

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**Utilização da Espectrometria de Massa (ICP-MS) no Estudo da Bioacumulação de  
Metais em Moluscos Bivalves nos Estuários de Ilhéus - BA.**

Aluno: Danilo Chagas Vasconcelos

Orientador: Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Utilização da Espectrometria de Massa (ICP-MS) no Estudo da Bioacumulação de  
Metais em Moluscos Bivalves nos Estuários de Ilhéus - BA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da  
Escola de Engenharia da Universidade Federal de  
Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do  
título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área: Ciências das Radiações

Orientador: Prof. Arno Heeren de Oliveira  
Departamento de Engenharia Nuclear

**Danilo Chagas Vasconcelos**

Belo Horizonte- Minas Gerais

2006



**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:**

**“Utilização da Espectrometria de Massa (ICP-MS) no Estudo da Bioacumulação de Metais em Moluscos Bivalves nos Estuários de Ilhéus - BA”.**

**ALUNO: Danilo Chagas Vasconcelos**

**Comissão Examinadora constituída por:**

**ORIENTADOR:** \_\_\_\_\_  
**Prof. Arno Heeren de Oliveira, Doutor**

\_\_\_\_\_  
**Clemente José Gusmão Carneiro, Doutor.**

\_\_\_\_\_  
**Jane Lima dos Santos, Doutora**

**Área de concentração:** Ciências das Radiações

## **Agradecimentos**

Ao longo da elaboração desta dissertação contei com a ajuda, o estímulo e o carinho de diversos amigos, os quais representam minha família aqui na cidade de Belo Horizonte

Agradeço ao Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira pelo companheirismo, orientação, e confiança e a Prof. Dra Maria Isabel Guimarães Severo meu muito obrigado.

Aos demais professores e funcionários do DEN, pela ajuda na minha formação e pela competência como foi exercida;

Ao Service Central d'Analyse de Lyon-CNRS pela realização das análises utilizando o ICP-MS.

À Capes pela bolsa concedida;

Aos meus amigos que estão distantes e ao mesmo tempo tão pertos, Luiza Fernanda, Ana Cássia Freire, Balbino Lino, Rafael Botelho, Rafael Cavalcante, Fabiana Damasceno, Rachel Rezende, Fábio André, Kaline Benevides, Estanília e Graça Barreto pela amizade.

Aos meus amigos mineiros Alexandre, Ricardo, Tom, Ana, Ilza Dalmázio, Higor Braga, Cássia e aos GRANDES Gustavo Costa e Leandro Almir.

Aos meus amigos do DEN Renato Reis, Cristina, Irêda, Paulo Padapeq, Larissa Thompson, Valéria Cuccia, Luciene Motta, Mário Marthins, Nayara Severo, e a Jane Lima.

À minha família mineira um carinho muito especial para Bruna Carolina e a D.Sheila Cortez, foram cafés inesquecíveis;

Aos meus pais Judite Chagas de Oliveira e José Vasconcelos de Oliveira

Meus irmãos, Marta Sulamita, Wilson, Micheline, Luciano, Milena, Aline, Marisa e Saulo.

Aos meus sobrinhos que eu amo muito, João Fernando, Mariana e Ana Luiza.

A Deus pela presença intensa em minha vida.

O meu mais sincero muito Obrigado

*É preciso que desenvolvamos as duas asas:  
a do amor e a do conhecimento.*

*Maria Helena Fernández Leite*

*Dedico este trabalho a minha família e amigos.*

## SUMÁRIO

RESUMO .....	I
ABSTRACT .....	II
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	IV
INTRODUÇÃO .....	5
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1.1 METAIS PESADOS.....	7
1.1.1 <i>Chumbo</i> .....	9
1.1.2 <i>Mercúrio</i> .....	10
1.1.3 <i>Cádmio</i> .....	11
1.1.4 <i>Arsênio</i> .....	11
1.1.5 <i>Cobre</i> .....	12
1.2 INDICADORES E MONITORES DE METAIS.....	19
1.3 ECOTOXICIDADE .....	23
1.4 MÉTODOS DE ANÁLISES .....	26
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	32
2.2 MATRIZES E PONTOS DE COLETA .....	35
2.3 AMOSTRAS ABIÓTICAS.....	35
2.4 AMOSTRAS BIÓTICAS .....	38
2.5 MÉTODO DE ANÁLISE .....	41
2.6 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA.....	43
2.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	43
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	44
3.2 RESULTADOS DA PRIMEIRA COLETA .....	45
3.3 RESULTADOS DA SEGUNDA COLETA .....	47
3.4 RESULTADOS DA TERCEIRA COLETA.....	51
3.5 SEDIMENTO .....	55
3.6 CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM FUNÇÃO DA MASSA ORGÂNICA TOTAL .....	58
CONCLUSÕES .....	64
PERSPECTIVAS FUTURAS .....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

## RESUMO

Para este estudo foram determinadas as concentrações de metais em matrizes de sedimento, água, planta aquática, *Rizophora mangle* e os moluscos bivalves das espécies: *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* dos ecossistemas de manguezais do município de Ilhéus – BA. As análises foram realizadas utilizando a Espectrometria de Massas Associada à uma Fonte de Plasma Induzida (ICP-MS). Foram também medidos, dois parâmetros físico-químicos da água, o pH e condutividade elétrica.

As concentrações de metais foram determinadas em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  utilizando amostras de, em média, dez indivíduos por ponto de coleta. Foi estabelecida uma correlação entre as concentrações do metal em função a massa orgânica total, para avaliar possíveis variações das concentrações em função da massa. Nas duas primeiras campanhas, foram observadas correlações negativas e positivas entre as concentrações e a massa orgânica total dos indivíduos. Na terceira campanha correlações significativas não foram observadas.

Foi estabelecida uma comparação entre as concentrações de metais encontrados nos sedimentos com aquelas encontradas nos organismos, o que indica que essas espécies poderiam ser usadas em programas de monitoramento ambiental. Entretanto, fatores como diferenças na assimilação de cada tipo de metal nas diferentes espécies, o peso do organismo e as características do sedimento devem ser levados em consideração.

A Espectrometria de Massas Associada a uma Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) demonstrou ser uma técnica adequada para determinação de metais nas diversas matrizes estuarinas devido sua eficiência e baixo limite de detecção.

**Palavras-chave:** Bioacumulação- Metais pesados- ICP-MS - Bivalves

## ABSTRACT

The concentrations of metal were determined in matrices samples: sediment, water, *Rizophora magle* and bivalve mollusks *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* in mangroves ecosystems from Ilhéus city, Bahia stats.

The Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) was proposed technique to analyze metal concentrations in estuarines matrices. The parameters pH and conductivity from the water samples were also determined.

Metal concentrations in mollusk were compared with the weight of the organism to evaluate possible differences in the concentrations of metals related to the weight of the organism. The use of these organisms as biological monitors in environmental monitoring programs was discussed.

The concentrations of metals did not present significant correlation with the weight in ultimate collect, while there were negative and positive correlations metals and organisms weight in previous collects. Comparing the concentrations of heavy metals found in the sediments an in the organisms, it is observed that these species can be used in environmental monitoring programs. However, factors as differences in the assimilation for each type of heavy metal in different species, weight of the organism and characteristics of the sediment should be taken into account.

The Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry (ICP-MS) was an adequate technique to determine the various elements in estuarines matrices because its high sensibility and low detection limits.

**Key-words:** Bioaccumulation- Heavy Metals; Inductively Coupled Mass Spectrometry (ICP-MS); Bivalves.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA ILUSTRATIVO DOS POSSÍVEIS EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE ANIMAIS MARINHOS EM AMBIENTES CONTAMINADOS POR METAIS .....	25
FIGURA 2. ESQUEMA DO ICP-MS QUADRUPOLO.....	29
FIGURA 3 - VISTA PANORÂMICA DO BAIRRO TEOTÔNIO VILELA – RUA DO MOSQUITO (OCUPAÇÕES SOBRE O MANGUEZAL DO ESTEIRO) FOTO: PREFEITURA MUNICIPAL DE ILHÉUS (2002).....	34
FIGURA 4: MANGUEZAIS DO RIO DO ENGENHO E ESTEIRO, ILHÉUS, BAHIA.....	34
FIGURA 5: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO E ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	37
FIGURA 6: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO E ANÁLISES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE MOLUSCOS.....	40
FIGURA 7. LIMITES DE DETECÇÃO DO ICP-MS EM $\mu\text{g.L}^{-1}$ .....	42
FIGURA 8 – GRÁFICO DE BARRA EM ESCALA LOGARÍTMICA COM AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUE ACUÍPE NAS TRÊS CAMPANHAS DE COLETA.....	56
FIGURA 9 - GRÁFICO DE BARRAS EM ESCALA LOGARÍTMICA COM AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUE MARUIM REFERENTE ÀS 2ª E 3ª CAMPANHAS DE COLETA.....	57
FIGURA 10 - GRÁFICO DE BARRAS EM ESCALA LOGARÍTMICA COM AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUE CAJUEIRO REFERENTE ÀS 2ª E 3ª CAMPANHAS DE COLETA.....	57
FIGURA 11. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE METAIS E A MASSA DOS INDIVÍDUOS NA ESPÉCIE <i>LUCINA PECTINATA</i> .....	59
FIGURA 12. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE METAIS E A MASSA DOS INDIVÍDUOS NA ESPÉCIE <i>MYTELLA FALCATA</i> .....	60
FIGURA 13. RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE METAIS E MASSA TOTAL DOS INDIVÍDUOS NA ESPÉCIE <i>CRASSOSTREA RHIZOPHORAE</i> .....	61

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS TÓXICOS (VEADO, 1997) ....	14
TABELA 2. PONTOS DE COLETAS E LOCALIZAÇÃO DAS TRÊS CAMPANHAS DE COLETA..	35
TABELA 3. ICP-MS; CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO. ....	41
TABELA 4 - MEDIDAS PARA OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (pH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA) DA ÁGUA DO MANGUE, REFERENTE ÀS TRÊS CAMPANHAS DE COLETA. ....	44
TABELA 5. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NOS BIVALVES (n; VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS DAS CONCENTRAÇÕES, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) - 1ª CAMPANHA DE COLETA. ....	45
TABELA 6. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NA ÁGUA EM $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ , NOS SEDIMENTOS E <i>RIZOPHORA MANGLE</i> EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ - 1ª CAMPANHA. ....	46
TABELA 7. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NOS BIVALVES (n; VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS DAS CONCENTRAÇÕES, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) - 2ª CAMPANHA. ....	49
TABELA 8. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NA ÁGUA EM $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ , SEDIMENTOS E <i>RIZOPHORA MANGLE</i> EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ - 2ª CAMPANHA.....	50
CONTINUAÇÃO DA TABELA 8 .....	51
TABELA 9. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NOS BIVALVES (n; VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS DAS CONCENTRAÇÕES, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) - 3ª CAMPANHA.....	52
TABELA 10. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NA ÁGUA EM $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ , SEDIMENTOS E <i>RIZOPHORA MANGLE</i> EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ - 3ª CAMPANHA.....	53

## **Introdução**

É reconhecida a importância dos sistemas estuarinos pela sua capacidade de depuração e pelo papel crucial que desempenham em nível da sustentabilidade ecológica, através dos complexos processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem e que proporcionam elevadas produtividades biológicas e abrigo para muitas espécies. Sabe-se que, é cada vez maior, os impactos negativos sobre estes ecossistemas aquáticos provocados pela introdução de metais pesados, metalóides, pesticidas, entre outros, como também do potencial toxicológico que esta contaminação representa para os humanos. Este fato fez com que a comunidade científica tenha, ao longo das últimas décadas, voltado à atenção para o problema relacionado com a qualidade da água, que pode ser alterada pela entrada, por rota pontual ou difusa, de poluentes de origem industrial, agrícola ou urbana através dos estuários, como também procura compreender os mecanismos que influenciam a circulação dos diversos poluentes neste meio. Muitos destes sistemas encontram-se sujeitos às contaminações crônicas devido a descargas contínuas ao longo de décadas. Este tipo de contaminação não apresenta geralmente efeitos visíveis, mas por ser tão disseminado e por ocorrer de forma regular, pode ser mais importante numa escala global e a longo prazo, do que outras ocorrências de poluição, mais visíveis e com mortalidades de seres aquáticos localizadas (FERNANDES, 2001).

Muitos rios e regiões estuarinas no Brasil, tornaram-se inadequados para pesca devido à poluição por efluentes industriais e domésticos contendo concentrações consideráveis de metais. O desenvolvimento de métodos de análise de alta sensibilidade para determinação de teores na faixa de  $\text{ng.g}^{-1}$  e  $\text{ng.kg}^{-1}$ , tornaram possíveis estudos da poluição em diversos ambientes, um melhor conhecimento das conseqüências desta contaminação para os seres humanos, bem como seus danos à flora e fauna. (FÖRSTNER ET WITTMAN, 1981).

A qualidade da água gera impacto nos seres e em alguns organismos esse impacto é mais evidente, sendo usados então, como indicadores biológicos da qualidade da água. Dentre as substâncias químicas inorgânicas que podem contaminar o meio aquático, destacam-se os metais, os quais por causa de suas propriedades de persistência no

ambiente, bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica (BAIRD, 1995), podem atuar provocando alterações nas interações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema e causar sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos. Segundo Romeo, (1995) os efeitos dos metais nos organismos aquáticos está ligado à meia-vida biológica. Estes metais formam complexos com substâncias orgânicas tendendo a ser fixadas nos tecidos, isto é, os organismos vivos não têm condições de metabolizá-los.

Um outro fator que deve ser considerado é a complexidade de cada matriz ambiental, sendo que, para a avaliação da contaminação e ecotoxicidade de determinado ambiente é de extrema importância a realização de uma amostragem representativa, uma extração completa dos elementos de interesse e a quantificação, por um método de elevada seletividade e baixo limite de detecção. (BISINOTI, 2004)

O Brasil possui algumas informações sobre o estado de seus estuários, no que diz respeito a presença de metais (ANDRADE, 2000; ARAGON, 1986; CARVALHO, 1990; FERNANDES, 2001; FIDELMAN, 1999; JURAS, 1985; LACERDA, 1984; MENEZES, 1999; MEYER, 1998; OLIVEIRA, 1998b) O município de Ilhéus, com uma área de aproximadamente 1.841 Km<sup>2</sup> e uma população de cerca de 221.294 habitantes (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE, 2004), é um município com a economia voltada à agricultura e à pecuária, onde problemas relacionados à poluição e degradação dos recursos hídricos são frequentemente observados. Entretanto, em relação à poluição de metais nos estuários, não existem informações. O conhecimento dos fatores de acumulação entre biota e sedimento é de grande importância para uma avaliação da concentração, devido a cada metal e do risco associado à população local que se alimenta dos recursos pesqueiros da região.

O objetivo deste trabalho foi de fazer um estudo da presença de diversos metais nos estuários da região de Ilhéus utilizando várias matrizes (água, sedimento, plantas e moluscos) e como técnica de análise a Espectrometria de Massas Associada a uma Fonte de Plasma Induzida, técnica de alta sensibilidade e baixo limite de detecção.

# Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

## 1.1 Metais Pesados

O termo “metal pesado” tem inúmeras definições na literatura. Algumas delas baseiam-se na densidade atômica, outras no peso ou número atômico ou nas propriedades químicas. Segundo Duffs (2002), existem cerca de 25 diferentes definições descritas na literatura para o termo “metal pesado” e que a terminologia não deve ser usada, sugerindo nova definição baseada na avaliação da toxicidade potencial dos elementos metálicos e de seus componentes. Entretanto o termo “metal pesado” foi utilizado neste trabalho, uma vez que não existe um consenso sobre o assunto.

Os metais pesados podem ser introduzidos nos sistemas aquáticos como resultado de processos naturais, como intemperismo, erosão e erupções vulcânicas, bem como por meio de uma variedade de atividades praticadas pelo homem (FOSTER & CHARLESWORTH, 1996). Na água, os metais podem estar presentes nas formas particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte (SHI *et al*, 1998) e, dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Devido a todo esse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases, concentrações, aparentemente baixas na coluna d’água e nos sedimentos, podem ser acumuladas nos organismos, tornando-se eventualmente tóxicas. O processo de biomagnificação de metais pesados é uma das formas pela qual estes elementos atingem altas concentrações na biota, uma vez que os níveis de alguns metais aumentam progressivamente ao longo da cadeia alimentar ecológica, atingindo níveis elevados nos organismos predadores que ocupam o topo da cadeia trófica (BAIRD, 1995).

Existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais

estudados do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (TAVARES & CARVALHO, 1992). A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção.

Atualmente alguns autores preferem separar o conceito de bioacumulação e biomagnificação, Segundo Esser (1986) o primeiro trata da capacidade de acumulação de uma substância, através do meio circundante (água ou ar) ou de seu alimento, por um dado organismo. Já a biomagnificação consiste na transferência de uma substância química de um nível trófico inferior para um superior, resultando em um fator, relacionando a quantidade daquela substância presente no nível trófico superior e a quantidade presente no nível trófico inferior.

Alguns metais são classificados como oligoelementos indispensáveis à vida animal, mas quando ocorrem em elevadas taxas, tornam-se prejudiciais, como é o caso dos elementos Cu e Zn. Metais pesados como o mercúrio, cádmio e o chumbo são considerados não-essenciais devido à sua elevada toxicidade, além de apresentarem efeitos cumulativos. Esses metais estão presentes naturalmente no ambiente em baixas concentrações, porém as indústrias, muitas vezes, lançam resíduos químicos sem prévio tratamento da água, contaminando os organismos marinhos (PEREIRA, 2002).

Em sistemas aquáticos, os metais pesados de maior interesse são os cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo. Estes elementos são tóxicos para o organismo acima de uma concentração limiar específica, mas alguns deles (ex. cobre e zinco) são essenciais para o metabolismo em baixas concentrações. O chumbo e o cádmio não possuem funções biológicas. Outros elementos de interesse são os: alumínio, cromo, selênio,

prata, arsênio e antimônio os quais são responsáveis por problemas sérios causados em água doce, estuários e ecossistemas costais (ANSARI, 2004).

Os metais pesados são freqüentemente toxinas cumulativas e têm efeitos fortes quando consumidos por seres humanos. As substâncias tóxicas cumulativas continuam a aumentar em concentração e podem ser encontradas mais abundantemente em um único tecido e em níveis tróficos mais elevados (ANSARI, 2004).

Muitos metais pesados ocorrem naturalmente em ambientes marinhos. Alguns deles são descritos como poluentes, quando em quantidades suficientes para produzir efeitos deletérios em algumas características do sistema ecológico. Organismos vivos podem ser utilizados como os mais eficientes biomonitores de contaminação ambiental. Alguns deles tais como, os moluscos bivalves, são bem conhecidos pela sua característica biológica de acumular metais pesados e outras substâncias em seus tecidos. Por exemplo, ostras e mexilhões podem acumular Cd em seus tecidos cerca de 100.000 vezes maior do que os níveis observados na água em que vivem (GÖKSU, 2003).

Segundo Ansari, 2004 uma breve avaliação da acumulação e do papel biológico dos principais metais pesados nos animais marinhos e os possíveis perigos destes metais à saúde é mostrado a seguir.

### **1.1.1 Chumbo**

O chumbo é tóxico, e não é um elemento essencial para os seres vivos. O crescimento do crustáceo *Artemia* é reduzido significativamente em concentrações de 5-10 mgL<sup>-1</sup> e a taxa de mortalidade do mexilhão *Mytilus edulis* é aumentada pela exposição prolongada à concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, ou em menor concentração, quando o chumbo está em forma de sal. Contudo, altas concentrações de chumbo podem ser acumuladas por alguns animais sem danos aparentes.

Em Sorfjord na Noruega, animais e plantas marinhas contem altos níveis de chumbo, o valor em mexilhões atinge cerca de 3000 µg.g<sup>-1</sup>. Já em peixes estes valores são menores chegando a faixas de 0.05-0.15 µg.g<sup>-1</sup> do peso úmido.

Um exemplo de intoxicação por chumbo ocorreu em pássaros no estuário de Mersey onde muitas aves morreram. Os pássaros mortos continham mais de  $10\mu\text{g.g}^{-1}$ , a peso seco, de chumbo no fígado, 30-70% do chumbo estava na forma de triálquil de chumbo originado em indústrias e tetraetil de chumbo ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) usados como aditivos em gasolina.

O chumbo tem dois efeitos tóxicos completamente distintos quando ingeridos por humano, fisiológico e neurológico. Os efeitos imediatos agudos causados pela intoxicação do chumbo apresentam os sintomas seguintes: náusea, vômito, dores abdominais, anorexia, constipação, insônia, anemia, irritabilidade, distúrbio de humor e perda de coordenação. As mais severas situações dos efeitos neurológicos são: impaciência, hiperatividade, confusão e perda de memória, podem causar o coma assim como a morte.

Segundo Baird, 1995 o chumbo ingerido vai inicialmente para o sangue, mas, em excesso, entra para os tecidos, incluindo os órgãos, particularmente o cérebro. Eventualmente, o chumbo deposita-se nos ossos, tomando lugar do cálcio, pois  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  são íons similares no tamanho. A absorção de Pb pelo corpo aumenta em pessoas que têm deficiência de Ca e, é muito maior em crianças do que em adultos.

O chumbo é usado em materiais de edifício, na indústria mecânica como em baterias, cabos, pigmentos e gasolinas. O Uso do chumbo em gasolina e em outros combustíveis fósseis foi reduzido dramaticamente desde 1990, na Noruega passou de 225 toneladas para 4.9 toneladas em 1997 (HUSE, 1999).

### **1.1.2 Mercúrio**

O mercúrio é considerado um elemento não essencial para organismos vivos, além do mais, entre os elementos é o mais tóxicos para o homem e outros animais. Devido a sua toxicidade a legislação determina como  $0.5\mu\text{g.g}^{-1}$  o limite máximo em peixes, crustáceos e moluscos.

As formas orgânicas do Hg são altamente tóxicas à biota marinha. Assim como outros metais, os moluscos bivalves retêm o mercúrio do ambiente muito rapidamente o que possibilita usá-los como bioindicadores devido a seu poder de bioacumulação.

O mercúrio é acumulado nos rins de peixes e mamíferos e as formas orgânicas do mercúrio atingem também o cérebro. Altas doses de mercúrio podem causar danos aos rins e no sistema nervoso central (AUNE, 1998). Algumas formas orgânicas do mercúrio, em particular os de baixo peso molecular como o alquil mercúrio são considerados altamente tóxicos.

### **1.1.3 Cádmio**

O cádmio ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 0.2 mg.Kg<sup>-1</sup>. As concentrações naturais no solo variam entre 0.1 e 0.4 mg.Kg<sup>-1</sup> e podem atingir 4.5 mg.Kg<sup>-1</sup> em rochas vulcânicas.

O interesse internacional sobre os efeitos do cádmio no organismo e no ambiente conduziu para uma redução do derramamento deste elemento no ambiente. As principais fontes de poluição de cádmio são a mineração e o processamento do zinco, galvanização e indústrias de tintas e produtos como Ni/Cd baterias, em anodos, fertilizantes fosfatados e lodos de efluentes domiciliares. A principal fonte de contaminante do Cd na água vem dos anodos usados em navios e indústrias costeiras, mineração e esgotos (DONS & BECK, 1993; HUSE, 1999).

O cádmio é encontrado em águas marinhas na maior parte na forma dissolvida (BALLS, 1985). Ele é acumulado em peixes e mamíferos, tem uma meia vida biológica longa e é tóxico para organismos na água e mamíferos. Nos mamíferos eles são armazenados nos rins e podem causar câncer e danos aos mesmos (DONS & BECK, 1993).

### **1.1.4 Arsênio**

O arsênio ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg.Kg<sup>-1</sup>, principalmente como complexos de sulfitos e óxidos. Os principais usos estão em inseticidas, rodenticidas, dissecentes de plantas, detergentes e na indústria farmacêutica

e têxtil. Em corpos d'água o arsênio é predominantemente encontrado no sedimento. Sua adsorção é controlada pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio.

O acúmulo e o efeito do arsênio no organismo são dependentes da composição química que o forma. Os compostos de arsênio inorgânico, As (III) e As (V), são bastante tóxicos ao organismo, já os compostos orgânicos são ligeiramente tóxicos. O arsênio pode causar efeitos crônicos em embriões, danos ao DNA ou causar câncer (DONS & BECK, 1993; BERG *et al.*, 1997). FAO/WHO sugerem um limite de aceitação de arsênio inorgânico tolerável ingerido semanalmente de  $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$  do peso do corpo na dieta humana.

Os mexilhões azuis bioacumulam arsênio, no entanto os peixes têm sido classificados como o melhor indicador deste metal. (JULSHAMN & GRAHL- NIELSEN, 1996).

Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver diversos órgãos incluindo o sistema respiratório, gastrointestinal, cardiovascular, nervoso e pele. Os efeitos agudos da toxicidade por ingestão oral de arsênio são: intensa dor abdominal, vômitos, diarreia causada pelos danos no trato gastrointestinal, finalmente o coma e a morte. Efeitos respiratórios pela inalação incluem irritação nas narinas e garganta. Ocorrem também efeitos neurológicos tais como: dor de cabeça, vertigem, impaciência e irritabilidade. O arsênio afeta a pele e pode causar a forma mais severa de câncer de pele.

### **1.1.5 Cobre**

O cobre ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $50 \text{ mg.Kg}^{-1}$ . Na indústria ele é usado em equipamentos elétricos, tubulações de água, galvanização, produção de ligas, conservantes de pintura. Na forma de sulfato de cobre é usado como algicida e fungicida.

Na água, o cobre total é detectado em baixas concentrações, geralmente inferior a  $0.020 \text{ mg.L}^{-1}$ . Devido sua forte afinidade a argilas, óxidos de ferro e manganês, e materiais carbonatados, a concentração em sedimentos é geralmente elevada. Na água o fator de concentração sedimento/água típico excede 100. Quando o pH está em torno do neutro,

a maioria do cobre inorgânico da solução está complexado com carbonatos, nitritos, sulfatos e cloretos (MOORE,1991). Em água salgada o cobre encontra-se em duas formas: dissolvido na água ou como material particulado em suspensão (BALLS, 1985).

O Cobre é essencial na respiração e outras funções enzimáticas de muitos organismos. Ele é armazenado no fígado e na medula óssea em humanos. Por outro lado, alguns sais de cobre são perigosos para muitas algas, bactérias, fungos e em peixes e plâncton. Altas doses em humanos podem causar danos ao fígado, diminuir a pressão sanguínea, levar ao coma ou até mesmo à morte (PHILLIPS, 1976; DAVENPORT, 1977; DAVENPORT & MANLEY, 1978; JULSHAMN, 1981).

A Tabela 1 lista os elementos tóxicos relacionando as características de toxicidade segundo Veado, 1997.

Os metais encontrados nos sedimentos de ecossistemas costeiros são classificados de acordo com sua origem em: litogênicos, relativos à natureza das rochas e antropogênicos, introduzidos por atividades humanas. Apesar dos metais pesados ocorrerem naturalmente na composição dos ambientes costeiros, suas concentrações vêm aumentando ao longo dos anos, em função da crescente industrialização desses ambientes.

Os manguezais atuam como eficientes barreiras biogeoquímicas ao trânsito de metais em áreas costeiras tropicais através da imobilização de metais nos sedimentos sob forma não biodisponíveis que, juntamente com certas adaptações fisiológicas típicas de árvores de manguezal, reduzem sensivelmente a absorção de metais pelas plantas (SILVA, 1990).

Assim, as áreas úmidas têm sido propostas como armazenadoras, “skin” naturais de metais que uma vez imobilizados no sedimento somente podem ser liberados por forte oxigenação e/ou absorvidos por vegetais e posteriormente liberados como detritos, embora os sedimentos predominantemente anaeróbicos e argilosos atuem principalmente imobilizando e tornando-os indisponíveis para o meio biótico (HARBISON, 1986).

**Tabela 1 - Características dos principais elementos tóxicos (VEADO, 1997)**

<b>Elemento</b>	<b>Forma na natureza</b>	<b>Estado de Oxidação</b>	<b>Fontes</b> * natural ** poluição	<b>Considerações Toxicológicas</b>
<b>Sb</b>	Raramente é encontrado em seu estado puro. Está principalmente associado com a sulfa, S, como Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ou com óxidos como Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Sb(III)  Sb(V)	*Encontrado no carvão sob a forma de sulfa muito volátil. Encontra-se em rochas ígneas, galenas e calcões. Pode também ser encontrado em certas formas de vida marinha em concentrações 300 vezes maiores que na água.  **Está frequentemente associado às minas de Hg, Ag, Pb, e Cu.	O antimônio não é considerado como elemento essencial à nutrição humana. É um elemento utilizado como hemético, mas em doses baixas (100 mg) pode ser fatal. Pode causar problemas cardíacos, erupções cutâneas e pneumonias.
<b>As</b>	Encontrado ocasionalmente em estado puro, mas está frequentemente associado com S, Se, Te, Co, Cu, Fe, Ni et Sn. A forma As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> é recuperada na extração destes metais.	As(III)  As(V)	*Solo ( ~ > 500 mg/kg ) ; Fontes minerais: FeAsS, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , AsO <sub>2</sub> , FeAs <sub>2</sub> , As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> .  Alimentos (frutas e vegetais naturais).  ** Carvão (16 mg de As/Kg de Carvão) ; Indústrias minerais em geral, principalmente de ouro, cobre, petróleo, detergentes, pesticidas, fertilizantes, e herbicidas.	O Arsênio III é muito tóxico em solução (ingestão de 100 mg = envenenamento; 130 mg = dose letal). O Arsênio V é menos tóxico.  Pode causar câncer da pele e do fígado. Suas formas orgânicas são muito menos tóxicas que as formas minerais.
<b>Ba</b>	Ele se encontra principalmente sob a forma de sulfato (BaSO <sub>4</sub> ) e Carbonato (BaCO <sub>3</sub> ).	Ba(II)	*Sua fonte mineral natural é o Carbonato de Bário.  **Minerais de chumbo e zinco. Pode também ser encontrado em teor de traço no carvão.	O bário não é encontrado em concentrações significativas em soluções, pois seus carbonatos e sulfatos são insolúveis. O bário produz um efeito estimulante nos músculos, incluindo o coração. Causa excreção na saliva, diarreia e pressão arterial alta.
<b>Be</b>	A forma mais abundante é o Berílio : (3BeO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> )	Be(II)	*Silicatos minerais. Rochas cristalinas. Algumas plantas.  **Extração de Berilo, produção e rejeitos de lâmpadas fluorescentes, tubo de raios X, indústrias nucleares e metalúrgicas.	O Be (II) não é encontrado em sistema aquoso. Causa tumor de ossos e de pulmões nos animais e no homem. O Óxido de berilo é particularmente tóxico.

<b>Elemento</b>	<b>Forma na natureza</b>	<b>Estado de Oxidação</b>	<b>Fontes</b> * natural ** poluição	<b>Considerações Toxicológicas</b>
<b>Cd</b>	É um elemento raro na natureza. Encontra-se nos minerais e em minas de chumbo e zinco.	Cd(II)	*Pode ser encontrado como impureza em vários minerais: CdCO <sub>3</sub> , CdS, CdO. **A fonte mais importante de poluição é o refino de zinco.  Os fertilizantes têm uma concentração 9 à 36 ppm.  Pode ser encontrado também em canalizações de zinco, e na galvanização dos tubos de ferro. A emissão atmosférica é proveniente da incineração e da transformação de certos produtos, tais como radiadores de veículos, rejeitos de aços, garrafas plásticas, assentos de veículos, materiais com pigmentação e fotográficos.	O cádmio age nos rins. As competições das interações entre Zn e Cd nos tecidos animais mostram uma correlação com a arteriosclerose. É muito tóxico para o homem, mas os efeitos de doses de longa duração não são ainda conhecidos.
<b>Cr</b>	O cromo não se encontra sob forma livre. Encontra-se principalmente sob a forma de (MgFe)O(Cr,AlFe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Cr(III)  Cr(VI)	*Rochas sedimentares onde há concentração de fosfatos e fosfatos. Fonte mineral: Fe <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . Pode ser encontrado nos solos e plantas. **Galvanização de metais e indústrias de tintas.	O Cr (VI) e seus compostos são os mais tóxicos. Estes são irritantes, corrosivos e tóxicos para os tecidos humanos. Pode causar câncer de pulmão.
<b>Cu</b>	Encontra-se sob forma de sulfato, CuFeS <sub>2</sub> . É o mineral mais importante nas sulfas primárias e complexas de Sb, As, Bi.	Cu(I)  Cu(II)  Cu(III)	*A quantidade de cobre nos solos é muito variável, porém nos minerais as concentrações são altas (1-50 ppm).  **Indústrias de cigarro, de tubulação e de tratamentos agrícolas.	O cobre não é considerado como tóxico por acumulação como o Pb e o Hg pois o cobre ingerido pode ser excretado pelo corpo humano sem ser retido, porém altas doses pode causar câncer de problemas gastro-intestinais.
<b>Pb</b>	Os minerais galenos têm a maior porção na natureza em concentração do elemento chumbo. Os elementos que podem estar associados com o chumbo são: Fe, Zn, Ag, Cu, Au, Cd, Sb, As e Bi.	Pb(II)	*O chumbo se encontra no solo em concentrações muito variáveis (2-200 ppm). As fontes minerais são: PbO, PbS, PbCO <sub>3</sub> , PbSO <sub>4</sub> .  **A maior fonte poluidora é a emissão pelos automóveis, navios e munições.	O chumbo pode se acumular nos pulmões, e causar danos à circulação sanguínea, aos intestinos, ao sistema nervoso, aos rins e ao coração.

<b>Elemento</b>	<b>Forma na natureza</b>	<b>Estado de Oxidação</b>	<b>Fontes</b> * natural ** poluição	<b>Considerações Toxicológicas</b>
manganês <b>Mn</b>	Elemento encontrado na forma de MnO <sub>2</sub> na crosta terrestre e sob a forma de óxidos minerais.	Mn(II) Mn(IV)	**A produção de ferro e aço são as fontes de poluição do ar e das águas em manganês.	A toxicologia do manganês não é muito significativa. Em altas doses, ele afeta o sistema nervoso central, causando desordem de memória e alucinações.
mercúrio <b>Hg</b>	A forma mais comum é HgS.	Hg(I) Hg(II)	*A combustão do carvão, as evaporações naturais, erupções vulcânicas, são as fontes mais importantes dentro da atmosfera. Fontes Minerais: Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , HgS, HgO. **Fabricação de cloro. Indústrias eletrônicas. Pesticidas e Fungicidas.	Na água se encontra na forma Hg (II) Sob a forma de metil, ele penetra facilmente nos peixes, alimentos e conseqüentemente ao homem, onde ele se instala lentamente nos glóbulos vermelhos, destruindo as células do cérebro que controlam a coordenação. O mercúrio é considerado um dos poluentes muito tóxicos.
níquel <b>Ni</b>	Os compostos de níquel existem dentro de diversas fontes minerais. Sua principal forma (Ni,Fe) <sub>8</sub> S <sub>8</sub>	Ni(II)	*Elemento encontrado principalmente em água, pois seus sais são muito solúveis. **A poluição vem principalmente de incinerações do carvão, do petróleo e seus derivados.	O níquel e seus compostos são tóxicos em teores de concentrações muito mais elevados que aqueles encontrados em água. Sua toxidez ainda não é muito conhecida.
selênio <b>Se</b>	O selênio é encontrado sob a forma de sais com Ni, Co, Mo, Cu.	Se(II) Se(IV) Se(VI)	*Carvão, "black shales". Depósitos sulfovulcânicos. **Encontra-se em refinarias de Cu, Pb, Au, Ni et Ag.	Elemento considerado como muito tóxico. Pode provocar: anemia, depressão e problemas do sistema nervoso, quando atinge o fígado, torna a pele com coloração amarela. Existe risco de causar cáries dentárias e gengivites.
prata <b>Ag</b>	A prata é encontrada principalmente como sulfato Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou associada com Pb e o Cu. Este elemento forma complexos solúveis com amoníaco, bisulfato, cianeto e sulfatos.	Ag(I) Ag(III)	*Fontes minerais: Ag <sub>2</sub> O, AgCl, Ag <sub>2</sub> S, AgF. **O nitrato de prata é muito utilizado na indústria: fotográfica, de tintas, colorantes para porcelana. É também utilizado como anti-séptico e para a conservação dos alimentos e de bebidas.	A prata não é considerada como um poluente significativo em águas naturais. Tendi em vista o seu custo, as indústrias utilizam sistemas de recuperação.
Zinco <b>Zn</b>	O zinco se encontra sob forma de sulfa: ZnS. Este elemento pode estar associado com outros metais tais como: Pb, Cu, Cd e Fe.	Zn(II)	**A maior parte a poluição em zinco, vem de fertilizantes. Os sais de Zn são utilizados para a galvanização de tubulações.	O zinco solúvel não está em concentrações significantes em águas naturais. Em água de torneira, pode ser encontrado de 3 à 2100 µg/l.

<b>Elemento</b>	<b>Forma na natureza</b>	<b>Estado de Oxidação</b>	<b>Fontes</b> * natural ** poluição	<b>Considerações Toxicológicas</b>
boro <b>B</b>	Encontra-se sob forma de borato em fontes de águas quentes, e lagos de regiões vulcânicas, onde este elemento forma complexos voláteis.	B(III)	* Este elemento é encontrado em fontes térmicas e em ventos vulcânicos. **O boro está concentrado em águas de campos petrolíferos, de carvão e em rejeitos de plantas e animais.	O boro é bioquimicamente importante, pois ele substitui o carbono nas moléculas de gordura e de açúcar. Sabe-se que a ingestão excessiva de ácido bórico ou de borato causa náuseas e convulsões.
flúor <b>F</b>	Os minerais mais comuns, onde flúor é encontrado, são: $F_2Ca$ , $Na_3AlF_6$ , $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ . Os gases vulcânicos são também ricos HF.		*É encontrado em rochas metamórficas: apatita e mica. **A maior fonte poluidora em flúor vem dos fertilizantes, fosfatos, plantas e combustão do carvão. O flúor pode ser proveniente de indústrias de alumínio, aço e cerâmica.	A excessiva quantidade de flúor é responsável pelo efeito tóxico conhecido como “fluorose dental” Pode causar danos ao esqueleto e reumatismo. A ingestão contínua pode causar danos aos rins
tório <b>Th</b>	Elemento radioativo encontrado em vários depósitos.	Th(II) Th(III) Th(IV)	Usado em mantas de gás incandescentes, e em liga de combustível em reatores nucleares.	Muito perigoso devido a sua radioatividade
urânio <b>U</b>	Metal Radioativo encontrado em vários depósitos	U(II) U(III) U(IV)  U(V) U(VI)	* Crosta Terrestre = 2ppm Água do mar= 0,0003ppm ** Combustível Nuclear, bombas nucleares.	Muito perigoso devido à sua radioatividade.
radônio <b>Rn</b>	Gás produzido pelo $^{226}Ra$ .  Encontrado na forma $RnF_2$	Rn(II)	*Atmosfera em teor de traço; Crosta terrestre= $1,7 \cdot 10^{-10}$ ; água do mar= $9 \cdot 10^{15}$	Tóxico devido à sua radioatividade.

Os manguezais toleram altos teores de metais devido às características físico-químicas do sedimento e como a cobertura vegetal exerce influência sobre esses parâmetros, o tipo de vegetação pode modificar as características dos sedimentos na sua capacidade de reter metais pesados, protegendo as comunidades marinhas adjacentes (MENEZES, 1999). Quando atingem, os metais interagem com os processos fisiológicos de animais e plantas, causando principalmente disfunções em seus sistemas enzimáticos (LACERDA, 1984).

Lacerda & Abraão (1984) citam que os teores elevados de matéria orgânica, baixa oxigenação e posição em relação ao nível das marés possibilitam aos manguezais acumular maior quantidade de metais no sedimento do que outros ecossistemas costeiros. O conteúdo de matéria orgânica parece ser o fator que controla o acúmulo de metais no sedimento; primeiro por sua grande capacidade de adsorção quando comparada à matéria inorgânica e, segundo, por manter o sedimento em estado reduzido.

Os sedimentos contêm íons de metais, mas suas concentrações variam em função da geologia local e devido a alterações antropogênicas. Sedimentos não contaminados devem conter menos de  $0.5 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Cd e Hg; menos de  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Pb, Cr, Cu, Co e Ni; menos de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Zn e menos de  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$  de Mn.

O comportamento de metais nos estuários é de difícil entendimento. Diversos estudos têm demonstrado as interações entre os metais e os minerais de sulfetos de ferro antigênicos em ambiente sedimentar anóxico. O comportamento destes está diretamente associado às condições físico-químicas no sedimento e água intersticial. (ANDRADE & PATCHINEELAM, 2000). Estudos indicam que os metais sofrem influência da salinidade e do pH, da concentração de material particulado, alcalinidade e força iônica (SCHMITDT *et al.*, 1998). Os ecossistemas de manguezal apresentam diversas características importantes que favorecem a retenção e a acumulação de metais pesados, dentre as quais se destacam: i) a distribuição de partículas finas, de matéria orgânica e dos metais associados a essas partículas; ii) os sedimentos de manguezais são geralmente anóxicos, devido ao consumo de oxigênio durante o processo de degradação da abundante matéria orgânica presente nos sedimentos. Este processo de degradação é baseado na sulfato-redução (CLARK *et al.*, 1998).

Entretanto, o comportamento dos metais pesados em ecossistemas de manguezais é altamente dependente das características físico-químicas de seus sedimentos e como a cobertura vegetal exerce influência sobre esses parâmetros, o tipo de vegetação pode modificar as características dos sedimentos na sua capacidade de reter metais pesados, alterando sua mobilização para as cadeias alimentares adjacentes.

Para a determinação das concentrações de metais (Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e avaliação do grau de contaminação, vários autores empregam o fator de enriquecimento. O sedimento é considerado enriquecido para fatores maiores que 5, quando a concentração do sedimento é considerada como de origem antrópica. Para a quantificação do metal translocado para folhas a partir do sedimento utiliza-se o fator de transferência (OLIVEIRA *et al.*, 1998). Em relação a este fator, o autor (*op cit*), observou que, mesmo com concentrações relativamente elevadas no sedimento, não houve translocação para folhas, provavelmente devido ao mecanismo de exclusão. A partir do pressuposto que o manguezal é exportador de matéria orgânica e que esta se incorpora na cadeia alimentar, evidencia-se que os metais não estão sendo transferidos para o vegetal, consubstanciando a hipótese de que funcionam como barreiras geoquímicas à transferência de metais para as cadeias alimentares, retendo-os no solo (SILVA *et al.*, 1998).

## **1.2 Indicadores e Monitores de Metais**

São utilizadas diferentes matrizes como indicadores e monitores de poluição de metais pesados em regiões estuarinas. Dentre as mais comuns está a matriz de água, que refletem os teores dos metais dissolvidos ou material particulado em suspensão. Outras matrizes como o sedimento de fundo e biota (peixes, moluscos, macroinvertebrados e alguns tipos de macrófitas), podem ser utilizadas como indicadores de poluentes.

Animais considerados acumuladores para um determinado metal apresentam valores de ingestão maiores do que os de excreção. Animais denominados reguladores são os que mantêm a concentração total de metal em seus corpos em um nível aproximadamente constante sob grandes variações de metais biodisponíveis no ambiente ao longo do tempo (RAINBOW & WHITE, 1989; RAINBOW & DALLINGER, 1993).

A acumulação de metais em invertebrados aquáticos pode ser dividida em três fases: (1) ingestão do metal; (2) transporte, distribuição e seqüestro do metal dentro do corpo do animal; e (3) excreção do metal, que em algumas espécies, é ausente. O inter-relacionamento destes três processos define a estratégia de acumulação de um determinado invertebrado (RAINBOW & DALLINGER, 1993).

Segundo Rainbow & Dallinger (1993), as estratégias de acumulação variam dentro de uma mesma espécie para diferentes metais, e entre diferentes espécies para o mesmo metal, até para táxons estreitamente aparentados. Estas estratégias apresentam um gradiente, desde uma forte acumulação líquida, passando por uma acumulação líquida fraca (regulação parcial) até a regulação completa. A acumulação líquida é o resultado do balanço entre a ingestão e a excreção, podendo ou não envolver a excreção do metal.

Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, sendo que a avaliação deste parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. Os moluscos, especialmente os bivalves, fornecem um panorama localizado sobre a contaminação do ambiente em que vivem, pois são organismos relativamente sedentários, passando quase que a vida toda em um mesmo local, o que não ocorre com peixes os quais, por sua vez, têm hábitos migratórios e podem acumular poluentes distribuídos por todas as regiões por onde passam.

A classe *Bivalvia*, também chamada *Pelecypoda* ou ainda *Lamellibranchia* é formada por moluscos conhecidos como bivalves tais como mexilhões, ostras, vieiras, abalones, berbigões e outros mariscos. Os bivalves do Brasil são divididos em 44 famílias com 379 espécies (BEIRÃO *et al.*, 2000; CADOGAN, 1992, SANTOS 1982).

A principal característica da concha dos bivalves é a sua constituição em duas valvas, unidas dorsomedianamente, por um ligamento de conchiolina não calcificada e que, da mesma forma que a concha, é secretada pelo manto (BOFFI, 1979).

Os moluscos bivalves alimentam-se de plâncton, microorganismos e matéria orgânica. Através das brânquias filtram cerca de 19 a 50 L.h<sup>-1</sup>, com alguma ou nenhuma capacidade seletiva acumulando na massa visceral, lúmen do intestino e hepatopâncreas,

todos os agentes biológicos e abióticos que se encontram na água onde vivem. Durante o processo fisiológico da alimentação, a água entra na cavidade palial através do silão aspirante, passando pela brânquia da óstia e é expelida pelo sifão expirante que é mais estreito que o sifão aspirante. Ambos os sifões possuem um véu que podem controlar o fluxo de água. As partículas de alimentos são presas pelo muco, espalhados sobre as lamelas branquiais concentrando-se assim, nos tecidos dos moluscos (BEIRÃO *et al.*, 2000; COOK, 1991; ESPÍNOLA & DIAS, 1980; LIRA *et al.*, 2000 e MARTINS, 1983).

Os moluscos bivalves são utilizados como biomonitores de poluição por apresentam características próprias, tais como: o sedentarismo, por viverem em ambientes de água doce ou marinha, enterrados em substratos lodosos, argilosos ou areno-lodosos, filtrando grandes quantidades de água. Além do mais, são muito presentes em ecossistemas costeiros que são os mais suscetíveis à poluição; são abundantes e de fácil coleta. Sendo também que, possuem grande interesse econômico por serem utilizados para consumo humano. A maioria destes bivalves permanece com as valvas abertas filtrando a água durante grande parte do dia. As ostras *Crassostrea rhizophorae* são extensamente distribuídas ao longo da costa brasileira, como outras ostras *Crassostrea*, já foram usadas como espécies biomonitoras em estudos ambientais diversos (LIMA, LACERDA, PFEIFFER, & FISZMAN, 1986; PFEIFFER, LACERDA, FISZMAN, & LIMA, 1985).

Altas concentrações de metais foram detectadas em diversas espécies de bivalves marinhos em muitas partes do mundo (IKUTA, 1991). Esses organismos acumulam mais contaminantes do que os encontrados em água, e eles representam a poluição de uma área, portanto elas permitem que a qualidade das águas seja, assim, monitorada (RAINBOW, 1995).

As ostras são biomonitores bem estabelecidos de metais (GOLDBERG *et al.*, 1983; WRIGHT *et al.*, 1985; LAUENSTEIN *et al.*, 1990; PHILLIPS & RAINBOW, 1994). Conforme mostra Silva (2001), as ostras *Crassostrea rhizophorae* é um adequado biomonitor de contaminação de metais em mangues do nordeste brasileiro. Da mesma forma, Wallner-kersanach *et al.*, (2000) usou a *Crassostrea rhizophorae* como biomonitor de metais da Baía de todos os Santos, em Salvador, Bahia, Brasil e Pereira

(2002) determinou teores dos metais Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em ostras *Crassostrea brasiliiana* pelo fato delas serem organismos filtradores e bioacumuladores de resíduos químicos e biológicos.

Cavalcante *et al.* (1990) estudaram a distribuição de Hg em águas estuarinas e nos bivalves *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* no estado do Maranhão. Juras (1985) estudou o nível de metais pesados em organismos estuarinos da zona sudeste de São Luiz. Foram estudados peixes e o bivalve *Mytella falcata*, neste último foram encontrados altos níveis de Hg, Pb, Cu, Zn e Cd, resultado este que demonstra seu potencial bioacumulador.

As ostras foram escolhidas para estudos feitos por Silva, (2003) porque são excelentes indicadores da contaminação estuarina, e são também sésseis, comuns na área estudada, de vida longa, de fácil coleta, possuem material suficiente para análise e acumulam metais em altas concentrações sem ocasionar sua morte, sendo que, também é fácil obter um número adequado de amostras com mesma similaridade genética para reduzir a variabilidade comumente vista em populações selvagens. (BOYDEN & PHILLIPS, 1981; FRAZIER, 1975).

O molusco bivalve *Mytella falcata* (mitilídeo bivalve, parecido ao mexilhão, porém menor, o adulto chega a medir ao redor de trinta e cinco milímetros de comprimento), é uma espécie estuarina comumente conhecida como sururu, apresenta importância ecológica e econômica significativa. Proliferam-se em fundo de lama, vasa preta, muito rica em matéria orgânica com razoável teor de fragmentos de conchas de molusco carapaças de crustáceos e outros elementos grosseiros. Serve de alimento para peixes, aves e populações humanas, que exploram o recurso como fonte de renda e alimentação, pois ele representa uma importante fonte de proteínas para muitos países em desenvolvimento. Sua distribuição geográfica é cosmopolita e são organismos dominantes em muitos ecossistemas litorais, em costas rochosas, ou em sedimentos de mar aberto, estuários e manguezais.

A *Mytella falcata* é encontrada no Oceano Pacífico do México ao Equador e no Atlântico desde Venezuela, Brasil, Uruguai até Argentina. É classificada por alguns

autores, em sinonímia, como *M charruana*. No entanto, nos últimos dez anos, os trabalhos publicados vêm considerando a espécie, em sua maioria, *Mytella falcata*. O gênero Possui duas espécies a *Mytella guyanenses* e a *Mytella falcata*.

A composição da parte comestível inclui baixos teores de lipídeos e proteínas, isto é, com valores menores que 5% para lipídeos e 15% para proteínas; caracterizam-se por apresentarem quantidades elevadas de glicogênio. (BEIRÃO, 2000). Furtado *et al.*, (1998) analisaram o sururu e concluíram que a espécie *Mytella falcata* apresentou teores médios de umidade de 30,65% , proteína de 56,44, lipídeos de 2,9% e carboidratos de 8,45%, o teor de Zn foi de 70,5 mg e Ca de 53,7 mg comprovando assim a importante colaboração deste bivalve como fonte de nutriente na alimentação da população litorânea.

A variação na concentração de metais pesados em moluscos pode estar associada a diversos fatores, tais como: a estação do ano, a concentração do contaminante no compartimento abiótico, a localização do organismo na zona entre marés, a classe de tamanho, as diferentes taxas de absorção dos diferentes metais pelos organismos e as características físico-químicas do seu *habitat* (ABBE *et al.*, 2000; BERTHET *et al.*, 1992; MEYER *et al.*, 1998; RIGET *et al.*, 1996). Assim como os moluscos a planta aquática do mangue, *Rizophora mangle*, pode ser um indicador de poluição de metais, ela é geralmente encontrada nas franjas dos mangues. As plantas desse gênero toleram salinidade de até 55  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , porém crescem melhor quando esses valores aproximam-se ou são menores que 35  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (salinidade da água do mar).

Com relação à parte da planta onde há maior concentração de metais, o trabalho de Oliveira *et al.*, (1998), demonstrou que, na grande maioria dos casos, as concentrações de metais se deram na seqüência raízes>folhas>frutos, e nestes três constituintes estudados, a concentração se deu na seqüência Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr.

### **1.3 Ecotoxicidade**

A ecotoxicidade descreve a relação entre os poluentes químicos, o ambientes em que são liberados e a biota naquele ambiente. Esta relação é triangular, com cada vértice

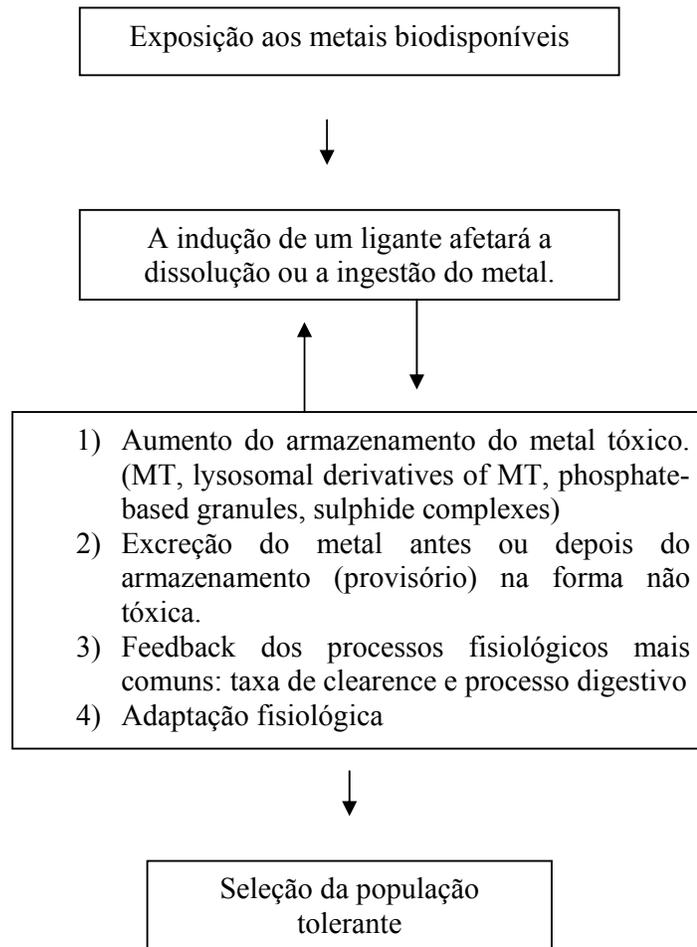
conferindo uma dimensão de complexidade sobre a interação entre os poluentes químicos e células vivas. Através desta relação é possível empregarmos a biota como um índice de status de poluição ambiental. Bioindicadores são frequentemente usados em ecologia clássica e podem simplesmente, envolver contagem de espécies sensíveis à poluição. Biomonitorios, por outro lado, representam um vigilante regular e podem ser utilizados para quantificar um poluente presente em um ambiente particular, devido à característica de acumularem alguns produtos químicos em seus tecidos (PHILLIPS & RAINBOW, 1994).

Alguns requisitos citados por Phillips & Rainbow (1994), são necessários para que um organismo seja considerado um monitor ideal.

- Estar nos primeiros níveis da cadeia alimentar; deveria ser sésil ou sedentário para representar a área em estudo e apresentar grande longevidade;
- Filtrar grande quantidade de água, estar em abundância na área de estudo e fornecer uma quantidade de tecido suficiente para análise do contaminante de interesse;
- Ser tolerante à variação de concentração do contaminante e das variáveis físico-químicas, além de permitir elaboração de experimentos em laboratório da cinética de contaminação.
- Fornecer uma correlação entre o conteúdo do contaminante no biomonitor e a sua concentração no meio ambiente.

A exposição precedente do metal ingerido pode afetar a ingestão e a bioacumulação subsequentes deste metal em níveis biológicos diferentes. Primeiramente, o metal exposto pode induzir mudanças fisiológicas e bioquímicas nas células receptoras como um resultado da indução do processo de desintoxicação deste metal. Essas mudanças fisiológicas e bioquímicas induzidas podem afetar a faixa limite da ingestão destes metais na célula, por uma ou mais vias de ingestão, limitando então a passagem deste metal do ambiente para o corpo do animal. As taxas de metais aumentadas na ingestão podem acarretar também em clearance e processo digestivo nos mexilhões. Esses organismos, e até populações inteiras, podem passar por uma seleção, quando estes são expostos a ambientes com concentrações significativas de metais tóxicos. Sendo assim,

eles podem ser vantajosamente selecionados (WANG, 2005). Tais seleções resultarão, eventualmente, em uma população tolerante. A figura 1 ilustra esse evento.



**Figura 1. Esquema ilustrativo dos possíveis efeitos da exposição de animais marinhos em ambientes contaminados por metais.**

## 1.4 Métodos de Análises

Historicamente, o entendimento dos mecanismos de transporte dos metais pesados no meio ambiente e seus efeitos em sistemas biológicos estiveram intimamente associados ao desenvolvimento da química analítica. Métodos sensíveis são essenciais para a determinação desses elementos. Especificidade em relação à espécie química do metal é altamente desejável para a elucidação de mecanismos e avaliação precisa dos efeitos. Especificidade em relação às fases ou parcelas de uma fase (geralmente obtida na etapa amostral) é necessária para descrição do transporte dos metais. A multi-elementariedade da análise é desejável para permitir analogias e avaliações ambientais mais abrangentes (GATTI, 1997 e MOZETO & ALBUQUERQUE, 1997).

Na grande maioria dos casos são necessárias análises em escala micro ( $\text{ng.mL}^{-1}$  a  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) e geralmente a quantidade de amostra disponível é pequena. A análise pontual em amostras sólidas e em partículas individuais permite obter informação da distribuição de um metal sobre a superfície e, a análise de diferentes profundidades da amostra de sedimento oferece informação histórica sobre partículas individuais.

As técnicas instrumentais analíticas comumente utilizadas para a determinação de elementos em nível de traços são: a espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ou forno de grafita) (GFA-AAS), a espectrometria de absorção de fluorescência atômica (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), a espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA), espectrometria de emissão de raios X emitido por partículas (PIXE), espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia iônica (IC) e métodos polarográficos, voltamétricos e potenciométricos (CLEMENT *et al*, 1995).

Existe um amplo leque de métodos e técnicas aplicados para a determinação de metais e elementos-traços em água e matriz ambiental. Neste trabalho fez-se uso de uma técnica multielementar muito sensível para que os objetivos fossem atingidos: a espectrometria de plasma acoplada a uma fonte plasma de argônio.

A Espectrometria de Massas Acoplada a uma Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) é um instrumento de grande eficiência para análises elementares de traços e ultratraços. O ICP-MS está tornando-se rapidamente a técnica de escolha em muitos laboratórios para as medidas exatas e precisas necessitadas para aplicações exigidas hoje.

O ICP-MS foi desenvolvido no ano de 1980 para unir a fácil introdução da amostra e a análise rápida da tecnologia do ICP com os limites baixos e exatos de detecção de um espectrômetro de massa. O resultado é um instrumento capaz de analisar traços multielementares, com baixos níveis de detecção. O ICP-MS foi usado extensamente desde então, encontrando aplicações em um número de campos diferentes incluindo a água potável, esgoto, água natural (sistema hidrogeológico), geologia, solo, metalurgia, minas, alimento e medicina.

O ICP foi construído de acordo com os princípios usados no espectrômetro de emissão atômica. As amostras são decompostas aos elementos em um plasma de alta temperatura do argônio e são analisadas baseadas na relação massa/carga. Um ICP possui quatro processos principais incluindo: a introdução da amostra e a geração do aerossol, a ionização por uma fonte de plasma de argônio, a discriminação da massa, e o sistema de detecção.

No ICP-MS, um plasma ou gás constituído de íons, elétrons e partículas neutras são formados a partir do gás argônio. O plasma é usado para ionizar os elementos da amostra. Os íons resultantes são, então, passados através de uma série de aberturas (cones) no alto vácuo do analisador de massa. Os isótopos dos elementos são identificados pela sua relação massa/carga ( $m/z$ ) e a intensidade de um pico específico no espectrômetro de massa que é proporcional à quantidade dos isótopos na amostra original. Este plasma é um gás parcialmente ionizado, formado pela interação eletromagnética, produzido por uma indução de rádio frequência, acoplado ao gás argônio. O gás se ioniza e quando é alimentado por uma fonte de elétrons de alta voltagem forma-se a descarga de plasma (LANGMUIR, [1929] *apud* OLIVEIRA [1998]).

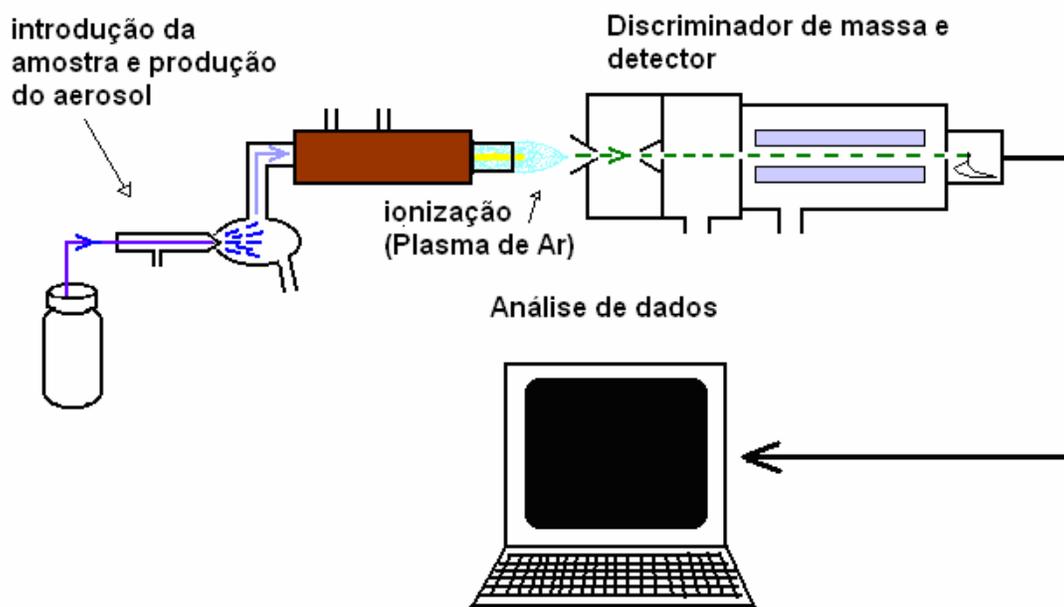
O ICP-MS, ao contrário de outros espectrômetros de massa, pode aceitar amostras sólidas, assim como líquidas. As amostras sólidas são introduzidas no ICP depois de digeridas, com ácidos e a alta temperatura, já as amostras aquosas são introduzidas diretamente após diluição. Estas amostras passam por um nebulizador que aspira as amostras com argônio, formando uma névoa fina, esta, por sua vez, passa por uma câmara do pulverizador onde as gotas maiores sejam removidas (JARVIS *et al.*, 1992).

O plasma opera na temperatura de 7000 K, sendo assim todas as moléculas em uma amostra são quebradas em seus componentes atômicos. No ICP, um sinal de rádio frequência é alimentado e passa através de um anel de cobre com o centro feito de vidro especial ou quartzo onde o plasma é formado. O plasma é gerado no gás de argônio com o contato do gás com uma faísca. Quando a faísca entra em contato com o gás, alguns dos átomos de argônio são ionizados e os cátions e elétrons formados são acelerados em direção a um campo magnético. Através de umas séries de colisões inelásticas entre as partículas carregadas ( $\text{Ar}^+$  e elétrons) e átomos neutros de argônio é formado um plasma estável de alta temperatura.

A tocha do plasma é projetada de tal maneira que permite que uma amostra seja injetada diretamente no centro do plasma. Enquanto o aerossol da amostra passa através do plasma, colide com os elétrons livres, os cátions do argônio e os átomos neutros do argônio. O resultado é que algumas moléculas inicialmente presentes no aerossol são rapidamente e completamente quebradas em íons. Eles estão, geralmente, no estado  $\text{M}^+$  embora são formados também um pouco do  $\text{M}^{++}$ . Alguns destes íons recombinarão com outras partículas no plasma para formar moléculas estáveis e meta-estáveis (ex.  $\text{MAr}^+$ ,  $\text{M}_2^+$ ,  $\text{MO}^+$ , etc.). Muitas destas espécies moleculares serão carregadas positivamente e serão também transmitidas ao analisador de massa junto com os íons ( $\text{M}^+$  e  $\text{M}^{++}$ ).

Os íons são direcionados para o analisador de massas via a região de interface ( $10^{-3}$  atm). Esta região consiste de dois cones metálicos. Uma vez que os íons são extraídos da região de interface, eles são direcionados para a câmara de vácuo ( $10^{-5}$  atm) por uma série de lentes eletrostáticas. O feixe de íons focalizados entra no analisador de massas, que opera a  $10^{-9}$  atm.

O analisador consiste do dispositivo de separação de massas e do detector. Existem diversos tipos de analisadores de massas, sendo o mais comum o quadrupolo. No entanto, todos apresentam a mesma proposta básica: os íons de uma razão massa/carga ( $m/z$ ) diferente são separados no dispositivo de separação e detectados, geralmente em um dinodo. No final do processo o detector converte o íon em um sinal elétrico, que é processado por um sistema de tratamento de dados. Desta forma, pode-se determinar a concentração dos elementos presentes em uma amostra com o auxílio dos padrões e das respectivas curvas de calibração. A figura 2 mostra um esquema do ICP-MS.



**Figura 2. Esquema do ICP-MS Quadrupolo**

As vantagens do ICP-MS Quadrupolo incluem:

- Rapidez: O analisador de massa quadrupolo é capaz de determinar o espectro de massa de 3-250 rapidamente. Um espectro de massa pode ser adquirido em alguns poucos segundos dependendo dos ajustes exatos do instrumento.

- Estabilidade de massa: Como não existe campo elétrico no ICP-MS quadrupolo, ele é capaz de mover massa a massa com excelente precisão. Isto permite que a técnica de análise seja conhecida como "peak hopping" na qual apenas um único ponto dos dados é obtido no alto do pico para cada elemento durante uma análise.
- Sensibilidade: Modernos quadrupolos tais como o PlasmaQuad III e MURR são facilmente capazes de detectar elementos com níveis bem abaixo de ppb (ng/g).
- Capacidade de Plasma Frio: Plasma frio ou fresco é uma técnica por meio da qual a temperatura do plasma é reduzida diminuindo a rádio frequência. Isto impede parcialmente a formação de interferências moleculares (Ar-baseadas) reduzindo o número de íons de Ar<sup>+</sup> no plasma. Quando um pouco inadequada para uso, esta técnica permite analisar elementos com larga interferência molecular tais como potássio e ferro.
- Uma das maiores vantagens do ICP-MS é o baixo limite de detecção para uma ampla variedade de elementos. Alguns elementos podem ser medidos na ordem de  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  e  $\text{ng.Kg}^{-1}$ .

As desvantagens do ICP-MS quadrupolo incluem:

- O ICP-MS quadrupolo é capaz de distinguir um espectro de massa em função da resolução. Isto significa que quando o analisador de massa pode, facilmente, dizer a diferença entre <sup>56</sup>Fe e <sup>57</sup>Fe, ele não pode distinguir <sup>56</sup>Fe (massa 55.9349) da espécie molecular <sup>40</sup>Ar <sup>16</sup>O (massa 55.9573), que é facilmente formada no plasma de argônio. Para determinar a concentração exata de alguns elementos, é necessário comprometer a sensibilidade com o uso da técnica de "plasma frio". Como citado por Dalmázio, (2003) as interferências isobáricas surgem da sobreposição da massa de duas espécies diferentes devido a: isótopos de outro elemento, óxidos (MO<sup>+</sup>), íons duplamente carregados (M<sup>2+</sup>), hidróxidos (MOH<sup>+</sup>) e íons poliatômicos formados por elementos presentes na matriz e no plasma. Exemplos destas interferências são <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> sobre <sup>54</sup>Cr<sup>+</sup>, <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup> sobre <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>, <sup>238</sup>U<sup>2+</sup> sobre <sup>119</sup>Sn<sup>+</sup>, sério problema para os espectrômetros de massas quadrupolo e por isso vários elementos não podem ser analisados. Isto se deve à baixa resolução oferecida por este instrumento, que se mostra inadequado para análise de alguns elementos.

- A alta temperatura causa multiplicidade de reações químicas no plasma, que leva a formação de íons moleculares e conseqüentemente a interferências isobáricas.
- O sistema ótico do íon dos analisadores de massa quadrupolo os faz suscetíveis ao ruído de fundo no detector, particularmente quando acoplado a uma fonte do ICP. Alguns fótons perdidos de alta energia da fonte do plasma parecem sempre causar no detector, emissão de pulsos falsos na eletrônica de contagem. Porque o limite final da detecção (LOD) de todo o sistema é diretamente proporcional às variações no ruído de fundo, uns níveis de ruído mais elevados obviamente resultarão em LODs comprometidos.

As vantagens e os inconvenientes deste método são certamente dependentes da natureza do material analisado e dos elementos a serem determinados. Conseqüentemente o ICP-MS é uma técnica adequada para determinar os níveis dos elementos devido as suas elevadas sensibilidade e seletividades.

Segundo Severo (2004 a,b), os estudos ambientais requerem a determinação do conteúdo total da amostra e também da parte mais solúvel. As amostras de sólidos devem ser dissolvidas antes da análise no ICP-MS, isto pode ser a parte a mais difícil da análise. Perdas e a contaminação têm que ser evitadas. Muitos métodos para dissolução total dos sedimentos, os solos e as plantas, já foram publicados.

A combinação de sensibilidade e baixa interferência de background tornam-na particularmente adequada para as análises elementares de traços e ultra-traços.

## Capítulo 2 - Materiais e Métodos

### 2.1 Caracterização da área de estudo

O município de Ilhéus possui uma população estimada em 221 110 habitantes, segundo o IBGE, 2005. A ocupação do Município de Ilhéus tem suas origens no século XVI e esteve diretamente relacionada à cultura do cacau. Atualmente a cidade vem experimentando acentuada expansão urbana, resultado da migração da população rural frente à crise da lavoura cacaueira, e do desenvolvimento turístico e industrial. O adensamento populacional resulta na redução da qualidade ambiental do município (CRA, 1995). Nesse contexto, manguezais e estuários têm sido os ecossistemas costeiros mais comprometidos.

Segundo Leite (1976), esta zona costeira litorânea da cidade de Ilhéus tem o relevo variado de ondulado suave a acidentado, com altitude inferior a 200 m. A vegetação é constituída de capoeiras a pastos, capoeirões e remanescentes florestais. O clima apresenta-se com elevado índice pluviométrico, 1700 mm/ano, e temperatura média de 28<sup>o</sup>C. O solo predominante na região é do tipo *Tropudults*, sendo de baixa fertilidade, baixa quantidade de matéria orgânica na superfície, profundo, acentuadamente drenado e permeável.

Os manguezais do Município de Ilhéus ocupam uma área de aproximadamente 1.272 ha (PROJETO MATA ATLÂNTICA NORDESTE, 1994). São formados por espécies dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*. As áreas mais representativas estão localizadas na zona urbana do município, ao longo das margens e ilhas da porção estuarina dos rios Cachoeira, Santana, Fundão e Almada.

Segundo Fidelman, (1999) tensores de origem antrópica nos manguezais da área urbana de Ilhéus estão, essencialmente, relacionados à ocupação humana e ao uso inadequado do solo. Desmatamentos e aterros são realizados pela população de baixa renda como alternativa para o problema de moradia. É comum o lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento, e a deposição de resíduos sólidos no ambiente estuarino. A identificação dos principais tensores, de acordo com o local em que ocorrem, poderia ser resumida da seguinte maneira:

1. Estuário do Rio Almada - lançamento de efluentes domésticos e resíduos sólidos do bairro São Domingos. 2. Estuário do Rio Fundão - recebe efluentes industriais e domésticos do distrito industrial de Ilhéus; resíduos sólidos e efluentes domésticos do bairro Jardim Savóia são lançados diretamente no manguezal. Os mesmos problemas são observados na Vila Manguezal e bairro Teotônio Vilela, ambos assentados em áreas de manguezal. Boa parte do esgoto recolhido no município é lançado no estuário do Rio Fundão, em área de mangue. 3. Estuário do Rio Santana - lançamento de efluentes domésticos e resíduos sólidos dos bairros Nelson Costa e N. Sra. da Vitória. A construção da barragem no Rio do Engenho e a captação de água para abastecimento público, reduziram o aporte fluvial e, possivelmente, de nutrientes de origem continental para os manguezais. 4. Estuário do Rio Cachoeira - aterros têm sido realizados ao longo da BR -415. Efluentes domésticos e resíduos sólidos do bairro Teotônio Vilela são lançados diretamente nos manguezais.

Na costa de Ilhéus (14° 46'S a 19° 40'S) as áreas de manguezal mais representativas do localizam-se na zona urbana, ao longo das margens da porção estuarina dos rios Cachoeira, Santana, Fundão e Almada. A proximidade das áreas urbanizadas aliada à acelerada expansão urbana do município ameaçam estuários e manguezais. O estuário do Rio Santana estende-se desde sua confluência com o Rio Cachoeira até a localidade do Rio do Engenho, aproximadamente 6 km a montante. Seu limite superior é definido pela presença de "degraus" rochosos, onde se formam pequenas cachoeiras, que limitam a influência da maré rio acima. Constitui local para recreação, lazer, e turismo. Apresenta importantes atrativos paisagísticos (e.g. manguezais ao longo de suas margens, cachoeiras). Constitui ainda, importante sítio histórico da colonização brasileira, abrigando a terceira igreja mais antiga do país. Os recursos estuarinos representam fonte alternativa de subsistência para a comunidade de baixa renda, através da pesca e coleta de crustáceos e moluscos (FIDELMAN, 1999). Já o Rio Acuípe possui vegetação de restinga e coqueiral, corre paralelo ao mar no litoral sul de Ilhéus, abrange os mangues Acuípe, Maruim e Cajueiro.



## 2.2 Matrizes e pontos de coleta

As matrizes utilizadas neste estudo foram: água, sedimento, raiz de planta (*Rizophora mangle*) e moluscos (*Crassostrea rhizophorae*, *Lucina pectinata* e *Mytella falcata*) nos mangues do Acuípe, Maruim, Cajueiro, Rio do Engenho e mangue do Esteiro. Todas as matrizes foram coletadas e armazenadas, segundo a recomendação do Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água da Companhia de Tecnologia e saneamento Ambiental (CETESB,1998).

As coletas foram divididas em 3 campanhas, sendo a primeira no mês de março de 2004 (período caracterizado pela estiagem), a segunda no mês de julho de 2004 (período caracterizado pela estação chuvosa) e finalmente a terceira no mês de janeiro de 2005 (período de estiagem). A Tabela 2 mostra os pontos de coletas e a localização por GPS.

**Tabela 2. Pontos de coletas e localização das três campanhas de coleta.**

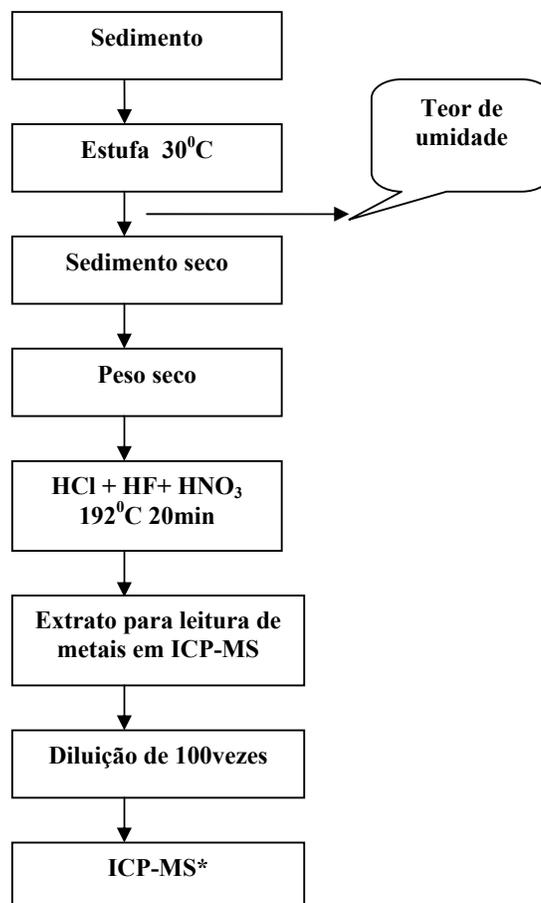
<b>Ponto de coleta</b>	<b>Localização GPS</b>	<b>1ª campanha</b>	<b>2ª campanha</b>	<b>3ª camapanha</b>
<b>Mangue do Esteiro</b>	S 14 <sup>0</sup> 48.133' W 39 <sup>0</sup> 04. 353'	<b>X</b>	<b>X</b>	
<b>Acuípe</b>	S 15 <sup>0</sup> 04. 946' W 39 <sup>0</sup> 00. 019'	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
<b>Cajueiro</b>	S 15 <sup>0</sup> 07. 692' W 39 <sup>0</sup> 00. 115'		<b>X</b>	<b>X</b>
<b>Maruim</b>	S 15 <sup>0</sup> 10. 895' W 39 <sup>0</sup> 00. 360'		<b>X</b>	<b>X</b>
<b>Rio do Engenho</b>	S 14 <sup>0</sup> 51. 189' W 39 <sup>0</sup> 03. 944'	<b>X</b>		

## 2.3 Amostras abióticas

As amostras de água e sedimentos foram coletadas em frascos de polietileno e armazenadas em isopor com gelo, antes de sua chegada ao laboratório. As amostras de água foram filtradas ao final da coleta para a separação do material dissolvido e particulado em suspensão. A separação foi feita utilizando filtros de acetato de celulose

com poros de diâmetros de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, as amostras de água foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  concentrado, na proporção de 1,5 mL de ácido por litro de amostra, e mantidas sob refrigeração até o momento das análises.

As amostras de sedimento foram colocadas em estufa à temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para a obtenção de seu peso seco e, em seguida, moídas em gral de porcelana. Logo após, essas amostras passaram por uma digestão ácida antes da análise elementar por ICP-MS. Foram adicionados 1mL de ácido Fluorídrico, 1mL de ácido Clorídrico e 1 mL de ácido Nítrico em um recipiente de teflon e levadas, em seguida, a um microondas de 1000W de potência por 20 minutos atingindo uma temperatura de  $192^\circ\text{C}$ . A figura 5 mostra o procedimento de preparo do sedimento.



**Figura 5: Fluxograma do procedimento para preparação e análises químicas das amostras de sedimento.**

**\* Espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma induzido**

## 2.4 Amostras bióticas

As amostragens de bivalves foram feitas manualmente através de exame tátil do sedimento de fundo, na maré baixa no mesmo local de amostragem do sedimento. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para serem congeladas até o momento das análises. Nos meses de pico de cheia a espécie *Mytella falcata* não foi coletada, pois o alto nível da água dificultou a captura deste bivalve e essa espécie desaparece nesse período do ano.

As espécies *Crassostrea rhizophorae*, *Lucina pectinata* e *Mytella falcata* foram selecionadas para este estudo por serem itens importantes da dieta da população local. Todas as espécies são relativamente sedentárias e possuem o hábito de viverem enterradas no sedimento de fundo. Filtram a água, da qual retiram seu alimento, constituído principalmente de fitoplâncton, sendo, portanto, consumidores primários.

As amostras de bivalves foram identificadas, as parte moles foram retiradas das conchas com auxílio de uma espátula de Teflon<sup>®</sup>, lavadas com água deionizada e levadas para estufa a 30<sup>0</sup>C até sua desidratação. Em seguida, foram pesadas e trituradas em gral de porcelana com nitrogênio líquido para facilitar a trituração.

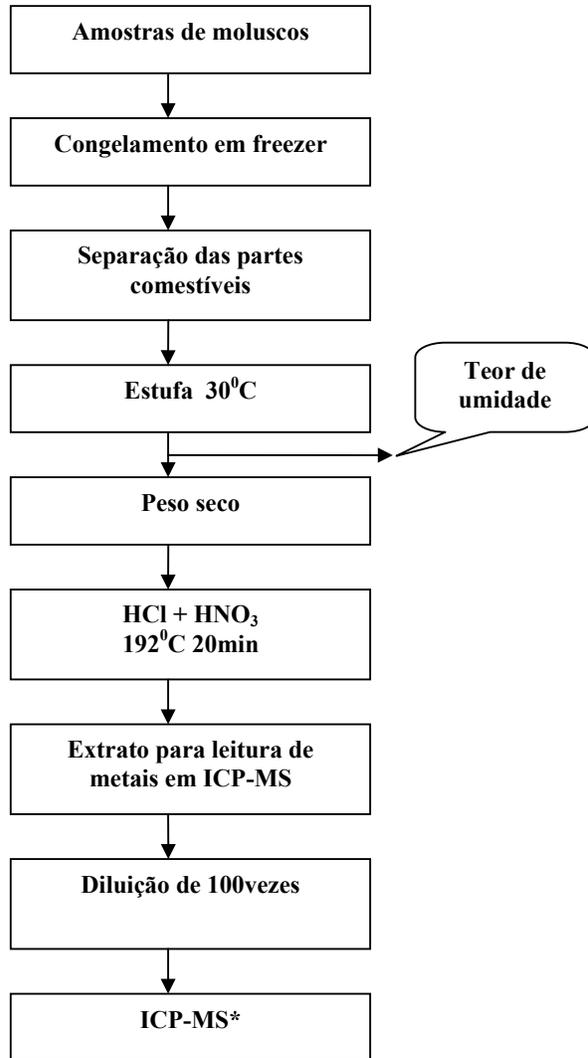
Para as amostras de plantas foi coletado um organismo em cada ponto de coleta, e só as raízes foram estudadas. Essas raízes foram lavadas em água deionizadas e depois secas em estufa à temperatura de 30<sup>0</sup>C. Depois de secas elas foram trituradas também em gral de porcelana e pesadas antes da análise multielementar.

As amostras de Bivalves e raízes das plantas foram também submetidas à digestão ácida, da mesma forma do sedimento, porém não foi utilizado o ácido fluorídrico nestas amostras para sua digestão.

O preparo das amostras, soluções e reagentes foi feito em sala limpa contendo uma capela de fluxo laminar onde os matérias foram manipuladas, uma capela química onde se trabalhou com ácido e preparos de soluções. Água destilada-deionizada purificada em sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, USA), com resistividade de 18 MΩ.cm foi utilizada em toda etapa do trabalho. Para os preparos das soluções, dos padrões de

referência e para as digestões das amostras, ácidos de grau analítico (Merck) foram utilizados. As digestões das amostras foram feitas em forno de microondas, 1000W de potência. Os frascos de digestão são constituídos de teflon, capazes de resistir a temperaturas de até 190°C sem reagir com as amostras.

As concentrações de metais em moluscos foram analisadas usando-se o peso seco, apesar de que, a Legislação Brasileira (Decreto nº 55.871 de 26 de março de 1965 – que determina os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos) apresentar seus valores máximos permitidos em concentração de determinado metal pesado por peso úmido do organismo. A figura 6 mostra o procedimento de preparo das amostras de moluscos.



**Figura 6: Fluxograma do procedimento para preparação e análises químicas das amostras de moluscos.**

**\* Espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de plasma induzido**

## 2.5 Método de Análise

As determinações dos metais foram feitas utilizando a Espectrometria de Massa Acoplada a uma Fonte de Plasma Induzida (ICP-MS) do *Service Central d'Analyse*, em Lyon na França. ICP-MS usado neste estudo foi um PQ 2-Plasma Quad com um nebulizador ultrasônico Meinhard. A aquisição de dados foi controlada usando PQ VISION software. As medidas foram realizadas em duplicata, usando as condições de operação na Tabela 3.

**Tabela 3. ICP-MS; Condições de Operação.**

Instrumento	PQ Excell da Elemental
Plasma Gás	Argônio
Fonvard/Reflected Power	1350 W
Fluxo de Gás Nebulizador	0.81 min <sup>-1</sup>
Fluxo de Gás Resfriador	13.51 min <sup>-1</sup>
Câmara de Spray Peltier-Cooled	3 °C
Pressão de Interface	1.7 mbar
Fluxo de Gás Auxiliar	0.7 L/min
Pressão Analisadora	8-10 mbar

Este espectrômetro de massas é altamente sensível, permitindo analisar quase todos os elementos na faixa de ng.L<sup>-1</sup> ou menos. A figura 7 mostra os limites de detecção do ICP-MS.

As amostras sólidas sofreram ataque químico, antes de serem analisadas pelo ICP-MS. As amostras de água foram diluídas dez vezes utilizando uma solução de água ultra pura acidificada (4% com HNO<sub>3</sub>). As amostras de sedimento, bivalves e plantas foram diluídas cerca de cem vezes. Conforme feito por Severo (2004b) as soluções padrões utilizadas na construção da curva de calibração foram preparadas a partir da diluição de soluções multielementares certificadas a 10 µg.mL<sup>-1</sup> e soluções de In (índio) de 10 µg.L<sup>-1</sup>, como padrão interno, e foram analisadas no espectrômetro de massas sob as mesmas condições de operação. Os brancos foram usados a fim de conseguir uma exatidão de 2 a 3%.

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VI	VIIb	O		
1	1 H															2 He		
2	3 Li 4 Be										5 B	6 C 7 N 8 O	9 F 10 Ne					
3	11 Na 12 Mg										13 Al	14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 A						
4	19 K 20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se	35 Br 36 Kr					
5	37 Rb 38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc X	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te	53 I 54 Xe					
6	55 Cs 56 Ba	57-71 T.R.	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl 82 Pb	83 Eu	84 Po 85 At 86 Rn	X	X		
7	87 Fr X	88 Ra X	89 Ac X	90 Th X	91 Pa X	92 U												
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm X	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

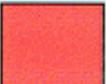
	<0.001-<0.01		0.01-<0.1		0.1-<1		1-<10		10-<100		>100	X	radioactive element
---	--------------	---	-----------	--	--------	---	-------	---	---------	---	------	---	---------------------

Figura 7. Limites de detecção do ICP-MS em  $\mu\text{g.L}^{-1}$

## **2.6 Parâmetros Físico-químicos da Água**

Os métodos utilizados na determinação dos parâmetros de avaliação da qualidade da água foram: os métodos 4500 H<sup>+</sup> B para o pH e 2510  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para a condutividade, segundo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

## **2.7 Análises Estatísticas**

A partir dos resultados foram feitas correlações lineares com a concentração de cada metal com a massa total de cada organismo dos moluscos. Em seguida, aplicou-se o teste de Pearson para verificação de significância.

## Capítulo 3 - Resultados e discussão

### 3.1 Parâmetros físico-químicos

De acordo com a Tabela 4, os valores dos parâmetros pH não mostram uma grande variação nos pontos de coleta. Na primeira campanha, tem-se apenas a medida do ponto do Acuípe, no qual o pH encontrou-se ligeiramente ácido. Na segunda campanha, as amostras encontraram-se ácidas. Na terceira campanha, os valores encontram-se entre neutro e ligeiramente ácido.

**Tabela 4 - Medidas para os parâmetros físico-químicos (pH e Condutividade elétrica) da água do mangue, referente às três campanhas de coleta.**

Parâmetros	pH			Condutividade		
	Acuípe	Cajueiro	Maruim	Acuípe	Cajueiro	Maruim
1ª campanha	6,60	§	§	42,4*	§	§
2ª campanha	4,71	4,71	4,74	33,4*	88,0**	12,02*
3ª campanha	6,70	7,00	6,82	43,4*	195,0**	12,48*

\*mS.cm<sup>-1</sup> \*\*µS.cm<sup>-1</sup> § amostras não coletadas

Já de acordo com a sazonalidade, os valores de pH mostram diferenças significativas. Esses valores de pH que compreende de levemente ácido a neutro, são influenciados pela proximidade com o mar, pela ação de tamponamento das águas estuarinas (ARAGON *et al.*, 1986), por outro lado, esses valores ácidos da 2ª campanha (estação chuvosa), devem ter ocorrido como consequência dos produtos da decomposição da matéria orgânica, a qual produz vários tipos de ácidos orgânicos, além da oxidação de FeS<sub>2</sub> e de FeS que libera ácido sulfúrico (TAM e WONG, 2000).

Os valores da condutividade mostrados na Tabela 4 são baixos, o que indica uma baixa salinidade nas águas destes mangues. O mangue do cajueiro apresentou a menor condutividade entre os outros nas duas campanhas em que foi estudado. Isso se deve ao fato dele estar em uma área de depressão maior que os outros mangues vizinhos, favorecendo o acúmulo de águas pluviais.

### 3.2 Resultados da Primeira Coleta

Os valores máximos e mínimos das concentrações de metais nos moluscos *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae*, da 1ª campanha de coleta nos pontos Acuípe, Rio de Engenho e Esteiro estão apresentadas na Tabela 5. As concentrações estão apresentadas neste trabalho em peso seco do material analisado, exceto quando citado peso úmido.

**Tabela 5. Concentrações dos metais nos bivalves (n; valores mínimos e máximos das concentrações, em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) - 1ª campanha de coleta.**

Elemento	n; Concentração			Local
	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	<i>Lucina pectinata</i>	<i>Mytella falcata</i>	
Ti	14;[34-111]	12;[8,4-56]	20;[48-309]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[49-125]	22;[28-89]	-	
	7;[15-32]	24;[13-75]	18;[51-164]	
Cr	14;[<-2,9]	12; [0,5-2,8]	20;[1,0-9,3]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[0,8-4,2]	22;[0,6-3,8]	-	
	7;[0,7-1,4]	24;[0,4-1,9]	18;[1,1-5,5]	
Mn	14;[12-116]	12;[5,4-29]	20;[18-193]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[17-110]	22;[4,0-13]	-	
	7;[11-37]	24;[3,3-17]	18;[18-155]	
Ni	< ***	***	20;[0,9-18]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	7;[0,3-3,7]	22;[0,4-2,4]	-	
		24;[0,4-1,9]	18;[0,9-8,8]	
Cu	14;[21-56]	12[26-214]	20;[4,4-38]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	6;[373-2109]	22;[8,5-203]	-	
	7;[12-18]	24;[16-286]	18;[2,2-43]	
As	14;[3,8-4,0]	12;[5,2-34]	20;[0,8-7,6]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[2,7-9,0]	22;[5,2-14,7]	-	
	7;[2,4-4,6]	24;[3,5-14,2]	18;[0,8-14]	
Rb	14;[2,1-5,2]	12;[3,5-9,3]	20;[3,3-20]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[2,1-14]	22;[2,7-6,2]	-	
	7;[2,3-6,1]	24;[1,7-6,0]	18;[3,3-18]	
Sr	14;[28-290]	12;[34-158]	20;[8,5-91]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[33-265]	22;[34,1-211]	-	
	7;[30-88]	24;[16,4-156]	18;[8,5-91]	
Ba	14;[1,3-9,2]	12;[0,8-5,5]	20;[2,1-18]	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[1,5-57]	22;[1,0-3,8]	-	
	7;[0,8-2,7]	24;[0,6-3,4]	18;[2,1-15]	
Pb	<	12;[0,3-17]	<	Acuípe Rio do Engenho Esteiro
	19;[<-6,7]	22;[1,8-6,5]	-	
	<	24;[1,4-19]	<	

\*\*\*Não detectado devido interferências isobáricas < abaixo do limite de detecção

Uma análise dos resultados da Tabela 5 sugere que os moluscos *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* acumulam os elementos Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Ba e Pb. A seqüência da concentração de metais nos sedimentos nesta 1ª campanha foi de Ti > Ba > Mn > Cr, independente do local de coleta.

Na Tabela 6, é mostrado a média das concentrações dos metais e o desvio padrão das matrizes: água e sedimento no Acuípe e Rio do Engenho.

**Tabela 6. Concentrações dos metais na água em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , nos sedimentos e *Rizophora mangle* em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - 1ª campanha.**

Elemento	Matrizes			Local
	Sedimento	<i>Rizophora mangle</i>	Água	
Ti	9892±908	265±20	12±1	Acuípe
	10327±903	184±11	12±1	Rio do engenho
Cr	108±10	14±1	<	Acuípe
	112±10	7±0,5	<	Rio do engenho
Mn	583±50	716±51	5±0,2	Acuípe
	587±49	631±63	5±0,4	Rio do engenho
Ni	26±1	5±0,4	2±0,2	Acuípe
	26±2	1±0,1	<	Rio do engenho
Cu	18±1	5±0,2	14±1	Acuípe
	21±2	4±0,2	<	Rio do engenho
As	6±0,5	3±0,3	17±1,5	Acuípe
	6±0,4	2±0,1	17±1,5	Rio do engenho
Rb	24±2	14±1,2	26±2	Acuípe
	11±1	9±0,5	25±2	Rio do engenho
Sr	144±14	85±7	1490±102	Acuípe
	121±11	133±13	1471±104	Rio do engenho
Ba	770±35	45±3	133±10	Acuípe
	683±51	85±7	129±12	Rio do engenho
Pb	23±2	8±0,6	<	Acuípe
	25±2	7±0,4	<	Rio do engenho

<Abaixo do limite de detecção

Nota-se que as concentrações de Pb e de Cr estão abaixo do limite de detecção na água, em contrapartida o Pb foi encontrado em todas as amostras da *L. pectinata*, enquanto

que o Cr foi encontrado nas três espécies, o que sugere classificar essas espécies como potenciais bioacumuladoras destes elementos, já que a água destes ambientes estuarinos é filtrada por estes moluscos, o que possibilita a retenção do Pb e Cr em seus tecidos (WALLNER-KERSANACH, 1994). Por outro lado, na *L. pectinata* houve um maior acúmulo de As do que nas outras espécies, podendo a mesma ser classificada também como uma potencial bioacumuladora de As.

### 3.3 Resultados da Segunda Coleta

As tabelas 7 e 8 mostram as concentrações de metais das matrizes estudadas, referentes à 2ª campanha de coleta nos pontos Acuípe, Maruim, Cajueiro e Esteiro. O Zn, Ag e o Cd, foram detectados nesta campanha nos moluscos ao contrário da campanha anterior. Os resultados da Tabela 7 mostram que os moluscos *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* acumulam os elementos Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, As, Rb, Sr, Ag, Ba, Cd e o Pb. A seqüência da concentração dos metais nos sedimentos nesta 2ª campanha foi de  $Ti \gg Mn \square Ba > Sr > Zn \square Rb \square Cr$ .

Devido a muita chuva nesta época do ano, não foi possível encontrar moluscos no mangue do cajueiro, pois ele encontrava-se alagado.

Pode também ser observado nas Tabelas 7 e 8, que o elemento Cd foi detectado nos bivalves e não foi detectado nos sedimento dos mangues Acuípe e Maruim. Isso pode ser explicado, pelo fato destes bivalves não possuírem mecanismos de excreção deste metal em seu organismo, fazendo com que o Cd fique retido em seus tecidos com o passar do tempo, mesmo não sendo um elemento vital. Por outro lado o Zn é um elemento essencial que participa na composição de várias enzimas, como a anidrase carbônica e a fosfatase alcalina. Por esse ser um elemento essencial este é encontrado naturalmente em altas concentrações, resultados semelhantes foram observados por Carvalho e Lacerda (1992) e Rainbow (2002).

Possivelmente, a presença de Mn, nesta campanha de coleta, está associada à ocorrência natural destes elementos em áreas estuarinas, devido à composição mineralógica da

região e da formação de óxidos de Fe e Mn amorfos no ambiente estuarino (LACERDA *et al.*, 1997). O fato de não ter sido encontrado nas demais campanhas pode estar relacionado com as características físico-químicas diferentes nestes ambientes em diferentes estações do ano. O pH desta segunda campanha foi mais ácido que as campanhas anteriores (Tabela 4).

**Tabela 7. Concentrações dos metais nos bivalves (n; valores mínimos e máximos das concentrações, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) - 2ª campanha.**

Elemento	n; Concentração			Local
	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	<i>Lucina pectinata</i>	<i>Mytella falcata</i>	
Ti	10;[14-54]	12;[2,4-13]	9;[12-38]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[6,6-38]	9;[5,5-25]	5;[17-80]	
	11;[<-43]	9;[3,3-24]	8;[9,8-39]	
Cr	10;[0,6-2,2]	12;[<-1,0]	9;[0,9-2,5]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[0,3-3,2]	9;[<-1,8]	5;[1,6-13]	
	11;[<-2,2]	9;[0,5-1,7]	8;[<-15]	
Mn	10;[14-38]	12;[<-2,8]	9;[22-68]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[6,9-41]	9;[2,5-21]	5;[11-91]	
	11;[4,6-53]	9;[1,6-6,6]	8;[14-80]	
Ni	7;[0,7-2,4]	10;[<-1,7]	9;[<-3,9]	Acuípe Maruim Esteiro
	5;[0,2-2,9]	9;[<-1,9]	5;[1,0-12]	
	11;[<-3,9]	7;[<-1,0]	7;[<-11,4]	
Cu	9;[13-53]	12;[6,0-25]	9;[4,8-11]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[6,5-26]	9;[18-71]	5;[8,8-129]	
	11;[<-69]	9;[2,7-22]	8;[4,3-18]	
Zn	10;[298-2089]	12;[<-82]	9;[32-223]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[372-2108]	9;[26-162]	5;[81-5721]	
	11;[30-4919]	9;[15-850]	8;[28-45]	
As	10;[1,7-2,6]	12;[<-3,8]	9;[<-2,6]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[<-2,3]	9;[1,8-3,7]	5;[<-11]	
	11;[<-5,2]	9;[0,7-4,5]	8;[<-3,5]	
Rb	10;[1,4-5,3]	12;[0,3-1,4]	9;[1,0-3,1]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[0,7-3,7]	9;[<-1,7]	5;[<-8,7]	
	11;[<-5,8]	9;[0,4-2,0]	8;[1,6-3,9]	
Sr	8;[10-28]	11;[4,0-16]	9;[3,8-16]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[20-88]	8;[6,3-33]	4;[<-58]	
	10;[8,5-71]	9;[7,4-169]	7;[15-31]	
Ag	10;[<-2,3]	12;[<-0,3]	9;[<-0,8]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[0,2-1,0]	9;[<-0,5]	5;[<-4,5]	
	11;[<-1,6]	9;[<-0,3]	8;[<-1,0]	
Cd	10;[<-0,3]	12;[<-0,2]	<	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[<-0,3]	9;[<-0,3]	5;[<-0,9]	
	<	9;[<-0,1]	<	
Ba	10;[0,8-2,9]	12;[<-0,8]	9;[<-25]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[0,7-3,2]	9;[<-1,6]	5;[<-4,3]	
	11;[<-2,4]	9;[0,01-2,2]	8;[<-3,5]	
Pb	10;[<-1,7]	12;[<-3,4]	9;[0,3-2,3]	Acuípe Maruim Esteiro
	6;[0,6-2,5]	9;[2,7-6,6]	5;[<-4,2]	
	11;[<-6,0]	9;[0,2-4,9]	8;[<-1,1]	

\*\*\*Interferência isobárica < abaixo do limite de detecção

**Tabela 8. Concentrações dos metais na água em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sedimentos e *Rizophora mangle* em  $\mu\text{g. g}^{-1}$  - 2ª campanha**

Elemento	Sedimento	Matrizes		Local
		<i>Rizophora mangle</i>	Água	
Ti	1301±13	307±30	5±0,1	Maruim
	111±0,3	-	5±1	Acuípe
	-	66±6	26±2	Esteiro
	5±0,5	14±2	3±0,1	Cajueiro
Cr	9±0,8	8±0,8	2±0,2	Maruim
	6±1	-	2±0,7	Acuípe
	-	3±0,3	4±0,4	Esteiro
	<	<	<	Cajueiro
Mn	36±3	27±2	5±0,5	Maruim
	23±3	-	62±6	Acuípe
	-	113±11	52±5	Esteiro
	7±0,7	10±0,9	22±2	Cajueiro
Ni	4±0,3	4±0,4	5±0,5	Maruim
	2±0,4	-	5±0,5	Acuípe
	-	3±0,2	8±0,8	Esteiro
	0,6±0,1	<	<	Cajueiro
Cu	2±0,2	2±0,1	<	Maruim
	2±0,1	-	<	Acuípe
	-	3.0±0.1	<	Esteiro
	3±0,2	<	<	Cajueiro
Zn	11±1	457±40	<	Maruim
	6±1	-	<	Acuípe
	-	48±5	<	Esteiro
	349±31	2279±200	<	Cajueiro
As	5±0,4	7±0,7	16±2	Maruim
	2±0,1	-	36±3	Acuípe
	-	0,9±0,1	39±1	Esteiro
	0,8±0,1	<	<	Cajueiro
Rb	10±0,5	5±0,6	23±1,5	Maruim
	6±1	-	75±7,5	Acuípe
	-	1±0,1	111±15	Esteiro
	0,5±0,1	<	<	Cajueiro
Sr	14±1	40±4	2021±290	Maruim
	10±1	-	5232±97	Acuípe
	-	33±3	6856±731	Esteiro
	127±13	54±5	2287±228	Cajueiro

< abaixo do limite de detecção – não analisado

Continuação da Tabela 8

Elemento	Sedimento	Matrizes		Local
		<i>Rizophora mangle</i>	Água	
Ag	<	<	<	Maruim
	<	-	<	Acuípe
	-	<	<	Esteiro
	<	<	<	Cajueiro
Cd	<	<	<	Maruim
	<	-	<	Acuípe
	-	<	<	Esteiro
	<	<	<	Cajueiro
Ba	16±1	19±2	12±1	Maruim
	34±3	-	8±1	Acuípe
	-	19±1	132±13	Esteiro
	0,5±0,1	<	4±0,4	Cajueiro
Pb	4±0,4	5±0,5	<	Maruim
	2±0,2	-	<	Acuípe
	-	2±0,2	<	Esteiro
	0,7±0,1	<	<	Cajueiro

< abaixo do limite de detecção – não analisado

### 3.4 Resultados da Terceira Coleta

O número de amostragem e os valores mínimos e máximos das concentrações de metais nos moluscos *Lucina pectinata* e *Crassostrea rhizophorae* da 3ª campanha de coleta nos estuários Acuípe e Maruim estão apresentadas na Tabela 9. Na tabela 10, é mostrada a média das concentrações dos metais e o desvio padrão das matrizes: água, sedimento e *R. mangle* nos pontos Acuípe, Maruim e Cajueiro.

A espécie *Mytella falcata* não foi encontrada no ponto Maruim nesta campanha de coleta. E nenhuma das três espécies de moluscos foram encontradas no Cajueiro que, apesar de ainda alagado, nesta campanha de coleta, o nível da água estava mais baixo do que a campanha anterior.

**Tabela 9. Concentrações dos metais nos bivalves (n; valores mínimos e máximos das concentrações, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) - 3ª campanha.**

Elemento	n;Concentração		Local
	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	<i>Lucina pectinata</i>	
Ti	10;[15-58] 9;[<-141]	4;[47-122] -	Maruim Acuípe
Cr	10;[<-5,8] 9;[<-427]	5;[<-223] -	Maruim Acuípe
Co	10;[0,3-2,2] 9;[<;6,3]	5;[<-4,0] -	Maruim Acuípe
Ni	10;[1,3-4,7] 9;[<-241]	5;[5,0-161] -	Maruim Acuípe
Cu	10;[7,2-19] 9;[7,2-105]	5;[12-126] -	Maruim Acuípe
Zn	10;[966-4609] 9;[58-2088]	5;[124-3173] -	Maruim Acuípe
As	10;[2,6-12] 9;[<-25]	5;[0,8-43] -	Maruim Acuípe
Rb	10;[2,3-8,0] 9;[0,8-9,9]	5;[2,4-18] -	Maruim Acuípe
Sr	10;[31-476] 9;[9,2-1096]	5;[65-154] -	Maruim Acuípe
Ag	< <	< -	Maruim Acuípe
Cd	10;[<-0,3] <	< -	Maruim Acuípe
Hg	10;[<-1,4] 9;[<-3,0]	5;[<-5,5] -	Maruim Acuípe
Pb	10;[<-2,3] 9;[<-3,3]	< -	Maruim Acuípe

<abaixo do limite de detecção – Não analisado

**Tabela 10. Concentrações dos metais na água em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sedimentos e *Rizophora mangle* em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - 3ª campanha**

Elemento	Sedimento	Matrizes		
		<i>Rizophora mangle</i>	Água	Local
Ti	2831±280	736±51	585±37	Cajueiro
	4745±255	1097±13	923±2	Maruim
	2081±233	2357±246	761±29	Acuípe
Cr	152±15	39±4	94±8	Cajueiro
	402±39	76±1	479±36	Maruim
	166±17	26±2	1257±50	Acuípe
Co	27±3	5±0,5	***	Cajueiro
	77±8	26±1	89±7	Maruim
	4±0,4	3,3±0,4	152±8	Acuípe
Ni	66±6	20±2	165±16	Cajueiro
	152±14	42±2	110±23	Maruim
	74±6	28±1	258±34	Acuípe
Cu	66±6	21±2	19±1	Cajueiro
	141±13	44±3	26±2	Maruim
	47±4	21±2	18±1	Acuípe
Zn	330±24	131±5	877±109	Cajueiro
	583±50	313±10	1748±293	Maruim
	195±17	128±13	2704±53	Acuípe
As	172±5	54±5	***	Cajueiro
	287±23	214±20	160±10	Maruim
	73±7	22±1	160±9	Acuípe
Rb	141±14	19±2	82±0,8	Cajueiro
	561±50	43±2	108±7,4	Maruim
	193±20	20±2	219±5,9	Acuípe
Sr	519±49	428±30	1475±45	Cajueiro
	812±80	371±34	3394±187	Maruim
	298±25	273±27	10695±256	Acuípe
Hg	3±0,3	2±0,2	<	Cajueiro
	5±0,4	1±0,1	<	Maruim
	4±0,3	3±0,3	<	Acuípe
Pb	71±6	13±1	***	Cajueiro
	154±14	45±2	900±63	Maruim
	69±5	12±1	1372±54	Acuípe

\*\*\* Interferência isobárica < abaixo do limite de detecção

Analisando os resultados da Tabela 9, nota-se que os moluscos *Lucina pectinata* e *Crassostrea rhizophorae* acumularam os mesmos elementos das outras campanhas. Além disso, foram detectados nesta campanha de coleta os elementos Co e Hg.

Em um modo geral, nas três campanhas de coleta, é percebido que a espécie *Mytella falcata* tem uma tendência maior em bioacumular Cr, Mn e Rb do que as demais, entretanto as concentrações de Pb foram menores nesta espécie do que nas outras. Da mesma que forma a *Lucina pectinata* tem maior poder de bioacumulação de As. Em contra partida, esta mesma espécie apresentou concentrações de Cr, Ni e Ba inferiores às espécies demais. Nos demais elementos não foram notados nenhuma ordem em seus acúmulos nestes indivíduos.

O mercúrio é encontrado em rochas magmáticas, rochas sedimentares e sedimentos argilosos. As concentrações em solos virgens estão relacionadas ao material de origem e à entrada por via atmosférica, já que o metal é de fácil volatilização (lançado na atmosfera por atividades vulcânicas). A acumulação está relacionada ao carbono orgânico e ao enxofre. As principais fontes de contaminação são indústrias de processamento de metais, produção de clorosoda, fabricação de pilhas, lâmpadas fluorescentes, aparelhos de medição e fungicidas, lodos de esgotos e outros resíduos. A legislação determina como  $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$  o limite máximo em peixes, crustáceos e moluscos. Sendo assim, mesmo encontrando valores médios superiores nas espécies *Crassostrea rhizophorae* e *Lucina pectinata*, não podemos afirmar que são impróprias para o consumo, uma vez que, a concentração determinada pela legislação é baseada no peso úmido do animal.

Não existe uma explicação para a presença do Hg nos estuários em estudo. Manly & George (1977) encontraram concentrações de Hg em amostras do Bivalve *Anodonta anatina* coletadas no rio Tamisa (ambiente altamente contaminado na época) da ordem de  $8,2 \pm 5,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ; em *Hyridella menziesi* foram registradas concentrações de até  $31,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  na Nova Zelândia (HICKEY *et al.*, 1995). No presente estudo, o valor

máximo de Hg determinado nos bivalves foi  $5,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  na *Lucina pectinata* no mangue Maruim, (Tabela 9).

Outro exemplo de altas concentrações de Hg foi mostrado por Harada (1995), em estudo realizada na baía de Minamata (Japão), que apresentaram concentrações de Hg da ordem de  $5,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  peso úmido em ostras, durante a década de 60, quando se descobriu o problema oriundo do lançamento de efluentes industriais contendo metilmercúrio naquela baía (HARADA, 1995).

A presença de Cu, como citado por Severo (1999, 2004b), deve-se ser justificada pelo fato da região utilizar defensivos agrícolas utilizados na lavoura cacaueteira e atividades artesanais clandestinas, além do mais com a crise do cacau, após 1990, causada pela queda do preço do produto e principalmente pelas doenças “Vassoura de Bruxa” e “Podridão Parda”, observou-se um aumento significativo da criação de gado na região, onde foi detectada concentrações anormais de Cu, Cr, Cd e Pb.

Estudos feitos na Inglaterra no poliqueta *Perinereis cultrifera* e nos sedimentos do estuário, mostraram que as concentrações de Cu encontradas nesse organismo estavam relacionadas às extraídas na fração fracamente ligada ao sedimento, enquanto que, para Fe, Mn e Zn, não foram observadas relações entre as concentrações do ambiente e as encontradas nesta espécie (BRYAN e GIBBS, 1983).

Comparando os resultados das raízes da *R. mangle* com o trabalho de Oliveria (1998), que estudou que a concentração de metais em suas raízes se dá na seqüência  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}$  em ambientes contaminados. Pode-se afirmar, de acordo com as Tabelas 4, 6 e 8, as raízes da *R. mangle* não seguiram a mesma seqüência, e houve variação desta seqüência para cada campanha de coleta.

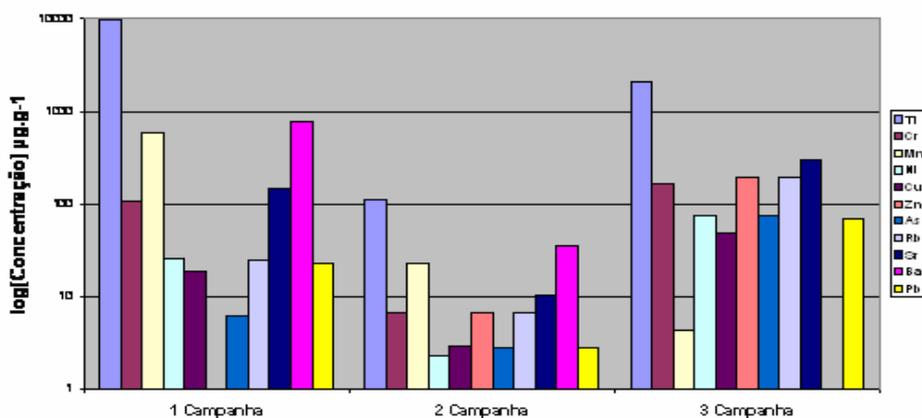
### **3.5 Sedimento**

Em relação ao Sedimento, pode-se perceber que a concentração de metais na 1ª campanha é maior, em um modo geral, no Rio de Engenho que no Acuípe, com exceção

ao Rb, Sr e o Ba. A figura 8 mostra as concentrações de metais no sedimento do Acuípe nas três campanhas de coleta.

As concentrações de Ti, Mn e Ba foram maiores na primeira campanha de coleta. O Cr, Ni, Zn, As, Rb, Sr e Pb obtiveram seus valores de concentrações maiores na terceira campanha de coleta. Na segunda campanha pode-se perceber que, de um modo geral, apresentou valores inferiores das concentrações de metais em relação às demais campanhas. Segundo o trabalho de Moreira (2004), a adsorção do metal no solo, deve estar aumentada com o aumento do pH. O que explica o fato da segunda campanha apresentar menor pH (Tabela 4) e, conseqüentemente, uma menor concentração de metais adsorvidos no solo. A mesma situação, é notada nas figuras 9 e 10, com os mangues Maruim e Cajueiro.

Nesta terceira campanha de coleta, podemos verificar que os metais presentes nos sedimentos também se encontram nos bivalves. Sendo assim, estes bivalves refletem as concentrações de metais no sedimento. A partir dos dados obtidos nesse e em outros estudos, podemos observar que as concentrações dos metais encontradas em organismos e em sedimentos podem variar com a espécie e o tipo de metal, com as concentrações ambientais.



**Figura 8 – Gráfico de barra em escala logarítmica com as concentrações médias dos metais no sedimento do mangue Acuípe nas três campanhas de coleta.**

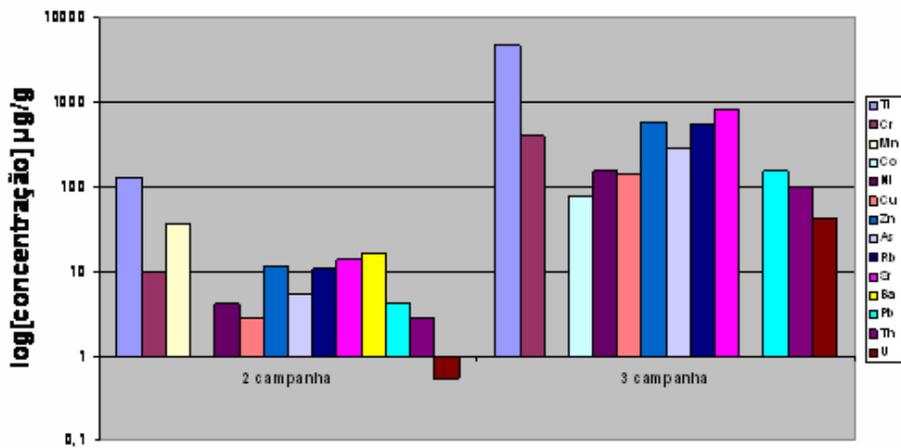


Figura 9 - Gráfico de barras em escala logarítmica com as concentrações médias dos metais no sedimento do mangue Maruim referente às 2ª e 3ª campanhas de coleta.

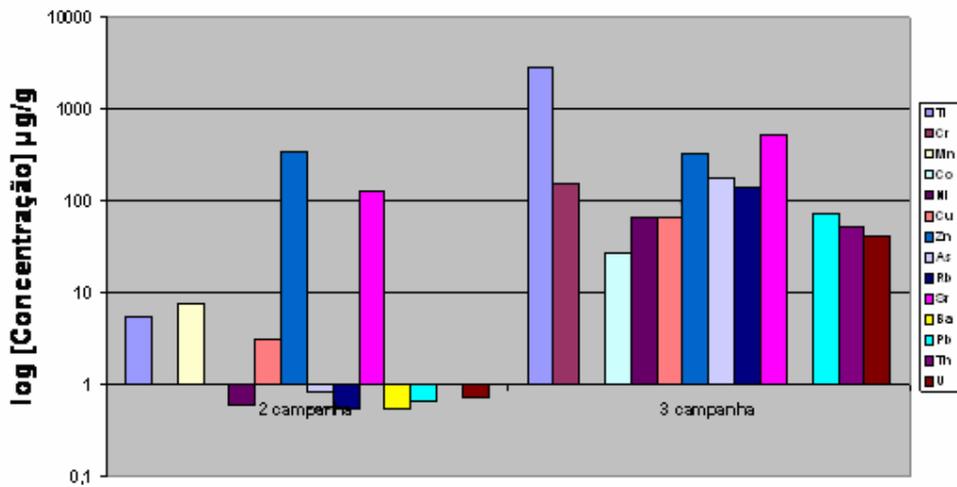


Figura 10 - Gráfico de barras em escala logarítmica com as concentrações médias dos metais no sedimento do mangue Cajueiro referente às 2ª e 3ª campanhas de coleta.

### **3.6 Concentração de metais em função da massa orgânica total.**

As concentrações de metais em função da massa total dos indivíduos das espécies *Mytella falcata*, *Lucina pectinata* e *Crassostrea rhizophorae* estão representadas nas figuras 11, 12 e 13. De acordo com essa relação os metais estudados podem apresentar comportamentos distintos de três tipos: 1- concentrações independentes da massa; 2- concentrações que apresentam aumento com a massa; 3- concentrações que diminuem com a massa.

Na primeira campanha de coleta foram encontradas quatro correlações diretas entre a concentração do metal e a massa do organismo. O Pb na *Lucina pectinata* no Rio do Engenho, o As, Sr e Pb, na mesma espécie, porém no ponto Acuípe (Figura 11). Correlações indiretas para os metais Cr, Cu, As e Rb, na espécie *Mytella falcata*, no ponto mangue do Esteiro foram também observadas (Figura 12). As demais correlações foram independentes da massa dos organismos, ou não obtiveram significância de linearidade.

Na segunda campanha de coleta não foi encontrada correlação direta significativa entre a concentração do metal e a massa do organismo. Entretanto, foram encontradas correlações indiretas significativas para os metais Ni e Rb no ponto Maruim na espécie *Lucina pectinata* (Figura 11). Neste mesmo ponto nota-se correlações indiretas para o As e Ag na espécie *Mytella falcata* (Figura 12) no caso do Cu, As e Rb correlações indiretas na espécie *Crassostrea rhizophorae* (Figura 13). Na terceira campanha de coleta não houve correlações significativas entre as concentrações dos metais a massa dos organismos.

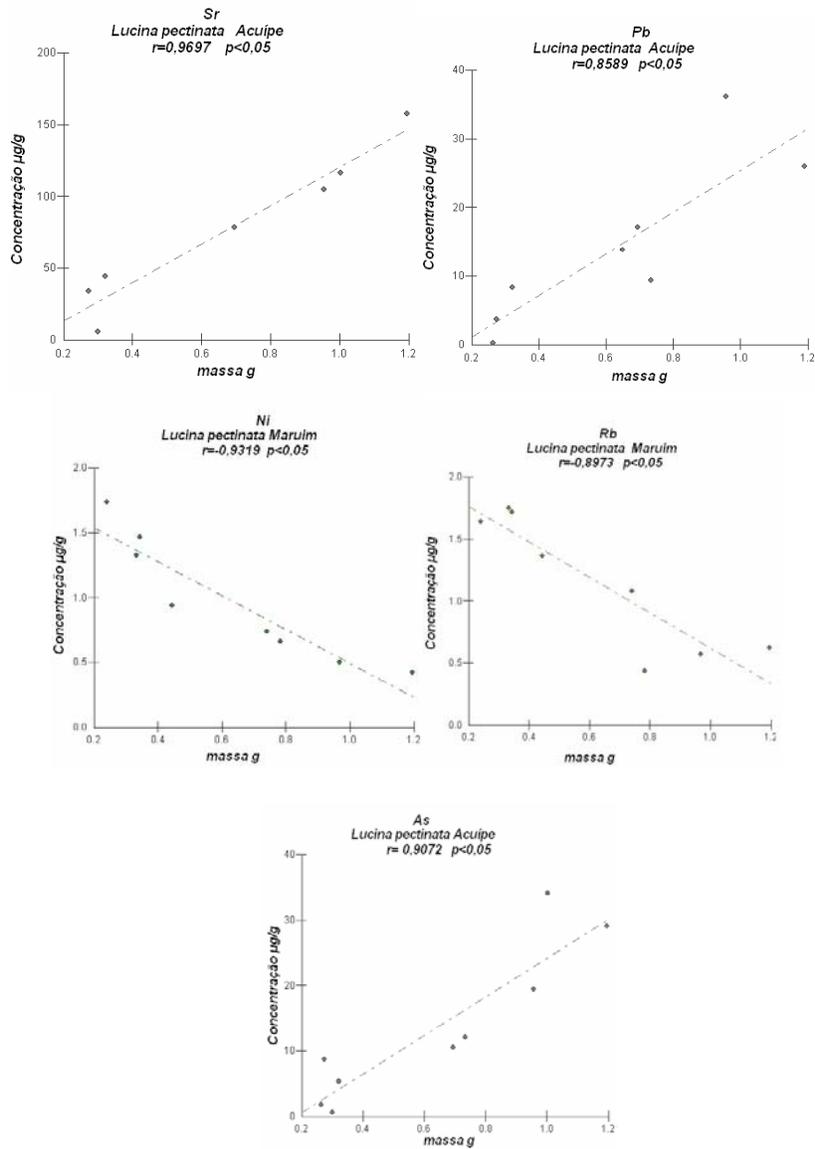


Figura 11. Relação entre concentração de metais e a massa dos indivíduos na espécie *Lucina pectinata*.

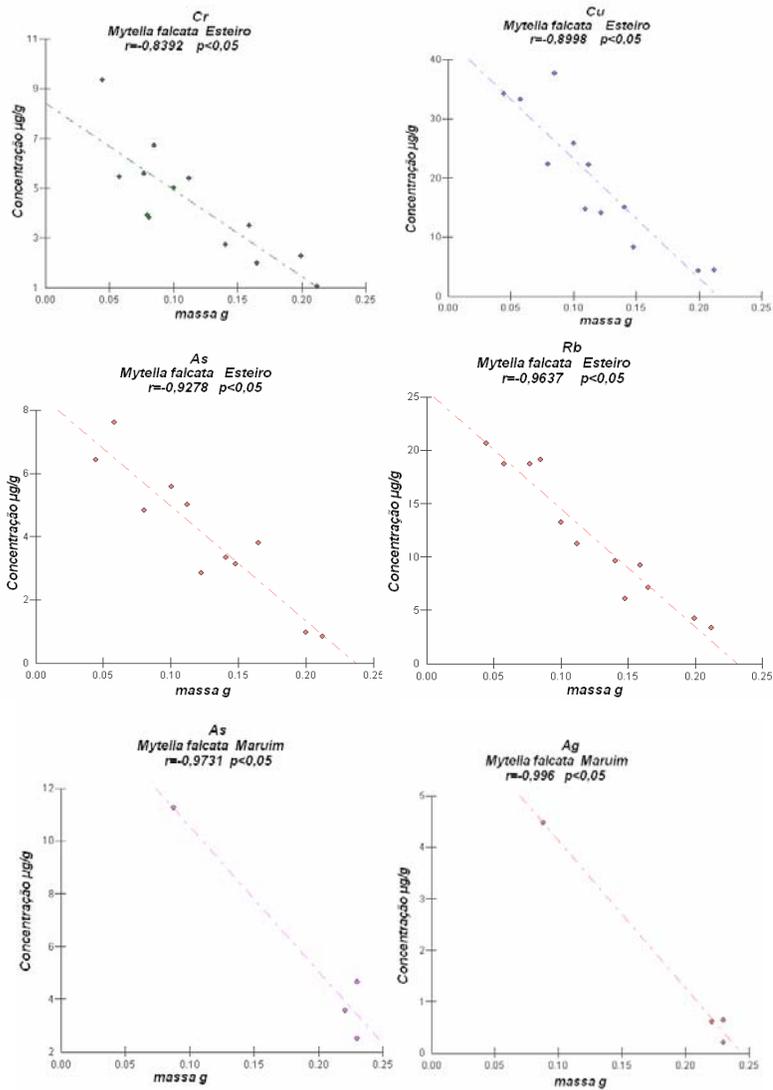
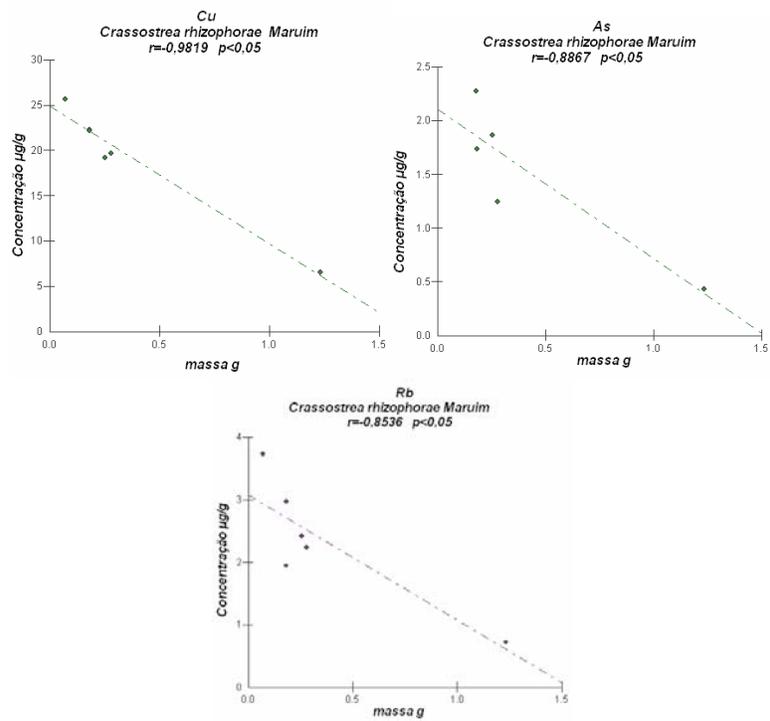


Figura 12. Relação entre concentração de metais e a massa dos indivíduos na espécie *Mytella falcata*.



**Figura 13. Relação entre concentração de metais e massa total dos indivíduos na espécie *Crassostrea rhizophorae*.**

Quando os elementos não apresentam nenhuma variação linear da concentração com a massa, sugere que a taxa de assimilação seja igual à taxa de excreção para esses elementos. Por outro lado, quando a concentração diminui com o aumento da massa (relação inversa), isto pode estar relacionado com as maiores taxas metabólicas e, portanto, maior assimilação de metais em indivíduos juvenis. Entretanto, quando a concentração aumenta com o aumento da massa (correlação direta), indica que a assimilação desses metais é mais rápida do que a excreção.

Vários autores têm verificado a variação de metais em mariscos e mexilhões com o tamanho (BILOS *et al.*, 1998; BOYDEN, 1974; SZEFER, 1986; SZEFER *et al.*, 1999b; SZEFER *et al.*, 1998; WALLNER-KERSANACH *et al.*, 1994; WRIGHT e MASON, 1999). Não foram, achadas pesquisas relacionando concentração de metal com a massa do organismo.

Bilos *et al.* (1998) encontraram em *Corbicula fluminea* do estuário do Rio de la Plata, Argentina, correlação indireta com o tamanho para Cd e Cu, inversa para Zn e independente para Cr, Mn e Ni.

Szefer *et al.* (1998), estudando *Chione subrugosa* do Porto de Mazatlán, México, verificaram para o Fe correlação direta com o tamanho, para Cu e Zn inversa, enquanto que as concentrações de Ni, Mn e Cr foram independentes do tamanho.

Szefer *et al.* (1999), observaram que *Pitar* sp. De Al-Hiswah, no Golfo de Áden, Iêmem apresentou correlação da concentração de metais com o tamanho, inversa para Zn e Ni e independente do tamanho para Cu, Fe, Cr e Mn.

Wallner-Kersanach *et al.*, (1994) estudaram as variações nas concentrações de Cu, Zn, Cd e Pb com o tamanho em *A. brasiliiana* da Baía de todos os Santos, Bahia, e verificaram que, para os metais essenciais, como Cu e Zn, as concentrações diminuem com o aumento de tamanho enquanto que, para os não-essenciais, Cd e Pb, ocorre o aumento da concentração com o aumento do tamanho.

Szefer *et al.* (2002) encontraram, para *M. edulis*, correlação direta com o tamanho para Hg e Pb e nenhuma correlação de Cu, Zn e Cd com o tamanho em três localidades da Polônia, enquanto que Wright e Mason (1999) observaram correlação direta do tamanho com as concentrações de Hg e Cd e nenhuma correlação do tamanho com as concentrações de Zn, nos estuários de Orwell e Stour na Inglaterra.

De um modo geral, comparando-se as concentrações de metais pesados de cada espécie com a massa nos locais de coleta, não foi verificado nenhum padrão de comportamento linear entre essas variáveis. Dados similares foram encontrados em *Mya arenaria* na baía de Gdansk, na Baía de Puck e na Península de Hel, Polónia, que apresentou diferentes correlações entre as concentrações de metais pesados e o tamanho, tanto entre os diferentes metais quanto entre os locais estudados (SZFER, 1986).

O fato de a espécie *Mytella falcata* ter apresentado apenas correlações inversas entre a concentração de metais e massa pode ser atribuído, ao fato desses organismos se fixarem ao substrato por uma rede de fios interligados chamada bisso que é produzido pela glândula bissal. O bisso é composto principalmente por colágeno, uma proteína que contém glicina e prolina, que possuem sítios de ligação potenciais para metais. Muitos autores observaram que o bisso poderia ser usado na avaliação da contaminação por metais em ambientes costeiros e que, além disso, os metais absorvidos nos tecidos eram transferidos para o bisso. Portanto, essa estrutura exerce uma importante função na eliminação de metais nos moluscos da família *Mytilidae* (SZFER *et al.*, 1999; SZFER *et al.*, 2002; SZFER *et al.*, 1998 *apud* COIMBRA, 2003) Outro fato que também deve ser considerado é que esses organismos na fase juvenil acumulam maiores concentrações de metais, na maioria dos casos, como reflexo do metabolismo mais acelerado nesta fase de desenvolvimento do animal.

Na espécie *Mytella falcata*, assim como observado na *Crassostrea rhizophorae* e *Lucina pectinata*, a correlação entre a concentração de metais e a massa parece ser característica para cada espécie. Entretanto, mesmo para indivíduos da mesma espécie coletados em localidades diferentes, observa-se diferenças nas correlações entre as concentrações de metais e a massa dos organismos. Foi observado também que, houve correlação direta apenas para espécie *Lucina pectinata*.

## Conclusões

1. As concentrações de metais nos sedimentos foram menores na segunda campanha de coleta (estação chuvosa) nos mangues Acuípe, Cajueiro e Maruim do que nas demais campanhas.
2. As variações na concentração de metais com a massa do organismo podem apresentar comportamentos distintos de três tipos: 1- concentrações independentes da massa; 2- concentrações que apresentam aumento com a massa; 3- concentrações que diminuem com a massa.
3. As correlações das concentrações de metais em relação à massa foram diretas para o Pb e o As na espécie *Lucina pectinata* na primeira campanha de coleta no ponto Acuípe. Na segunda campanha de coleta foi encontrada correlação indireta na mesma espécie para os elementos Ni e Rb no ponto Maruim.
4. Para a espécie *Mytella falcata* foram encontradas apenas correlações indiretas para Cr, Cu, As e Rb no mangue do esteiro na primeira campanha de coleta e para o As e Ag no Maruim na segunda campanha.
5. Para a espécie *Crassostrea rhizophorae* foram encontradas correlações indiretas para o Rb, Cu e As no ponto Maruim na segunda campanha de coleta.
6. As espécies *Lucina pectinata*, *Mytella falcata* e *Crassostrea rhizophorae* podem ser usadas como biomonitores de elementos inorgânicos, pois elas foram capazes de refletir o grau de contaminação ambiental, entretanto fatores como massa ou tamanho do indivíduo devem ser considerados em programas de monitoramento.
7. O ICP-MS é um método de análise adequado no estudo de poluição por metais em regiões estuarinas, pois ele possibilita a determinação da distribuição das concentrações de vários elementos, sendo alguns deles em ordem de traços e ultra-traços além de possibilitar o estudo de matrizes bióticas e abióticas.

## **Perspectivas Futuras**

Estudo da concentração de metais nestes mesmos moluscos, entretanto utilizando seu peso úmido para que, realmente, se possam comparar tais concentrações com o que é sugerida na Legislação vigente.

Aplicação de um outro método de análise para um estudo comparativo com os resultados do ICP-MS.

Aplicação da Espectrometria de massa de alta resolução acoplada a uma fonte de plasma induzido (HR-ICP-MS) para que se possam estudar alguns metais sem suas interferências isobáricas. Ex.: As e o Cr

Estudo da especiação de elementos, tais como, As, Hg, Cr e Cu para verificar suas formas químicas presentes nas diversas matrizes destes estuários.

Fazer um estudo comparativo entre tamanho, peso e concentração destes metais nos moluscos.

Estudar a fração de metais fracamente ligada ao sedimento para obter sua concentração biodisponível.

## Referências bibliográficas

1. ABBE, G.R.; RIEDEL, G.F.; SANDERS, J.G. Factors that Influence the Accumulation of Copper and Cadmium by Transplanted Eastern Oyster (*Crassostrea virginica*) in Patuxent River, Maryland. **Marine Environmental Research**, v. 49, p. 377-396, 2000.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA) AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington: APHA-AWWA-WPCF, 1992.
3. ANDRADE, R.C.B., PATCHINEELAM, S.R. Especificação de Metais Traços em Sedimentos de Florestas de Manguezais com *Avicennia* e *Rizophora*. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 8, 2000.
4. ANSARI T.M., MARR I.L. e TARIQ N.; Heavy Metals in Marine Pollution Perspective- A Mini Review, **Journal of Applied Sciences**, v. 4, n.1, p.1-20, 2004.
5. ARAGON, G.T. *et al.* Distribuição Espacial de Nutrientes e Metais Pesados em Sedimentos e Águas Superficiais em um Ecossistema de Manguezal. **Acta Limnol. Brasil**, v. 1, p. 365-385, 1986.
6. AUNE, T. *Fremmedstoffer i mat: tilsetningsstoffer og miljøgifter i næringsmidler*. 1. Ed. Høyskoleforlaget, Kristiansand. **Toxins in food: additional compounds and contaminants in food stuffs**. p. 275, 1998.
7. BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Ferman and Company, 484p, 1995.
8. BALLS, P.W. Copper, Lead and Cadmium in Coastal Waters of the Western North Sea. **Marine Chemistry**. v. 15, p.363-378, 1985.
9. BEIRÃO, H.; TEIXEIRA, E.; MEINERT, E.M.; *et al.* **Processamento Industrialização de Moluscos**. In. Seminário e Workshop Tecnologia para Aproveitamento Integral do Pescado. Palestras. Campinas ITAL. Centro de tecnologias de carnes Campinas. p. 38-84, 2000.
10. BERG, R. VAN DEN. **Human Exposure to Soil Contamination a Qualitative and Quantitative Analyses Towards Proposals for Human Toxicological Intervention Values**. Netherlands: RIVM: 93p, 1994.
11. BERG V, Strategies for Monitoring of Contaminants in Marine Organisms in Norwegian Harbors and Fjords. **SNT-Report** v. 10. p. 25, 1997.
12. BERTHET, B. *et al.* Bioaccumulation, Toxicity, Physico-chemical Speciation of Silver in Bivalve Mollusk: Ecotoxicological and Health Consequences. **The Science of the Total Environment**, v. 125, p. 97-122, 1992.

13. BILOS, C.; COLOMBO, J.C.; PRESA, M.J.R. Trace Metals in Suspended Particules, Sediments and Asiatic Clams (*Corbicula fluminea*) of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 99, p. 1-11, 1998.
14. BISNOTI, M.C.; JARDIM, W.F. **O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente**. Caderno Temático vol II, Campinas, Brasil, 2004.
15. BOFFI, A.V. **Moluscos Brasileiros de Interesses Médicos e Econômicos** . São Paulo ed Hucitec, 182p, 1979.
16. BOYDEN, C.R. Effect of Size Upon Metal Content of Shell-Fish. **J. Mar. Biol. Ass.**, v. 57, p. 675-714, 1977.
17. BOYDEN C.R.; PHILLIPS D.J.H. Seasonal Variation and Inherent Variability of Trace Metals in Oysters and their Implication for Indicator Studies. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** v. 5, p. 29-40, 1981.
18. BRYAN, G.W.; GIBBS, P.E. Heavy Metals in the Fal Estuary, Cornwall: a Study of Long-term Contamination by Mining Waste and its Effects on Estuarine Organisms. **Mar. Biol.**, v. Occ. Publ., n.2, p. 112, 1983.
19. CADOGAN, M. **O Livro dos Frutos do Mar**. São Paulo Manole. 120p, 1992.
20. CARVALHO, C.E.V. e LACERDA, L.D. Heavy metals in the Guanabara Bay biota: Why such low concentrations? **Ciência e Cultura**, v. 44, n.2/3, p. 184-186, 1992.
21. CAVALCANTE, P.R.S. COSTA, M. L. TAROUCO, J.E.F. **Avaliação preliminar dos níveis de mercúrio da porção interna do Golfão Maranhense**. In: Seminário Nacional de riscos e conseqüências do uso do Mercúrio. p. 46-53, 1990.
22. CLARK, M.W. *et al.* Redox Stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, v. 149, p. 147-171, 1998.
23. CLEMENT, R.E.; YANG, P.W. Environmental Analysis – **Review**. **Anal. Chem.**, **69**, p. 251-287, 1995.
24. COIMBRA, A.G.; **Distribuição de Metais Pesados em Moluscos e Sedimentos nos Manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ**. Dissertação de Mestrado, Niterói, 2003.
25. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: CETESB (SP), 1998.
26. COOK, D.W. **Microbiology of Bivalves Molluscan Shellfish**. In. WARD, D. R. HACKNEY, C. Microbioly marine foods products. New York: Van Nostrand Reinhold, cap 2, p.19-34, 1991.

27. CRA. 1995. **Diagnóstico Ambiental da Cidade de Ilhéus**: Centro de Recursos Ambientais. *Mimeo*.
28. DALMAZIO, I. **Avaliação do Potencial de Contaminação do Lixão do Cururupe Utilizando Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS)**. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
29. DAVENPORT, J.A.; MANLEY A. The Detection of Heightened Sea-Water Copper Concentrations by the Mussel *Mytilus edulis*. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom** v. 587, p.843-850, 1978.
30. DAVENPORT, J.A. Study of Effects of Copper Applied Continuously and Discontinuously to Specimens of *Mytilus edulis* (L.) Exposed to Steady and Fluctuation Salinity Levels. **Journal of Marine Biology Association of United Kingdom**. v. 57, p.63-74, 1977.
31. DONS C, BECK. PÅ.. **Priority Hazardous Substances in Norway**. *SFT-Report* 93:22. TA-nr 985/1993. p.115. 1993.
32. DUFFS, J.H. “Heavy metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p.793-807, 2002.
33. ESPÍNOLA, O.; DIAS, R.R.C. **O Mexilhão como Matéria Prima Alimentar**. ABIA/SAPRO, n. 47, p. 10-30, abr. 1980.
34. ESSER, H.O. A Review of the Correlation Between Physicochemical Properties and Bioaccumulation. **Pesticides Sciences**, v. 17, p. 265-276, 1986.
35. FAO/WHO. Codex Ad Hoc Task Force on foods derived from biotechnology. Codex Alimentarius Commission, Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Report of a joint FAO/WHO food standards programme**. Rome, 2001. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/codex/alinorm01/al0134al.pdf>. Acesso em: 28 jul. 2003.
36. FERNANDES, L.D.F. **Transporte de Poluentes em Estuários**. Trabalho de Final de Curso de Engenharia do ambiente, 2001.
37. FIDELMAN, P.I.J. **Impactos Ambientais: Manguezais Da Zona Urbana De Ilhéus (Bahia, Brasil)** VIII Congreso Latinoamericano Sobre Ciencias del Mar, Trujillo, Peru. Tomo II, p. 843-844. 1999.
38. FIDELMAN, P.I.J. Manguezais do Rio Santana, Ilhéus, Bahia: Caracterização do Sistema (1). **Revista de estudos ambientais**, v. 3, n.1, p. 86-94, 2001.
39. FORTER, I.D.; CHARLESWORTH, S. M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. **Hydrological Processes**, v.10, p.227-261, 1996.
40. FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.M. **Metal pollution in the aquatic environment**. New York: Springer-Verlag, 486p, 1983.

41. FRAZIER J.M. The Dynamics of Metals in the American Oyster *Crassostrea virginica*. **I. Seasonal Effects Chesapeake Sci**, v. 16, p. 162-171, 1975.
42. FURTADO S.M.B.; DOMINGOS, T.H.; SOARES, A.K. **Determinação da Composição Centesimal e Minerais de Moluscos (*Mytella falcata* e *Anomalocardia brasiliana*) mais Consumidos no Estado do Rio Grande do Norte**. In. Congresso Brasileiro de Ciência e tecnologia de alimentos. 16., Porto Alegre, 1998. Resumos Porto Alegre. UFRGS 1998.
43. GATTI, L.V. **Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP)** – Tese de Doutorado - São Carlos, 1997.
44. GOLDBERG, E.D. KOIDE, M. HODGE, V. FLEGAL, A.R. MARTIN, J.U.S. Mussel Watch: 1977-1978 Results on Trace Metals and Radionuclides, **Estuar. Coast. Shelf. Sci.** v.16, p.69-93, 1983.
45. HABIRSON, P.; Mangrove mud: a skin and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, p. 246-250, 1986.
46. HARADA, M. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 25, n. 1, p.1-24, 1995.
47. HICKEY, C. W.; ROPER, D.S.; BUCKLAND, S.J. Metal Concentrations of Resident and Transplanted Freshwater Mussel *Hyridella menziesi* (Unionacea: Hyriidae) and Sediments in the Waikato River, New Zealand. **The Science of the Total Environment**, v. 175, p.163-177, 1995.
48. HUSE, A. **Environmentally hazardous substances in products. Data for 1997**. SFT-Report 99/03. TA-1613/1999. p.73, 1999.
49. IKUTA, K.: Availability of a Pacific Oyster for Monitoring Copper Pollution in Marine Environment. **Bull. Fac. Agr.**, Miyazaki Univ., v. 38, p. 13-19, 1991.
50. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE), Cidades. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>. Acesso em: 01/02/2006.
51. JARVIS, K.E.; GRAY, A.L.; HOUK, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. Blackie & Son Ltd. London, 1992.
52. JULSHAMN, K.; GRAHL-NIELSEN, O. Distribution of Trace Elements From Industrial Discharges in the Hardangerfjord, Norway: A Multivariate Data-analysis of Saithe, Flounder, and Blue Mussel as Sentinel Organisms. **Marine Pollution Bulletin** v.32, p.564-571, 1996.
53. JULSHAMN K. Studies on Major and Minor Elements in Molluscs in Western Norway. VII. The Contents of 12 Elements, Including Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Common Mussel (*Mytilus edulis*) and Brown Seaweed (*Ascophyllum nodosum*) Relative to the Distance From the Industrial Sites in Sørkjorden, inner

- Hardangerfjorden. **Fiskeridirektoratets Skrifter, Serie Ernæring** v.1, p.267-287. 1981.
54. JURAS, A. A. **Metais Pesados em *Mytella falcata* e *Crassostrea rizophorae***. In: UFMA/CIRM. Condições Bióticas e Abióticas do Ambiente da Costa Maranhense. Relatório Final, São Luís, p. 83-94, 1985.
55. LACERDA, L.D. de. Manguezais florestas de beira-mar. **Ciência Hoje**, v.3, n. 13, p. 53-59, 1984.
56. LACERDA, L.D. de; ABRÃO J. J.; Heavy metal accumulation by mangrove and saltmarsh intertidal sediments. **Revista Brasileira de Botânica**, n. 7, p. 49-52, 1984.
57. LAUENSTEIN, G.G., ROBERTSON, A. O'CONNOR, T.P. Comparison of Trace Metal Data in Mussels and Oysters From a Mussel Watch Programme of the 1970s With Those From a 1980s Programme. **Mar. Poll. Bull.** v.21, p.440-447, 1990.
58. LEITE, J.O. **Diagnóstico Sócio-econômico da Região Cacaueira – Dinâmica do Uso da Terra**. IICA/CEPLAC. Rio de Janeiro: Carto-Gráfica Cruzeiro do Sul S. A. v. 3. 1976.
59. LIMA, N.R.W. LACERDA, L.D. PFEIFFER, W.C. FISZMAN, M. Temporal and Spatial Variability in Zn, Cr, Cd and Fe Concentrations in Oyster Tissues (*Crassostrea brasiliiana* L.) From Sepetiba Bay, Brazil. **Environm. Technol. Lett.** v.7, p. 453-60, 1986.
60. LIRA, A.A.; BARROS, G.C.; LIMA, M.C.G.; MOTA, R.A. Aspectos Sanitários do Ambientes Aquáticos Onde São Capturados Moluscos Bivalves Para Consumo no Grande Recife, PE. **Higiene Alimentar**, v. 11, n. 77, p 53-57, 2000.
61. MALAGRINO, W. MESQUITA, C.H., SOUSA. E.C.P.M. Bioacumulação e Eliminação de Mercúrio por Peixe-Rei (*Xenomelanires brasiliensis*)-Técnica dos Radiotraçadores.
62. MANLY, R.; GEORGE, W.O. The Occurrence of Some Heavy Metals In Populations of the Freshwater Mussel *Anodonta anatine* (L.) From the River Thames. **Environmental Pollution**, v. 14, p. 139-154, 1977.
63. MARTINS, M. T. Isolamento de Vibrio e Salmonella em Moluscos Bivalves e Sua Relação com a Qualidade da Água. **Higiene alimentar**, v.2, n 3, p. 55, 1983.
64. MENEZES, G.V. **Recuperação de Manguezais: Um Estudo de Caso na Baixada Santista, Estado de São Paulo, Brasil**. São Paulo, TESE - Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo. 164p, 1999.
65. MEYER, U.; HANGEN, W.E.; MEDEIROS, C. Mercury in a Northeastern Brazilian Mangrove Area, a Case Study: Potential of the Mangrove Oyster *Crassostrea rizophorae* as Bioindicator for Mercury. **Marine Biology**, v. 131, p. 113-121, 1998.

66. M.NIR ZIYA LUGAL G.KSU, MUSTAFA AKAR, FATMA .EVÜK, .ZLEM FINDIK. Bioaccumulation of Some Heavy Metals (Cd, Fe, Zn, Cu) in Two Bivalvia Species 29, 89-93, 2005.
67. MOORE, P.G., RAINBOW, P.S., HAYES, E., The Beach-hopper *Orchestia gammarellus* (Crustacea: Amphipoda) as a Biomonitor for Copper and Zinc: North Sea Trials. **Sci. Total Environ.** v.106, p.221-238, 1991.
68. MOREIRA, C.S. **Adsorção Competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em Solos.** Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.
69. MOZETO, A.A.; ALBUQUERQUE, A.L.S. Biogeochemical Properties at the Jataí Ecological Estation Wetland (Mogi-Guaçu River, São Paulo, SP), **Ciência e Cultura**, v. 49, p. 25-33, 1997.
70. OLIVEIRA, E. **Apostila do Curso de Espectrometria de Emissão Atômica: ICP-AES**, Pós-Graduação (IQ-USP) 1998a.
71. OLIVEIRA, R.R. BRESSAN, F.A. SILVA-FILHO, E.V. **Contaminação por Metais Pesados no Sedimento e em Compartimentos Bióticos de Manguezais da Baía de Guanabara, RJ.** In. SIMPOSIO DE ECOSSITESMAS BRASILEIRO, 4., Águas de Lindóia, 1998. Anais. Águas de Lindóia: ACIESP, p. 30-37, 1998b.
72. ORLANDO M.P.; MARCELO B.H.; ZENEBON, O.; CARMEN, A.S.; KIRA S. Determinação dos Teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em Moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*) **Rev. Inst. Adolfo Lutz** v. 61, n.1, p. 19-25, 2002.
73. PFEIFER, W.C.; LACERDA, L.D.; FISZMAN, M.; LIMA, N.R.W. Metais Pesados nos Pescados da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, RJ. **Ciência e Cultura**, v.37 n.2, p. 297-301, 1985.
74. PHILLIPS, T.J.H.; RAINBOW P.S. Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants (2 nd edn) **Chapman and Hall**, London. p. 31. 1994.
75. PHILLIPS D.J.H. The Common Mussel *Mytilus edulis* as an Indicator of Pollution by Zinc, Cadmium, Lead and Copper. II. Relationship of Metals in the Mussel to Those Discharged by Industry. **Marine Biology** v. 38: p. 71-80. 1976.
76. PROJETO MATA ATLÂNTICA NORDESTE. Ilhéus: **O Manguezal, a Mata da Esperança e a Área Urbana em 50 anos. Projeto Mata Atlântica Nordeste**/The New York Botanical Garden. Itabuna: *Colorpress* (Mapa). 1994.
77. RAINBOW, P.S.; DALLINGER, R. **Metal Uptake, Regulation, and Excretion in Freshwater Invertebrates.** In: Dallinger R, Rainbow PS (eds) *Ecotoxicology of metals in invertebrates*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p. 119–131, 1993.
78. RAINBOW, P.S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. **Mar. Poll. Bull.** v. 31, p. 183-192, 1995.

79. RAINBOW, P.S. Trace Metal Concentrations in Aquatic Invertebrates: Why and so what? **Environ. Pollut.**, v. 120, p. 497-507, 2002.
80. RAINBOW, P.S.; WHITE, S.L. Comparative Strategies of Heavy Metal Accumulation by Crustaceans: Zinc, Copper and Cadmium in a Decapod, an Amphipod and a Barnacle. **Hydrobiologia** v.174, p.245-262, 1989.
81. RIGET, F.; JOHANSEN, P.E; ASMUND, G. Influence of Length on Element Concentrations in Blue Mussel (*Mytilus edulis*). **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 10, p. 745-751, 1996.
82. ROMEO, M. GNASSIA BARELLI, M., LAFABRIE, M. Heavy Metals Pollution in Marine Food Chains. Devitalisation des Reseaux de Distribution et Elimination des Matieres Organiques de l'eau. Paris France **Association Scientifique Europeenne** pour l'eau et la Sante v.26, n 2 p. 227-238, 1995.
83. SANTOS, E. **Zoologia Brasileira: Moluscos do Brasil**, Belo Horizonte: Itatiaia, 142p, 1982.
84. SCHIMIDT, G. SCHAEFFER-NOVELLI, Y. ADAIME, R.R. **Ferro e Manganês em Folhas de Mangue em Decomposição no Estuário de Cananéia-SP**. In. Simpósio de Ecossistemas Brasileiros, 4, Águas de Lindóia, 1998. Anais. Águas de Lindóia: ACIESP, p. 95-101, 1998.
85. SEVERO, M.I.G. **Etude de l'impact toxicologique des polluants minéraux (Cu, Cr) engendré par des rejets agricoles sur les crustacés de l'état de Bahia - Brésil**. Reims Champagne- Ardenne, p. 195, 1999.
86. SEVERO, M.I.G.; OLIVEIRA, A.H.; LOUSTALOT, M.F.G.; CARNEIRO, C.G.; MANGABEIRA, P.A.O.; LABEJOF, L. ALMEIDA, M.P.; VEADO, M.A.R.V. Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) as a Toll for Environment Biomonitoring, **Revista de Física e Instrumentação**, v.17, p. 7-11, 2004a.
87. SEVERO, M.I.G.; OLIVEIRA, A.H.; SILVA, C.G.C.; SILVA, M.R.S.; BARBIER, F.; LOUSTALOT, M.F.G. INAA and ICP-MS Methods for Biological Tissues Studies. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Brasil, v. 17, n. 3, p. 110-115, 2004b.
88. SHI, B.; ALLEN, H.E.; GRASSI, M.T.; HUIZHONG, M. Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Resource**, v. 32, p.3756-3764, 1998.
89. SILVA C.A.R.; LACERDA, L.D. de; REZENDE, C.E. Metals reservoir in a red mangrove Forest. **Biotropica**, v. 22, n.4, p.339-345, 1990.
90. SILVA, C.A.R. RAINBOW, P.S. SMITH, E.B.D. Biomonitoring of Trace Metal Contamination In Mangrove-lined Brazilian Coastal Systems Using the Oyster *Crassostrea Rhizophorae*: Comparative Study of Regions Affected by Oil, Salt Pond and Shrimp Farming Activities. **Hydrobiologia**, v. 501, p.199-206, 2003.

91. SILVA, C.A.R. RAINBOW, P.S. SMITH. E.B.D. SANTOS, Z.L. Biomonitoring of Trace Metal Contamination in the Potengi Estuary, Natal (Brazil), Using the Oyster *Crassostrea rhizophorae*, a Local Food Source. **Wat. Res.** v.35: p.4072–4078, 2001.
92. SZEFER, P. *et al.* Distribution and Association of Trace Metals in Soft Tissue and Byssus of *Mytella strigata* and Other Benthic Organisms From Mazatlan Harbour, Mangrove Lagoon of the Northwest Coast of Mexico. **Environment International**, v. 24, n. 3, p. 359-374, 1998.
93. SZEFER, P. *et al.* Distribution and Relationships of Trace Metals in Soft Tissue, Byssus and Shells of *Mytilus edulis trossulus* From the Southern Baltic. **Environmental Pollution**, v. 120, n. 2, p. 423-444, 2002.
94. SZEFER, P. Some Metals in Benthic Invertebrates in Gdansk Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n. 11, p. 503-507, 1986.
95. SZEFER, P.E.; SZEFER, K. Occurrence of ten Metals in *Mytilus edulis L.* and *Cardium glaucum L.* From the Gdansk Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 16, n. 11, p. 446-450, 1985.
96. TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Spatial Variation of Heavy Metals in Surface Sediments of Hong Kong Mangrove Swamps. **Environmental pollution**, v. 110, p. 195-205, 2000.
97. TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química nova**, v. 15, n.2, p.147-154, 1992.
98. VEADO, M.A.R.V. **Application de l'Analyse par Activation Neutronique et de la Spectrométrie de Masse Associée à un Plasma d'argon pour l'identification et le dosage des éléments métalliques apportés par les rejets miniers dans la rivière das Velhas- Brésil.** Ph.D. 154f. Thesis, Université de Paris XI – Orsay, Paris, 1997.
99. VEADO, M.A.R.V. ; OLIVEIRA, A.H. ; REVEL, G.; PINTE, G.; AYRALT, S.; TOULHOAT, P. Study of Water and Sediment Interactions in the Das Velhas River, Brazil – Major and Trace Elements. **Water SA**, v. 26, n. 2, p. 255-262, 2000.
100. WALLNER-KERSANACH, M.; LOBO, S.E.; SILVA, E.M. Depuration Effects on Trace Metals in *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 52, p. 840-847, 1994.
101. WALLNER-KERSANACH, M.H. THEEDE, U. EVERSBERG, S. LOBO. Accumulation and Elimination of Trace Metals in a Transplantation Experiment With *Crassostrea rhizophorae*. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v. 38: p. 40-45. 2000.

102. WANG, W.; RAINBOW, P.S. Influence of Metal Exposure History on Trace Metal Uptake and Accumulation by Marine Invertebrates. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 61, p.145-149, 2005.
103. WRIGHT, P.E.; MASON, C.F. Spatial and Seasonal Variation in Heavy Metals in the Sediments and Biota os Two Adjacent Estuaries, the Orwell and Stour, in Eastern England. **The Science of the Total Environment**, v. 226, p. 139-156, 1999.
104. WRIGHT, D.A. MIHURSKY, J.A. PHELPS, H.L. Trace Metals in Chesapeake Bay Oysters: Intra-samples Variability and its Implications for Biomonitoring. **Mar. Environ. Res.** v. 16: p.181-197.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)