Onde A corresponde ao efeito dos tratamentos Poluído e Controle, que são fatores fixos. B(A) é o efeito das áreas (P1, P2, C1 e C2) dentro dos tratamentos: Poluído e Controle, sendo este um fator aleatório. C equivale ao efeito do fator biológico e fixo: sexo, que pode ser masculino ou feminino.

Antes da realização da ANOVA, para que a normalidade dos dados fosse verificada, foi realizado o teste de Shapiro, e para verificar a homogeneidade dos dados, aplicamos o teste de Bartlett. Quando os dados não apresentaram normalidade e homogeneidade, foram realizadas em sequência as transformações: raiz quadrada, transformação logarítmica e raiz da raiz quadrada. Mesmo quando a normalização dos dados não foi alcançada por meio destas transformações, continuamos com as análises, com os dados iniciais (UNDERWOOD, 1997). Após a realização da ANOVA, quando foram observadas diferenças significativas, foi realizado o teste TukeyHSD, para sabermos onde estão estas diferenças.

Para conhecermos a relação entre o comprimento total e o peso total dos exemplares com a concentração de metais observada, foram realizadas Correlações de Spearman entre tais variáveis, tal correlação foi escolhida devido ao baixo n amostral. A visualização das correlações foi possível devido à utilização de gráficos de dispersão, que relacionaram as variáveis dependentes (comprimento total e peso total) com as variáveis independentes (concentração de metais).

Para efetuarmos uma análise integrada das concentrações de todos os elementos investigados, com relação a local de captura e sexo dos exemplares, realizamos uma Análise de Componentes Principais (PCA). Esta apreciação integrada dos dados pressupõe uma não colinearidade entre os componentes, portanto requer o teste de colinearidade, para que não sejam inferidas relações que não ocorrem.

4. RESULTADOS

Foi coletado um total de 207 exemplares de *Cathorops spixii* em ambos os eixos do CEP. Em 48 destes, foram determinadas, através de ICP-OES, as concentrações dos seguintes elementos-traço: cromo (Cr), arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

A fim de testar a recuperação do método de digestão aplicado às amostras e para que obtivéssemos resultados de qualidade, processamos primeiramente o material de referência DORM-3, que foi analisado em triplicatas, sendo que sua porcentagem de recuperação está descrita na tabela 1. A recuperação do material de referência certificado variou de 60,52%, para cromo, a 94,81% para chumbo.

TABELA 1. RECUPERAÇÃO (%) DO MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA DORM-3.

Elemento	Valor Certificado	Valor Observado	Recuperação (%)
Cr	1,89 ± 0,17	1,144 ± 0,016	60,52
As	6,88 ± 0,30	5,075 ± 0,366	73,76
Cd	0,290 ± 0,020	0,194 ± 0,001	67,06
Cu	15,5 ± 0,63	9,949 ± 0,103	64,18
Ni	1,28 ± 0,24	0,908 ± 0,006	70,97
Pb	0,395 ± 0,050	0,374 ± 0,094	94,81
Zn	51,3 ± 3,1	31,094 ± 0,311	60,61

4.1. PARÂMETROS BIOLÓGICOS: COMPRIMENTO E PESO DOS EXEMPLARES

Como podemos observar nas figuras 4 e 5 os setores P1 e P2, correspondentes ao eixo Leste-Oeste e ao perfil poluído neste trabalho, apresentaram exemplares com maior comprimento e peso em relação aos setores C1 e C2, correspondentes ao eixo norte-sul do CEP e ao perfil controle. Através da análise de variância multifatorial (ANOVA) pudemos concluir que existem diferenças significativas ($P < 0,05$) dos tamanhos dos peixes entre os setores poluído e controle. Diferenças significativas foram verificadas entre os locais P1 e C2, sendo que o

comprimento total médio para cada local foi P1= 18,89cm, P2=18,11 cm; C1= 16,55cm e C2=16,29 cm.

Não houve diferenças significativas ($P>0,05$) no que diz respeito ao comprimento total dos exemplares com relação ao sexo (fêmea e macho). Através das figuras 4 e 5 percebemos que no perfil poluído fêmeas e machos têm maior tamanho no setor P1, seguidos pelo setor P2; e no perfil controle machos são maiores no setor C1, ao contrário das fêmeas que apresentaram maior tamanho no setor C2.

Além disso, os pesos (P) dos exemplares também foram significativamente diferentes ($P<0,05$) em cada setor. O setor P1 apresentou peixes com peso médio de 58,56 g., enquanto o setor P2 apresentou peso total médio de 48,35 g. O perfil controle apresentou peso médio 36,23 g. no setor C1; e peso médio 33,92 g. no setor C2. Não houve diferenças significativas entre os pesos e o sexos dos exemplares, e tanto machos como fêmeas tiveram o mesmo padrão de distribuição de peso, sendo que os mais pesados foram encontrados no setor P1, seguidos dos setores P2, C1 e C2.

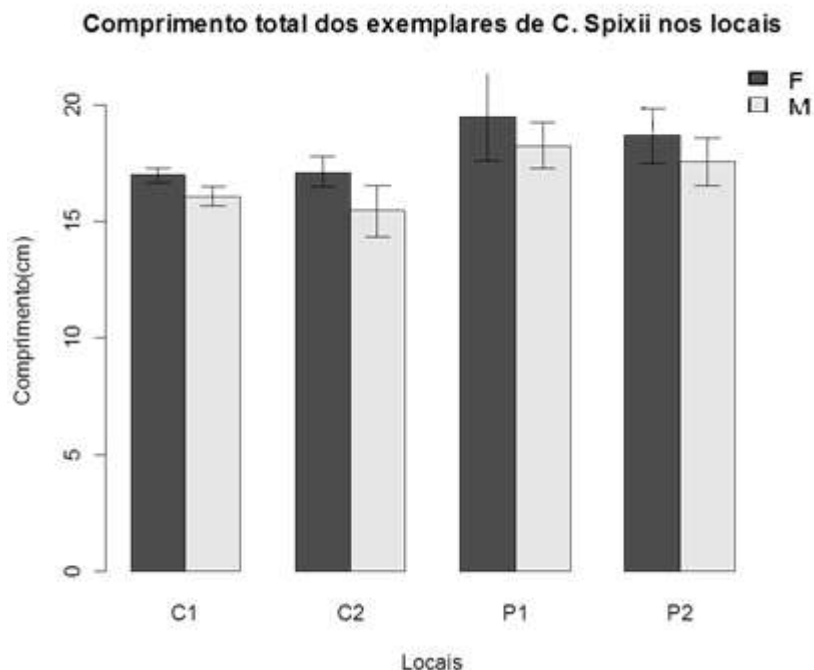


FIGURA 4. COMPRIMENTO TOTAL MÉDIO POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

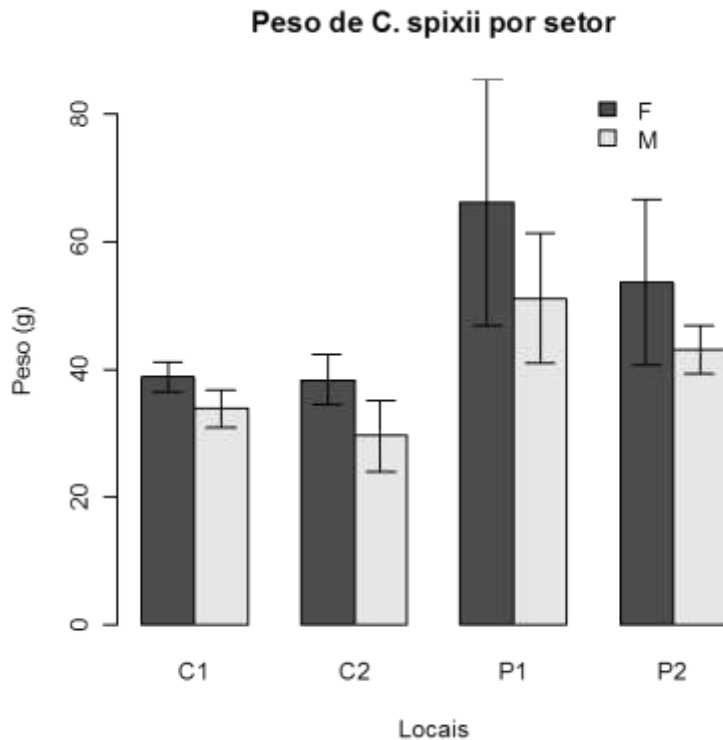


FIGURA 5. PESO MÉDIO POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.2. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM *CATHOROPS SPIXII* E SUAS RELAÇÕES COM SETOR ONDE FOI COLETADO E O FATOR BIOLÓGICO SEXO DOS INDIVÍDUOS

A tabela 2 apresenta os teores de elementos-traço encontrados no tecido muscular de *Cathorops spixii*. Os indivíduos aqui reportados pertencem à mesma classe ontogênica, considerados adultos maiores de 12 cm, estabelecido como tamanho mínimo de primeira maturação para machos e fêmeas da espécie (FÁVARO *et. al.*, 2005). O tamanho e peso médio das fêmeas (n=24) foram pouco mais de 18 cm e de 49,1 g. respectivamente; e dos machos (n=24) 16,8 cm e 39,3g.

Quanto à concentração de elementos-traço, verificou-se que independentemente do local (perfil, setor ou ponto) onde foi capturado, as concentrações de cobre (Cu) e níquel (Ni) em todos os exemplares situaram-se dentro dos limites seguros para consumo humano, conforme estabelecido pela FAO

(1983). Com relação aos eixos estudados, o leste-oeste (poluído) apresentou concentração média de cobre de 1,184 mg/kg, muito pouco superior ao eixo norte-sul (controle), com média de 1,166 mg/kg. Portanto, independente do local onde foi coletado, a acumulação de cobre nos tecidos musculares amostrados foi muito baixa com relação ao limite permitido que é de 30 mg/kg (FAO,1983).

Em contrapartida, os resultados mostram que o arsênio (As) apresentou concentrações extremamente elevadas em todos os exemplares de *C. spixii*. Este elemento, com concentração mínima de 6,113 mg/kg e máxima de 40,002 mg/kg, excedeu em até quarenta vezes a concentração permitida pela FAO (1 mg/kg), apresentou a maior concentração média no eixo norte-sul (controle) com 20,125 mg/kg, em oposição ao eixo leste-oeste (poluído) com média de 13,346 mg/kg.

Quanto à concentração de cromo (Cr), a presença ou não da contaminação depende de qual limite crítico é adotado. A FAO estabelece como limiar a concentração de 12mg/kg, a ANVISA 0,1 mg/kg e o Projeto de Regulamentação da União Européia utiliza 1mg/kg. No presente estudo, em virtude da elevada toxicidade deste elemento, adotaremos o limite mais restritivo, estabelecido pela ANVISA (1965). Os níveis de Cr encontrados ultrapassaram este limite em todos os exemplares.

O elemento com valores mais elevados em *C. spixii* no presente estudo foi o zinco, que apresentou concentrações médias de 31,520 mg/kg no eixo leste-oeste (poluído) e de 31,112 mg/kg no eixo norte-sul (controle). Observamos que a concentração média de zinco em todos os locais esteve dentro do limite admitido pela FAO para o consumo humano, porém os valores máximos encontrados em Antonina (P1), Paranaguá (P2) e na Enseada do Benito (C2), com 77,202 mg/kg, 79,998 mg/kg de zinco e 88,313 mg/kg de zinco respectivamente, violam os níveis aceitáveis.

Os elementos cádmio e chumbo não atingiram o limite de detecção do aparelho, que são 0,250 mg/kg e 0,500 mg/kg, respectivamente, em nenhum exemplar de *C. spixii*. Portanto, Cd e Pb não serão analisados estatisticamente e não serão abordados na discussão do presente trabalho.

TABELA 2: CONCENTRAÇÕES (MÉDIAS \pm DESVIO PADRÃO mg/kg PESO SECO; VALORES MÍNIMO - MÁXIMO ENCONTRADOS) DE ELEMENTOS-TRAÇO EM *CATHOROPS SPIXII* NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.

Local	Cr	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	0,588 \pm 0,23	12,381 \pm 6,89	0,008 \pm 0,003	1,072 \pm 0,14	0,360 \pm 0,25	0,179 \pm 0,09	31,151 \pm 16,9
	0,348 - 1,244	3,385 - 22,055	0,001 - 0,013	0,878 - 1,297	0,105 - 0,983	0,009 - 0,323	17,770 - 77,202
P2	0,662 \pm 0,16	14,311 \pm 8,08	0,004 \pm 0,005	1,292 \pm 0,18	0,304 \pm 0,14	0,266 \pm 0,091	31,889 \pm 21,8
	0,349 - 0,854	6,113 - 27,211	0,004 - 0,011	0,858 - 1,551	0,124 - 0,553	0,148 - 0,484	17,230 - 79,998
C1	0,511 \pm 0,18	24,095 \pm 11,7	0,008 \pm 0,006	1,091 \pm 0,21	0,192 \pm 0,04	0,101 \pm 0,04	26,186 \pm 8,53
	0,318 - 0,831	6,141 - 40,025	0,005 - 0,015	0,876 - 1,500	0,92 - 0,304	0,004 - 0,170	15,904 - 42,686
C2	0,756 \pm 0,14	16,176 \pm 7,02	0,001 \pm 0,004	1,241 \pm 0,23	0,273 \pm 0,23	0,183 \pm 0,05	36,038 \pm 18,77
	0,374 - 0,932	8,785 - 31,525	0,003 - 0,010	0,880 - 1,681	0,094 - 0,582	0,091 - 0,292	17,743 - 88,313
N.P.	0,1*	1	1	30	5	2	50

N.P.= Nível permitido: máxima concentração admissível (MPC) pela FAO/ em mg/kg.

*Com exceção do limite máximo permitido para o Cromo baseado na ANVISA.

Local (P1= Antonina, P2= Paranaguá, C1= Guaraqueçaba e C2= Enseada do Benito).

Para analisarmos a relação entre locais, sexos e as concentrações de cada elemento traço encontradas nos exemplares de *C. spixii*, utilizamos novamente a análise de variância multifatorial, juntamente com testes de normalidade e homogeneidade dos dados.

4.2.1. Cromo

Para a realização da ANOVA do cromo com relação ao local e sexo, utilizamos testes de normalidade e homogeneidade, que mostraram que os dados das concentrações de cromo não atingem normalidade, mesmo realizando todas as transformações possíveis para encontrá-la, e que são homogêneos sem qualquer transformação. Com os resultados obtidos, observamos que existem diferenças entre as concentrações de cromo, somente entre os locais, sendo que as principais ocorreram entre os setores C1 e C2. A análise indicou também que há diferença significativa na interação entre local e sexo, entre fêmeas do setor C1 e fêmeas do setor C2.

Observando a figura 6, percebemos que a concentração do cromo para as fêmeas varia entre os setores, no seguinte padrão: C2 (0,784 mg/kg) > P1 (0,682 mg/kg) > P2 (0,599 mg/kg) > C1 (0,473 mg/kg). Já para os machos, as maiores concentrações de cromo estão no setor C2 (0,728 mg/kg), seguido de P2 (0,724 mg/kg), C1 (0,549 mg/kg) e P1 (0,493 mg/kg).

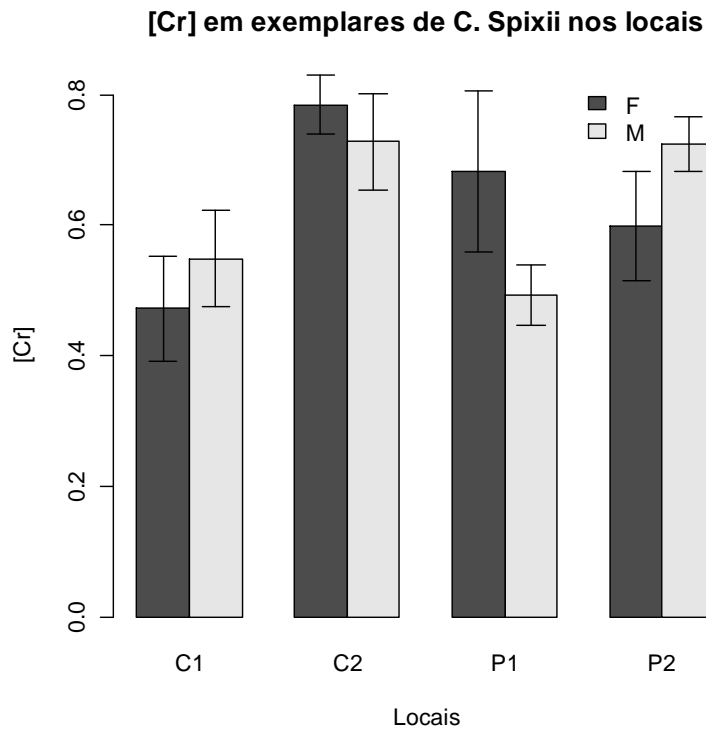


FIGURA 6. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CROMO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.2.2. Arsênio

Para que os dados de arsênio atingissem normalidade, foi necessária a transformação através de raiz quadrada, e a partir desta foi também verificada a homogeneidade dos dados. Houve diferenças significativas ($P < 0,05$) das concentrações de arsênio entre os setores onde os exemplares foram capturados, principalmente entre os setores P1 e C1. Entre os sexos dentro de cada setor houve diferenças entre as fêmeas dos setores: Antonina (P1) e Guaraqueçaba (C1).

Foram observadas diferenças significativas na concentração do arsênio entre fêmeas e machos de cada setor (Figura 7). Nas fêmeas a maior concentração média foi em Guaraqueçaba (C1- 27,283 mg/kg), com valores muito elevados, seguida pela região da Enseada do Benito (C2- 20,008 mg/kg), Paranaguá (P2- 15,830 mg/kg) e Antonina (P1- 9,691 mg/kg). Para os machos, a concentração média de arsênio também foi maior em Guaraqueçaba (C1- 20,906 mg/kg), porém segue de maneira diferente das fêmeas, decrescendo de Antonina (P1- 15,072

mg/kg) para Paranaguá (P2- 12,791 mg/kg) e Enseada do Benito (C2- 12,344 mg/kg).

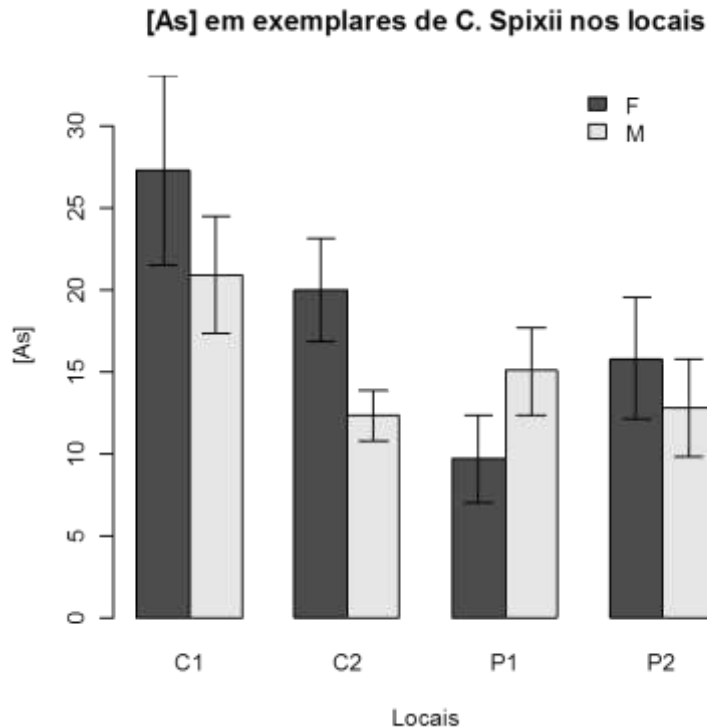


FIGURA 7. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ARSÊNIO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.2.3. Cobre

Conforme resultado dos testes realizados, as concentrações de cobre apresentaram normalidade e homogeneidade sem que fossem necessárias transformações. A análise de variância mostrou que houve diferenças significativas entre os locais e entre locais interagindo com o sexo dos exemplares. Portanto, as concentrações de cobre se diferenciaram significativamente entre Antonina (P1) e Paranaguá (P2), e marginalmente entre Antonina (P1) e Guaraqueçaba (C1), sendo as principais diferenças entre *C. spixii* fêmeas capturadas em Antonina e machos capturados em Guaraqueçaba. Na figura 8, percebemos que as concentrações médias de cobre variaram conforme o sexo dos exemplares analisados, as fêmeas apresentaram concentrações decrescentes na sequência: P2 (1,349 mg/kg), C2

(1,279 mg/kg), C1 (1,195 mg/kg) e P1 (1,015 mg/kg) ; enquanto os machos tiveram as concentrações reduzidas na sequência: P2 (1,235 mg/kg), C2 (1,204 mg/kg), P1 (1,136 mg/kg) e C1(0,987 mg/kg).

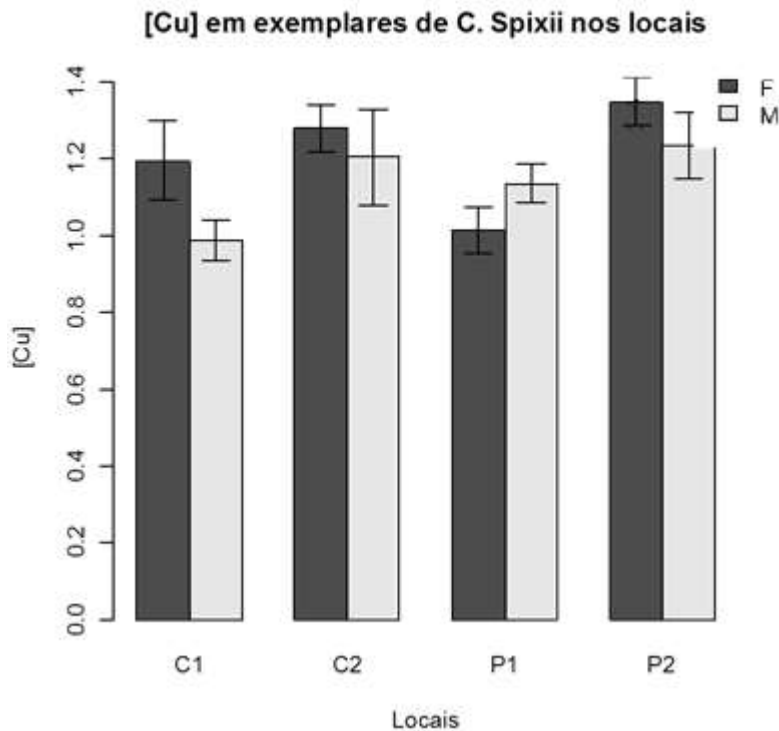


FIGURA 8. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE COBRE (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.2.4. Níquel

Observamos que a concentração de níquel é maior nas fêmeas, em todos os setores (figura 9). Com relação aos locais, percebemos diferenças na concentração média do níquel para sexos diferentes. Fêmeas apresentaram média máxima de 0,446 mg/kg de Níquel para Antonina (P1), seguida de 0,357 mg/kg em Paranaguá (P2), 0,287 mg/kg na Enseada do Benito (C2) e 0,194 mg/kg em Guaraqueçaba (C1). Machos apresentaram a concentração média mais elevada de níquel de 1,136 mg/kg em Antonina (P1), seguida de 0,259 mg/kg na Enseada do Benito (C2), 0,250 mg/kg em Paranaguá (P2) e 0,191 mg/kg em Guaraqueçaba (C1). Os dados brutos das concentrações de níquel não apresentaram normalidade e homogeneidade das variâncias, de modo que para normalização dos dados foi utilizada a transformação raiz da raiz quadrada. A análise de variância das concentrações de níquel, com

relação aos setores de captura e o sexo dos exemplares, não detectou diferenças significativas para nenhum dos fatores ($P > 0,05$).

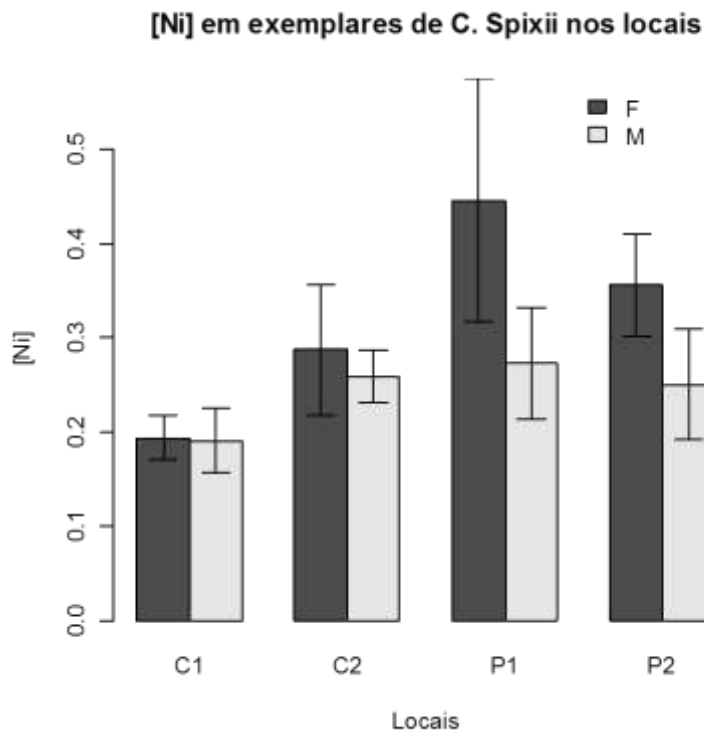


FIGURA 9. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE NÍQUEL (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.2.5. Zinco

Os resultados ilustrados na figura 10 nos permitem inferir que a concentração de zinco é muito variável entre os setores e os exemplares com sexos diferentes. Para exemplares do sexo feminino obtivemos concentrações médias de Zn de 38,994 mg/kg em Paranaguá (P2), 36,606 mg/kg na Enseada do Benito (C2), 26,030 mg/kg em Antonina (P1) e 24,235 mg/kg em Guaraqueçaba (C1). Para exemplares masculinos as médias foram 36,273 mg/kg de Zn para Antonina (P1), 35,471 mg/kg de Zn para Enseada do Benito, 28,047 mg/kg de Zn para Guaraqueçaba (C1) e 24,785 mg/kg de Zn para Paranaguá. Na ANOVA multifatorial os dados foram transformados por raiz quadrada, para que alcançassem homogeneidade das variâncias, pois mesmo realizando todas as transformações possíveis, tais dados não atingiram a normalidade. O resultado da análise mostrou

que a concentração de zinco não apresenta variações significativas com relação aos setores, ao sexo e à interação entre setores onde foram capturados e o sexo dos exemplares de *C. spixii*.

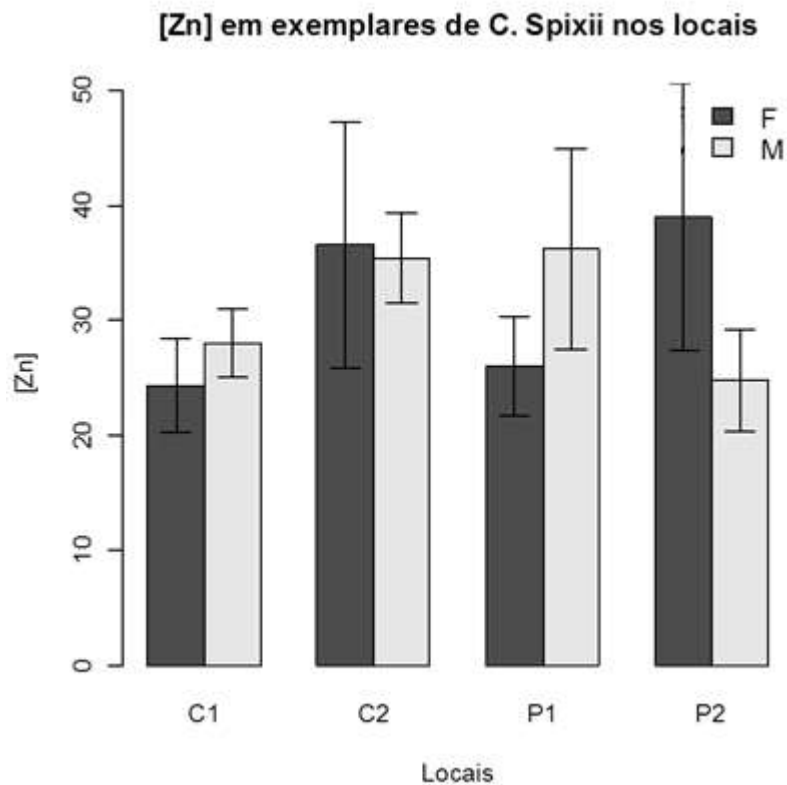


FIGURA 10. CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ZINCO (mg/kg) POR LOCAL DE CAPTURA E SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

4.3. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS INDIVÍDUOS

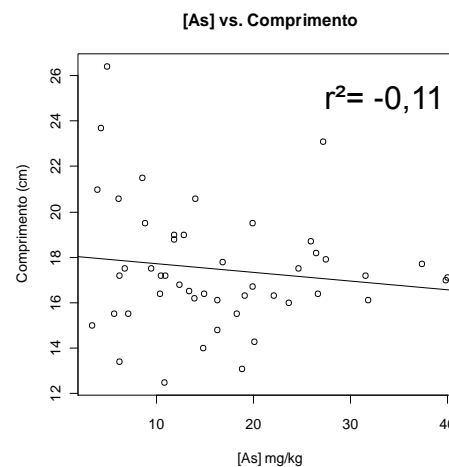
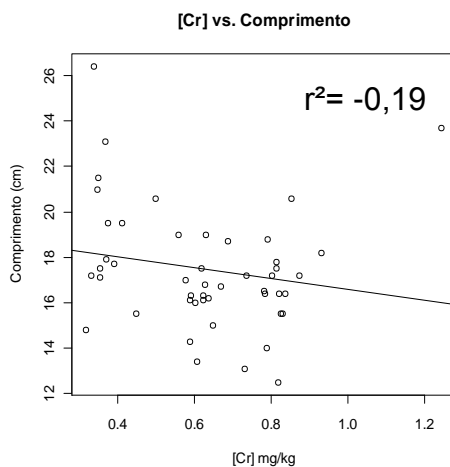
Os coeficientes das análises de Correlação de Spearman são apresentados na tabela 3. Considerando isoladamente cada elemento, obtivemos para o cromo, correlações negativas variando de intensidade entre os setores de captura, exceto para o setor C2 que apresentou correlação baixa e positiva (11%). Para arsênio, o tipo de correlação com o tamanho variou entre os setores, de 1,7% (P2) à -25% (P1). Quanto ao cobre, houve correlações positivas para o eixo norte sul (C1 e C2) e correlações negativas para o eixo leste-oeste (P1 e P2) do CEP. Níquel apresentou concentrações positivamente relacionadas com o comprimento do exemplar nos setores P1, C1 e C2, e negativa somente em Antonina (P2). Zinco se relacionou

negativamente com o tamanho dos peixes, em três setores P1, P2 e C1, somente em C2 foi positiva.

Observando a última coluna da tabela 3 e os gráficos de dispersão apresentados na figura 11, podemos perceber como são correlacionadas as concentrações dos elementos-traço e o comprimento total dos exemplares, sem divisões de setor de coleta. As concentrações de cromo, arsênio e zinco, apresentaram correlações negativas, $r^2 = -0,19$; $-0,11$ e $-0,17$, respectivamente, com o tamanho dos exemplares. Os elementos cobre e níquel, tiveram suas concentrações positivamente correlacionadas com o tamanho dos exemplares, e apresentaram correlações de 16% e 29%, respectivamente.

TABELA 3: COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN – CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO TAMANHO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII* COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

	P1	P2	C1	C2	Total
Cr	-0,3916084	-0,2175452	-0,4028027	0,1155869	-0,199652
As	-0,2587413	0,01754397	0,5113843	-0,115587	-0,110263
Cu	-0,4755245	-0,0140352	0,2101579	0,476358	0,1641455
Ni	0,609458	-0,0912286	0,1649123	0,3719298	0,2955398
Zn	-0,4755245	-0,1684221	-0,1821369	0,1611211	-0,173977



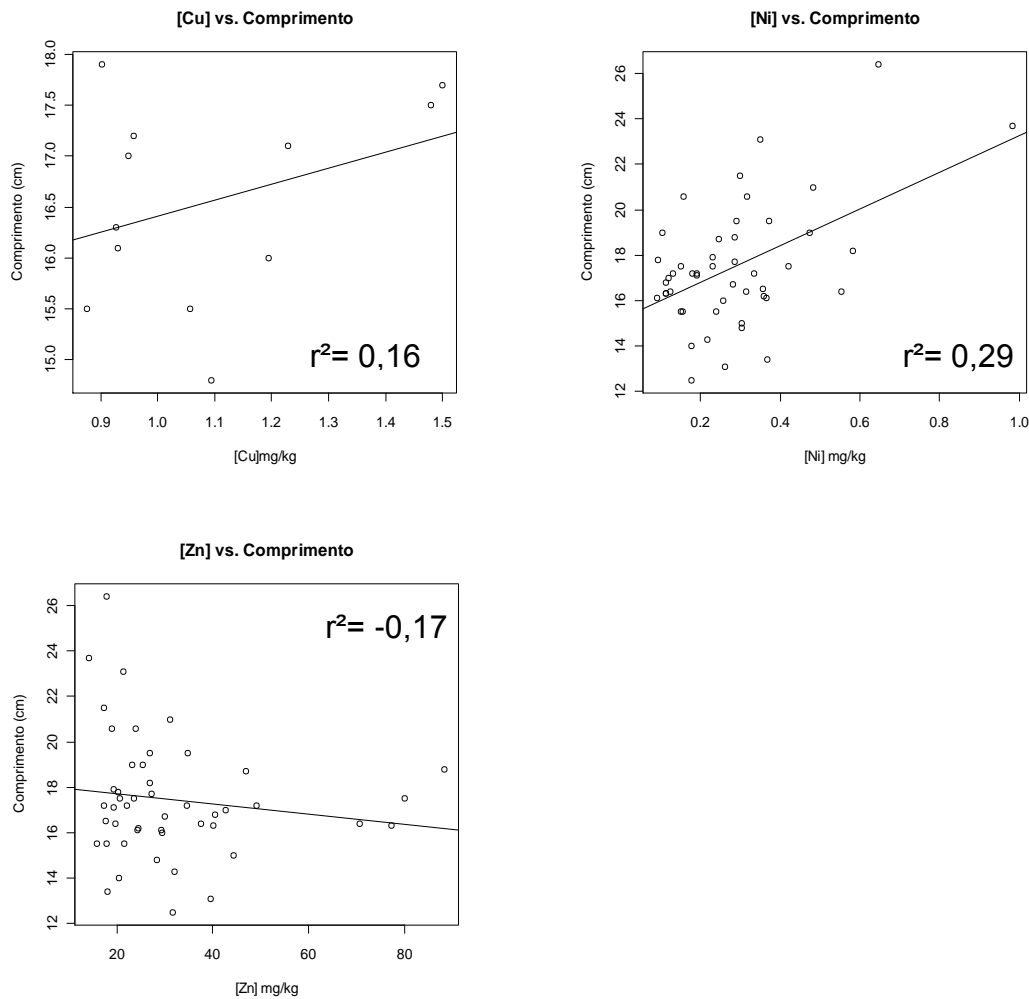


FIGURA 11. GRÁFICOS DE DISPERSÃO RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg) COM O COMPRIMENTO TOTAL (cm) DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.

4.4. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO PESO DOS INDIVÍDUOS

Realizamos análise do coeficiente de Correlação de Spearman entre as concentrações dos metais e o peso dos exemplares de *C. spixii*, tanto para cada setor, como para todos os setores reunidos. Tais resultados, expostos na tabela 4, seguem uma tendência estritamente similar à da concentração *versus* comprimento, com a maior correlação positiva entre a concentração de níquel e o peso dos exemplares (35%).

Observando os valores de r^2 para cada setor, podemos inferir que as concentrações de cromo são na maioria relacionadas negativamente com o peso, para os setores P1 (-34%), P2 (-41%) e C1 (-30%) e somente no setor da Enseada

do Benito (C2) foi positiva de 17%. Correlações predominantemente negativas também foram observadas entre as concentrações de arsênio e o peso nos setores P1 (-19%), P2 (-11%) e C2 (-14%), sendo que somente no setor C1, de Guaraqueçaba, a relação foi positiva (23%). Quanto à concentração de cobre, correlações negativas para o peso foram identificadas em Paranaguá (P1 -60%) e Guaraqueçaba (C1 -15%), e correlações positivas em Antonina (P2 20%) e na Enseada do Benito (C2 52%). Observamos que as concentrações de níquel foram relacionadas positivamente com o peso na maioria dos setores, com exceção do setor C1 (Guaraqueçaba) com correlação baixa e negativa de 17%. Em todos os setores as correlações entre concentração de zinco e o peso foram negativas, com r^2 de -0,013 (C2), -0,33 (C1), -0,37 (P2) e -0,61 (P1).

Com base nos gráficos da figura 12 e na última coluna da tabela 4 podemos inferir que foi verificado para o peso dos exemplares, os elementos cromo, arsênio e zinco apresentam correlações negativas com o peso dos exemplares, com correlações de 23%, 14% e 30% respectivamente. Já os elementos cobre e níquel, apresentaram concentrações positivamente correlacionadas com o peso dos exemplares, de 9% e 35%, respectivamente. Sendo que para o cobre foi muito baixa, e mantida próxima a uma constante, independente do aumento de peso do exemplar. Além disso, as correlações de Spearman tanto para peso como para comprimento apresentaram valores muito baixos, evidenciando somente tendências positivas e negativas, e não correlações significativas.

TABELA 4. COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN – CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO EM RELAÇÃO AO PESO DOS EXEMPLARES DE C. SPIXII COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

	P1	P2	C1	C2	Total
Cr	-0,3496503	-0,4195804	-0,3076923	0,1748252	-0,2356837
As	-0,1958042	-0,1188811	0,2377622	-0,1468531	-0,1439427
Cu	-0,6013986	0,2097902	-0,1538462	0,5244755	0,0995441
Ni	0,7040291	0,1748252	-0,1401053	0,4168132	0,3534649
Zn	-0,6153846	-0,3706294	-0,3356643	-0,01398601	-0,300152

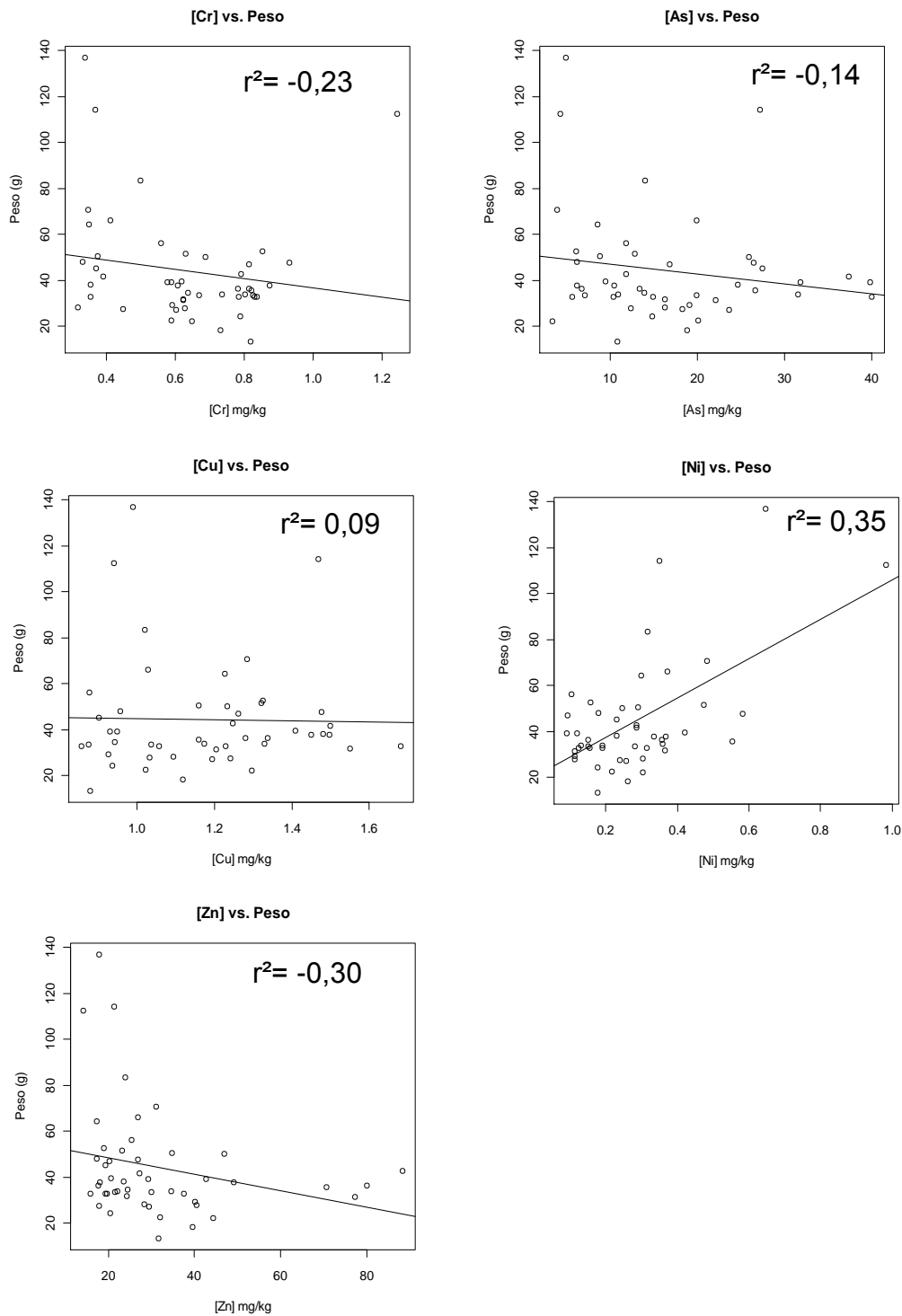


FIGURA 12. GRÁFICOS DE DISPERSÃO RELACIONANDO A CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg) COM O PESO (g) DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ.

5. DISCUSSÃO

5.1. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM *C. SPIXII* E SUA RELAÇÃO COM O FATOR BIOLÓGICO SEXO

Através de uma Análise de Componentes Principais (PCA), efetuamos uma apreciação integrada dos dados, na qual foi verificada a não colinearidade dos dados e os eixos x e y somaram 53%, ou seja, estão dentro do limite de confiabilidade da análise que é de 50% (Figura 13). Nesta PCA, os lábeis são os setores onde foram coletados os peixes (P1, P2, C1 e C1), com relação às concentrações dos elementos-traço estudados. Pode-se verificar a relação negativa/oposta entre os elementos arsênio e níquel, evidenciando a maior afinidade do arsênio com o setor controle C1 e do níquel e, em menor extensão, do cobre, com os setores poluídos P1 e P2. Por outro lado, a PCA comprova a ausência de um padrão espacial para os elementos zinco e cromo.

A figura 14 apresenta a PCA em que os lábeis são os sexos dos exemplares de *C. spixii*, onde M corresponde aos machos e F às fêmeas, com relação às concentrações dos metais estudados. Assim como na figura anterior, arsênio tem forte relação de oposição ao níquel e cobre. Embora os resultados descritos anteriormente tenham evidenciado concentrações de níquel mais elevadas nas fêmeas em todos os setores e a mesma tendência para o cobre e arsênio, ainda que não em todos os setores, não foi possível identificar agrupamentos relativos ao fator sexo na PCA.

A análise da relação entre a concentração de metais e o sexo dos peixes também foi realizada no estudo realizado em peixes da família *Lethrinidae* capturados no Golfo Pérsico, e os resultados, em concordância com os obtidos no presente estudo, mostraram que a acumulação de Zn, Cu e manganês (Mn) foi mais elevada em tecidos de fêmeas do que em machos, indicando que existem diferenças nas atividades metabólicas entre os sexos (AL-YOUSUF *et. al.*, 2000).

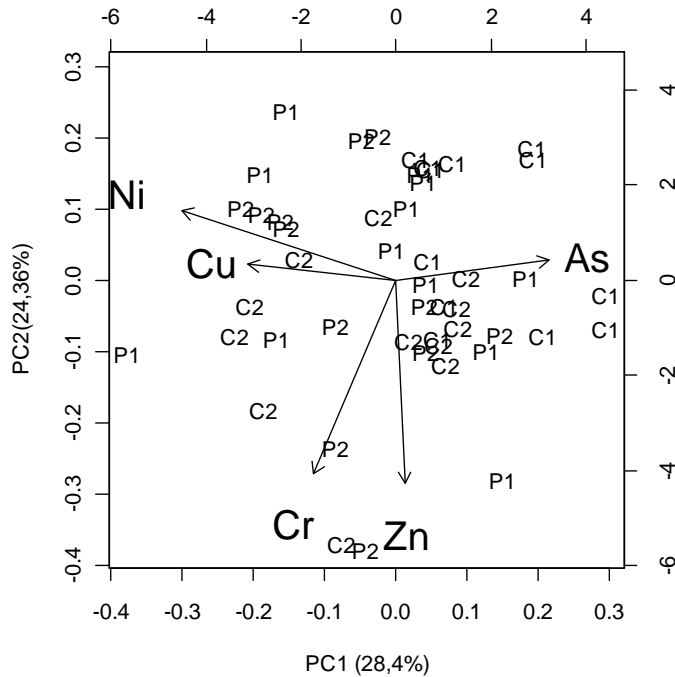


FIGURA 13. PCA – CONCENTRAÇÕES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO RELACIONADA AOS LOCAIS DE CAPTURA DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

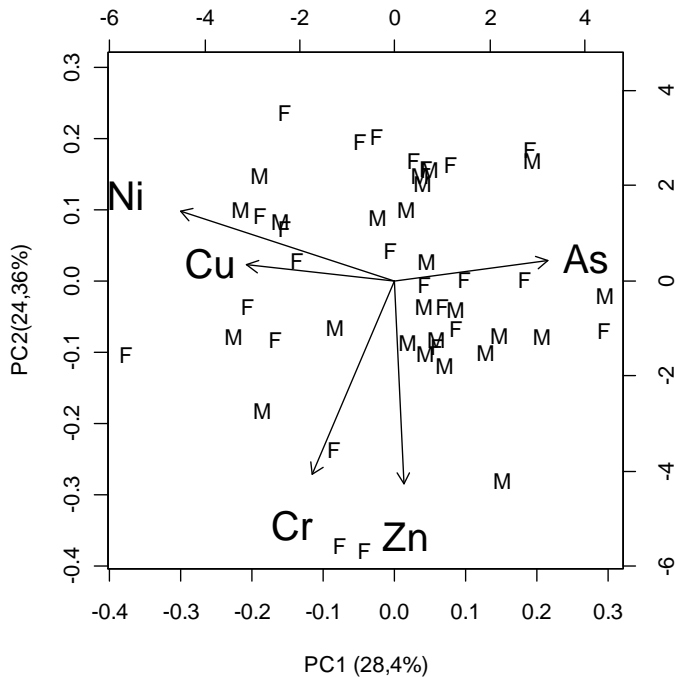


FIGURA 14. PCA – CONCENTRAÇÕES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO RELACIONADA SEXO DOS EXEMPLARES DE *C. SPIXII*, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ. (C1= GUARAQUEÇABA; C2= ENSEADA DO BENITO; P1= ANTONINA; P2= PARANAGUÁ).

Nossos resultados evidenciaram comportamentos distintos para cada um dos elementos investigados e algumas vezes diferenças significativas entre setores onde foram coletados, porém não houve nenhuma diferença significativa nas concentrações obtidas entre exemplares machos e fêmeas. Assim, a interação entre sexo e setor dos peixes também não apresentou grande significância nas concentrações dos metais. Considerando as concentrações médias dos elementos-traço para os perfis poluído e controle, grande parte dos elementos investigados apresentou maiores concentrações no perfil poluído, com exceção do cromo e do arsênio, encontrados em maiores concentrações nos peixes capturados no perfil controle. As fontes destes elementos e o risco para a saúde humana serão discutidos na seção 5.5.

5.2. FATORES BIOLÓGICOS COMPRIMENTO E PESO E A SUA RELAÇÃO COM AS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM *C. SPIXII*

Através da análise estatística dos dados biológicos obtidos, podemos inferir que os exemplares maiores e mais pesados de *C. spixii* foram encontrados em Paranaguá e Antonina, que diferiram significativamente dos exemplares coletados em Guaraqueçaba e na Enseada do Benito. Tal fato pode ser justificado pela maior extensão do eixo leste-oeste, com baixios areno-lamosos, habitat ideal à espécie e com maior abundância de alimento. No presente estudo, apesar de não termos detectado diferenças significativas entre os sexos no tamanho ou no peso dos exemplares, as fêmeas apresentaram maior tamanho e peso médio (18 cm e 49,1g) quando comparadas aos machos (16,8 cm e 39,3g), ou seja, são maiores e mais pesadas que os machos, em concordância com a literatura. O comprimento total médio desta espécie é de 20 cm e no geral, os exemplares machos apresentam menor peso e mesmo comprimento que as fêmeas, possivelmente como resposta à incubação oral dos machos e a parada na alimentação durante este período (FROESE & PAULY, 2010).

Os peixes são consumidores geralmente situados no topo da cadeia alimentar, e por este motivo, podem vir a acumular grandes quantidades de metais e metalóides, além de estarem entre os organismos aquáticos mais suscetíveis às substâncias tóxicas presentes na água (JARIC *et. al.*, 2011). Porém, altas

concentrações de metais na água e no sedimento não envolvem riscos toxicológicos diretos para os peixes, isto só ocorre quando tais elementos se apresentam biodisponíveis. A bioacumulação de elementos-traço inclui processos complexos, que são regulados por fatores exógenos (abióticos) e endógenos (bióticos) (MOISEENKO *et. al.*, 2001). Fatores exógenos são refletidos em parâmetros ambientais como a biodisponibilidade do metal, a temperatura, a salinidade e a alcalinidade do ambiente aquático. Fatores endógenos englobam idade, sexo, tamanho, estado fisiológico. Além disso, inclui a dependência específica da bioacumulação, pois hábitos alimentares, habitat e migração podem estar relacionados à exposição destes compostos, seja no sedimento, coluna d'água ou no próprio alimento (MOISEENKO *et. al.*, 2001; KARADEDE *et. al.*, 2004; AL-YOUSUF *et. al.*, 2000). A principal via de exposição de peixes a metais é através da alimentação e, em menor escala, por vias respiratórias pela absorção direta da coluna d'água (FERNANDES *et. al.*, 2007; REJOMON *et. al.*, 2010). Espécies demersais, como o *C. spixii* geralmente são mais afetadas pela bioacumulação de traço que as espécies pelágicas, justamente porque estão mais expostas aos sedimentos contaminados e por sua interação com organismos bentônicos, que fazem parte de sua dieta (REJOMON *et. al.*, 2010; POSSATTO, 2010).

Considerando que um de nossos objetivos foi conhecer a relação entre a concentração de traço no músculo do *C. spixii* e o tamanho e peso dos exemplares, é importante considerarmos, que o acúmulo destes elementos em organismos vivos também é controlado por absorção específica e mecanismos de desintoxicação e eliminação, os quais por sua vez, dependem da taxa metabólica relacionada à fase de desenvolvimento (tamanho) dos organismos (FARKAS *et. al.*, 2003; KARADEDE *et. al.*, 2004).

Os níveis de elementos-traço têm sido relatados como dependentes do crescimento (tamanho, peso e idade) para várias espécies de peixes (ANAN *et. al.*, 2005). Variações dependentes, positivas e negativas, do tamanho do indivíduo foram encontradas nas concentrações de elementos-traço investigados em músculos em bagres amarelos do Complexo Estuarino de Paranaguá (presente estudo).

Nossos resultados evidenciaram correlações negativas entre as concentrações de cromo, zinco e arsênio e o comprimento e o peso total dos

indivíduos. A diminuição das concentrações de elementos-traço com o crescimento do indivíduo tem sido observada em várias espécies de peixes. Correlações negativas entre a concentração de Zn e o tamanho do peixe foram encontradas na literatura para a espécie *Abramis brama* L. no Lago Balaton (Hungria), atribuídos à diminuição da alimentação de acordo com a taxa de desenvolvimento dos indivíduos (FARKAS *et. al.*, 2003). Exemplares da espécie *R. rutilus caspicus* capturados no Mar Cáspio, na costa do Cazaquistão, também apresentaram correlações negativas entre a concentração de Zn e o peso (ANAN *et. al.*, 2005).

Como geralmente a variação da concentração de metais traço com o tamanho e peso dos peixes é influenciada pela taxa metabólica e diluição destes elementos, já que os peixes que absorvem metais principalmente pela alimentação e a taxa de ingestão é reduzida de acordo com o desenvolvimento dos exemplares, observa-se em geral, uma diminuição da bioacumulação de metais com o crescimento dos peixes (FARKAS *et. al.*, 2003; ANAN *et. al.*, 2005). Além disso, a produtividade metabólica de indivíduos jovens é maior quando comparada aos indivíduos mais velhos, fato que pode explicar correlações negativas entre níveis de metais e tamanho/peso encontradas no presente estudo (CANLI *et. al.*, 2003).

As correlações positivas foram encontradas entre o tamanho e o peso do exemplar e as concentrações de níquel e cobre. A concentração de cobre aumentou ligeiramente com o aumento do tamanho do peixe, tendência também verificada na espécie *Lethrinus lentjan*, no Golfo Árabe, e justificada pelo fato de que o tecido muscular não possui características fisiológicas favoráveis à acumulação de cobre (AL-YOUSUF *et. al.*, 2000). Estudo realizado por Canli (2003) demonstrou que os níveis de cobre em organismos aquáticos são regulados e mantidos em um determinado limiar, indicando que a acumulação de metal chega a uma constante após certo estágio de maturidade. Caso a concentração de traço na água seja mais elevada do que a capacidade de diluição do tecido, mesmo em peixes mais maduros a contaminação continua a acontecer, e podem ocorrer correlações positivas entre o tamanho do exemplar e a concentração do contaminante em seus tecidos (CANLI *et. al.*, 2003). Porém, este não parece ser o caso do Complexo Estuarino de Paranaguá, onde correlações positivas foram observadas em elementos (Cu e Ni) presentes em concentrações abaixo da permitida para peixes.

5.3. PEIXES COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS-TRAÇO NO BRASIL E NO MUNDO

Os organismos aquáticos são responsáveis por uma grande reciclagem de metais retidos nos compartimentos abióticos do ecossistema, e conseqüentemente, constituem a principal via de exportação de metais provenientes do meio aquático para o ambiente terrestre, através da cadeia trófica, a partir da qual chegam aos seres humanos. Devido a sua abundância e fácil captura, o *C. spixii* mesmo com baixo valor econômico, é consumido em grandes quantidades pelas comunidades pesqueiras do Paraná e do litoral brasileiro em geral (CORREA, 2001; SCHMIDT *et. al.*, 2008; BARBIERI *et. al.*, 2010). Por isso, se faz necessária a comparação entre os resultados da concentração de metais pesados em *C. spixii* e em diferentes espécies de peixes ao longo da costa brasileira (Tabela 5).

As concentrações de cromo em *C. spixii* no CEP podem ser consideradas intermediárias quando comparadas às reportadas em outros estudos na costa brasileira. A espécie de peixe *Achirus lineatus* capturada no Canal da Bertioga (SP) apresentou concentrações muito elevadas de cromo, com média de 9,87 mg/kg, onde se destacam como fonte de contaminantes os efluentes de esgoto tratados e *in natura*. Por outro lado, peixes da família *Mugilidae* da Baía de Vitória no Espírito Santo apresentaram uma concentração média de 0,151 mg/kg para o cromo, mesmo sendo um estuário conhecido por receber efluentes de origem doméstica e industrial, gerados por uma concentração urbana de milhões de habitantes, onde menos de 30% dos efluentes gerados passam por um tratamento (JOYEUX *et. al.*, 2004; ROCHA, 2009).

Comparando os diferentes níveis de arsênio encontrados em peixes na costa brasileira, podemos afirmar que a concentração encontrada no presente estudo é de fato bastante elevada, sendo que os locais com as concentrações de As que mais se aproximaram daquelas encontradas no CEP foram verificadas na espécie de peixe *Achirus lineatus* na Baía de Santos (11mg/kg) e no canal da Bertioga (11,31 mg/kg), ambos no estado de São Paulo, caracterizados por um histórico de contaminação por metais, com fontes relacionadas a resíduos sólidos domésticos e industriais, áreas industriais, atividades portuárias, esgoto *in natura* e

sedimentos contaminados (ROCHA, 2009). A maior concentração média de arsênio, de 24,095 mg/kg, em *C. spixii* da Baía de Guaraqueçaba (presente estudo), foi mais elevada do que os teores registrados em outros estudos na costa brasileira. Nos demais setores amostrados, as concentrações médias também foram muito elevadas (12,381 mg/kg na Baía de Antonina, 14,311 mg/kg na Baía de Paranaguá e 16,176 mg/kg na Enseada do Benito), isso sem considerarmos os valores máximos em cada setor, que alcançaram até 40,025 mg/kg. Outro estudo que utilizou *C. spixii* como indicador da contaminação por este metalóide foi conduzido por Kuniyoshi (2011), que encontrou grande variação na concentração de arsênio no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, com concentrações médias de 6,75 mg/kg e 0,44 mg/kg, respectivamente. O menor valor médio de arsênio na costa brasileira, 0,44 mg/kg, foi encontrado na espécie de peixe *C. spixii* capturados no estuário em Iguape. Já em Cananéia, estuário próximo ao CEP, a concentração máxima do elemento chegou a 15,60 mg/kg, bem próxima às médias encontradas neste estudo.

Quanto ao cobre (Cu), nenhum dos exemplares de *C. spixii* analisados, ultrapassou o nível permitido, de 30 mg/kg (FAO, 1983). Da mesma forma, os teores verificados em outras regiões brasileiras (tabela 5) tampouco violaram este limite. Os teores médios registrados no presente estudo foram semelhantes aos verificados por ROCHA (2009) em *Achirus lineatus* em Santos (1,44 mg/kg). A maior concentração foi registrada na espécie *C. spixii* no Sergipe (3,4 mg/kg), enquanto *Achirus lineatus* coletado no Canal da Betioga, apresentou a menor concentração de Cu (BARBIERI *et. al.*, 2010; ROCHA, 2009).

De acordo com a tabela 5, a concentração média de níquel não ultrapassou o limite permitido (5 mg/kg) em nenhum dos estudos realizados na costa brasileira. Os maiores valores de Ni foram encontrados em *A. lineatus* no Canal de Bertiooga (4,34 mg/kg) e em *C. spixii* no estuário do Rio do Sal (3,69 mg/kg), que apesar de estarem em considerável distância geográfica, apresentam fontes semelhantes de contaminação, que são efluentes domésticos e industriais, despejados, em grande parte, *in natura* no ambiente costeiro (BARBIERI *et. al.*, 2010; ROCHA, 2009). O CEP foi o sistema que apresentou menores concentrações de Ni, sendo que em Guaraqueçaba, obtivemos a menor média do país (0,192 mg/kg), o que leva a inferir que o bagre amarelo não tem acumulado este elemento em seus tecidos.

De acordo com as normas da FAO, a máxima concentração admissível de zinco em peixes é 50 mg/kg. No presente estudo, as concentrações médias foram inferiores a este limiar. Porém, como já citado anteriormente, valores acima do permitido em Antonina, Paranaguá e Enseada do Benito, quando considerado todo o conjunto amostral, constituem evidências de bioacumulação do zinco, ainda que limitada a poucos exemplares.

Observando a tabela 5, podemos inferir que nenhum dos estudos realizados na costa brasileira mostrou concentrações médias de zinco acima da admissível. A maior concentração foi registrada em *A. lineatus* amostrada na Baía de Santos, com média de 39,86 mg/kg (ROCHA, 2009). As menores concentrações foram encontradas nas espécies *Micropogonias furnieri* e *Mugil liza*, coletadas na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, com médias de 3,2 mg/kg e 3,8 mg/kg respectivamente. A Baía de Guanabara é impactada por metais provenientes principalmente de esgotos sanitários e óleos, porém as baixas concentrações de Zn e dos demais metais investigados são justificadas pelas condições eutróficas da baía, a elevada carga de material em suspensão e a alta produtividade biológica. Em tais condições, a disponibilidade biológica dos metais é reduzida, pois eles tendem a se complexar ou adsorver ao material particulado em suspensão, diluindo os seus lançamentos no meio e diminuindo o tempo de residência na coluna d'água (KEHRIG *et. al.*, 2007).

TABELA 5. CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO E MÍNIMO – MÁXIMO EM mg/kg) EM PEIXES AMOSTRADOS EM DIFERENTES PONTOS DA COSTA BRASILEIRA.

Espécie	Local	Cr	As	Cu	Ni	Zn
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Antonina, PR	0,588 ± 0,23	12,381 ± 6,89	1,072 ± 0,14	0,360 ± 0,25	31,151 ± 16,9
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Paranaguá, PR	0,662 ± 0,16	14,311 ± 8,08	1,292 ± 0,18	0,304 ± 0,14	31,889 ± 21,8
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Guaraqueçaba, PR	0,511 ± 0,18	24,095 ± 11,7	1,091 ± 0,21	0,192 ± 0,04	26,186 ± 8,53
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Enseada do Benito, PR	0,756 ± 0,14	16,176 ± 7,02	1,241 ± 0,23	0,273 ± 0,23	36,038 ± 18,77
<i>Cathorops spixii</i> ²	Estuário do Rio Sal, SE	–	–	3,4	3,69	15,57
<i>Achirus lineatus</i> ³	Baía de Santos, SP	1,23 ± 2,19	11,0 ± 11,10	1,44 ± 0,98	1,30 ± 1,68	39,86 ± 11,92
<i>Achirus lineatus</i> ³	Canal da Bertioga, SP	9,87 ± 7,55	11,31 ± 10,7	0,19 ± 0,35	4,34 ± 4	30,07 ± 15,13
<i>Centropomidae</i> ⁴	Baía de Vitória, ES	0,160 ± 0,068	–	0,261 ± 0,120	–	6,14 ± 2,83
<i>Mugilidae</i> ⁴	Baía de Vitória, ES	0,151 ± 0,027	–	0,214 ± 0,059	–	3,26 ± 0,35
<i>Cathorops spixii</i> ⁵	Cananéia, SP	–	6,75 ± 4,06	–	–	–
<i>Cathorops spixii</i> ⁵	Iguape, SP	–	0,44 ± 0,27	–	–	–
<i>Micropogonias furnieri</i> ⁶	Baía de Guanabara, RJ	0,3 ± 0,3	–	0,6 ± 0,3	1,0 ± 0,1	3,2 ± 0,5
<i>Mugil liza</i> ⁶	Baía de Guanabara, RJ	0,2 ± 0,06	–	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,3	3,8 ± 1,3

Referências: ¹ Presente estudo. ² BARBIERI *et. al.*, 2010. ³ ROCHA, 2009. ⁴ JOYEUX *et. al.*, 2004. ⁵ KUNIYOSHI *et. al.*, 2011. ⁶ KEHRIG *et. al.*, 2007.

A fim de obter uma visão mais abrangente da contaminação do complexo estuarino estudado, as concentrações de elementos-traço no tecido muscular do bagre amarelo foram comparadas aos níveis reportados para o tecido muscular de peixes em diversos estudos internacionais (tabela 6).

O presente estudo apresentou níveis de cromo em *C. spixii* que se mostraram muito semelhantes aos valores encontrados nas espécies *Sarda Sarda* (0,64 mg/kg) do Mar Negro, na Turquia e *Trachinotus blochii* (0,55 mg/kg) na Baía Daya, na China. Tanto o Mar Negro, quanto a Baía Daya, tem como fontes de metais os resíduos agrícolas e industriais (MENDIL *et. al.*, 2010; QIU *et. al.*, 2010). Observando os valores obtidos ao redor do mundo, percebemos que a maior concentração de Cr registrada na Baía El-Mex, no Egito foi extremamente elevada (14,4 mg/kg). A Baía El-Mex é considerada um local com alta poluição industrial, associada ao refino de petróleo, fábrica de ferro e aço e curtumes, além de receber escoamento agrícola e resíduos domésticos (ABDALLAH, 2008).

Comparando os diferentes níveis de arsênio encontrados em peixes provenientes de diversas partes do mundo, verificamos que os níveis encontrados no CEP (presente estudo) são os mais altos (tabela 6). Valores elevados semelhantes aos obtidos no presente estudo também foram reportados no estuário Ría de Huelva, na Espanha, na espécie *Sparus aurata* que apresentou concentração média de As na casa de 13,58 mg/kg. Este local é famoso por ser um dos estuários mais contaminado por metais da Europa e do Mundo, pois além de receber contaminantes urbanos transportados pelos rios Tinto e Odiel e resíduos das atividades industriais, principalmente indústria química, possui um histórico de atividade de mineração na região, que resultou em pilhas de resíduos sólidos, os problemas são tão alarmantes que o governo elaborou um plano de remediação de efluentes, a fim de mitigar o impacto ambiental (VICENTE-MARTORELL *et. al.*, 2009). A Baía Daya, na China e o Rio Danúbio, na Sérvia foram os locais com menores níveis de As, e os únicos em que o consumo das espécies *Trachinotus blochii* e *Acipenser ruthenus* não seriam prejudiciais, por estarem abaixo do limite admissível para consumo humano pela FAO (QIU *et. al.*, 2010; JARIC *et. al.*, 2011). Apesar de não apresentar altos níveis de arsênio, esta região do Rio Danúbio recebe resíduos da mineração e águas residuais sem tratamento (JARIC *et. al.*, 2011).

Como podemos observar na tabela 6, em nenhum dos estudos compilados os níveis de cobre (Cu) ultrapassaram o limite tolerável pela FAO para consumo humano de peixes (30 mg/kg). Os teores registrados para *C. spixii* no CEP, estão na mesma ordem de magnitude do valor reportado por Qiu (2010), de 1,3 mg/kg na espécie *T. blochii*, na China. Mesmo a maior concentração de Cu, 11 mg/kg, encontrada no Lago Malibu, na Califórnia, na espécie *T. californianus*, não apresentou riscos para o consumo (COHEN *et. al.*, 2001).

Entre os estudos compilados na tabela 6, a concentração média de níquel ultrapassou o limite permitido pela FAO (5 mg/kg) somente no estudo realizado no Lago Malibu, na Califórnia, com o valor de 6,5 mg/kg (COHEN *et. al.*, 2001). O menor nível de Ni foi encontrado em *C. gariepinus* no Lago Gobalsi (Turquia), local que recebe resíduos de atividades agrícolas (TURKMEN *et. al.*, 2007). No CEP, as concentrações de níquel no tecido do bagre amarelo foram baixas, com médias \leq 0,360 mg/kg.

Os níveis de zinco variaram entre 26,186 mg/kg (Guaraqueçaba) e 36,038 mg/kg (Benito), valores próximos ao encontrado por Qiu (2010) na China (26,9 mg/kg). Observando a tabela 6 podemos inferir que o estudo realizado no Lago Malibu (Califórnia) foi o único no qual a concentração admissível de Zn em peixes, de 50 mg/kg (FAO) foi ultrapassada, chegando a um máximo de 190 mg/kg, nível preocupante, mesmo sendo um metal essencial. As possíveis fontes de Zn na região da Califórnia são águas residuais lançadas no lago e fontes difusas de poluição urbana (COHEN *et. al.*, 2001). Em contrapartida, observamos também, um nível muito baixo de Zn (2,70 mg/kg) na espécie *Lutjanus synagris*, na baía de Jobos em Porto Rico. Esta área compreende uma reserva desde 1981, devido sua grande importância ecológica e econômica (ecoturismo e a pesca recreativa), porém há uma preocupação com o crescimento urbano, agrícola e industrial nos arredores da baía, que pode gerar contaminação por metais (MANSILLA-RIVERA *et. al.*, 2011).

TABELA 6. CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS-TRAÇO (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO E MÍNIMO-MÁXIMO EM mg/kg PESO SECO) EM PEIXES AMOSTRADOS EM ESTUDOS INTERNACIONAIS.

Espécie	Local	Cr	As	Cu	Ni	Zn
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Antonina, Brasil	0,588 ± 0,23	12,381 ± 6,89	1,072 ± 0,14	0,360 ± 0,25	31,151 ± 16,9
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Paranaguá, Brasil	0,662 ± 0,16	14,311 ± 8,08	1,292 ± 0,18	0,304 ± 0,14	31,889 ± 21,8
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Baía de Guaraqueçaba, Brasil	0,511 ± 0,18	24,095 ± 11,7	1,091 ± 0,21	0,192 ± 0,04	26,186 ± 8,53
<i>Cathorops spixii</i> ¹	Enseada do Benito, Brasil	0,756 ± 0,14	16,176 ± 7,02	1,241 ± 0,23	0,273 ± 0,23	36,038 ± 18,77
<i>C. gariepinus</i> ²	Lago Gobalsi, Turquia	0,013	–	0,079	0,009	–
<i>Sarda Sarda</i> ³	Mar Negro, Turquia	0,64 ± 0,06	–	1,9 ± 0,2	–	21 ± 2,1
11 espécies de peixe ⁴	Baía El-Mex, Mar mediterrâneo, Egito	< 0,02–14,4	–	< 0,02–8,25	–	4,4–57,2
<i>Sparus aurata</i> ⁵	Ria de Huelva, Espanha	–	13,58	1,87	–	44,86
<i>Trachinotus blochii</i> ⁶	Baía Daya, China	0,55	0,17	1,3	–	26,9
<i>Acipenser ruthenus</i> ⁷	Rio Danúbio, Sérvia	–	0,272 ± 0,581	0,976 ± 0,383	nd	25,176 ± 5,636
<i>Lutjanus synagris</i> ⁸	Baía Jobos, Porto Rico	–	2,49 ± 0,60	0,18 ± 0,01	–	2,70 ± 0,13
<i>T. californianus</i> ⁹	Lago Malibu, Califórnia	4,7 - 0,3	4,3 - 1,4	11 - 0,5	6,5 - 2,1	190 - 7,2

Referências: ¹ Presente estudo. ² TURKMEN *et. al.*, 2007. ³ MENDIL *et. al.*, 2010. ⁴ ABDALLAH, 2008. ⁵ VICENTE-MARTORELL *et. al.*, 2009. ⁶ QIU *et. al.*, 2010. ⁷ JARIC *et. al.*, 2011. ⁸ MANSILLA-RIVERA *et. al.*, 2011. ⁹ COHEN *et. al.*, 2001.

5.4. COMPARAÇÃO COM ESTUDOS AFINS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

Por possuírem alta mobilidade e integrarem contaminantes de distintas áreas geográficas, os peixes, são mais representativos do grau de contaminação total de uma área, do que amostras de sedimentos ou organismos sedentários (ROCHA, 2009). No caso do *C. spixii*, que é estuarino residente, nos traz uma visão geral da contaminação por traço no Complexo Estuarino de Paranaguá.

Nesta seção, abordamos os dados ambientais pretéritos, entre eles, análises de metais pesados nos sedimentos na Baía de Paranaguá e Antonina (SÁ, 2003), metais em peixes e organismos filtradores ao longo da costa brasileira (NIENCHESKI *et. al.*, 2005), especiação de cobre e arsênio no CEP (ANJOS, 2006) e avaliação dos teores de As, Cu, Cd, Ni e Zn em ostras nas baías de Paranaguá e Guaratuba (CASTELLO, 2010).

O eixo leste-oeste apresentou temperatura média de 26°C e salinidade variou entre 10 e 17, enquanto que o eixo norte-sul apresentou temperatura média de 23,5°C e salinidade variando entre 5 e 15. Esses valores de salinidade estão dentro da gama característica para águas estuarinas que varia entre 5,0 e 32 (MIRANDA *et. al.*, 2002). Com estes resultados, podemos inferir que a Baía de Guaraqueçaba e Enseada do Benito são ambientes estuarinos com maior influência

do aporte de água doce que as Baías de Paranaguá e Antonina. Tal fato, também reportado por Anjos (2006), é de grande importância, pois é através deste aporte que algumas espécies químicas, como nutrientes, metais e metalóides, entram no ambiente estuarino. Como evidência, esta influência se reflete em níveis maiores de sólidos suspensos totais e menor transparência da água em Guaraqueçaba, em relação a Paranaguá, além de maiores valores de clorofila-a, demonstrando que a região é eutrofizada e com alta produtividade (ANJOS, 2006). Como já discutido anteriormente, fatores ambientais como temperatura e salinidade também afetam a captação de metais e metalóides (SILVA *et. al.*, 2006).

No caso do cromo, estudo pretérito nos sedimentos, mostrou um decréscimo em direção à região externa do eixo leste-oeste do CEP, com concentrações elevadas na Baía de Antonina, e maior biodisponibilidade do elemento próximo à cidade de Paranaguá, indicando aporte do cromo na região (SÁ, 2003). Em concordância com este estudo encontramos concentrações máximas na região de Paranaguá, e maiores médias na região mais interna nos dois eixos estudados, ou seja, na Enseada do Benito e em Antonina. Concentrações de cromo acima do permitido pela FAO também foram reportadas por Niencheski *et. al.* (2005) em músculo e fígado de *C. spixii* capturados no CEP.

Comparando os resultados obtidos no presente estudo, com os resultados de análises de metais pesados encontrados por Sá (2003) nos sedimentos na Baía de Paranaguá e Antonina, podemos inferir que o arsênio apresentou maiores concentrações totais em ambos os estudos. A distribuição deste elemento nos sedimentos do eixo leste-oeste do CEP apresentou acréscimo significativo nas proximidades de Paranaguá, local onde As se apresentou mais biodisponível, com níveis acima dos permitidos para os sedimentos, indicando a presença de fontes potenciais de arsênio no local. Altos níveis de arsênio em sedimentos são justificados por processos antropogênicos e também por um enriquecimento natural da região (SÁ, 2003).

No estudo conduzido por Anjos (2006), as concentrações totais de arsênio na água variaram entre 10,7 a 16,4 µg/L para as amostras de Guaraqueçaba e entre 20,3 a 25,2 µg/L para Paranaguá, teores semelhantes aos encontrados para ambientes estuarinos muito impactados, sendo possível que tais níveis estejam relacionados a fatores geológicos da região (SEYLER E MARTIN, 1990). As

amostras de Guaraqueçaba e Paranaguá coletadas durante o verão apresentaram altos teores de arsênio orgânico, que podem estar relacionados ao aumento da biomassa fitoplanctônica e da atividade biológica nesta estação. Este comportamento condiz com a literatura, pois o arsênio orgânico é produto da biotransformação do arsenato e excretado para o ambiente por bactérias e microalgas. O arsenato é absorvido pelo fitoplâncton durante a fotossíntese e entra no ciclo metabólico das algas, por sua semelhança com fosfato e nitrogênio (BAIRD, 2002). Além disso, o trabalho de Anjos (2006) detectou níveis inferiores de nutrientes dissolvidos e de As (V) no mês de março, que comprovam que o período de maior produção fitoplanctônica e de absorção de arsenato coincide com a diminuição de nitrato e fosfato (MILLWARD *et. al.*, 1996). A partir disto podemos hipotetizar que no mês de março de 2011, quando as amostras de *C. spixii* foram coletadas, grande parte do arsênio total estaria na forma de arsênio orgânico, possivelmente na como arsenobetaina. As concentrações de arsênio no músculo de *C. spixii* variaram de 6,14 até 40,02 mg/kg (peso seco) no setor de Benito/Guaraqueçaba e de 3,38 até 27,21 mg/kg em *C. spixii* de Antonina/Paranaguá, muito acima do permitido (1,0 mg/kg). Tal comportamento também foi verificado em outro compartimento da biota, as ostras *C. rhizophorae* da Baía de Paranaguá, nas quais o nível de As variou entre 4,22 a 10,82 µg/g, com padrão de variação espacial semelhante ao encontrado no presente estudo, e as maiores concentrações foram encontradas distante das fontes poluidoras antropogênicas (CASTELLO, 2010).

Por outro lado, os teores elevados de arsênio nos setores controle, especialmente no C1 (Guaraqueçaba), demonstram que a área em questão tem aporte este elemento e, portanto, não pode ser consideradas como área de referência. Katsumiti *et. al.* (2009) relatam que a área em questão não é isenta de contaminação em virtude da dispersão de contaminantes de áreas contaminadas pela circulação estuarina, corroborando com os nossos resultados.

No pretérito, o cobre foi detectado acima dos limites permitidos no fígado de *C. spixii*, o que pode ser explicado pelo fato de que o fígado é um órgão filtrador que tende a acumular contaminantes com maior intensidade que o tecido muscular (NIENCHISKI *et. al.*, 2005). Os níveis de cobre nos sedimentos foram menores que o limite crítico estabelecido pela CONAMA 344/04 em quase todo o eixo leste-oeste,

com exceção da região do Rio Itiberê, em Paranaguá (SÁ, 2003). Tal região, a qual recebe uma grande quantidade de efluentes urbanos, coincide com o setor com maiores concentrações médias de Cu em bagres no presente estudo, e com níveis elevados para este metal em ostras (CASTELLO, 2010). Este elemento também se apresentou predominantemente na forma não biodisponível nos sedimentos (SÁ, 2003), o que corrobora com os resultados encontrados para os níveis de Cu em bagres amarelos, que foram muito baixos quando comparados ao limite para consumo humano. Os resultados obtidos por Anjos (2006) mostraram que em Paranaguá e Guaraqueçaba o cobre se apresenta complexado na forma dissolvida, o que nos leva a supor que está pouco biodisponível nestes ambientes, sendo que em Paranaguá foram obtidos níveis mais elevados de cobre por sua associação ao material coloidal encontrado nas amostras desta região, fatos que corroboram os resultados encontrados no presente estudo.

Níquel foi encontrado muito acima do limite crítico em sedimentos ao longo de todo o eixo leste-oeste e com maior biodisponibilidade em Paranaguá (SÁ, 2003). Porém este padrão não se repetiu nas análises dos peixes, as quais resultaram em teores inferiores ao máximo permitido para pescado e com níveis máximos encontrados na região de Antonina. Tal resultado corrobora com as informações reportadas por CASTELLO (2010), que encontrou baixas concentrações de níquel, entre 0,04 e 0,13 µg/g, em ostras (*C. rhizophorae*) em Paranaguá.

As elevadas concentrações de zinco em sedimentos da região mediana da Baía de Paranaguá, próxima ao canal do Anhaia e rio Itiberê, coincidem com o local onde este elemento se apresenta biodisponível (SÁ, 2003). Tal resultado corrobora o estudo efetuado por Castello (2010), com teores entre 1108,52 até 4761,33 µg/g em ostras na baía de Paranaguá, valores muito acima da legislação e relacionados à mesma área contaminada relatada para sedimentos. Níveis elevados de Zn em bagres amarelos coletados no CEP foram encontrados em amostras de fígado do peixe (NIENCHESKI *et. al.*, 2005). Apesar das concentrações médias de Zn não ultrapassarem o limite para pescado em *C. spixii* no presente estudo, valores máximos e pontuais foram muito acima do permitido na Enseada do Benito, em Paranaguá e em Antonina, o que demonstra um início de acumulação deste metal.

5.5. FONTES DE CROMO, ARSÊNIO, COBRE E ZINCO E RISCOS PARA O CONSUMO HUMANO

As diferentes fontes de entrada de metais pesados no ambiente aquático marinho foram investigadas por Goldberg (1995), que constatou que estes elementos não degradáveis ocorrem naturalmente em mares costeiros e não são particularmente tóxicos quando na forma condensada livre, e sim quando na forma de cátions que se ligam a compostos orgânicos e se acumulam em organismos marinhos.

O aumento da poluição ambiental por metais pesados e metalóides tem se intensificado devido ao uso histórico destes elementos pelos seres humanos em diferentes áreas. Fato este que aumenta suas concentrações de duas maneiras em especial, através da introdução antropogênica nas vias de transporte e entrada destes elementos no ambiente e nos organismos, ou seja, na água, ar, solo e alimentos; e através de alterações na especiação ou forma química do elemento, que podem alterar sua toxicidade (ADEYEYE *et. al.*, 1996).

A principal consequência da contaminação em peixes é o efeito de bioacumulação de traço em seus tecidos, e a possibilidade de assimilação destes contaminantes através da dieta pelos seres humanos (JABEEN *et. al.*, 2010; CASTRO-GONZÁLEZ *et. al.*, 2008). Os fatores positivos do consumo de peixes pelo homem podem ser neutralizados quando possuem metais pesados acumulados em seus tecidos. Peixes passam a representar um risco para sua própria saúde, a de seus predadores e para o consumo humano, devido à toxicidade, aos efeitos cancerígenos e as propriedades mutagênicas e teratogênicas de contaminantes metálicos. A acumulação de elementos-traço nos peixes pode causar distúrbios no crescimento, reprodução, imunossupressão, mudanças histopatológicas na pele, brânquias, fígado e rins, além de deformações no esqueleto (ADEYEYE *et. al.*, 1996; BURGER E GOCHFELD, 2005; CASTRO-GONZÁLEZ *et. al.*, 2008).

Desta forma, a ingestão de peixes deve ser regulamentada de maneira mais restritiva e específica, com base em informações sobre o conteúdo de metais pesados e arsênio em determinadas espécies de peixes, que podem ser assimilados pela dieta humana, a fim de diminuir os riscos deste consumo em termos de saúde pública. Especial atenção deve ser dispensada aos metais considerados de alta

toxicidade para a vida marinha, que são em ordem decrescente: mercúrio, cádmio, prata, níquel, selênio, chumbo, cobre, cromo, arsênio e zinco; e de maiores riscos à saúde humana: mercúrio, chumbo cádmio e arsênio (ISLAM & TANAKA, 2004; CASTRO-GONZÁLEZ *et. al.*, 2008).

As concentrações dos elementos no filé de *C. spixii* coletados no Complexo Estuarino de Paranaguá foram similares em todos os setores de coleta, no que diz respeito à sequência de elementos encontrados em maiores quantidades, que em ordem decrescente foi: Zn > As > Cu > Cr > Ni. Com relação aos limites máximos permitidos para o consumo humano estabelecido pela FAO e ANVISA, como já descrito anteriormente, somente o arsênio e o cromo ultrapassaram o limite em todos os peixes amostrados, com maiores concentrações médias em Guaraqueçaba e Enseada do Benito, respectivamente.

O cromo é amplamente utilizado em processos industriais, na metalurgia, indústria química, produção de cerâmicas, tintas, explosivos, explosivos, papel e curtumes de couro, além de que quando associado ao fosfato é utilizado como fertilizante (EISLER, 1986; ADEYEYE *et. al.*, 1996; JABEEN *et. al.*, 2010; ABDALLAH, 2008). Embora seja um elemento essencial, na forma cromo (III), que ajuda na utilização de açúcar, proteína e gordura, quando em excesso pode causar efeitos adversos à saúde humana. Na forma cromo (V) também possui efeitos biológicos adversos, como redução do crescimento e mortalidade, além de ser cancerígeno para os organismos (SÁ, 2003; DEMIREZEN *et. al.*, 2006).

As formas químicas mais tóxicas do elemento são cromo hexavalente (Cr^{+6}) e cromo trivalente (Cr^{+3}), que podem causar a contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas, quando presente em efluentes não tratados domésticos e industriais, em resíduos sólidos e de atividades agrícolas. Já as emissões atmosféricas de Cr provenientes de indústrias produtoras de liga de cromo, combustão de carvão e produção de cimento, contribuem de 4 a 6 vezes mais para a contaminação de ambientes aquáticos que os resíduos sólidos (EISLER, 1986). A exposição de organismos a este elemento pode se dar pela ingestão de água e alimentos contaminados, e através da inalação de ar contaminado (EISLER, 1986; JABEEN *et. al.*, 2010). Pelo fato de causar efeitos prejudiciais à saúde, como câncer, alergias, danos ao fígado, irritação pulmonar, é importante que as restrições quanto ao seu consumo não sejam conflituosas com a ingestão diária recomendada,

que tem como nível máximo de ingestão tolerável de 20 a 30 mg por dia para adultos (EISLER, 1986; BURGER E GOCHFELD, 2005; DEMIREZEN *et. al.*, 2006; JABEEN *et. al.*, 2010).

O arsênio é um elemento semi metálico que pode se apresentar em diversos estados metálicos e é amplamente distribuído no ambiente, sua toxicidade varia na seguinte ordem decrescente: arsinas, arsenitos (compostos trivalentes inorgânicos), arsenóxidos (compostos trivalentes orgânicos), arsenatos (compostos pentavalentes inorgânicos), compostos orgânicos pentavalentes, compostos de arsônios e arsenio elementar (BARRA, 2000).

Como o As foi o elemento de maior concentração em *C. spixii* no presente estudo, é fundamental que tenhamos em vista as possíveis fontes deste elemento para o ambiente estuarino e a biota. O arsênio, liberado naturalmente para o ambiente através do intemperismo de rochas que contenham o elemento, está presente em regiões de atividade vulcânica, no solo, água e ar, com consideráveis variações dos teores de As em águas estuarinas, devido à composição geológica e a área de drenagem do ambiente (SÁ, 2003; ANJOS, 2006).

A presença de altos níveis de arsênio no ambiente e na biota também pode ser resultado de atividades antrópicas que utilizam este elemento, como a fabricação de vidros, pigmentos, ligas de chumbo e cobre, pesticidas, herbicidas, inseticidas, desfolhantes, subproduto da metalurgia, tratamento da madeira, indústria têxtil, aditivo alimentar na pecuária e como algicida na indústria naval, além de ser eliminado na queima de combustíveis fósseis e pela atividade de mineração (BARRA, 2000; BAIRD, 2002; SÁ, 2003; ANJOS, 2006).

O arsênio é uma substância cancerígena e teratogênica para humanos e animais, e pode causar malformação e morte de fetos, sendo que os compostos inorgânicos são os que apresentam maior toxicidade (As^{+3} e As^{+5}), de forma que estudos envolvendo a especiação do elemento, e não somente o conteúdo de arsênio total, são de grande importância para assegurar que a alimentação baseada em peixes não comprometa a saúde humana (EISLER, 1988; NG *et. al.*, 2003).

Estudos reportam que em alimentos marinhos o arsênio se apresenta predominantemente como um composto orgânico chamado arsenobetaina $[(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$, que é inofensivo a estes organismos e aos seres humanos, e quando ingerido é facilmente excretado na urina (FRANCESCONI, 2010). A

arsenobetaína é assimilada e retida em organismos marinhos com facilidade por ter alta similaridade com a forma biológica de nitrogênio e fósforo chamada Glicina betaína, utilizada como osmólito, fazendo com que estes organismos se adaptem às mudanças de salinidade (EISLER, 1988; BURGER E GOCHFELD, 2005; FRANCESCONI, 2010). Assim, a intoxicação de peixes por arsênio é rara, por este elemento apresentar-se na forma menos tóxica nos tecidos de organismos marinhos, fato que reafirma a necessidade de se conhecer não somente a concentração de arsênio total nos diversos compartimentos aquáticos, mas também a especiação na qual o arsênio se apresenta.

Apesar de não ter sido determinada a especiação de As em *C. spixii* do CEP, como citado na seção anterior, altas concentrações deste elemento já foram encontradas nos sedimentos da baía de Paranaguá, na água coletada em Paranaguá e Guaraqueçaba, e em ostras em regiões da baía de Paranaguá mais afastadas do porto (SÁ, 2003; ANJOS, 2006; CASTELLO, 2010). No presente estudo as maiores concentrações de As foram encontradas em bagres capturados no eixo norte-sul do CEP, que havia sido considerado como perfil controle, por estar distante das principais fontes antropogênicas de elementos-traço deste estuário. Para explicar estes resultados, propomos três hipóteses não excludentes: a primeira, de que por serem organismos de alta mobilidade, os peixes estudados, circulem entre os dois eixos do CEP, justificando as altas concentrações em ambos os perfis poluído e controle, é corroborada pelo estudo realizado por Katsumiti *et. al.* (2009); a segunda, de que exista um forte enriquecimento natural do CEP, provindo do intemperismo de rochas enriquecidas com o elemento, é sugerida pelos estudos de Sá (2003) e de NG (2003); finalmente, a terceira baseia-se no conhecimento de que no passado, atividades de mineração de ouro foram desenvolvidas na região à montante de Guaraqueçaba, as quais poderiam ter deixado passivos ambientais que atuariam como fonte potencial para este metalóide na região. Esta possibilidade, junto com resíduos de efluentes agrícolas, pode constituir uma alternativa para justificar os teores elevados de As nesta região.

Cobre e níquel apresentaram concentrações muito baixas, e não ultrapassaram o limite da FAO. O Cobre constitui um elemento essencial aos animais e plantas, por participar da formação de enzimas e de processos respiratórios, e pode se acumular por diversos meios dependendo das condições

ambientais e dos hábitos da espécie. Porém, doses elevadas causam problemas nos rins e no fígado. O nível máximo de ingestão tolerável de cobre é de 1 a 10 mg por dia, por pessoas adultas (DEMIREZEN *et. al.*, 2006).

As variações nas concentrações de cobre dependem dos níveis de tolerância de cada espécie e do período de acumulação passiva (ABDALLAH, 2008). O cobre pode ser proveniente de fontes naturais, como o intemperismo e dissolução de minerais que contém cobre e sulfetos de cobre. As fontes antrópicas, que incluem a corrosão de tubulações de cobre por águas ácidas, drenagem de água subterrânea contaminada, usos agrícolas de pesticidas e fungicidas contendo cobre, despejo de efluentes industriais e urbanos e a presença de tintas antiincrustantes, utilizadas em portos e marinas (CARVALHO E LACERDA, 1992; SÁ, 2003). Desta forma, apesar das baixas concentrações encontradas, no presente estudo, para Cu nos bagres do Complexo estuarino, percebemos que os níveis mais elevados coincidem com o local onde estão presentes as fontes antrópicas, como o Porto de Paranaguá, com maior concentração urbana e industrial, conseqüentemente onde se produz mais efluentes e resíduos agrícolas.

As principais fontes antropogênicas de níquel são a mineração, a queima de combustíveis fósseis, refinação de petróleo e indústrias eletrônicas (SÁ, 2003; DEMIREZEN *et. al.*, 2006). Apesar de estarem dentro dos limites permitidos para o pescado, os maiores teores de níquel em *C. spixii* no CEP foram registrados no setor da Baía de Paranaguá, local que coincidentemente abriga o porto de Paranaguá, no qual está instalado o terminal privado marítimo da empresa Cattalini, que tem como um de seus principais produtos os derivados de petróleo. Portanto, as possíveis fontes de Ni para o CEP são os resíduos das atividades ali desenvolvidas somados aos das embarcações e navios que trafegam na região.

A exposição de organismos aquáticos a ambientes e alimentos contaminados por níquel leva a diversos efeitos adversos, da redução no crescimento à mortalidade. Nos peixes, é possível perceber sinais da intoxicação por este elemento, que incluem perda de equilíbrio, convulsões e destruição das brânquias, levando à hipoxia sanguínea e morte (EISLER, 1998; DEMIREZEN *et. al.*, 2006). O Ni pode ser assimilado pelos seres humanos através da ingestão, inalação e absorção pela pele, causando problemas respiratórios, dermatites crônicas e é considerado cancerígeno (EISLER, 1998; SÁ, 2003; DEMIREZEN *et. al.*, 2006).

O zinco apresentou concentrações médias abaixo do valor limite da FAO, porém observando todos os dados obtidos, encontramos como já ressaltado anteriormente, valores superiores ao permitido em Antonina, Paranaguá e na Enseada do Benito. As principais fontes de zinco para o ambiente aquático incluem efluentes de esgotos, incineração de lixo, atividades de mineração, produção de ferro e aço, combustão de madeira e emissões atmosféricas (ABDALLAH, 2008).

O zinco é um metal essencial e sua incorporação parece ser independente das concentrações ambientais, sendo que o fitoplâncton é o compartimento da biota que mais assimila o Zn, devido a grande capacidade de precipitação de tal metal (SÁ, 2003; ABDALLAH, 2008). Peixes geralmente regulam as concentrações de Zn em seu tecido muscular, que acumulam preferencialmente no fígado, e geralmente não refletem possíveis mudanças ambientais. A dieta é considerada a principal via de assimilação de zinco por peixes, sendo que quando ocorre intoxicação aguda por este elemento, ocorre hipoxia tecidual e morte do indivíduo (EISLER, 1993). O Zn é essencial na dieta humana para o crescimento normal do indivíduo, porém grandes e pequenas concentrações são prejudiciais à saúde (DEMIREZEN *et. al.*, 2006). Concentrações excessivamente elevadas de Zn no corpo humano são atribuídas à intoxicação alimentar e levam à deficiência de cobre e doenças cardiovasculares.

Apesar de ocorrerem naturalmente em áreas costeiras e estuarinas, os elementos-traço se tornaram um dos grupos de poluentes aquáticos detectados com mais frequência nestes ambientes, devido às atividades humanas. Além disso, a entrada de metais na cadeia trófica tem como consequência a captação e acumulação destes pelos peixes, fonte de alimento à população humana. Portanto conhecer as fontes locais destes poluentes é uma tarefa essencial para que seja possível a preservação, recuperação e remediação do ecossistema, além de proporcionar segurança à alimentação e saúde humana.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo, além compreender um perfil atual da contaminação por elementos-traço na espécie de peixe estudada, possibilitou uma abordagem ampla da contaminação de diferentes compartimentos do CEP, entre eles sedimentos, peixes, água e ostras, em diferentes períodos de tempo, realizados em estudos pretéritos. (SÁ, 2003; NIENCHISKI *et. al.*, 2005; ANJOS, 2006; CASTELLO, 2010). Tais informações foram muito relevantes, pois corroboram com as obtidas neste estudo, e reforçam a possibilidade de contaminação e bioacumulação por traços, em especial por arsênio. Pois na região do Complexo Estuarino de Paranaguá, atividades potencialmente poluidoras, como efluentes urbanos e industriais, e atividades portuárias e agrícolas, são fontes de elementos-traço para o ambiente e a biota. A acumulação de elementos-traço em organismos é um dos efeitos mais marcantes da poluição dos ecossistemas aquáticos, que pode levar riscos ao consumo de frutos do mar de áreas contaminadas e consequências à saúde humana (BARBIERI *et. al.*, 2010; DEMIREZEN *et. al.*, 2006).

Os dados biológicos de *Cathorops spixii* capturados no CEP mostraram que existem diferenças entre o tamanho e o peso dos exemplares com relação ao local onde foram capturados, com peixes maiores e mais pesados no eixo leste-oeste, porém tal relação não teve influência do sexo do exemplar. Além disso, as concentrações de elementos-traço no tecido muscular da espécie apresentaram correlações positivas com o tamanho e o peso para Cobre e Níquel. Já as concentrações de As, Cr e Zn diminuíram de acordo com o crescimento e aumento de peso dos exemplares.

Apesar da complexidade dos processos envolvidos na bioacumulação de metais em organismos, o uso de bioindicadores quantitativos parece ser confiável para avaliar a biodisponibilidade de contaminantes e a contaminação do ambiente (NAKHLE *et. al.*, 2007). Neste contexto, o *Cathorops spixii* se apresentou como um bom bioindicador das concentrações de elementos- traço para o CEP para a maioria dos elementos analisados no presente estudo.

Todos os elementos investigados (Cr, As, Cu, Ni, Zn) apresentaram padrões de distribuição espacial distintos, porém suas concentrações não diferiram quanto ao sexo dos exemplares. Quanto ao padrão de distribuição espacial, arsênio

apresentou maior afinidade com o setor baía de Guaraqueçaba, enquanto que o níquel e o cobre tiveram comportamento oposto, tendo mais afinidade com os setores baía de Antonina e baía de Paranaguá. Zinco e cromo não apresentaram um padrão definido de distribuição espacial.

Cromo, arsênio e zinco apresentaram concentrações acima das permitidas para o pescado pelas legislações consultadas. Ao contrário do cobre e do níquel, que não ultrapassaram o limite permitido pela legislação. Tendo em vista a falha legislação correspondente aos níveis de elementos-traço, tanto na água e nos sedimentos, e principalmente em organismos marinhos, que é muito abrangente e desconsidera qualquer variação específica, metabólica ou mesmo a capacidade de assimilação e excreção de traços, percebemos a necessidade de uma reavaliação dos limites estabelecidos por instituições nacionais e internacionais. Além disso, o não cumprimento de políticas ambientais e a falta de planejamento e a ausência de gestão costeira efetiva, nos levam a crer que problemas de poluição costeira e marinha irão, provavelmente, se intensificar, representando um risco ecológico e de saúde pública nos próximos anos.

A poluição costeira e marinha por metais traço já vem causando mudanças na estrutura e função de diferentes níveis tróficos em grandes áreas do globo e o impacto causado à pesca e às atividades comerciais que dependem de recursos marinhos são os que despertam particular interesse, por estarem ligados com a economia e a saúde pública. Uma eficaz gestão sustentável do ambiente costeiro deve incluir o monitoramento dos níveis de elementos-traço em peixes, e deve ser iniciada em escala local, para atingir uma escala global onde seja garantida a sustentabilidade e melhor utilização de recursos.

Sugerimos que os estudos futuros sobre a concentração de metais na área e em organismos se preocupem com a especiação do metal, especialmente o arsênio, que demonstrou ser um possível problema ao ambiente e a biota. Bem como a estudos bioquímicos, que possibilitem o entendimento das reações metabólicas dos organismos com relação aos metais, e sua fase de vida. Além de estudos que abordem todo o Complexo Estuarino de Paranaguá, integrando diferentes compartimentos, incluindo a análise da qualidade da água, sedimentos e biota, para um futuro monitoramento da área, que possibilite encontrar as fontes desta contaminação e a mitigação do problema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, M. A. M. Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. **Journal of Marine Systems**. v. 73., p. 114-122, 2008.

ADEYEYE, E. I.; AKINYUGHA, N. J.; FESOBI, M. E.; TENABE, V. O. Determination of some metals in *Clarias gariepinus* (Cuvier and Valenciennes), *Cyprino carpio* (L) and *Oreochromis niloticus* fishes in a polyculture freshwater pond and their environments. **Aquaculture**. v. 47, p 205–214, 1996.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Decreto nº 55871 de Março de 1965. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm. Acesso em 16 de Agosto de 2011.

AL-YOUSUF, M.H.; EL-SHAHAWI, M.S.; AL-GHAIS, S.M.. Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. **Sci. Total. Environ.** v. 256, p 87–94, 2000.

ANAN, Y.; KUNITO, T.; TANABE, S.; MITROFANOV, I.; AUBREY, D. G. Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**. v. 51, p 882-888, 2005.

ANJOS, V. E. **Especiação de cobre e arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 175 f. Dissertação (Pós- graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

AZEVEDO, J.S.; FERNANDEZ, W.S.; FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. T. I.; BRAGA, E. S. Use of *Cathorops spixii* as bioindicator of pollution of trace metals in the Santos Bay, Brazil. **Ecotoxicology**. v.18, p. 577-586, 2009.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARBIERI, E.; PASSOS, E. A.; ARAGÃO, K. A.S.; SANTOS, D. B.; GARCIA, C. A. B. Assessment of trace metal levels in catfish (*Cathorops spixii*) from Sal River Estuary, Aracaju, State of Sergipe, Northeastern Brazil. **Water Environ. Res.** v. 82, p. 2301-5, 2010.

BARBOSA, S.C.T. **Mercúrio total em *Cathorops spixii* Agassiz, 1829 (Actinopterygii- Ariidae) no estuário do Rio Goiana: variações espaciais e**

sazonais. 35 f. Dissertação (Pós- Graduação em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2010.

BARLETTA, M.; AMARAL, C.S.; CORREA, M.F.M.; GUEBERT, F.M.; DANTAS, D.V.; LORENZI, L. Factors affecting seasonal variations in demersal fish assemblages at an ecocline in a tropical-subtropical estuary. **J. Fish Biol.** v. 73, p. 1314-1336, São Paulo, 2008.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; LA GUARDIA, M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova.** v. 23, p 58-70, 2000.

BIGARELLA, J. J. **A Serra do Mar e a porção oriental do estado do Paraná.** Secretaria do Estado e do Planejamento/ ADEA: Curitiba, 1978. 248p.

BOON, J.P.; LEWIS, W.E.; CHOY, M.R.; ALLCHIN, C.R.; LAW, R.J.; de BOER, J. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web. **Environ. Sci. Technol.** v.36, p.4025–4032, 2002.

BRANDINI, N. **Variação espacial e sazonal da produção primária do fitoplâncton em relação às propriedades físicas e químicas na Baía das Laranjeiras e áreas adjacentes do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná - Brasil).** 85 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Setor de Ciências Biológicas - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. **Environmental Research.** v. 99, p 403-412, 2005.

CABELO-GARCÍA, A.; PREGO, R. Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (N. W. Spain). **Marine Environmental Research.** v.56, p 403-422, 2003.

CANLI, M.; ATLI, G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. **Environmental Pollution.** v. 121, p 129-136, 2003.

CASTELLO, B. F. L. **Avaliação dos teores de As, Cu, Cd, Ni e Zn em ostras, *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), nas baías de Paranaguá e Guaratuba, Paraná.** Dissertação. (Mestrado em Sistemas costeiros e oceânicos) – Setor de Ciências da terra – Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

CASTRO-GONZÁLEZ, M. I.; MÉNDEZ-ARMENTA, M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 26, p 263-271, 2008.

CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D. Heavy Metals in the Guanabara Bay Biota: Why Such Low Concentrations? **Ciência e Cultura**. v. 44, p 184-186, 1992.

CHAPMAN, P.M. & WANG, F. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environ. Toxicol. Chem.** v.20, p.3-22, 2001.

CHEN, M.-H., CHEN, C.-Y. Bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in grey mullet *Liza macrolepis*. **Mar. Pollut. Bull.** v. 39, p 239–244, 1999.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Oxford University Press: Oxford, 2001. 161p.

COHEN, T.; HEE, S. S. Q.; AMBROSE, R. F. Trace metals in fish and invertebrates of Three California Coastal Wetlands. **Marine Pollution Bulletin**. v. 42, p 224-232, 2001.

CORREA, M.F.M. **Ictiofauna Demersal da Baía de Guaraqueçaba (Paraná, Brasil). Composição, Estrutura, Distribuição Espacial, Variabilidade Temporal e Importância como Recurso**. Tese- Universidade Federal do Paraná, 2001

DANTAS, D.V.; BARLETTA, M.; COSTA, M.F.; BARBOSA-CINTRA, S.C.T.; POSSATTO, F.E.; RAMOS, J.A.A.; LIMA, A.R.A. Movement patterns of catfishes in a tropical semi-arid estuary. **J. Fish. Biol.** São Paulo, 2010.

DEMIREZEN, D.; URUÇ, K. Comparative study of trace elements in certain fish, meat and meat products. **Meat Science**. v. 74, p. 255-260, 2006.

EISLER, R. **Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review**. Contaminant Hazard Reviews Report No. 12. Patuxent Wildlife Research Center. 65p., 1988.

EISLER, R. **Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review**. Contaminant Hazard Reviews Report No. 6. Patuxent Wildlife Research Center. 38p., 1986.

EISLER, R. **Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review.** Contaminant Hazard Reviews Report No. 34. Patuxent Wildlife Research Center. 95p., 1998.

EISLER, R. **Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review.** Contaminant Hazard Reviews Report No. 26. Patuxent Wildlife Research Center. 126p., 1993.

EKPO, B.O. & IBOK, U.J. Temporal Variation and trace metals in freshwater and fish from Calabar River, S.E. Nigeria. **Environmental Geochemistry and Health.** v.21, p. 51–66, 1999.

FAO (Food and Agriculture Organization), **Compilation of Legal Limits for Hazardous Substances in Fish and Fishery Products.** FAO Fishery Circular No. 464, p. 5–100, 1983.

FARKAS, A.; SALÁNKI, J.; SPECZIÁR, A. Age and size specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. **Water Research.** v. 37, p 959-964, 2003.

FÁVARO, L.F.; FREHSE, F.A.; OLIVEIRA, R.N.; SCHWARZ JÚNIOR, R. Reprodução do bagre amarelo, *Cathorops spixii* (Agassiz) (Siluriformes, Ariidae), da baía de Pinheiro, região estuarina do litoral do Paraná, Brasil. **Rev. Bras. Zool.** v.22, p.1022-1029, 2005.

FERNANDES, C.; FONTAÍNHAS-FERNANDES, A.; PEIXOTO, F.; SALGADO, M. A. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz-Paramos coastal lagoon, Portugal. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v. 66, 426-431, 2007.

FIGUEIREDO, J.L. & MENEZES, N. **Manual de Peixes Marinhos do Sudeste do Brasil – II. Teleostei (1).** Museu de Zoologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 110 p, 1978.

FISK, A.T.; HOBSON, K.A.; NORSTROM, R.J. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web. **Environ. Sci. Technol.** v.35, p.732–738, 2001.

FRANCESCONI, K. A. Arsenic species in seafood: Origin and human health implications. **Pure and Applied Chemistry.** v. 82, p 373-381, 2010.

FROESE, R. & PAULY, D. (Eds) 2010 Fishbase. World Wide Web electronic publication. Disponível em: www.fishbase.org. Acesso em: 26 junho 2010.

GOLDBERG, E.D. Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. **Marine Pollution Bulletin**. v. 31, p152–158, 1995.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), **Contagem da população, 2007**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem_final/ta_bela1_1_21.pdf. Acesso em 26 de junho de 2010.

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. **Mar. Pollut. Bul.** v. 48, p.624–649, 2004.

JABEEN, F.; CHAUDHRY, A. S. Monitoring trace metals in different tissues of *Cyprinus carpio* from the Indus River in Pakistan. **Environ. Monit. Assess.** v.170, 645-656, 2010.

JARIC, I., VISNJIC-JEFTIC, Z., CVIJANOVIC, G., GACIC, Z., JOVANOVIC, L., SKORIC, S., & LENHARDT, M. Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. **Microchemical Journal**. v. 98, p 77-81, 2011.

JOYEUX, J. C.; FILHO, E. A. C.; JESUS, H. C. Trace metal concentration in Estuary fishes from Vitoria Bay, ES, Brazil. **Braz. Arch. Biol. Technol.** v. 47, p. 765-774, 2004.

KARADEDE-AKIN, H. & UNLU, E. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. **Environ. Monit. Assess.** v. 131, p. 323–337, 2007.

KARADEDE, H., OYMAK, S. A., & UNLU, E. Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. **Environment International**. v. 30, p 183-188, 2004.

KASPER, D.; BOTARO, D.; PALERMO, E. F. A.; MALM, O. Mercúrio em peixes - fontes e contaminação. **Oecologia Brasiliensis**. v.11, p. 228-239, 2007.

KATSUMITI, A. [et.al.]. An assessment of acute biomarker responses in the demersal catfish *Cathorops spixii* after the Vicuña Oil Spill in a harbour estuarine area in Southern Brazil. **Environ. Monit. Assess.** v.152, p.209–222, 2009.

KEHRIG, H. A.; COSTA, M.; MALM, O. Estudo da contaminação por metais pesados em peixes e mexilhões da Baía de Guanabara – Rio de Janeiro. **Tropical Oceanography (Revista online)**. v.35, p 32-50, 2007.

KUNIYOSHI, L.S.; BRAGA, E. S.; FAVARO, D. I. T. Uso do arsênio na avaliação da qualidade do pescado: necessidade de adequação da legislação ambiental. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, V, 2011, Santos (SP). **Anais**. Disponível em: < <http://www.vsbo.io.usp.br/trabs/076.pdf>>. Acesso em 24 de Outubro de 2011.

LANA, P. C.; BIANCHINI, A.; RIBEIRO, C. A. O. ; NIENCHESKI, L. F. H.; FILLMANN, G.; SANTOS, C. S. G.. **Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas**.1. ed. v. 1. 156 p. cap. 4 e 7. Rio de Janeiro: Museu Nacional, 2006.

LANA, P. C. Macrofauna bêntica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná). **Nerítica**. v. 1, p 79-89, 1986.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay**. In: Seeliger, U.; Kjerfve, B. (Org.). Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Berlin: Springer Verlag, v. 144, p. 132-145, 2001.

LAWS, E.A. **Aquatic Pollution: An introductory text**. In: John Wiley & Sons (ed), New York, 1993.

MANSILLA-RIVERA, I., & RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. Metal levels in fish captured in Puerto Rico and estimation of risk from fish consumption. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 60, p 132-144, 2011.

MARCOVECCHIO, J.E. The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. **Sci. Total. Environ.** v. 323, p.219–226, 2004.

MARONE, E. MACHADO, E. C.; LOPES, R. M.; DA SILVA, E. T. Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay estuarine system, southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, p. 169-181, 2005.

MENDIL, D.; DEMIRCI, Z.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species from the Black Sea, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**. v.48, p 865-870, 2010.

MILLWARD, G. E.; KITTS, H. J.; COMBER, S. D. W.; EBDON, L.; HOWARD. Methylated arsenic in the Southern North Sea. **Estuarine, Coastal and Shelf Scienc**. v. 43, p1-18, 1996.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MOISEENKO, T.I., & KUDRYAVTSEVA, L.P. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. **Environmental Pollution**. v. 114, p 285-297, 2001.

MONTAVANELLI, A. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem**. 150 p. Dissertação (Pós-graduação em Geologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 1999.

MOREIRA, E. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. Tese doutorado (Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 2010.

NAKHLE, K.; COSSA, D.; CLAISSE, D.; BELIAEFF, B.; SIMON, S. Cadmium and mercury in Seine Estuary flounders and mussels: the results of two decades of monitoring. **Journal of Marine Science**. v. 64, p 929–938, 2007.

NG, J. C.; WANG, J.; SHRAIM, A. A global health problem caused by arsenic from natural sources. **Chemosphere**. v. 52, p. 1353-1359, 2003.

NIENCHESKI, L.F; PINHEIR, E.M; WALLNER-KERSANAC , M; AUMGARTEN, M.G.Z.; MACHADO, E.C.; SILVEIRA, I.M.O.; FLORES MONTES, M & RAMOS, J.F. **Metais em peixes e organismos filtradores ao longo da costa brasileira (Projeto RECOS- Instituto do Milênio)**. II Congresso Brasileiro de Oceanografia, Vitória, 2005.

NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H.L.; BARAJ, B.; WELLS, D.; SMITH, R. Mercury in Fishes from Patos and Mirim Lagoons, Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. v.42, p.1403-1406, 2001.

POSSATTO, F. E. **Ecologia alimentar nas diferentes fases ontogenéticas de *Cathorops spixii*, *C. agassizii* e *Sciades herzbegii* (Actinopterygii –Ariidae)**. 89p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2010.

QIU, Y-W. ; DUANLIN; QUINLIU, J.; ZENG, E.Y. Bioaccumulation of trace metais in farmed fish from South China and potential risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.74, p 284-293, 2010.

REJOMON, G.; MAIR, M.; JOSEPH, T. Trace metal dynamics in fishes from the southwest coast of India. **Environ. Monit. Assess**. v. 167, p 243-255, 2010.

ROCHA, M.L.C.F. **Indicadores ecológicos e bioindicadores de contaminação ambiental na ictiofauna da Baía de Santos e do canal de Bertioga, São Paulo, Brasil**. 205p. il. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Biológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

SÁ, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 106 f. Dissertação (Pós- graduação em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2003.

SÁ, F.; MACHADO, E. C.; ANGULO, R. J.; VEIGA, F. A.; BRANDINI, N. Arsenic and Heavy metals in Sediments near Paranaguá Port, Southern Brazil. **Journal of Coastal Research**. Special issue 39, p. 1066-1068, 2006.

SCHMIDT, T.C.S. [*et. al.*]. Taxocenose de bagres marinhos (Siluriformes, Ariidae) da região estuarina de São Vicente, SP, Brasil. **Biota Neotrop**. v.8, p. 073-081, 2008.

SINDERMAN, C.J. **Ocean Pollution: effects on living resources and humans**. Boca Raton: CRC Press., 1996. 275p.

SEYLER, P.; MARTIN, J. M. Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. **Marine Chemistry**. v.29, p 277-294, 1990.

SILVA, W. L.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C.; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-trago em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**. v. 29, p 256-263, 2006.

SOARES, C. R.; BARCELOS, J. H. Considerações sobre os sedimentos de fundo das baías de Laranjeiras e de Guaraqueçaba, Complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná, Brasil). **Boletim Paranaense de Geociências**. v. 43, p 41-60, 1995.

STORELLI, M. M. Potential human risks from metals (Hg, Cd and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). **Food and Chemical Toxicology**. v. 46., p. 2782-2788, 2008.

SUZUKI, T.; MIYAMA, T., TOYAMA, C. The chemical form and bodily distribution of mercury in marine fish. **Bull. Environ. Contac. Toxicol.**, v.10, p. 347–355, 1973.

TURKMEN, M.; CIMINLI, C. Determination of metals in fish and mussel species by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Food Chemistry**. v.103, p 670-675, 2007.

UNDERWOOD, A.J. **Experiments in Ecology: Their Logical Design and Interpretation Using Analysis of Variance**. Cambridge: Cambridge Univ. Press., 1997.

VAN DEN BERG. **Determination of metal speciation in seawater using cathodic stripping voltammetry**: Metals in surface water. Michigan: Ann Arbor Press. p134-151, 1998.

VERNENBERG, F. J. **Biological monitoring of marine pollutants**. Academic Press: New York, 1981.

VICENTE-MARTORELL, J.J.; GALINDO-RIANO, M.D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M.D. Bioavailability of haeavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, p 823-836, 2009.

WAELES, M.; RISO, R. D.; MAGUER, J. F.; LE CORRE, P. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire Estuary and North Biscay continental shelf, France. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 59, 49-57, 2004.

ANEXO

TABELA 7. DADOS BRUTOS DE TODOS OS EXEMPLARES DE *C. SPIXII* NOS LOCAIS DE COLETA.(P1= ANTONINA, P2= BAÍA DE PARANAGUÁ, C1= GUARAQUEÇABA E C2= ENSEADA DO BENITO), SEXO (F= FÊMEA, M= MACHO), CT (COMPRIMENTO TOTAL cm), PESO (g) E CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO (mg/kg).

Local	Sexo	CT	Peso	Cromo	Arsênio	Cádmio	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco
P 1	F	16,7	33,58	0,668	19,928	0,001	1,038	0,281	0,133	29,991
P 1	M	16,8	27,98	0,628	12,326	0,005	1,034	0,114	0,150	40,549
P 1	F	19	56,23	0,558	11,779	0,008	0,878	0,105	0,081	25,297
P 1	F	16,2	34,69	0,636	13,917	0,013	0,944	0,359	0,096	24,548
P 1	M	16,3	31,41	0,623	22,055	0,011	1,204	0,114	0,114	77,202
P 1	M	15,5	27,33	0,449	18,278	0,011	1,242	0,240	0,009	17,916
P 1	F	23,7	112,55	1,244	4,220	0,003	0,942	0,983	0,268	14,228
P 1	M	19,5	65,9	0,411	19,944	0,004	1,029	0,373	0,281	26,928
P 1	M	20,6	83,44	0,500	13,964	0,010	1,021	0,318	0,251	23,913
P 1	F	26,4	136,8	0,339	4,920	0,009	0,991	0,646	0,241	17,770
P 1	M	21	70,54	0,348	3,862	0,013	1,284	0,482	0,323	31,130
P 1	F	15	22,33	0,649	3,385	0,009	1,297	0,303	0,206	44,344
P 2	M	13,4	37,83	0,606	6,174	0,007	1,496	0,368	0,233	18,003
P 2	F	17,5	39,41	0,618	9,488	0,007	1,409	0,422	0,258	20,558
P 2	M	16,4	32,85	0,836	14,895	0,001	0,858	0,124	0,484	19,720
P 2	F	16,1	31,82	0,623	16,301	0,011	1,551	0,366	0,282	24,353
P 2	F	21,5	64,13	0,349	8,576	0,010	1,227	0,299	0,280	17,230
P 2	M	20,6	52,46	0,854	6,113	0,003	1,326	0,157	0,371	18,969
P 2	M	17,2	33,96	0,735	10,892	-0,004	1,174	0,132	0,148	22,069
P 2	F	17,5	36,4	0,815	6,715	0,000	1,280	0,151	0,261	79,998
P 2	M	19	51,44	0,630	12,801	0,006	1,322	0,475	0,284	23,112
P 2	F	16,4	35,72	0,821	26,689	-0,002	1,159	0,553	0,168	70,578
P 2	M	18,7	50,09	0,688	25,873	0,001	1,233	0,247	0,179	46,836
P 2	F	23,1	114,12	0,368	27,211	0,010	1,468	0,350	0,243	21,250
C 1	M	16,3	29,32	0,590	19,111	0,003	0,926	0,114	0,106	40,185
C 1	F	17,5	37,96	0,355	24,660	0,009	1,480	0,230	0,004	23,501
C 1	F	17	39,02	0,577	39,792	0,015	0,949	0,121	0,121	42,686
C 1	M	17,9	45,02	0,371	27,472	0,012	0,902	0,230	0,089	19,259
C 1	M	16	27,28	0,602	23,613	0,012	1,195	0,257	0,065	29,492
C 1	M	16,1	39,12	0,589	31,818	0,005	0,930	0,092	0,069	29,325
C 1	F	17,1	32,87	0,353	40,025	0,011	1,229	0,191	0,124	19,341
C 1	F	17,7	41,77	0,390	37,422	0,010	1,500	0,285	0,125	27,150
C 1	M	14,8	28,08	0,318	16,296	0,009	1,094	0,304	0,092	28,423
C 1	F	15,5	32,7	0,831	15,657	-0,003	1,057	0,156	0,158	15,904
C 1	F	17,2	48,04	0,330	6,141	0,014	0,957	0,179	0,087	17,366
C 1	M	15,5	33,63	0,825	7,128	-0,005	0,876	0,150	0,170	21,602
C 2	M	12,5	13,47	0,818	10,828	-0,002	0,880	0,177	0,153	31,590
C 2	M	13,1	18,2	0,731	18,823	0,001	1,119	0,261	0,158	39,482
C 2	M	17,2	37,89	0,873	10,491	0,003	1,450	0,335	0,167	49,201
C 2	M	19,5	50,47	0,374	8,785	0,005	1,160	0,291	0,272	34,682
C 2	F	16,5	36,27	0,781	13,402	0,003	1,337	0,357	0,292	17,743
C 2	M	14	24,24	0,789	14,786	-0,001	0,937	0,177	0,091	20,337
C 2	F	17,8	47,12	0,813	16,805	-0,003	1,262	0,094	0,158	20,192
C 2	F	18,2	47,68	0,932	26,434	0,010	1,476	0,582	0,251	26,931
C 2	F	14,3	22,69	0,589	20,114	-0,001	1,022	0,218	0,173	31,922
C 2	F	17,2	33,76	0,803	31,525	-0,003	1,330	0,190	0,171	34,537
C 2	M	16,4	32,68	0,785	10,354	0,006	1,681	0,314	0,183	37,534
C 2	F	18,8	42,61	0,790	11,771	-0,001	1,248	0,285	0,139	88,313