

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Amostras de padrão certificado

Nas Tabelas 7 e 8, são apresentados os resultados para os materiais de referência empregados.

Tabela 17. Concentração dos elementos nas amostras de DORM-3 (N= 20)

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zn	51,3 \pm 3,1	52,6 \pm 3,0
Fe	347 \pm 20	340 \pm 18
Cu	15,50 \pm 0,63	15,80 \pm 0,59
Cd	0,290 \pm 0,020	0,310 \pm 0,010
Pb	0,395 \pm 0,050	0,340 \pm 0,020
Ni	1,28 \pm 0,24	1,32 \pm 0,15

Tabela 18. Concentração dos elementos nas amostras de TORT-2 (N= 10)

Elemento	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor obtido ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zn	180 \pm 6	183 \pm 4
Fe	105 \pm 13	93,16 \pm 12
Cu	106 \pm 10	101 \pm 9
Cd	26,7 \pm 0,6	26,8 \pm 0,8
Pb	0,35 \pm 0,13	0,33 \pm 0,10
Ni	2,50 \pm 0,19	2,43 \pm 0,12

Os resultados obtidos demonstraram a boa precisão e exatidão da metodologia analítica empregada. Estes resultados mostraram que o método analítico empregado, desde a digestão das amostras, até a determinação dos elementos Zn, Fe, Cu, Cd, Pb e Ni por ICP-MS foi eficiente e reprodutivo para a análise dos elementos nos organismos aquáticos deste estudo.

7.2. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção instrumental (LD) é definido como a menor concentração que pode ser determinada com grau de certeza estatística, utilizando um determinado procedimento experimental. É determinado pela razão entre o desvio padrão (s) e a inclinação da curva analítica (a) multiplicado por um fator (3) (Welz e Sperling, 1999).

$$LD = [(3) \times (s/a)]$$

O limite de quantificação instrumental (LQ) é definido como o menor limite para medidas quantitativas precisas, utilizando um determinado procedimento experimental. É determinado pela razão entre o desvio padrão e a inclinação da curva analítica (a) multiplicado por um fator (10) (Miller e Miller, 1994).

$$LQ = [(10) \times (s/a)]$$

Os valores de LD e LQ encontrados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 19. Média, desvio-padrão, limite de detecção e quantificação, expressos em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ (N=10).

Elemento	Média	Desvio padrão	Inclinação da curva	L.D. Instrumental	L.Q. Instrumental	L.Q. da Amostra
Zn	0,00211	0,00087	0,00149	1,76	5,85	936,83
Fe	0,01421	0,00072	0,00036	6,02	20,07	3210,99
Cu	0,00122	0,00061	0,00369	0,50	1,66	265,70
Cd	0,00021	0,00002	0,00486	0,01	0,04	6,46
Pb	0,00135	0,00022	0,01193	0,06	0,18	29,50
Ni	0,00062	0,00006	0,00372	0,05	0,16	25,33

Todas as amostras analisadas neste estudo apresentaram valores superiores aos limites de detecção e quantificação instrumental e também do limite de

quantificação da amostra. Assim, este método possui uma margem confortável para se analisar matrizes biológicas como as utilizadas neste trabalho.

7.3. Concentração dos elementos nos organismos estudados

Nas tabelas em anexo (Anexos 1 a 10) encontram-se a concentração dos elementos estudados nas amostras de tecido muscular e fígado do peixe espada, tainha e corvina, nas amostras de tecido muscular do camarão rosa e nas amostras de tecido muscular, vísceras e ovos do siri azul da Baía da Ilha Grande com suas respectivas médias, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo.

A análise do tecido muscular dos peixes foi utilizada para investigar a exposição da população humana aos elementos via alimentação enquanto a análise do fígado foi utilizada para determinar as exposições recentes dos organismos a estes elementos (Junior, Araujo *et al.*, 2002). Da mesma forma, foram feitas para as partes comestíveis do camarão e do siri.

Nas Figuras 9 e 10 estão representadas as médias das concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixes e crustáceos estudadas.

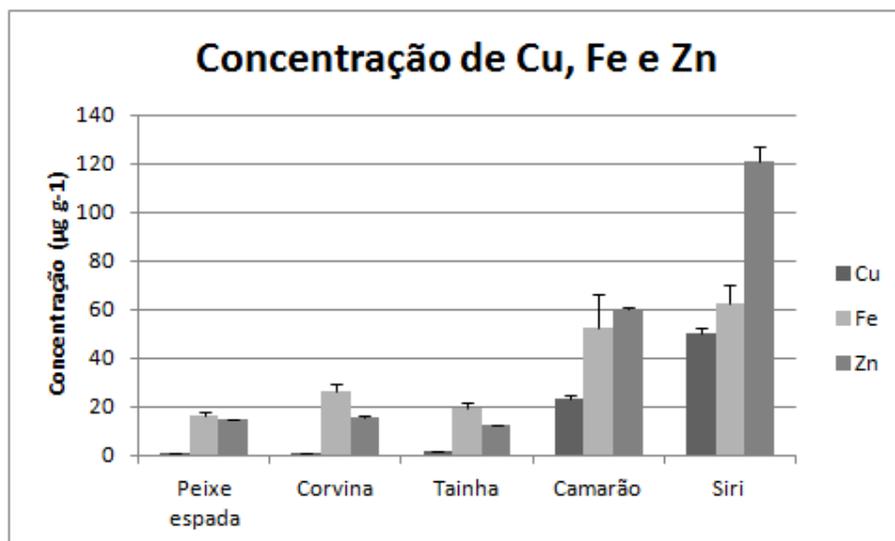


Figura 9. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de peixes e crustáceos estudadas.

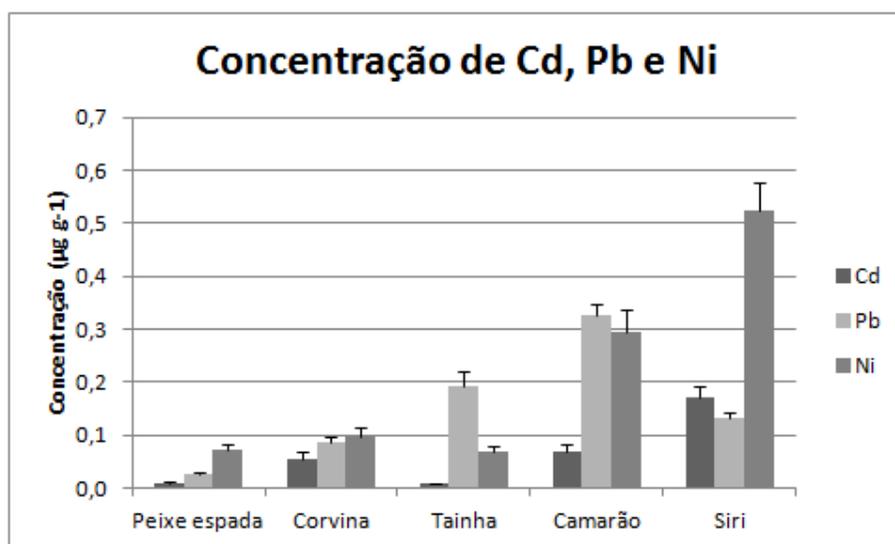


Figura 10. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixes e crustáceos estudadas.

Em geral, os crustáceos apresentaram concentrações mais elevadas de Zn, Fe, Cu, Ni, Pb e Cd que os peixes (Figuras 9 e 10). Estes resultados estão de acordo com aqueles reportados na literatura, para estudos com peixes e crustáceos. Estudos anteriores realizados no Vietnã (Ikemoto, Tu *et al.*, 2008) e Índia (Das,

Mandal *et al.*, 2007), também observaram valores mais elevados de metais em crustáceos do que em peixes. Provavelmente, estas diferenças de concentração verificadas entre peixes e crustáceos podem ser atribuídas às grandes diferenças funcionais entre estes organismos aquáticos (Das, Mandal *et al.*, 2007) e também às diferenças na acumulação destes metais e nas habilidades de desintoxicação (Ikemoto, Tu *et al.*, 2008). De maneira geral, os crustáceos têm uma alta exigência de cobre e zinco. O primeiro é utilizado como parte integrante do pigmento respiratório hemocianina (Rainbow, 1997; Ikemoto, Tu *et al.*, 2008) e o segundo é usado como ativador de sistemas enzimáticos (Rainbow, 1997). Portanto, é de se esperar que estes animais apresentem níveis mais altos destes dois elementos em comparação com outros organismos.

Na Tabela 10 encontram-se as concentrações médias dos metais nos peixes e crustáceos deste estudo, bem como as de outros estudos realizados no Brasil, Argentina, Índia e Indonésia.

Os resultados encontrados neste estudo estão abaixo daqueles reportados para a biota aquática marinha de outros lugares como, por exemplo, as concentrações de Cu, Fe, Zn e Cd encontradas no tecido muscular da espécie *T. lepturus* foram menores do que aquelas reportadas para a mesma espécie coletada na Costa Nordeste (Índia); as concentrações de Cu, Ni, Pb e Cd encontradas no tecido muscular da espécie *M. furnieri* foram menores do que aquelas reportadas para a mesma espécie coletada na Baía de Guanabara (Brasil); as concentrações de Cu, Fe, Zn, Ni, Pb e Cd encontradas no músculo da espécie *M. liza* foram menores do que aquelas reportadas para a mesma espécie coletada na Baía de Guanabara (Brasil) e as concentrações de Cu encontradas no músculo da espécie *Callinectes* foram menores do que aquelas reportadas para a mesma espécie coletada na Baía de Sepetiba (Brasil).

Cabe ressaltar que a Baía de Guanabara e a Baía de Sepetiba são duas áreas costeiras altamente poluídas por metais. Sendo assim, a Baía da Ilha Grande é uma área considerada não poluída mesmo recebendo contaminantes através da deposição atmosférica advinda dos centros urbanos: Rio de Janeiro e São Paulo, no qual a atividade industrial é muito intensa (Costa, 1998; Molisani, Marins *et al.*, 2004).

Tabela 20. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de metais em peixes e crustáceos do Brasil, Argentina, Índia e Indonésia.

Local	Espécie	Tecido/ Órgão	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb	Cd	Referência
Baía da Ilha Grande, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Trichiurus lepturus</i>	Músculo	0,61- 1,34	8,76- 36,88	12,56- 19,18	0,02- 0,23	<LD- 0,05	<LD- 0,02	(Presente estudo)
		Fígado	9,81- 41,51	350,72- 1733,59	64,18- 16,22	0,04- 0,14	0,21- 0,51	0,39- 10,55	
Baía da Ilha Grande, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Micropogonias furnieri</i>	Músculo	0,50- 2,45	11,34- 93,08	12,14- 22,80	0,03- 0,51	<LD- 0,20	0,01- 0,26	(Presente estudo)
		Fígado	8,17- 82,74	391,42- 1411,13	70,26- 148,14	0,24- 1,65	0,15- 2,83	1,46- 11,56	
Baía da Ilha Grande, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Mugil liza</i>	Músculo	0,49- 5,81	9,05- 47,63	9,69- 20,06	0,01- 0,21	0,02- 0,40	0,01- 0,03	(Presente estudo)
		Fígado	116,94- 3664,94	963,03- 4159,05	224,83- 1065,22	0,21- 0,90	0,19- 0,61	0,36- 9,52	
Baía da Ilha Grande, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Callinectes</i> spp.	Músculo	31,60- 64,10	23,18- 142,63	82,74- 179,24	0,20- 0,81	0,07- 0,22	0,05- 0,32	(Presente estudo)
		Vísceras	35,49- 167,71	70,12- 762,05	69,66- 208,60	0,69- 2,93	0,33- 0,87	0,24- 1,55	
		Ovos	25,27- 56,93	1106,70- 1807,13	250,05- 406,23	1,29- 1,65	0,98- 2,04	0,04- 0,05	
Baía da Ilha Grande, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>	Músculo	18,55- 28,50	12,00- 122,00	56,33- 64,73	0,14- 0,51	0,26- 0,43	0,03- 0,14	(Presente estudo)

Baía de Guanabara, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Micropogonias furnieri</i>	Músculo	0,6± 0,3	2,1± 0,6	3,2± 0,5	1,0± 0,1	0,6± 0,2	0,08± 0,05	(Kehrig, Costa <i>et al.</i> , 2007)
Baía de Guanabara, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Mugil liza</i>	Músculo	0,4± 0,2	8,3± 2,2	3,8± 1,3	0,9± 0,3	0,4± 0,2	0,06± 0,02	(Kehrig, Costa <i>et al.</i> , 2007)
La Plata, Argentina ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Micropogonias furnieri</i>	Músculo	<LD	<LD	10,7- 31,2	<LD	<LD	<LD	(Marcovecchio, 2004)
		Fígado	-	-	30,6- 60,1	-	-	0,95- 5,34	
La Plata, Argentina ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Mugil liza</i>	Músculo	-	-	40,8- 59,8	-	-	0,20- 0,44	(Marcovecchio, 2004)
		Fígado	-	-	44,2- 60,2	-	-	7,85- 12,4	
Costa nodeste, Índia ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Trichiurus lepturus</i>	Músculo	<LD- 20,4	20,0- 249,7	8,0- 59,7	-	-	<LD- 11,90	(Kumar, Sajwan <i>et al.</i> , 2012)
Grasilk, Indonésia ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Mugil liza</i>	Músculo	0,108± 0,032	-	0,435± 0,078	0,012±0,010	0,047± 0,002	<0,0001	(Soegianto, Irawan <i>et al.</i> , 2008)

São Paulo, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>	Espécimes inteiros (incluindo o exoesqueleto)	10,285- 19,120	-	9,460- 11,720	-	-	0,338- 0,536	(Alves-Costa e Costa, 2004)
Baía de Sepetiba, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ seco)	<i>Callinectes</i> spp.	Músculo	59,1	-	94,2	<LD	<LD	<LD	(Carvalho, Lacerda <i>et al.</i> , 1993)
Rio Cubatão, Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$ úmido)	<i>Callinectes</i> spp.	Parte mole	14- 18	-	12,0- 20	-	0,61- 1,51	0,12- 0,22	(Virga e Geraldo, 2008)

7.3.1. Peixes

Dentre as espécies de peixe estudadas, o peixe espada que é um predador voraz, está posicionado no nível trófico superior da cadeia alimentar aquática da Baía da Ilha Grande. A corvina, que é um peixe predador não voraz, é a espécie representativa do nível trófico intermediário e a tainha, peixe iliófago, é a representante do nível trófico inferior.

Nas Figuras 11 e 12 estão representadas as médias das concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixes estudadas.

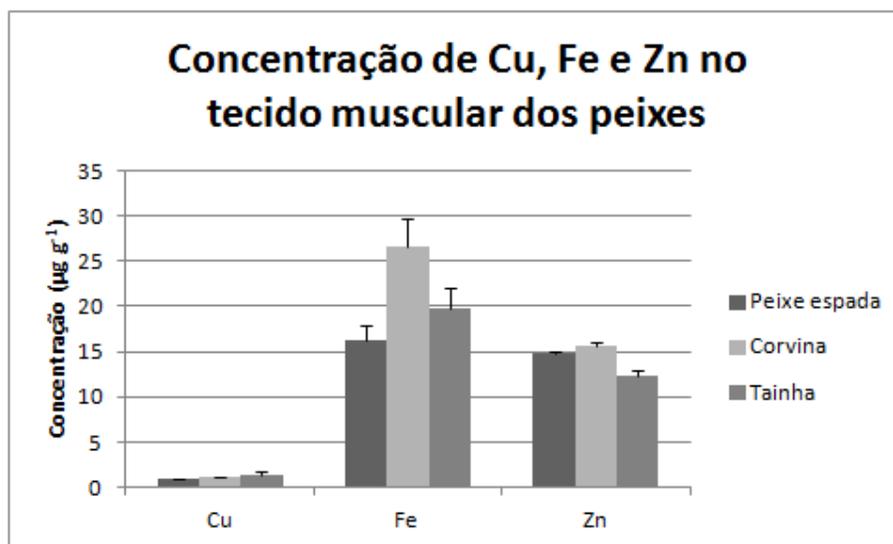


Figura 11. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de peixe estudadas.

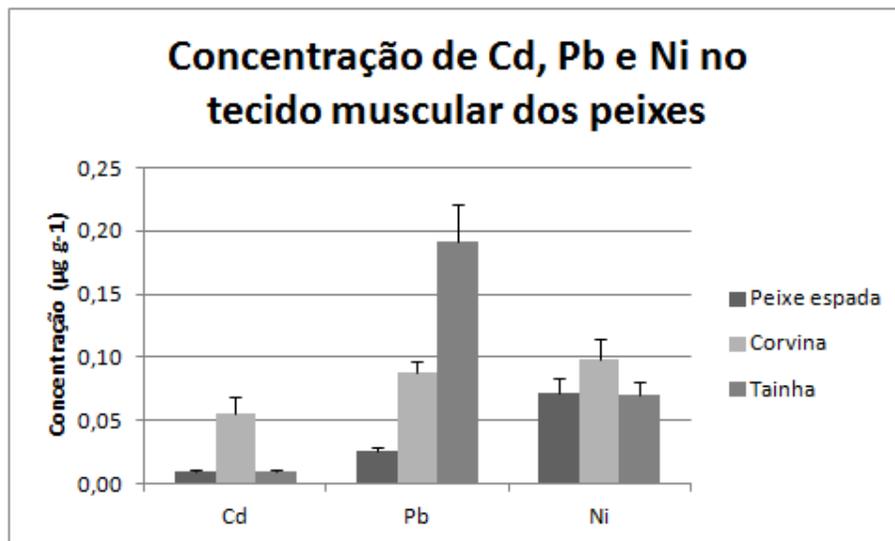


Figura 12. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixe estudadas.

Dentre os peixes, as maiores concentrações de Fe, Zn, Cd e Ni foram encontradas no tecido muscular da corvina enquanto que as maiores concentrações de Cu e Pb foram encontradas na tainha. No fígado, as maiores concentrações de Cu, Fe e Zn foram encontradas na tainha enquanto as maiores concentrações de Pb, Cd e Ni foram encontradas na corvina (Figuras 11 e 12).

A diferença de concentração dos elementos determinados nas espécies de peixe pode ser devida a diversos fatores, como o tamanho, nível trófico e exigência metabólica (Trucco, Inda *et al.*, 1990; Parsons, 1999). As maiores concentrações dos elementos analisados foram encontradas na tainha e na corvina possivelmente porque elas possuem uma relação próxima com o sedimento e os metais adsorvem-se ao substrato.

Nas Figuras 13 a 16 estão representadas as médias das concentrações de Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni no tecido muscular e no fígado do peixe espada, tainha e corvina da Baía da Ilha Grande, onde a concentração de todos os elementos determinados em amostras de fígado foram superiores às determinadas em amostras de músculo das espécies estudadas.

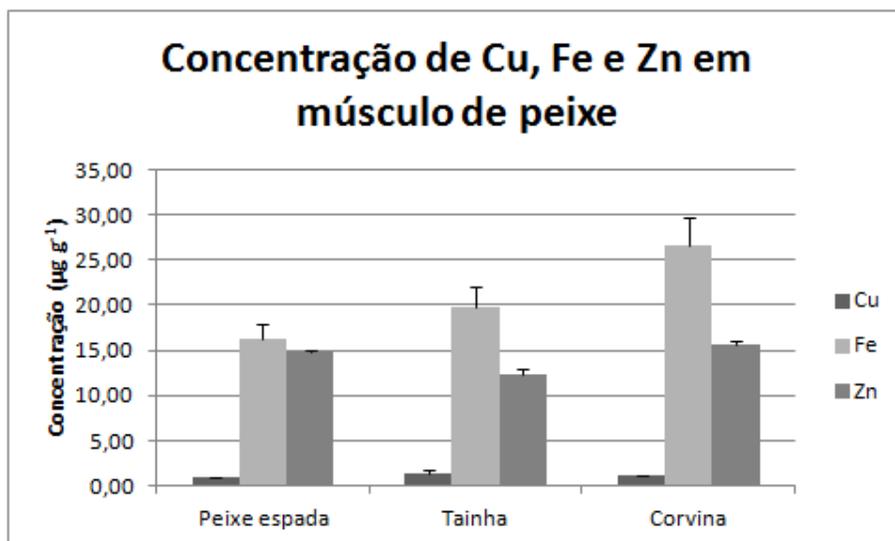


Figura 13. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo de corvina, tainha e peixe espada.

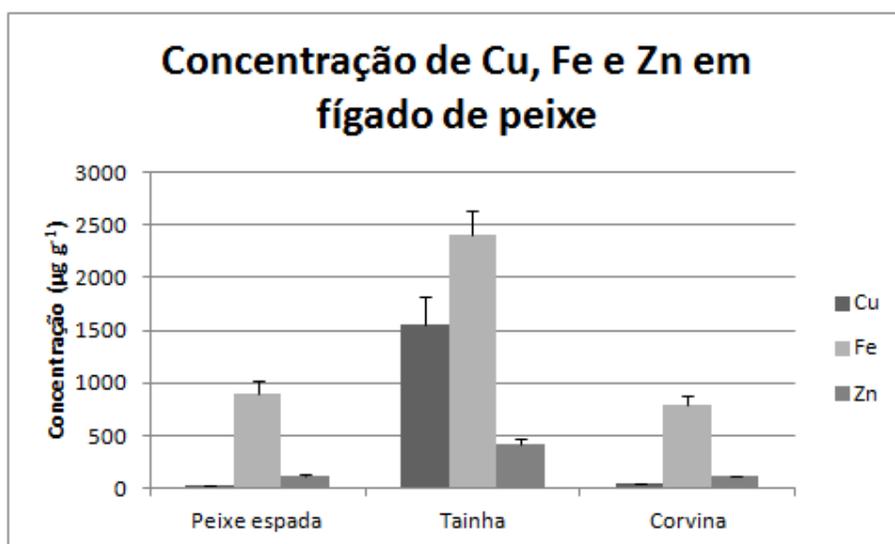


Figura 14. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em fígado de corvina, tainha e peixe espada.

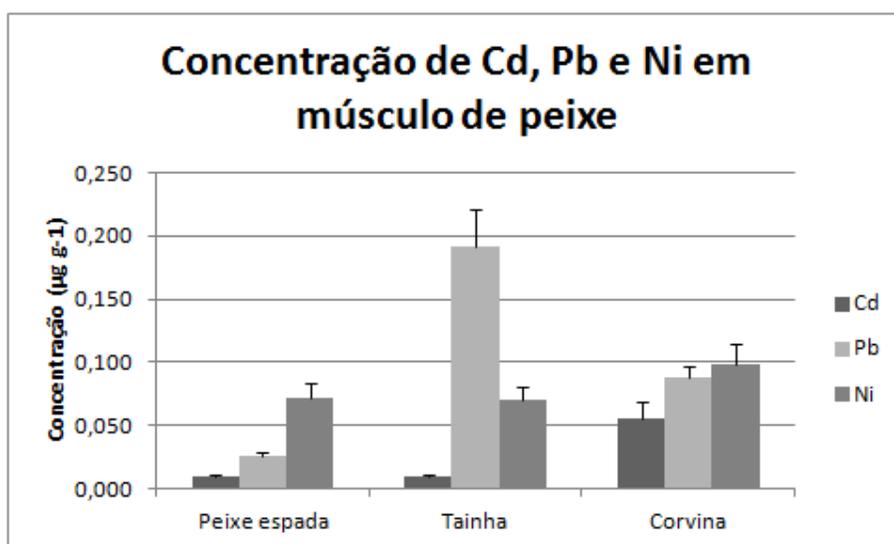


Figura 15. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo de corvina, tainha e peixe espada.

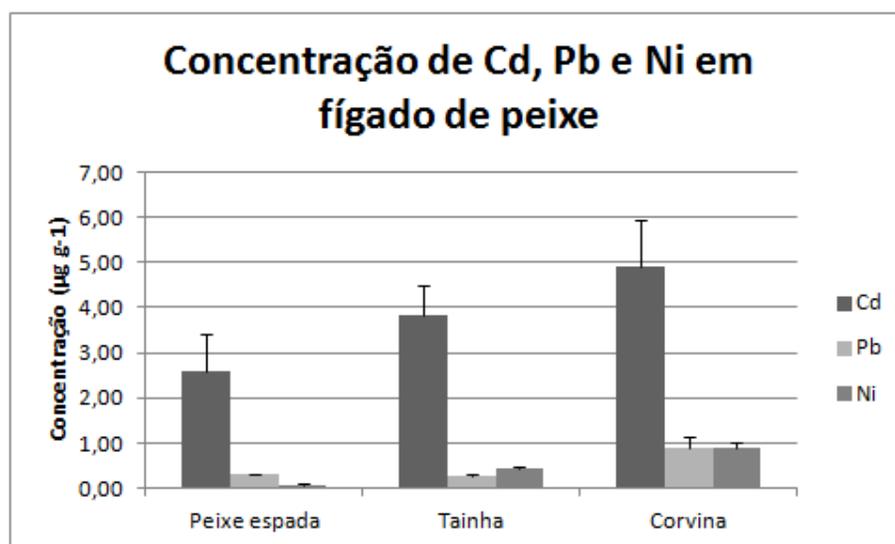


Figura 16. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em fígado de corvina, tainha e peixe espada.

Os órgãos metabolicamente ativos, como o fígado, acumulam maiores quantidades de metais que o tecido muscular (Karadede, Oymak *et al.*, 2004; Dural, Goksu *et al.*, 2007; Yilmaz, Ozdemir *et al.*, 2007), pois produzem e retém grandes quantidades de metalotioneínas que são proteínas que se ligam aos metais

e os armazenam de forma não tóxica (Viarengo, 1989; Inácio, 2006). Os resultados obtidos, portanto, corroboram com relatos da literatura, por exemplo, no estudo de Turkmen *et al.* (2009), que analisaram fígado e músculo de 12 espécies de peixes dos mares Egeu e Mediterrâneo relataram que os níveis de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nos músculos eram geralmente mais baixos que no fígado. Dural, Goksu *et al.* (2007), investigando o teor de metais (Cd, Pb, Cu, Zn e Fe) em espécies de peixe em um lago na Turquia, também observaram as mais altas concentrações em fígado que no tecido muscular.

A Figura 17 representa o gráfico gerado pela análise dos componentes principais das amostras de peixes juntas com os seus respectivos códigos, na qual é possível distinguir as amostras por tecido e órgão, separando-as em um grupo contendo músculos e outro contendo fígados, indicando que os elementos analisados se acumulam de forma diferenciada no tecido muscular e no fígado dos peixes.

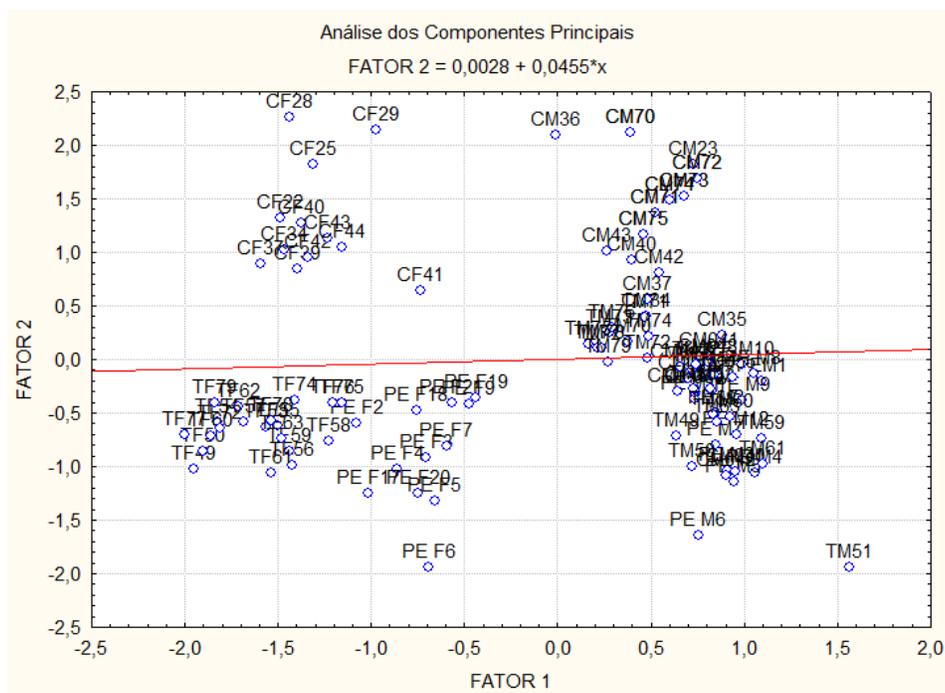


Figura 17. Análise dos componentes principais em músculo e fígado de peixe espada (PE e PE F), músculo e fígado de corvina (CM e CF) e músculo e fígado de tainha (TM e TF).

As variações das concentrações dos elementos analisados em função dos parâmetros biológicos do peixe espada foram avaliadas através da matriz de correlação obtida pela análise dos componentes principais (Figura 18). A matriz de correlação apresentou uma correlação positiva e significativa entre o peso e o comprimento ($R= 0,77$; $p < 0,05$) dos indivíduos e todos os elementos apresentaram correlação entre eles, exceto o níquel que apresentou correlação apenas com o ferro e com o cádmio. O comprimento, o peso e o sexo não influenciaram na acumulação dos elementos analisados no tecido muscular e no fígado do peixe espada.

Variável	Correlações							
	Correlações marcadas são significantes a $p < 0,05000$							
	Comprimento	Peso	Cu	Cd	Pb	Fe	Ni	Zn
Comprimento	1,00	0,77	0,24	0,29	0,19	0,14	0,07	0,21
Peso	0,77	1,00	0,21	0,25	0,23	0,13	-0,03	0,20
Cu	0,24	0,21	1,00	0,95	0,88	0,97	0,27	0,98
Cd	0,29	0,25	0,95	1,00	0,94	0,96	0,52	0,97
Pb	0,19	0,23	0,88	0,94	1,00	0,87	0,20	0,88
Fe	0,14	0,13	0,97	0,96	0,87	1,00	0,34	0,98
Ni	0,07	-0,03	0,27	0,52	0,20	0,34	1,00	0,28
Zn	0,21	0,20	0,98	0,97	0,88	0,98	0,28	1,00

Figura 18. Correlações entre as variáveis (peixe espada).

O Teste Scree estimou três fatores considerados significantes e estes explicam 95,08% da variância total do peso, comprimento e concentração dos elementos que apresentaram algum tipo de correlação no tecido muscular e no fígado do peixe espada. Os componentes interligados pelo primeiro fator são o cobre, o cádmio, o chumbo, o ferro e o zinco correspondendo a 62,81% da variância, os componentes interligados pelo segundo fator são o peso e o comprimento sendo responsável por 20,73% da variância e no terceiro fator encontra-se apenas o níquel contribuindo com 11,54% da variância (Anexos 19 a 22).

As variações das concentrações dos elementos analisados em função dos parâmetros biológicos da corvina foram avaliadas através da matriz de correlação obtida pela análise dos componentes principais (Figura 19). A matriz de correlação apresentou uma correlação positiva e significativa entre o peso e o comprimento ($R= 0,99$; $p < 0,05$) dos indivíduos e todos os elementos analisados

se correlacionaram entre eles. O comprimento dos indivíduos apresentou correlação negativa com o cádmio ($R = -0,33$; $p < 0,05$) e com o chumbo ($R = -0,50$; $p < 0,05$). O peso apresentou uma correlação negativa com o chumbo ($R = -0,49$; $p < 0,05$) no tecido muscular e no fígado dessa espécie.

Variável	Correlações (corvinas)							
	Correlações marcadas são significantes a $p < ,05000$							
	Comprimento	Peso	Cu	Cd	Pb	Fe	Ni	Zn
Comprimento	1,00	0,99	-0,17	-0,33	-0,50	-0,22	-0,12	-0,17
Peso	0,99	1,00	-0,12	-0,27	-0,49	-0,16	-0,08	-0,12
Cu	-0,17	-0,12	1,00	0,94	0,75	0,96	0,86	0,98
Cd	-0,33	-0,27	0,94	1,00	0,77	0,95	0,83	0,95
Pb	-0,50	-0,49	0,75	0,77	1,00	0,77	0,65	0,76
Fe	-0,22	-0,16	0,96	0,95	0,77	1,00	0,86	0,97
Ni	-0,12	-0,08	0,86	0,83	0,65	0,86	1,00	0,88
Zn	-0,17	-0,12	0,98	0,95	0,76	0,97	0,88	1,00

Figura 19. Correlações entre as variáveis (corvina).

O Teste Scree estimou dois fatores, no qual explicam 93,18% da variância total do peso, comprimento e dos elementos correlacionados. Todos os elementos se correlacionaram e estes são componentes interligados pelo primeiro fator com 68,66% da variância, enquanto que o peso e o comprimento estão interligados pelo segundo fator sendo responsável por 24,52 % da variância (Anexos 24 a 27).

A correlação negativa do comprimento com o cádmio e com o chumbo indica que estes elementos não são acumulados em seu tecido muscular e fígado ao longo de seu crescimento. O sexo dos indivíduos não influenciou na acumulação dos elementos.

As variações das concentrações dos elementos analisados em função dos parâmetros biológicos da tainha foram avaliadas através da matriz de correlação obtida pela análise dos componentes principais (Figura 20). A matriz de correlação apresentou uma correlação positiva e significativa entre o peso e o comprimento ($R = 0,90$; $p < 0,05$) dos indivíduos. O peso apresentou uma correlação negativa e significativa com as concentrações de chumbo ($R = -0,61$; $p < 0,05$) no tecido muscular e no fígado da tainha. O comprimento dos indivíduos também se correlacionou negativamente ($R = -0,56$; $p < 0,05$) com as concentrações de chumbo.

Variável	Correlações (TAINHAS)							
	Correlações marcadas significantes a $p < 0,05000$							
	Cu	Cd	Pb	Fe	Ni	Zn	Peso	Comprimento
Cu	1,00	0,97	0,42	0,98	0,82	0,97	0,02	0,02
Cd	0,97	1,00	0,49	0,97	0,82	0,96	-0,02	-0,03
Pb	0,42	0,49	1,00	0,48	0,68	0,46	-0,61	-0,56
Fe	0,98	0,97	0,48	1,00	0,86	0,99	-0,01	-0,04
Ni	0,82	0,82	0,68	0,86	1,00	0,84	-0,25	-0,24
Zn	0,97	0,96	0,46	0,99	0,84	1,00	0,01	-0,01
Peso	0,02	-0,02	-0,61	-0,01	-0,25	0,01	1,00	0,90
Comprimento	0,02	-0,03	-0,56	-0,04	-0,24	-0,01	0,90	1,00

Figura 20. Correlações entre as variáveis (tainha).

O Teste Scree mostrou que apenas dois fatores são considerados significantes e estes explicam 91,57% da variância total do peso, comprimento e concentração dos elementos no tecido muscular e no fígado da tainha que apresentaram algum tipo de correlação (Anexos 29 a 32).

A correlação positiva e significativa entre o peso e o comprimento obtida pela matriz de correlação (Figura 20) indica que quanto maior for o peixe maior será seu peso. A correlação negativa do comprimento com o chumbo indica que este elemento não é acumulado em seu tecido muscular e no fígado ao longo de seu crescimento. O sexo dos indivíduos não influenciou na acumulação dos elementos.

7.3.2. Crustáceos

Dentre os crustáceos, as maiores concentrações de todos os elementos analisados, exceto o chumbo, foram observadas no siri. As Figuras 21 e 22 representam as médias das concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de crustáceos estudadas.

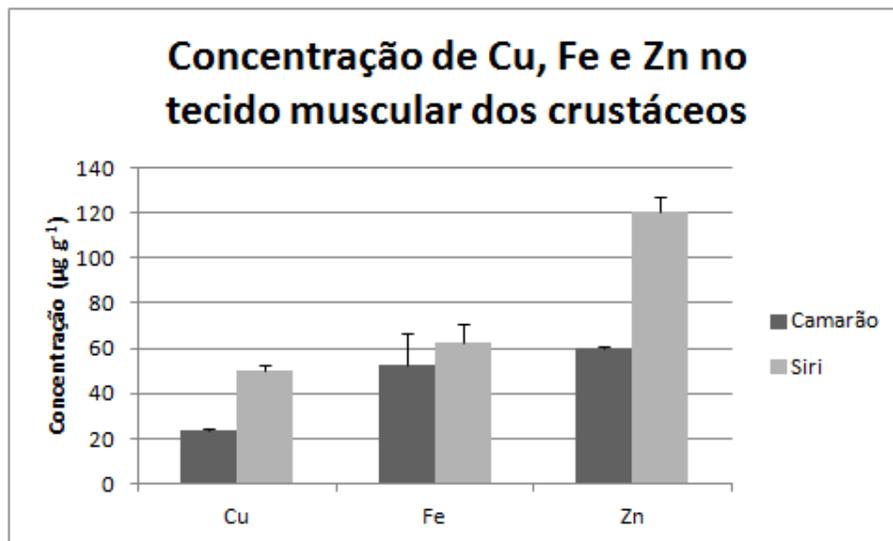


Figura 21. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de crustáceo estudadas.

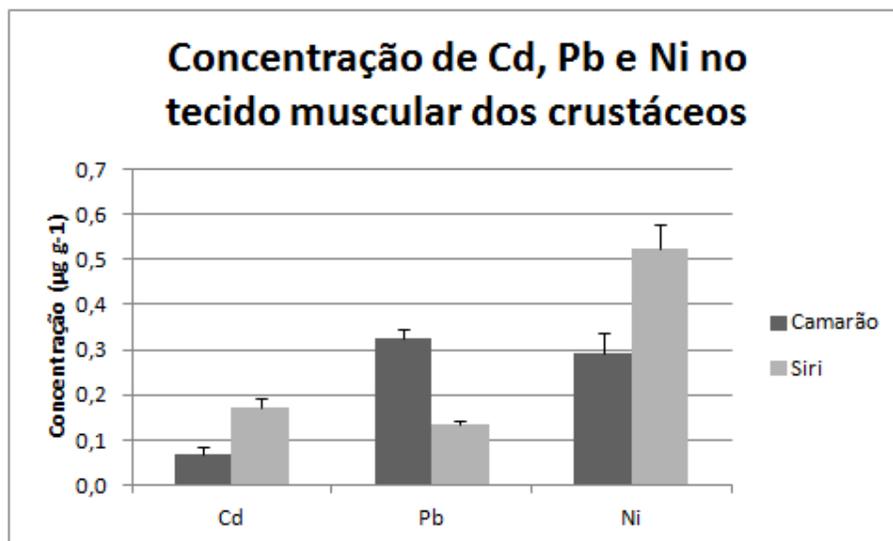


Figura 22. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de crustáceo estudadas.

A variabilidade de concentração dos elementos pode ocorrer em função do habitat, exposição aos contaminantes e fatores fisiológicos (Nendza, Herbst *et al.*, 1997; Ribeiro, Vollaire *et al.*, 2005). Tanto o siri quanto o camarão, são crustáceos decápodes e apresentam similar comportamento alimentar (detritívoros

e consumidores de fundo) (Virga, Geraldo *et al.*, 2007). Entretanto, o camarão alimenta-se de organismos na coluna d'água enquanto o siri se alimenta próximo ao sedimento. Assim, o siri apresentou as maiores concentrações possivelmente devido a maior exposição aos contaminantes.

A Figura 23 representa o gráfico gerado pela análise dos componentes principais das amostras de crustáceos juntas com os seus respectivos códigos, onde mostrou uma nítida separação entre as amostras de tecido muscular de camarão das amostras de tecido muscular de siri, indicando que os elementos analisados se acumulam de forma diferenciada em seus tecidos. Esse resultado indica que a acumulação de Cu, Fe, Zn, Ni, Pb e Cd são estatisticamente diferentes no camarão e no siri.

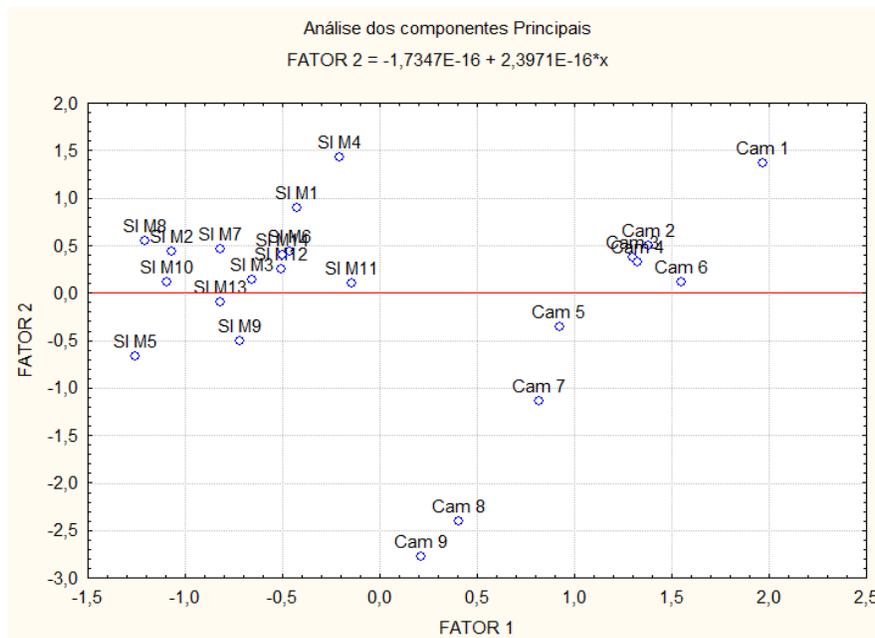


Figura 23. Análise dos componentes principais (crustáceos).

As variações das concentrações dos elementos analisados em função dos parâmetros biológicos do camarão foram avaliadas através da matriz de correlação obtida pela análise dos componentes principais (Figura 24). A matriz de correlação apresentou uma correlação positiva e significativa entre o peso e o comprimento ($R= 0,97$; $p < 0,05$) dos indivíduos. O peso apresentou uma

correlação negativa e significativa entre este parâmetro biológico e as concentrações de cádmio ($R = -0,94; p < 0,05$), ferro ($R = -0,88; p < 0,05$) e níquel ($R = -0,94; p < 0,05$) em seus tecidos. O comprimento dos indivíduos correlacionou-se negativamente com as concentrações de cádmio ($R = -0,94; p < 0,05$), chumbo ($R = -0,67; p < 0,05$), ferro ($R = -0,91; p < 0,05$) e níquel ($R = -0,96; p < 0,05$) e se correlacionou positivamente com as concentrações de cobre ($R = 0,70; p < 0,05$).

Variável	Correlações (camarão)						
	Correlações marcadas são significantes a $p < 0,05000$						
	Comprimento	Peso	Cu	Cd	Pb	Fe	Ni
Comprimento	1,00	0,97	0,70	-0,95	-0,67	-0,91	-0,96
Peso	0,97	1,00	0,66	-0,94	-0,65	-0,88	-0,94
Cu	0,70	0,66	1,00	-0,57	-0,36	-0,53	-0,57
Cd	-0,95	-0,94	-0,57	1,00	0,74	0,88	0,92
Pb	-0,67	-0,65	-0,36	0,74	1,00	0,65	0,61
Fe	-0,91	-0,88	-0,53	0,88	0,65	1,00	0,97
Ni	-0,96	-0,94	-0,57	0,92	0,61	0,97	1,00

Figura 24. Correlações entre as variáveis (camarão).

O Teste Scree estimou dois fatores que explicam 90,18% da variância total do peso, comprimento e elementos traço correlacionados. O peso, comprimento, cádmio, chumbo, ferro e níquel são componentes interligados pelo primeiro fator com 75,10% da variância, enquanto o zinco se encontra sozinho no segundo fator sendo responsável por 15,08 % da variância (Anexos 11 a 14).

A correlação positiva entre o peso e o comprimento indica que quanto maior for o camarão maior será o seu peso; a correlação negativa do comprimento com cádmio, chumbo, ferro e níquel, indicam que estes elementos não são acumulados em seus tecidos ao longo de seu crescimento enquanto a correlação positiva do comprimento com cobre indica que este elemento é acumulado em seus tecidos ao longo de seu crescimento. Cabe ressaltar que o sexo das espécies de camarão não foi identificado e, portanto não foi possível verificar se o sexo influenciou na acumulação dos elementos.

No siri, quando se fez a comparação entre a concentração de Cu, Fe, Zn, Ni, Pb e Cd no tecido muscular e nas vísceras verificou-se que a concentração de todos os elementos analisados foram superiores nas vísceras. Nas Figuras 25 e 26

estão representadas as médias das concentrações dos elementos no músculo e nas vísceras da espécie de siri estudada.

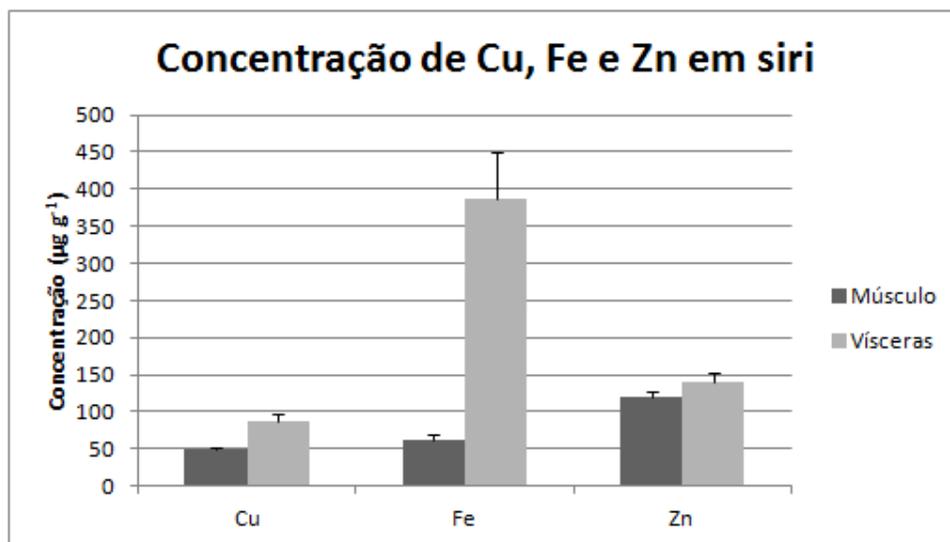


Figura 25. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo e vísceras da espécie de siri azul.

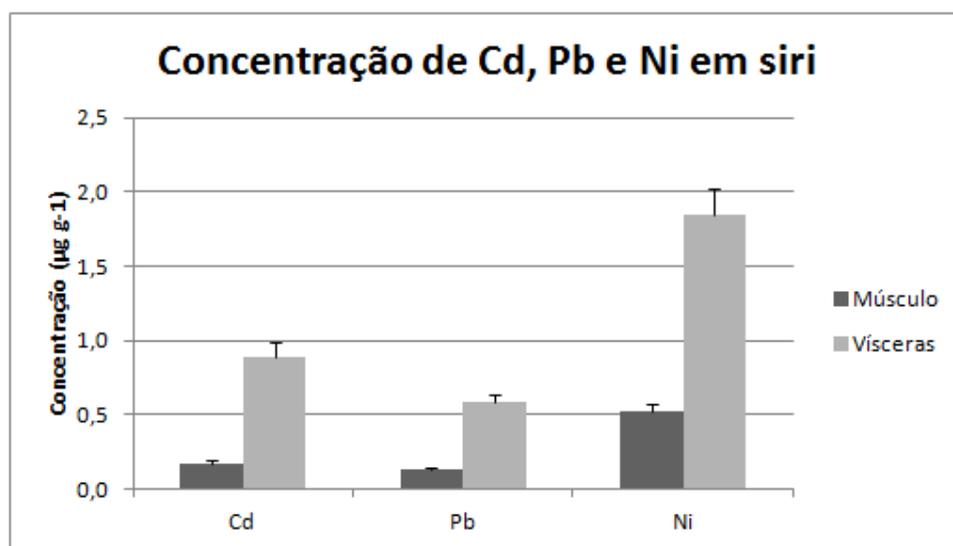


Figura 26. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo e vísceras de siri azul.

A diferença de concentração verificada entre músculo e víscera (Figuras 25 e 26) pode ser atribuída ao fato de alguns elementos possuírem uma maior afinidade por um órgão em específico (Virga, 2006). Em geral, nestes organismos, o hepatopâncreas é o órgão que acumula os maiores níveis de metais (Jop, Biever *et al.*, 1997; Junior, Allodi *et al.*, 2000; Virga, 2006; Karadede-Akin e Unlu, 2007), sendo este equivalente ao fígado de outros organismos. Portanto, é de se esperar que as vísceras (incluindo o hepatopâncreas) apresentem níveis mais altos de metais em comparação com o músculo.

A Figura 27 representa o gráfico gerado pela análise dos componentes principais das amostras de músculo, vísceras e ovos de siri com os seus respectivos códigos. Esse gráfico mostra uma diferença estatística na acumulação dos elementos em função do tecido/órgão analisado.

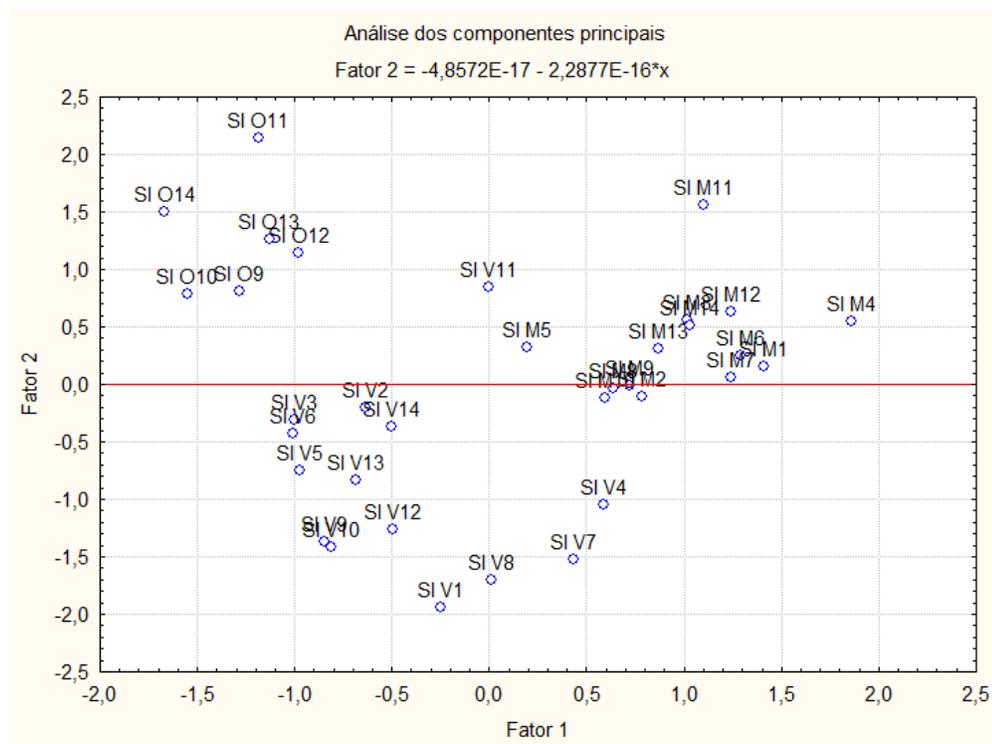


Figura 27. Análise dos componentes principais das amostras de tecido muscular (SI M), vísceras (SI V) e ovos de siri (SI O).

As variações das concentrações dos elementos analisados em função dos parâmetros biológicos do siri foram avaliadas através da matriz de correlação

obtida pela análise dos componentes principais (Figura 28). A matriz de correlação apresentou uma correlação negativa e significativa entre o peso e o tamanho ($R = -0,37$; $p < 0,05$) dos indivíduos.

Variável	Correlações (siri) correlações são significantes a $p < 0,05000$								
	Cu	Cd	Pb	Fe	Ni	Zn	Peso	Largura	Sexo
Cu	1,00	0,72	0,17	0,06	0,31	-0,32	0,20	0,14	-0,40
Cd	0,72	1,00	0,05	-0,03	0,37	-0,53	0,23	0,01	-0,35
Pb	0,17	0,05	1,00	0,95	0,83	0,63	0,05	-0,16	0,27
Fe	0,06	-0,03	0,95	1,00	0,80	0,68	0,07	-0,25	0,39
Ni	0,31	0,37	0,83	0,80	1,00	0,39	0,12	-0,15	0,42
Zn	-0,32	-0,53	0,63	0,68	0,39	1,00	-0,09	-0,15	0,44
Peso	0,20	0,23	0,05	0,07	0,12	-0,09	1,00	-0,37	-0,08
Largura	0,14	0,01	-0,16	-0,25	-0,15	-0,15	-0,37	1,00	-0,37
Sexo	-0,40	-0,35	0,27	0,39	0,42	0,44	-0,08	-0,37	1,00

Figura 28. Correlações entre as variáveis (siri).

O Teste Scree estimou três fatores que explicam 84,70% da variância total do peso, largura e dos elementos correlacionados, em que o chumbo, o ferro, o níquel e o zinco são componentes interligados pelo primeiro fator com 40,70% da variância; o cobre e o cádmio estão interligados pelo segundo fator sendo responsável por 27,67 % da variância e o peso e a largura estão interligados pelo terceiro fator com 16,33 % da variância (Anexos 15 a 18).

A correlação negativa entre o peso e o tamanho do siri, indica que os indivíduos menores são mais pesados. Esse resultado pode ser explicado pela ocorrência do processo de muda (troca de carapaça), no qual durante este processo o indivíduo absorve água pelo intestino aumentando assim o seu volume e não necessariamente o seu tamanho (Virga e Geraldo, 2008).

O peso e o tamanho não apresentaram correlação com os elementos analisados, indicando que estes parâmetros não influenciaram na acumulação de Cu, Fe, Zn, Cd, Pb e Ni na espécie de siri estudada.

O sexo apresentou correlação com cobre, cádmio, ferro, níquel e zinco, indicando que este parâmetro influenciou na acumulação destes metais no tecido muscular e vísceras do siri. Comparando a concentração dos elementos no tecido muscular do macho e da fêmea observa-se que a concentração de Cu, Zn e Cd

foram maiores no macho enquanto a concentração de Fe, Pb e Ni foram maiores na fêmea (Figuras 29 e 30).

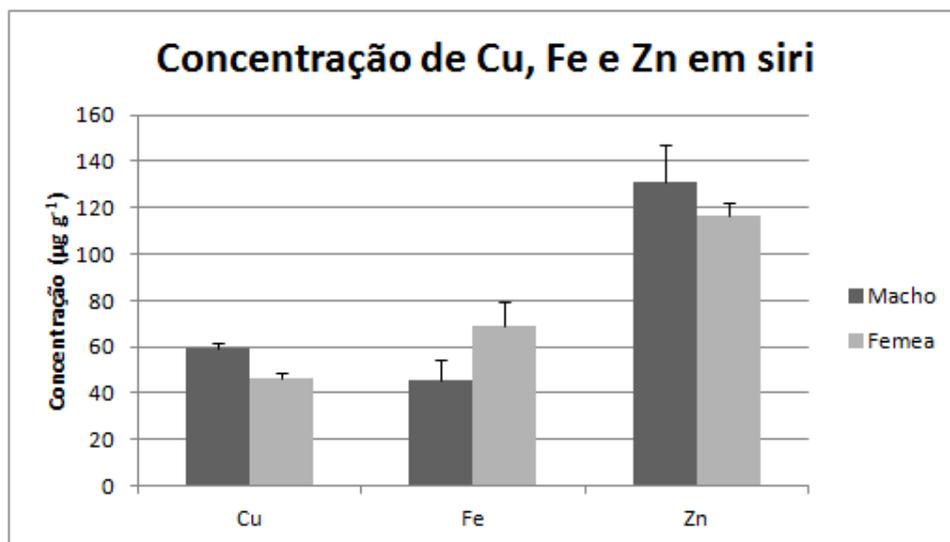


Figura 29. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em fêmeas e machos da espécie de siri azul.

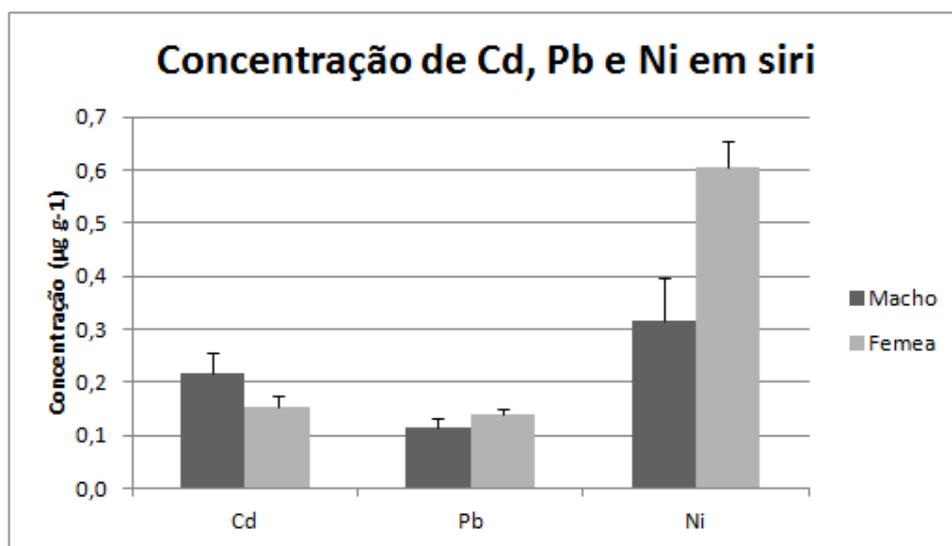


Figura 30. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em fêmeas e machos da espécie de siri azul.

A fim de verificar se a concentração dos elementos se acumula mais em fêmeas ovígeras que em fêmeas não ovígeras fez-se um gráfico para comparar essas concentrações (Figuras 31 e 32).

Nas Figuras 31 e 32 estão representadas as médias das concentrações dos elementos determinados no tecido muscular e nas vísceras das fêmeas ovígeras e não ovígeras da espécie de siri estudada.

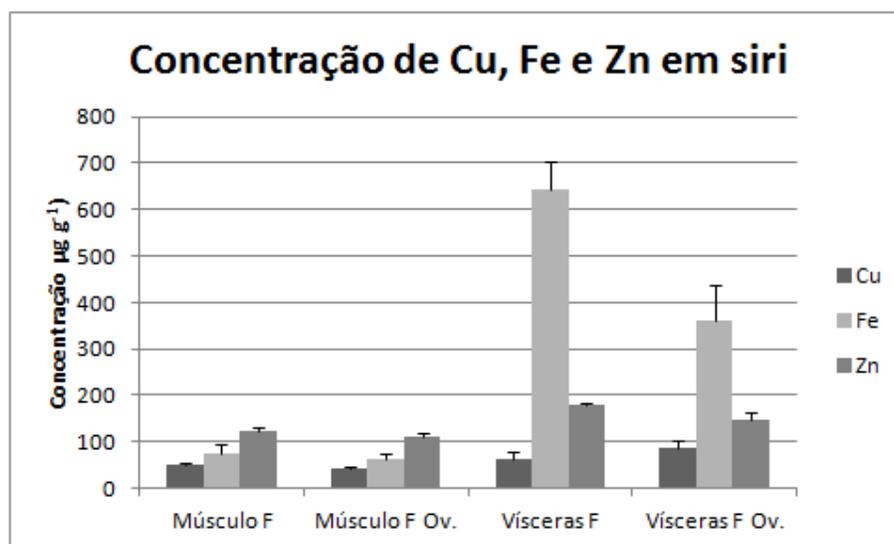


Figura 31. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo e vísceras das fêmeas ovígeras (F Ov.) e não ovígeras (F) de siri azul.

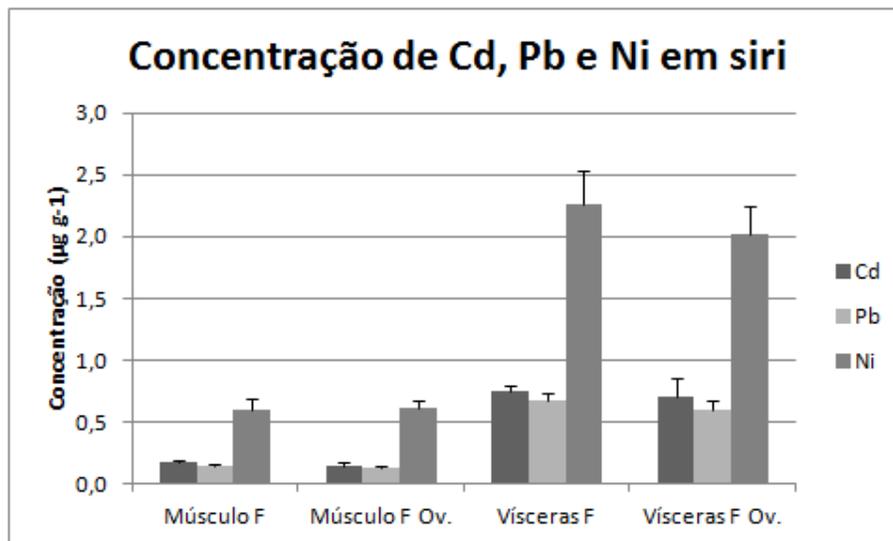


Figura 32. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo e vísceras de fêmeas ovígeras (F Ov.) e não ovígeras (F) de siri azul.

A concentração de todos os elementos analisados, exceto o níquel, foram maiores no tecido muscular das fêmeas não ovígeras. Nas vísceras, todos os elementos determinados, excetuando-se o cobre, foram maiores nas fêmeas não ovígeras (Figuras 31 e 32).

Esse resultado possivelmente se deve ao fato das fêmeas ovígeras se alimentarem menos que fêmeas não ovígeras (Mantelatto e Christofolletti, 2001). Outra hipótese é uma possível transferência desses elementos da fêmea ovígera para os ovos, assim como ocorre em outros organismos, como, por exemplo, jacarés e aves (Delany, Bell *et al.*, 1988; Burger e Gochfeld, 1993; Burger, Woolfenden *et al.*, 1999).

A fim de verificar a possível transferência dos elementos analisados (Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, Ni) da fêmea ovígera para os ovos da espécie de siri estudada foram feitos gráficos com a médias das concentrações destes elementos no tecido muscular, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras (Figuras 33 e 34).

Nas Figuras 33 e 34 estão representadas as médias das concentrações dos elementos analisados no tecido muscular, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras da espécie de siri estudada.

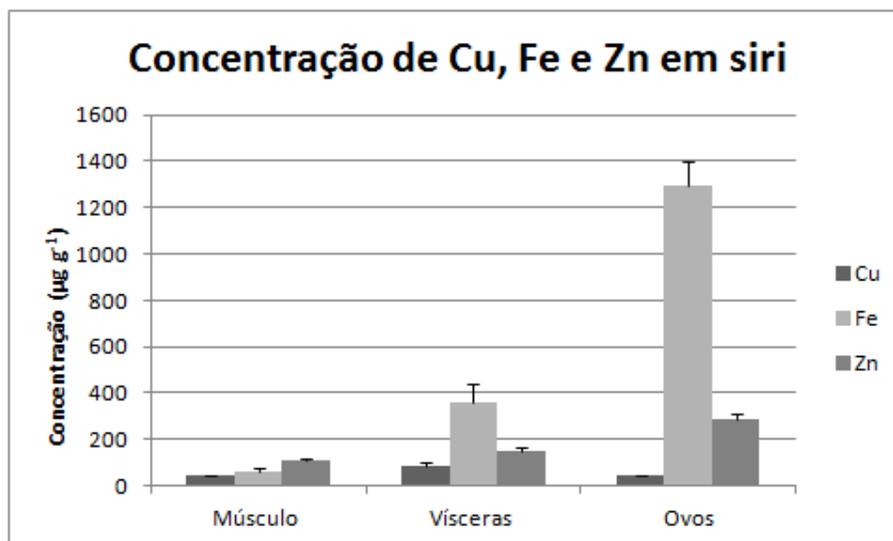


Figura 33. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras (siri).

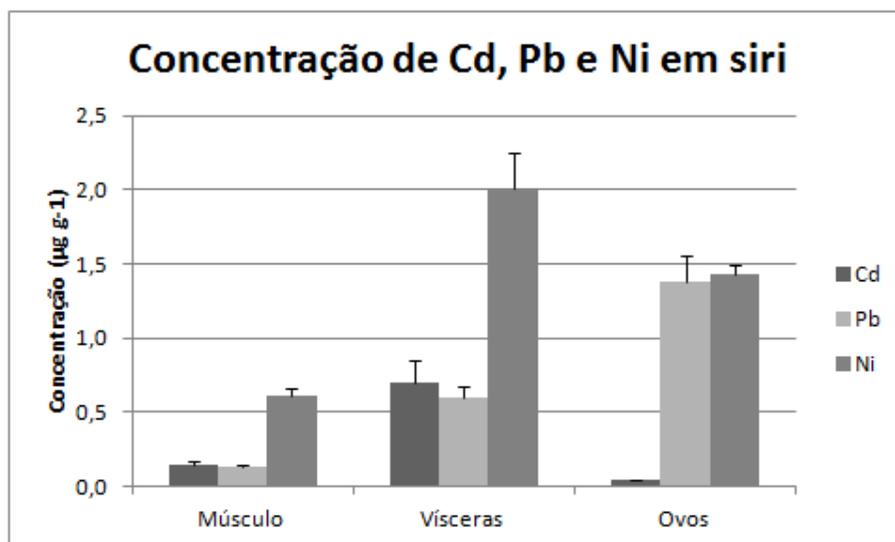


Figura 34. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras (siri).

As concentrações de ferro, zinco e chumbo encontradas nos ovos foram maiores que as encontradas no tecido muscular e nas vísceras. As maiores concentrações de cobre foram encontradas nas vísceras, sendo as concentrações no tecido muscular similar às dos ovos. As maiores concentrações de cádmio foram encontradas primeiramente nas vísceras e depois no tecido muscular,

enquanto as maiores concentrações de níquel foram encontradas primeiramente nas vísceras e em seguida nos ovos.

Levando em consideração os elementos (Fe, Ni, Pb) que apresentaram maiores concentrações nos ovos, quando comparado ao tecido muscular e às vísceras, acredita-se que possivelmente ocorra uma transferência de ferro, níquel e chumbo das fêmeas ovígeras para seus respectivos ovos.

7.3.3. Transferência trófica

A fim de se verificar uma possível transferência trófica dos elementos determinados neste estudo (Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, Ni) comparou-se a concentração desses elementos no músculo do peixe espada, situado no nível superior da cadeia alimentar aquática da Baía da Ilha grande, com a concentração dos mesmos no tecido muscular de suas respectivas presas, corvina e camarão (Gráficos 35 e 36) (Bittar, Castello *et al.*, 2008).

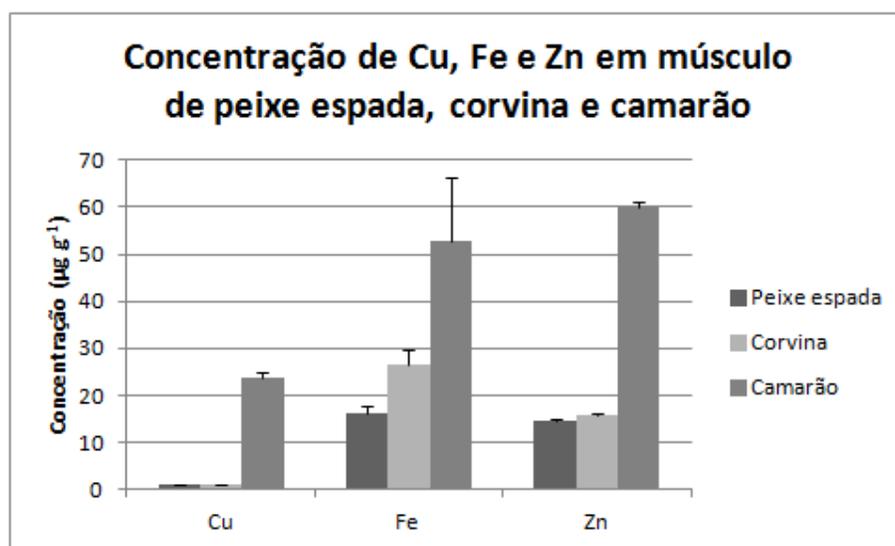


Figura 35. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de peixe espada, corvina e camarão.

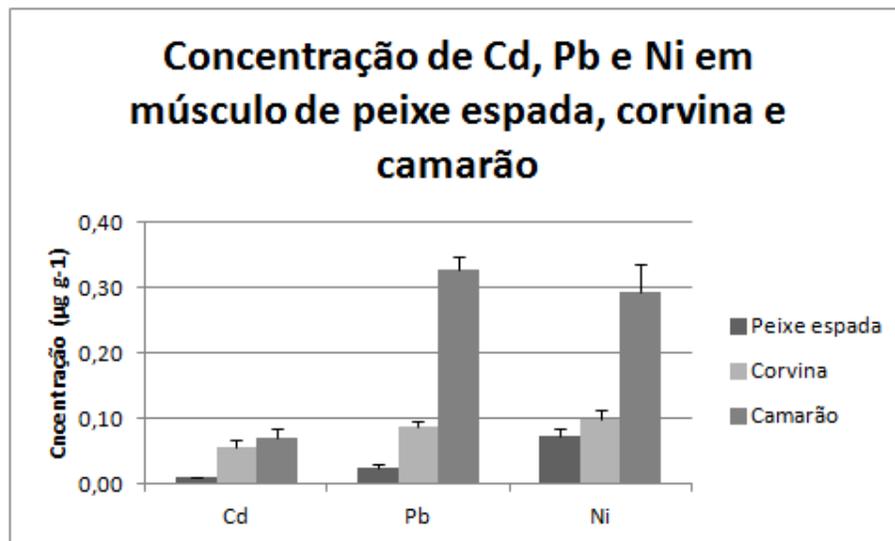


Figura 36. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em tecido muscular de peixe espada, corvina e camarão.

O peixe espada apresentou as menores concentrações de todos os elementos analisados indicando que não ocorre transferência trófica desses metais, ou seja, esses metais não são transferidos da presa para o predador. Este resultado é consistente com a literatura, onde um estudo feito por (Reinfelder, Fisher *et al.*, 1998) indica que a maioria dos elementos, como o chumbo, cádmio e cobre tornam-se progressivamente menos acumulados em níveis tróficos mais elevados.

7.3.4. Influência da sazonalidade

Todos os elementos analisados (Cu, Fe, Zn, Ni, Pb e Cd) em tecido muscular de corvina e tainha apresentaram as maiores concentrações na estação chuvosa (Figuras 37 a 42). Os gráficos (Anexos 28 e 33) obtidos pela análise dos componentes principais mostra uma diferença significativa na concentração dos metais em função da sazonalidade. Com isso é possível afirmar que as concentrações dos metais analisados nas diferentes estações (seca e chuvosa) são estatisticamente diferentes.

Este resultado possivelmente está relacionado com um maior *input* no ambiente aquático através da lixiviação e por isso a concentração dos elementos é mais elevada nessa época.

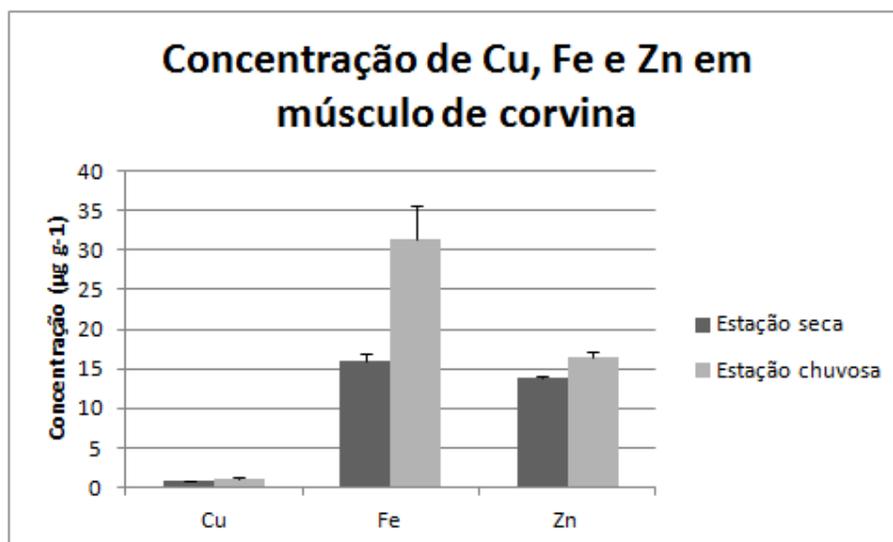


Figura 37. Concentração média (µg g⁻¹) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de corvina em diferentes estações (seca e chuvosa).

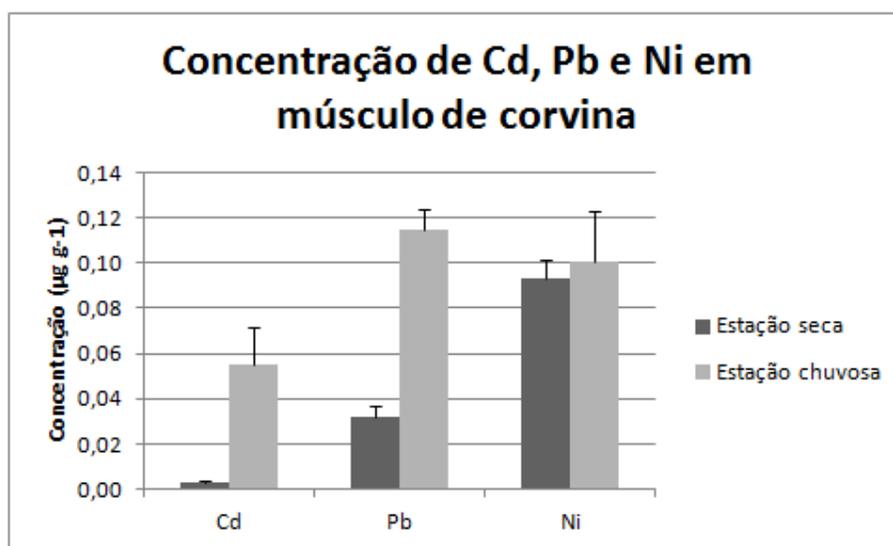


Figura 38. Concentração média (µg g⁻¹) de Cd, Pb e Ni em tecido muscular de corvina em diferentes estações (seca e chuvosa).

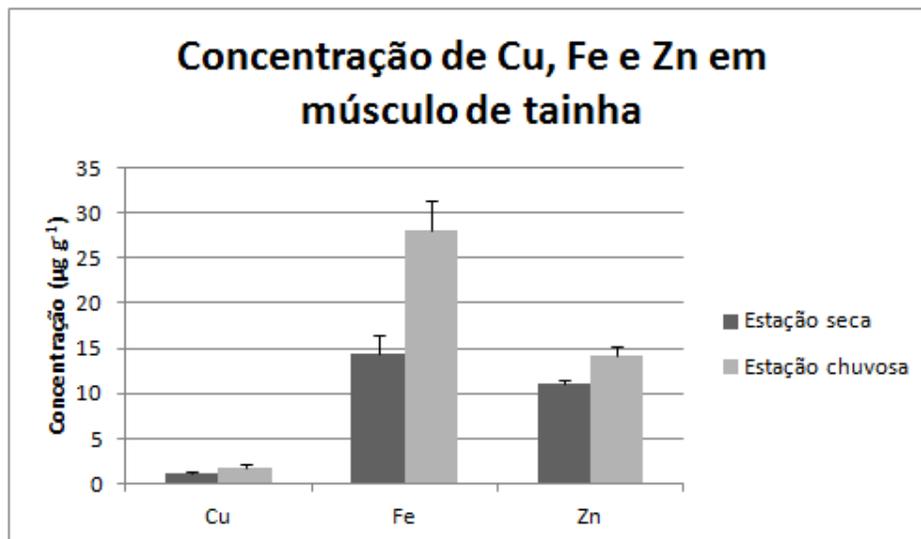


Figura 39. Concentração média (µg g⁻¹) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de tainha em diferentes estações (seca e chuvosa).

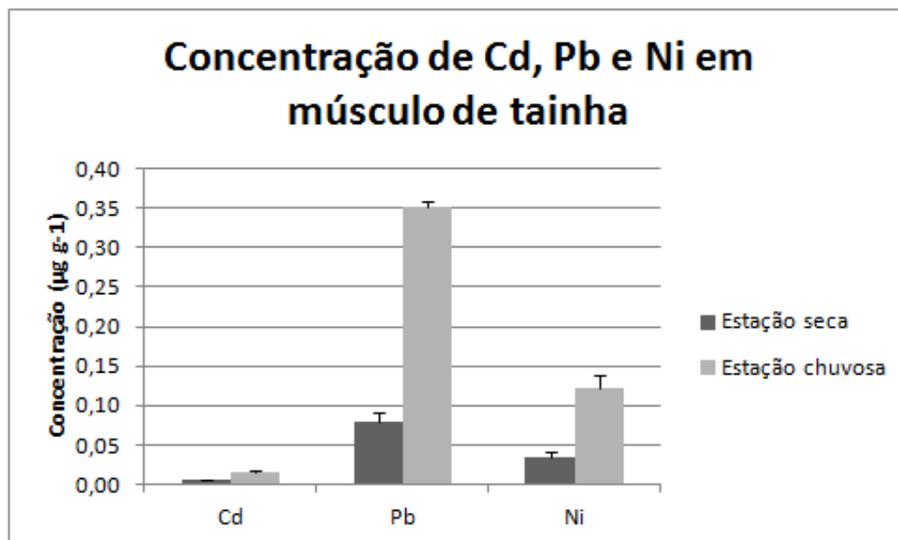


Figura 40. Concentração média (µg g⁻¹) de Cd, Pb e Ni em tecido muscular de tainha em diferentes estações (seca e chuvosa).

7.3.5. Relações inter elementares nos organismos

Na matriz de correlação e nos gráficos obtidos através da análise de componentes principais realizados para as amostras de músculo e fígado de peixe

espada, tainha e corvina, amostras de músculo de camarão rosa e amostras de músculo, vísceras e ovos de siri azul da Baía da Ilha Grande observaram-se correlações entre os diferentes elementos (Figuras 19, 19, 20, 24 e 28).

Essas correlações obtidas entre os distintos elementos deste estudo podem ser resultado do comportamento similar na acumulação desses elementos e de suas interações nos respectivos organismos (Kojadinovic, Potier *et al.*, 2007); podem refletir uma similaridade na fonte de ocorrência e sua subsequente acumulação nos tecidos e órgãos dos peixes e dos crustáceos analisados (Rejomon, Nair *et al.*, 2010) ou podem ser considerados como indicativo de caminhos biogeoquímicos semelhantes para a acumulação dos metais (Priya, Senthilkumar *et al.*, 2011).

Na análise dos componentes principais realizada para todas as espécies de peixe juntas observou-se que o Fe e o Zn foram fortemente correlacionados com o Cd (Figura 40). Essa correlação possivelmente se deve às interações similares nestes organismos, pois o Cd pode substituir o Fe e o Zn ou compartilhar as proteínas com estes (Mantovani, 2005). Além disso, o Cd apresenta um perfil na coluna de água similar ao perfil de nutrientes, o que também pode explicar a assimilação destes pelos organismos (Bruland, 1983).

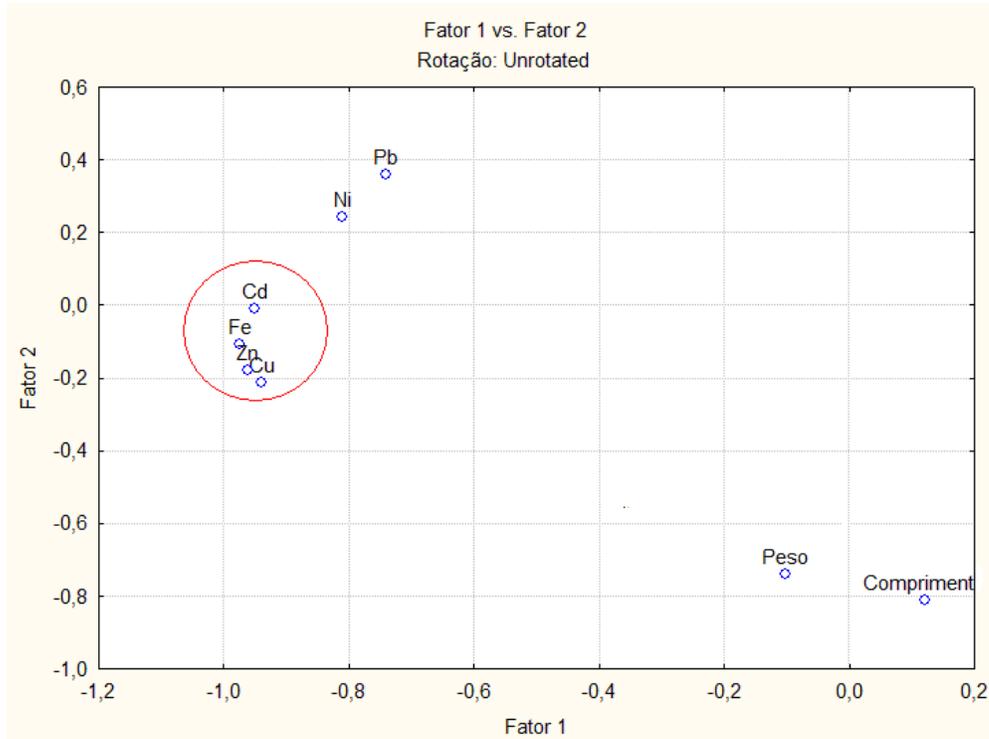


Figura 41. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (todas as espécies de peixe).

Na análise dos componentes principais realizada para todas as espécies de crustáceos juntas observou-se que o Cu e o Zn foram fortemente correlacionados (Figura 41). Essa correlação possivelmente se deve às interações nesses organismos, pois os crustáceos possuem uma alta exigência desses elementos, no qual o cobre é utilizado como parte integrante do pigmento respiratório e o zinco como ativador de sistemas enzimáticos (Rainbow, 1997).

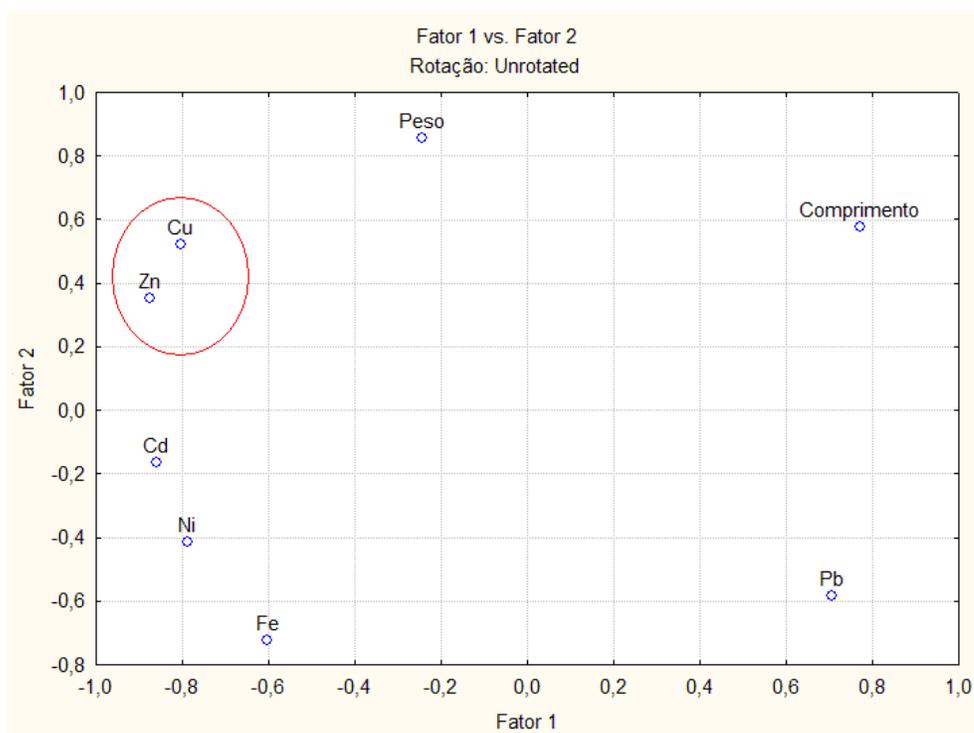


Figura 42. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (todas as espécies de crustáceos).

7.4. Exposição aos metais por parte da população humana

De acordo com diversos órgãos governamentais de saúde (ANVISA, USFDA, USEPA, WHO), 90% da ingestão humana de contaminantes ocorre por meio da alimentação via ingestão de pescado (WHO, 1992). Como o tecido

muscular é a parte comestível principal de peixes e crustáceos e podem influenciar diretamente na saúde humana é importante investigar o teor de metais neste tecido, relacionando-os com as concentrações máximas recomendáveis pela ANVISA, USEPA e FAO/OMS.

O Brasil apresenta uma ingestão média de 24,74 g diárias de peixes por habitante, correspondendo à média de 173,18 g por semana, no entanto, na região metropolitana do Rio de Janeiro, esse consumo duplica, para 355,00 g por semana (Brasil, 2009). Levando esses dados em consideração e utilizando o peso corporal de um indivíduo de 70 Kg, a ingestão de metais foi calculada para a ingestão semanal de cada espécie por peso corporal do indivíduo (Tabela 11).

Neste trabalho os resultados estão expressos em peso seco. Para facilitar a comparação com as concentrações máximas permitidas apresentadas em peso úmido, considerou-se a massa corpórea desses organismos, que é em cerca de 70% composta de água, e multiplicam-se os valores das concentrações de metais obtidos para peso seco por 0,3 para obter os valores de concentração de metais em peso úmido (Carvalho, Cavalcante *et al.*, 2001; Jesus, 2005).

Tabela 21. Concentrações médias (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ por peso corporal em peso úmido) dos metais nas espécies analisadas da Baía da Ilha Grande e os limites recomendados para cada elemento.

Elemento	Peixe espada	Corvina	Tainha	Camarão	Siri	US EPA	FAO/JECFA	ANVISA
Cu	1,34	1,63	2,19	35,91	75,97	280,00	3500,00	152,14
Cd	0,01	0,04	0,01	0,10	0,25	7,00	7,00	5,07
Pb	0,04	0,13	0,28	0,51	0,20	25,00	25,00	10,14
Fe	24,66	40,44	30,19	80,38	94,63	N.I.	N.I.	N.I.
Ni	0,11	0,15	0,11	0,46	0,81	140,00	N.I.	25,36
Zn	22,39	23,76	18,79	91,49	183,48	2100,00	7000,00	253,57

N.I. Não Informado