

Gilberto Baptista de Souza

Mercúrio e selênio em organismos marinhos da costa Centro-Norte do Estado do Rio de Janeiro, empregando os isótopos estáveis de ¹³C e ¹⁵N como biomarcadores

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. José Marcus de Oliveira Godoy Coorientadora: Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira

> Rio de Janeiro Setembro de 2016



Gilberto Baptista de Souza

Mercúrio e selênio em organismos marinhos da costa Centro-Norte do Estado do Rio de Janeiro, empregando os isótopos estáveis de ¹³C e ¹⁵N como biomarcadores

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy Orientador Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Isabel Maria Neto da Silva Moreira Coorientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Helena do Amaral Kehrig UENF

> Dr. Salvatore Siciliano FIOCRUZ

Dra. Rachel Ann Hauser Davis FIOCRUZ

Profa. Daniela Silveira Soluri Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de setembro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gilberto Baptista de Souza

Graduou-se em Bacharelado em Química Industrial e Licenciatura em Química pela Universidade Severino Sombra (USS). Obteve o título de Mestre em Química pela PUC-Rio em 2012.

Ficha Catalográfica

Souza, Gilberto Baptista de

Mercúrio e selênio em organismos marinhos da costa Centro-Norte do Estado do Rio de Janeiro, empregando os isótopos estáveis de ¹³C e ¹⁵N como biomarcadores / Gilberto Baptista de Souza ; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy ; co-orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2016.

191 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016. Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Mercúrio total. 3. Selênio total. 4. Isótopos estáveis. 5. Ecologia alimentar. 6. Pequenos cetáceos. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212272/CA

Dedico aos meus pais.

Agradecimentos

Aos meus pais Luiz Fernando e Maria Cecília que tornaram possível a realização deste sonho.

Ao meu orientador José Marcus de Oliveira Godoy e à minha coorientadora Professora Isabel Moreira que sempre esteve ao meu lado me apoiando por todos esses 6 anos juntos.

Ao grande parceiro de laboratório e amigo para toda a vida Ricardo Lavandier, por todos bons e maus momentos compartilhados no laboratório 574. Sem dúvida, se não fosse a sua ajuda teria sido ainda mais difícil concluir mais esta etapa da minha vida.

Ao amigo Salvatore Siciliano, pelas amostras gentilmente cedidas à minha pesquisa, e por sempre ser solícito e gentil com as minhas dúvidas.

Às excelentes alunas de IC, Caroline Arede e Juliana da Costa, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Uma parte de vocês também está aqui.

À todos do laboratório LAATOM que me ajudaram muito nas minhas análises, em especial ao grande parceiro de PUC-Rio, Rodrigo Araújo.

À Rachel Ann Hauser Davis que me salvou várias vezes.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais da UENF pelas análises dos isótopos estáveis, em especial ao Prof. Carlos Eduardo Rezende.

À Tércia Guedes Seixas e Helena Amaral Kehrig pelo importante auxílio neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio que, de forma direta ou indireta, influenciaram na minha formação.

Ao meu bem, Hellen S. Santos, que foi importantíssima nos meus estudos e na minha vida. Foram inesquecíveis todos os momentos juntos.

À Ana Maria de Souza e Alda Maria de Souza me ajudaram muito nesta conquista.

Aos meus amigos José Bernardes Esmael e Álvaro Augusto Viegas Almeida que sempre me incentivaram.

Ao Marcell Guimarães, que continuou na ajuda psicológica.

Aos meus amigos da PUC-Rio: Raquel Lavradas, Sharza Amin, Julianna Martins, Fátima Almeida, Wellington Cruz, Jennifer Estefânia, Letícia Lazzari, Camila Assis, Karla Tellini, Cibele Stivanin, Cristiane Mauad, Thamires Idalino, Alcindo Neto, Lucas Sá, Vinícius Lionel, Thiago Araújo, Eider Santos, Jefferson Rodrigues, e muitos outros.

À todas pessoas que diretamente ou indiretamente me ajudaram nesta conquista.

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado a mim confiada e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela bolsa de isenção e pela oportunidade de fazer parte desta grande instituição.

Resumo

Baptista, Gilberto Souza; Godoy, José Marcus de Oliveira. Mercúrio e selênio em organismos marinhos da costa Centro-Norte do Estado do Rio de Janeiro, empregando os isótopos estáveis de ¹³C e ¹⁵N como biomarcadores. Rio de Janeiro, 2016. 191p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste estudo foram determinadas as concentrações de Se e Hg, no tecido hepático, muscular e renal, de 70 golfinhos de cinco espécies diferentes (Tursiops truncatus, Stenella frontalis, Steno bredanensis, Sotalia guianensis e Pontoporia *blainvillei*) e uma espécie de ave marinha (*Sula leucogaster*), encontrados mortos, durante os anos de 2001 e 2013, na Costa Centro-Norte fluminense. A fim de identificar o processo de bioacumulação e biomagnificação, foram determinadas as concentrações de Se e Hg no fígado e no músculo de cinco espécies de peixe (Trichiurus lepturus, Micropogonias furnieri, Mugil liza, Sardinella brasiliensis, Scomber japonicus) e um cefalópode (Loligo plei). Para auxiliar no estudo dos níveis de Se e Hg, também foram avaliados os valores dos isótopos estáveis δ^{13} C e δ^{15} N no músculo de todas as espécies envolvidas. As concentrações mais elevadas de mercúrio e selênio foram observadas no fígado dos golfinhos, que apresentaram valores entre 11,2 e 684 mg kg⁻¹ para o Hg e entre 10,2 e 111 mg kg⁻¹ para Se. No músculo foram observadas concentrações mais baixas de Se e Hg nos golfinhos, apresentando concentrações de Hg que variaram entre 1,8 a 9,8 mg kg⁻¹, e de Se que variaram entre 1,9 a 2,3 mg kg⁻¹. A concentração de Hg no rim variou de 1,5 a 22 mg kg⁻¹ e de Se entre 7,6 a 12 mg kg⁻¹ nos golfinhos. Entre as presas, as concentrações mais elevadas de Hg e Se foram observadas no fígado, o mercúrio variou entre 0,3 e 1,6 mg kg⁻¹ e o selênio entre 6,6 e 40,4 mg kg⁻¹. As concentrações de Hg muscular ficaram entre 0,45 e 0,046 mg kg⁻¹ e de Se muscular entre 2,3 e 1,4 mg kg⁻¹ nas presas. Os golfinhos apresentaram maior enriquecimento de nitrogênio com valores médios entre 14,0 e 17,5 ‰. Para os isótopos estáveis de carbono, os valores médios variaram entre -16,8 e -15,5 ‰ nos cetáceos. A razão isotópica entre as presas varou entre 8,3 e 13,5 ‰ para o δ^{15} N e entre -18,3 a -11,9 para o δ^{13} C. Foi observado poder de biomagnificação positivo para o mercúrio nas espécies S. guianenis (log [Hg] = -0,031 +

 $0,195*\delta^{15}N$; r = 0,719; p < 0,001) e *S. frontalis* (log [Hg] = -0,15 + 0,21*\delta^{15}N; r = 0,68; p < 0,0001), sendo possível concluir que a biomagnificação do Hg é efetiva na região estudada.

Palavras-chave

Mercúrio total; selênio total; isótopos estáveis; ecologia alimentar; pequenos cetáceos.

Abstract

Baptista, Gilberto Souza; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor). Mercury and selenium in marine organisms from the Central-North coast of the State of Rio de Janeiro, employing the stable isotopes ¹³C and ¹⁴N as biomarkers. Rio de Janeiro, 2016. 191p. PhD. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study determined the concentrations of Se and Hg in the liver, muscle and kidney tissue, of 70 dolphins from five different species (Tursiops truncatus, Stenella frontalis, Steno bredanensis, Sotalia guianensis and Pontoporia *blainvillei*) and a species of seabird (*Sula leucogaster*), found dead during 2001 and 2013 on the North-Central Coast of the State of Rio de Janeiro. In order to identify the bioaccumulation and biomagnification processes, the concentrations of Se and Hg in the liver and muscle of five species of fish (Trichiurus lepturus, Micropogonias furnieri, Mugil liza, Sardinella brasiliensis, Scomber japonicus) and a cephalopods (Loligo plei) were determined. To assist in the study of Se and Hg, δ^{13} C and δ^{15} N stable isotopes in the muscle of all investigated were also evaluated species involved. The highest concentrations of mercury and selenium were observed in dolphin liver, which presented values between 11.2 and 684 mg kg⁻¹ for Hg and between 10.2 and 111.3 mg kg⁻¹ for Se. In muscle lower concentrations of Se and Hg were observed for these species, showing Hg concentrations ranging from 1.8 to 9.8 mg kg⁻¹, while Se ranged from 1.9 to 2.3 mg kg⁻¹. Hg concentrations in the kidney varied from 1.5 to 22.0 mg kg⁻¹ and Se between 7.6 to 12.2 mg kg⁻¹ in dolphins. Among the prey, higher concentrations of Hg and Se were observed in liver, mercury varied from 0.28 to 1.6 mg kg⁻¹ and selenium between 6.6 and 40.4 mg kg⁻¹. Hg muscle concentrations were between 0.45 and 0.046 mg kg⁻¹ and muscle Se between 2.3 and 1.4 mg kg⁻¹ in the prev. Dolphins show higher nitrogen enrichment with mean values between 14.0 and 17.5 ‰. For the stable carbon isotopes, the mean values ranged between -16.8 and -15.5 ‰ in cetaceans. The isotopic ratio of the prey ranged between 8.3 and 13.5 % for $\delta^{15}N$ and between -18.3 and -11.9 for $\delta^{13}C$. Positive biomagnification power was observed for mercury to species S. guianenis (log [Hg] = -0.031 + $0.195 * \delta^{15}$ N; r = 0.719; p < 0.001) and S. frontalis (log [Hg] = -0.15 + 0.21 * \delta^{15}N; r = 0.68; p <0.0001), and indicating that the biomagnification of Hg is effective in the region studied.

Keywords

Total mercury; total selenium; stable isotopes; feeding ecology; small cetaceans.

Sumário

1. Introdução	23
1.1. Mercúrio	23
1.2. Selênio	25
1.3. Isótopos de nitrogênio e carbono	27
2. Objetivos	30
3. Caracterização da área e das espécies estudadas	31
3.1. Caracterização da região	31
3.2. Caracterização das espécies	33
3.2.1. Espécies de cetáceos	33
3.2.1.1. Toninha (<i>Pontoporia blainvillei</i>)	33
3.2.1.2. Boto-cinza (Sotalia guianensis)	35
3.2.1.3. Golfinho-nariz-de-garrafa (Tursiops truncatus)	37
3.2.1.4. Golfinho-pintado-do-Atlântico (Stenella frontalis)	38
3.2.1.5. Golfinho-de-dente-rugosos (Steno bredanensis)	40
3.2.2. Ave marinha	42
3.2.2.1. Atobá-marrom (Sula leucogaster)	42
3.2.3 Espécies de peixe	43
3.2.3.1. Peixe-espada (Trichiurus lepturus)	43
3.2.3.2. Corvina (Micropogonias furnieri)	44
3.2.3.3. Sardinha brasileira (Sardinella brasiliensis)	45
3.2.3.4. Cavalinha (Scomber japonicus)	46
3.2.3.5. Tainha (<i>Mugil liza</i>)	46
3.2.4. Cefalópode	47
3.2.4.1. Lula (<i>Loligo plei</i>)	47

4. Métodos Analíticos Empregados	49
4.1. Espectrometria de absorção atômica	49
4.1.1. Espectrometria de absorção atômica por vapor frio	50
4.1.2. Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite	51
4.1.3. Espectrometria de massa de razão isotópica acoplado a um analisador elementar	53
5. Materiais e Métodos	55
5.1. Amostragem dos cetáceos	55
5.2. Amostragem da Sula leucogaster	57
5.3. Amostragem dos peixes e lulas	58
5.4. Maturidade dos cetáceos	61
5.5. Estágio de decomposição dos golfinhos	61
5.6. Conversão da concentração de selênio e mercúrio de peso úmido para peso seco	62
5.7. Determinação da concentração de mercúrio	63
5.8. Determinação da concentração de selênio	64
5.9. Determinação de δ^{15} N e δ^{13} C	67
5.10. Análise estatística	68
6. Resultados e Discussão	69
6.1. Material de referência, limite de detecção e limite de quantificação para as concentrações de selênio e mercúrio	69
6.2. Material de referência e limite de detecção para a determinação dos valores dos isótopos estáveis de δ¹³C e δ¹⁵N	69
6.3. Mercúrio e selênio nos cetáceos	70
6.3.1. Tursiops truncatus	70
6.3.2. Sotalia guianensis	74

6.3.3. Pontoporia blainvillei	78
6.3.4. Stenella frontalis	83
6.3.5. Steno bredanensis	86
6.4. Mercúrio e selênio na ave marinha	90
6.4.1. Sula leucogaster	90
6.5. Mercúrio e selênio nos peixes e cefalópodes	91
6.5.1. Trichiurus lepturus	91
6.5.2. Micropogonias furnieri	95
6.5.3. Scomber japonicus	97
6.5.4. Sardinella brasiliensis	99
6.5.5. <i>Mugil liza</i>	100
6.5.6. Loligo plei	103
6.6. Relações das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de cetáceo	104
6.7. Relação das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de cetáceo e a ave marinha	112
6.8. Relação das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de peixe lula	113
6.9. Resultados de δ^{13} C e δ^{15} N nos cetáceos	119
6.10. Resultados de δ^{13} C e δ^{15} N para as espécies de peixe e lula	123
6.11. Relações entre os valores de δ ¹³ C e δ ¹⁵ N nas espécies topo de cadeia	129
6.12. Estudo da biomagnificação	131
6.12.1. Relação entre as concentrações de Hg e Se e os valores de δ ¹³ C e δ ¹⁵ N entre as presas da <i>Sotalia guianensis</i>	131
6.12.2. Fator de biotransferência entre as presas da Sotalia guianensis	135
6.12.3. Relação entre as concentrações de Hg e Se e os valores de δ^{13} C e δ^{15} N entre as presas da <i>Stenella frontalis</i>	138

6.12.4. Fator de biotransferência entre as presas da <i>Stenella frontalis</i>	141
7. Conclusões	144
8. Referências Bibliográficas	147
9. Apêndices	181

Lista de Figuras

Figura 1 - Enriquecimento e empobrecimento dos valores de ¹³ C	
entre espécies pelágicas e demersais	28
Figura 2 - Enriquecimento e empobrecimento dos valores de ¹³ C	
entre espécies costeiras e oceânicas	29
Figura 3 - Enriquecimento e empobrecimento de ¹⁵ N em relação	
ao nível trófico	29
Figura 4 - Região de estudo	31
Figura 5 - Temperatura da superfície do mar no estado do	
Rio de Janeiro	32
Figura 6 - Distribuição da Toninha (área marcada de azul-escuro)	
e a existência dos dois hiatos	34
Figura 7 - Pontoporia blainvillei, a toninha apresenta pouco	
comportamento aéreo	35
Figura 8 - Boto-cinza com seu filhote na Baía da Babitonga-SC	36
Figura 9 - Distribuição do Sotalia guianensis	36
Figura 10 - O Tursiops truncatus com filhote no Estuário da	
Lagoa dos Patos, Rio Grande-RS.	37
Figura 11 - Distribuição geográfica de Tursiops truncatus	38
Figura 12 - Grupo de Stenella frontalis	39
Figura 13 - Distribuição geográfica da espécie Stenella frontalis	39
Figura 14 - Distribuição do golfinho-pintado-do-Atlântico na	
costa brasileira	40
Figura 15 - Golfinho-de-dentes-rugosos, Steno breanensis	41
Figura 16 - Distribuição geográfica do Steno bredanensis	41
Figura 17 - Ave marinha Sula leucogaster	43
Figura 18 - O peixe-espada ou Trichiurus lepturus	44
Figura 19 - Micropogonias furnieri, também conhecida como	
corvina	45
Figura 20 - Sardinha verdadeira (Sardinella brasiliensis)	45
Figura 21 - Cavalinha (Scomber japonicus)	46
Figura 22 - Tainhas ou <i>Mugil Liza</i>	47

Figura 23 - Ataque canibal entre espécimes de Loligo plei	48
Figura 24 – Correlação linear entre o ano da morte e a	
concentração de selênio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no	
músculo do Tursiops truncatus	73
Figura 25 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio e	
selênio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado da <i>Sotalia guianensis</i> .	77
Figura 26 – Média, erro-padrão e desvio-padrão de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros	
(N= 11) e juvenis (N= 5) da <i>Sotalia guianensis.</i>	77
Figura 27 – Correlação linear entre a concentração de	
mercúrio no músculo e no fígado (mg kg ⁻¹ em peso seco)	
da Pontoporia blainvillei	82
Figura 28 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio e	
selênio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado da <i>Pontoporia blainvillei</i>	82
Figura 29 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm)	
da Stenella frontalis	85
Figura 30 - Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado e no músculo do Steno	
bredanensis	88
Figura 31 – Correlação linear entre as concentrações de selênio	
no fígado e no músculo (mg kg ⁻¹ em peso seco) do <i>Steno</i>	
bredanensis	88
Figura 32 - Média, erro-padrão e desvio-padrão de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros	
(N= 6) e juvenis (N= 3) do Steno bredanensis	89
Figura 33 - Média, erro-padrão e desvio-padrão de selênio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros	
(N= 6) e juvenis (N= 3) do Steno bredanensis	89
Figura 34 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm)	
do Trichiurus lepturus	93
Figura 35 - Correlação linear entre a concentração de mercúrio	

(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo e o peso (g) do <i>Trichiurus</i>	
lepturus.	94
Figura 36 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo e o fígado do <i>Trichiurus</i>	
lepturus	94
Figura 37 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no musculo e o peso (g) do <i>Scomber</i>	
japonicus	98
Figura 38 - Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
(mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm)	
do Scomber japonicus.	99
Figura 39 – Correlação linear entre a concentração de selênio	
e mercúrio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo do <i>Mugil liza</i>	102
Figura 40 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio	
no fígado e selênio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo do	
Mugil liza	103
Figura 41 – Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no	
músculo das espécies costeiras (Pontoporia blainvillei, Sotalia	
guianensis e Tursiops truncatus) e oceânicas (Stenella frontalis	
e Steno bredanensis)	108
Figura 42 - Média, erro-padrão e desvio-padrão das	
concentrações de mercúrio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado	
das espécies costeiras (Pontoporia blainvillei, Sotalia guianensis	
e Tursiops truncatus) e oceânicas (Stenella frontalis e	
Steno bredanensis)	109
Figura 43 – Média, erro-padrão e desvio-padrão das RM Se:Hg	
no músculo entre as espécies costeiras (Pontoporia blainvillei,	
Sotalia guianensis e Tursiops truncatus) e oceânicas (Stenella	
frontalis e Steno bredanensis)	109
Figura 44 – Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no	
fígado entre as espécies costeiras (Pontoporia blainvillei,	
Sotalia guianensis e Tursiops truncatus) e oceânicas (Stenella	
frontalis e Steno bredanensis)	110

Figura 45 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração	
de mercúrio (mg kg-1 em peso seco) no músculo de golfinhos	
maduros e juvenis de todas as espécies	111
Figura 46 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração	
de mercúrio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no músculo das espécies	
demersais (<i>Trichiurus lepturus</i> e <i>Micropogonias furnieri)</i> e	
pelágicas (Sardinella brasiliensis, Scomber japonicus,	
Mugil liza e Loligo plei)	115
Figura 47 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração	
de mercúrio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado das espécies	
demersais (<i>Trichiurus lepturus</i> e <i>Micropogonias furnieri</i>) e	
pelágicas (Scomber japonicus, Mugil liza)	116
Figura 48 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração	
de selênio (mg kg ⁻¹ em peso seco) no fígado das espécies	
demersais (<i>Trichiurus lepturus</i> e <i>Micropogonias furnieri</i>) e	
pelágicas (Scomber japonicus, Mugil liza)	116
Figura 49 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no	
músculo das espécies demersais (Trichiurus lepturus e	
Micropogonias furnieri)e pelágicas (Sardinella brasiliensis,	
Scomber japonicus, Mugil liza e Loligo plei)	117
Figura 50 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no	
fígado das espécies demersais (Trichiurus lepturus e	
Micropogonias furnieri) e pelágicas (Scomber japonicus,	
Mugil liza)	118
Figura 51 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de	
δ^{15} N (‰) e δ^{13} C (‰) para as espécies de golfinho	122
Figura 52 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de	
δ^{15} N (‰) e δ^{13} C (‰) para as espécies de peixe e lula	126
Figura 53 - Média, erro-padrão e desvio-padrão para os valores	
de nitrogênio (δ^{15} N em partes por mil ‰) e as espécies demersais	
(Trichiurus lepturus e Micropogonias furnieri) e pelágicas	
(Scomber japonicus, Mugil liza)	128
Figura 54 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de	

δ^{15} N (partes por mil ‰) e δ^{13} C (partes por mil ‰) para as	
espécies topo de cadeia (Stenella frontalis, Pontoporia	
blainvillei, Steno bredanensis, Sotalia guianensis,	
Tursiops truncatus, Sula leucogaster e o Trichiurus lepturus)	129
Figura 55 – Correlação entre o log da concentração de mercúrio	
no músculo e os valores de δ^{15} N nos organismos estudados	134
Figura 56 - Os fatores de biotransferência do mercúrio ao longo	
da rede trófica da S <i>otalia guianensis</i>	136
Figura 57 - Os fatores de biotransferência do selênio ao longo	
da rede trófica da <i>Sotalia guianensis</i>	137
Figura 58 – Correlação entre o log da concentração de mercúrio	
no músculo e os valores de δ^{15} N da teia trófica da <i>Stenella</i>	
frontalis	140
Figura 59 – Os fatores de biotransferência do mercúrio ao	
longo da rede trófica da Stenella frontalis	142
Figura 60 - Os fatores de biotransferência do selênio ao longo	
da rede trófica da Stenella frontalis	143

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares	
de golfinho-nariz-de-garrafa (Tursiops truncatus) (TT).	55
Tabela 2 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares	
de boto-cinza (<i>Sotalia guianensis</i>) (SG).	56
Tabela 3 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares	
de golfinho-pintado-do-Atlântico (Stenella frontalis) (SF).	56
Tabela 4 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
toninha (<i>Pontoporia blainvillei</i>) (PB).	57
Tabela 5 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
golfinho-de-dentes-rugosos (<i>Steno bredanensis</i>) (SB).	57
Tabela 6 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>) (SULA)	58
Tabela 7 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>) (CV).	59
Tabela 8 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
tainha (<i>Mugil liza</i>) (TH).	59
Tabela 9 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
sardinha (<i>Sardinella brasiliensis</i>) (SD).	59
Tabela 10 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
peixe-espada (<i>Trichiurus lepturus</i>) (PE)	60
Tabela 11 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
cavala (Scomber japonicus) (CAV).	60
Tabela 12 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de	
lula (<i>Loligo plei</i>) (LM).	60
Tabela 13 – Estágio de decomposição das espécies de golfinho.	
(TT – Tursiops truncatus; SB – Steno bredanensis; SG – Sotalia	
guianensis; SF – Stenella frontalis; PB – Pontoporia blainvillei)	62
Tabela 14 – Condições instrumentais e parâmetros analíticos	
otimizados para a determinação de selênio nas amostras	
biológicas (volume de injeção de 20 μL) para o espectrômetro	
de absorção atômica em forno de grafite	66

Tabela 15 – Limite de detecção, quantificação e valores do	
material de referência certificado em peso seco.	69
Tabela 16 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Tursiops truncatus	71
Tabela 17 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Sotalia guianensis.	74
Tabela 18 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Pontoporia blainvillei.	78
Tabela 19 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Stenella frontalis.	84
Tabela 20 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Steno bredanensis	86
Tabela 21 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
da Sula leucogaster	90
Tabela 22 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Trichiurus lepturus.	92
Tabela 23 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Micropogonias furnieri	95
Tabela 24 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Scomber japonicus.	97
Tabela 25 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Sardinella brasiliensis.	99
Tabela 26 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	

peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes	
tecidos do <i>Mugil Liza</i>	101
Tabela 27 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg ⁻¹ em	
peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos	
do Loligo plei	104
Tabela 28 - Porcentagem de indivíduos com RM acima de um,	
no músculo, fígado e rim (peso seco) das espécies de golfinho	107
Tabela 29 – Equações das retas das correlações lineares, r, e	
p para todos os cetáceos	112
Tabela 30 – Equações das correlações lineares, r, e p para	
todos os espécimes entre peixes e cefalópodes	119
Tabela 31 – Média, desvio-padrão, valores máximos e mínimos	
(partes por mil ‰) para os isótopos estáveis de carbono e	
nitrogênio, no músculo das espécies de golfinhos e ave marinha	
(peso seco)	120
Tabela 32 – Média, desvio-padrão, valores máximos e mínimos	
para os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, no músculo	
das espécies de peixes e cefalópodes (peso seco)	124

1. INTRODUÇÃO

1.1

Mercúrio

O mercúrio é um metal altamente tóxico que não participa de nenhuma atividade indispensável ao funcionamento metabólico dos organismos vivos (Das et al., 2004; Panebianco et al., 2011). Seu símbolo Hg vem do latim Hydrargyrum (prata líquida), que é a característica deste elemento, já que é o único metal líquido em temperatura ambiente (Lindqvist e Rodlhe, 1985, Swain et al., 2007). Ocorre em todos os compartimentos ambientais, como resultado do transporte atmosférico e deposição dos lançamentos de fontes antrópicas e naturais. Encontrado na forma mineral do cinábrio (sulfeto de mercúrio – HgS), suas emissões naturais estão ligadas aos fenômenos de desgaseificação da crosta terrestre, como erupções vulcânicas e fontes geotermais (Mason e Sheu, 2002; Selin et al., 2008).

Largamente utilizado pela indústria em todo mundo, suas fontes antrópicas são, principalmente, a produção de cloro-soda, papel, tintas e lâmpadas fluorescentes, além da queima de combustíveis fósseis, principalmente, o carvão (Amos et al., 2013; Fitzgerald et al., 2007; Holmes et al., 2009).

Fundamentalmente, as espécies químicas do mercúrio são divididas em orgânicas e inorgânicas. As espécies orgânicas têm o Hg ligado diretamente a uma cadeia carbônica, enquanto os inorgânicos compreendem os compostos salinos e as formas elementares do mercúrio (Leemakers et al. 2005). Entre todas as espécies químicas, o composto orgânico metilmercúrio (MeHg), é o de maior potencial tóxico e poder acumulativo, ocorrendo, principalmente, nos ambientes aquáticos (Li e Tse, 2015; Merritt e Amirbahman, 2009).

O metilmercúrio, MeHg, tem a capacidade de bioacumular nos organismos aquáticos, já que o fluxo total de entrada deste composto orgânico supera o de eliminação. Este processo pode ser explicado pela alta afinidade do metilmercúrio aos lipídios e proteínas. (Boudou e Ribeyre, 1997). Além disso, é reconhecido que as concentrações de Hg nos organismos se elevam ao longo das cadeias tróficas, caracterizando a biomagnificação. Esse fenômeno ocorre quando é observada elevação na concentração do Hg muscular em pelo menos dois níveis tróficos da teia trófica (Kehrig et al., 2010). A mudança da forma inorgânica para a metilada é o primeiro passo para a bioacumulação e a biomagnificação do Hg nos organismos aquáticos (Morel et al., 1998).

O MeHg é um agente neurotóxico de grande risco à saúde, principalmente, aos organismos de níveis tróficos superiores, dentre os quais se inserem os seres humanos. A principal via de ingestão de MeHg são os peixes, já que quase todo o mercúrio acumulado nesses organismos está na forma metilada e ligado a cisteína no tecido muscular (Boudou e Ribeyre, 1997, Seixas et al., 2014). As reações de intoxicação pelo metilmercúrio atingem principalmente o sistema neurológico, entretanto, problemas renais, cardiovasculares, reprodutivos e no sistema imunológico, são documentados (Li et al., 2010).

O mais famoso desastre ambiental envolvendo o mercúrio ocorreu na costa do Japão, durante as décadas de 1950 e 1960. No ano de 1953, foram identificados os primeiros casos de uma misteriosa doença neurológica ocorrida na região da Baía de Minamata. Milhares de pessoas apresentavam quadros clínicos como vômitos, tremores, ataxia, parestesia, perda de voz, cegueira e coma, sendo registrados, ao todo, 1043 óbitos. Após três anos de pesquisas foi sugerido que os transtornos neurológicos estariam relacionados à ingestão de peixes e frutos do mar pescados na baía, entretanto, apenas em 1959 houve a vinculação do mercúrio ao desastre. Aproximadamente 1,5 milhões de m³ de rejeitos industriais de mercúrio foram despejados na baía atingindo cerca de 2 milhões de pessoas. Até os dias atuais, a Chisso Corporation, atual JNC (Japan New Chisso), paga indenização aos parentes das vítimas (Funabashi, 2006; Eto et al., 2010; Tsuda et al., 2009, Hosokawa, 1993).

A região aqui estudada sofre influência do fenômeno da ressurgência. Tal fenômeno é considerado uma importante fonte de Hg para a Plataforma Continental da Região dos Lagos (Cossa et al., 1996; Mason e Fitzgerald, 1993; Kütter et al., 2010). O mercúrio é incorporado pela biota marinha e, como tem a capacidade de biomagnificar, pode ter a sua concentração elevada em organismos de nível trófico superior. Dessa forma, cetáceos, aves marinhas ou mesmo os seres humanos podem estar mais vulneráveis aos efeitos nocivos deste metal.

Selênio

1.2

Isolado e identificado em 1817, pelo químico sueco Jons Jacob Berzelius, o selênio e seus diversos compostos entram no meio ambiente através de fontes naturais, na forma de processos geofísicos e biológicos, e antropogênicas, pelas indústrias e agricultura (Boyd, 2011).

A atmosfera representa a maior parte do selênio de origem natural, entretanto, o ambiente marinho é, provavelmente, a maior fonte de selênio para atmosfera.

As indústrias de refino de cobre, produtoras de vidro e a queima de carvão mineral são as maiores fontes de selênio de origem antrópica, além do uso em fertilizantes e a mineração de fosfatos (Seixas e Kehrig, 2007).

Apesar de existir uma série de estudos ligados aos processos da formação natural das espécies de selênio, ainda são poucas as evidências das transformações nos solos, sedimentos e águas naturais (Sharma et al. 2015). No ambiente aquático, o selênio, pode existir nas formas inorgânicas (selenito, selenato, selênio elementar, selenetos metálicos) e orgânicas, com ligações diretas selênio-carbono (Kölbl, 1995). Os fatores que afetam a especiação natural do Se envolvem processos químicos, físicos e biológicos.

Os processos químicos estão diretamente ligados ao pH, condições oxidativas, presença de matéria orgânica e a presença de íons competitivos. Processos físicos envolvem efeitos de sorção do solo e sedimentos. Biologicamente, as transformações ocorrem em diferentes cepas microbianas, reações de redução, alquilação e oxidação são as mais comuns (Lenz e Lens 2009). Cada forma química do selênio vai diferir na sua biodisponibilidade e toxicidade nos organismos (Sappington, 2002; Amweg et al., 2003).

O selênio foi identificado como elemento essencial para os organismos, em 1957, por Schwarz e Foltz. Até então, acreditava-se que ele era apenas um substituto da vitamina E. A confirmação do seu papel como elemento essencial independente da vitamina E, foi evidenciada a partir de experimentos realizados por Thompson e Scott (1971) em aves. Este estudo mostrou que animais cuja dieta continha menos 5 μ g g⁻¹ de selênio, apresentavam baixo crescimento ou índice superior de mortalidade, ainda que com suprimento adequado de vitamina E.

Várias enzimas contendo resíduos de cisteínas (selenocisteínas) foram identificadas, dentre elas está a glutationa-peroxidase, uma importante enzima antioxidante celular. Esta enzima catalisa a decomposição de vários peróxidos produzidos no organismo, protegendo-o de danos oxidativos. A glutationa-peroxidase é importante também na produção de hormônios tireoidianosno funcionamento do sistema imunológico, sendo assim, a principal forma ativa de selênio nos mamíferos (Gailer, 2007; Holben e Smith 1999).

A função protetora do selênio contra a ação tóxica de vários metais e metalóides é bem documentada para uma variedade de organismos. Nos organismos marinhos, estudos vêm sugerindo que o selênio possa exercer uma função protetora contra ação tóxica do mercúrio em várias espécies, dentre elas, enguias (Polak-Juszczak e Robak, 2015), mexilhões (Damien et al. 2007), peixes (Burger e Gochfeld, 2012) e mamíferos (Yang et al. 2007).

Em estudo acerca do efeito de doses variadas de Se^{IV} sobre a distribuição do Hg nos tecidos de ratos (administrada com o HgCl₂), e medida 24 h após a administração, revelou que uma dose equimolar de Se^{IV} produziu a retenção máxima de Hg no sangue e a redução máxima de Hg renal (Moffit e Clary, 1974). Isto sugeriu que a uma razão entre o número de mols de Se e Hg (RM) > 1 é fundamental no mecanismo de detoxificação Se-Hg e foi confirmada em espécies como galinhas (Hill, 1974), porcos (Hansen et al., 1981), e ratos (Kristensen e Hansen, 1979).

Para a elucidação do efeito antagonista entre Hg e Se é necessário compreender esta interação desde seu início, na corrente sanguínea. De acordo com o mecanismo molecular proposto por Sasakura e Suzuki (1998), a espécie química formada pode ser caracterizada como (Hg-Se)₁₀₀(GS)₅, onde GS é a glutamina sintase. Além disso, a selenoproteína P exerce um importante papel na detoxificação do Hg, onde uma única molécula pode se ligar em até 35 (Hg-Se)₁₀₀(GS)₅, minimizando a mobilidade do Hg nos organismos. Dessa forma, uma fração considerável de Hg pode estar co-depositada com o selênio, consequentemente, diminuindo a toxicidade do metilmercúrio (Gailer, 2007). O efeito protetor do selênio abrange, até mesmo, danos causados ao DNA pelo

metilmercúrio. Grotto et al. (2009) sugerem que grupos de camundongos que administraram doses diárias de selênio tiveram os danos causados pelo metilmercúrio ao DNA consideravelmente minimizados.

1.3

Isótopos de nitrogênio e carbono

Os isótopos se referem a uma diferença na massa dos átomos de um determinado elemento químico. Alguns átomos apresentam uma maior quantidade de nêutrons, alterando significativamente a sua massa e resultando numa diferença de mobilidade desses átomos nos diferentes compartimentos, naturais ou antropogênicos (Martinelli et al., 2009).

Os elementos estão distribuídos em um isótopo mais abundante e um ou mais isótopos menos abundantes. A relação entre os isótopos mais pesados e os mais leves cria uma assinatura isotópica que poderá ser usada como ferramenta no entendimento de uma série de fenômenos (Pereira, 2007).

Dentro do contexto da ecologia alimentar, a análise isotópica baseia-se na demonstração de que as proporções de isótopos estáveis presentes nos tecidos de um predador estão relacionadas com aquelas presentes em suas presas (Peterson e Fry, 1987 apud Martinelli et al., 1988). Dessa forma, a composição isotópica fornece uma medição de forma integrada da dieta de um indivíduo até o momento da sua morte (Carvalho, 2008).

Em geral, a composição isotópica no predador reflete a sua dieta. No entanto, os processos de fracionamento podem gerar pequenas diferenças entre as fontes e a composição no tecido animal. O fracionamento irá definir a assinatura isotópica e é definido por Martinelli et al. (2009) como "a variação na proporção entre os isótopos estáveis em um determinado composto ao passar por um processo físico-químico. Esse fracionamento pode associar-se a um efeito termodinâmico ou cinético".

A composição isotópica é representada por δ e é expressa em partes por mil (‰). A relação é feita entre a razão dos isótopos (¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N) da amostra em questão e a razão de um determinado padrão estabelecido ($\delta X = [(Razão da amostra/Razão do padrão) - 1] x 1000)$. O aumento nos valores de δ

representam um incremento na quantidade de isótopos pesados (Pereira, 2007). Um valor de δ positivo indica que a amostra possui razão isotópica maior do que o padrão, ou seja, possui mais espécies pesadas. Por outro lado, valores negativos informam que a amostra possui uma razão isotópica inferior àquela apresentada pelo padrão (Dawson e Brooks, 2001).

Através da determinação da razão isotópica de carbono (δ^{13} C) é possível identificar padrões na distribuição alimentar de um determinado animal (Peterson e Fry, 1987). Em ecossistemas aquáticos, por exemplo, o fitoplâncton apresenta menores valores deste isótopo estável de carbono (δ^{13} C) quando comparado com a maioria das plantas costeiras, de modo que é possível fazer a distinção entre fontes oceânicas ou costeiras e pelágicas ou bentônicas (Hobson et al., 1994). Geralmente, os organismos demersais (com alimentação ligada ao fundo do mar) apresentam valores de δ^{13} C mais enriquecido do que os organismos pelágicos (com alimentação ligada à coluna d'água) (Figura 1) (France, 1995), enquanto organismos costeiros tendem apresentar valores mais enriquecidos de δ^{13} C que organismos de hábitos oceânicos (Figura 2) (Hobson et al., 1994).



Figura 1 – Enriquecimento e empobrecimento dos valores de ¹³C entre espécies pelágicas e demersais.

A razão isotópica do nitrogênio (δ^{15} N) tem sido utilizada para estimar a posição trófica de um determinado animal dentro da cadeia alimentar (Figura 3), já que; a δ^{15} N de um consumidor normalmente é enriquecido por 3-4 ‰ (partes por mil) em relação à sua presa (De Niro e Epstein, 1981; Cabana e Rasmussen, 1994). Sendo assim, pode ser utilizada para avaliar a distribuição trófica do mercúrio e do selênio (Dehn et al., 2006; Di Beneditto et al., 2012).



Figura 2 - Enriquecimento e empobrecimento dos valores de ¹³C entre espécies costeiras e oceânicas.

O uso concomitante dos valores de δ^{15} N e as concentrações de elementostraço nos organismos pode contribuir na avaliação do processo de biomagnificação em diferentes ecossistemas (Hobson et al., 2002).



Figura 3 – Enriquecimento e empobrecimento de ¹⁵N em relação ao nível trófico

OBJETIVOS

2.

- Utilizando a técnica da espectrometria de absorção atômica, determinar as concentrações dos elementos mercúrio e selênio em amostras de fígado, músculo e rim de cinco espécies de cetáceos e de uma espécie de ave marinha coletados no litoral Centro-norte do Estado do Rio de Janeiro.
- Determinar a concentração dos mesmos elementos em amostras de músculo e no fígado de espécies que fazem parte da dieta alimentar dos cetáceos e da ave marinha;
- Avaliar os fenômenos de bioacumulação nos diferentes níveis tróficos aos quais pertencem organismos estudados;
- Analisar as concentrações destes elementos em função dos parâmetros biológicos dos indivíduos;
- Avaliar as possíveis relações entre a concentração do selênio e mercúrio, na intenção de identificar o possível efeito detoxificante do selênio em relação ao mercúrio;
- Determinar os valores dos isótopos estáveis de carbono (δ¹³C) no músculo dos organismos estudados com a finalidade de identificar o provável local de forrageamento das espécies estudadas;
- Determinar os valores dos isótopos estáveis de nitrogênio (δ¹⁵N) no músculo dos organismos estudados como ferramenta na identificação do processo de biomagnificação do mercúrio e do selênio nos organismos estudados;

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E DAS ESPÉCIES ESTUDADAS

3.1

Caracterização da região

A região estudada neste trabalho confere a porção litorânea do estado do Rio de Janeiro, que compreende a área entre as cidades de Saquarema (Latitude 22° 93' S) e São Francisco de Itabapoana (Latitude 22° 25' S) (Figura 4). Esta faixa litorânea engloba duas importantes regiões do estado, as Baixadas Litorâneas e o Norte Fluminense, totalizando 21 municípios e uma população estimada em 1.720.715 habitantes (IBGE, 2010).



Figura 4 - Região de estudo

A região das Baixadas Litorâneas é situada entre os municípios de Saquarema e Rio das Ostras, sendo formada por dez municípios agrupados em duas microrregiões, Lagos e Bacia de São João. Reúne uma população total de 848.437 habitantes e em decorrência da atividade petrolífera esta é uma das regiões mais ricas do estado, com renda per capita acima da média estadual (R\$ 26.394,00) (IBGE, 2010).

Na região dos Lagos (latitude 23° S) (Figura 5) é observado o fenômeno da ressurgência, que ocorre quando ventos persistentes (Força de Coriolis) ao longo da costadeslocam a água superficial em direção ao oceano. Os nutrientes

existentes nas águas mais profundas, agora na zona eufótica, promovem o desenvolvimento do fitoplâncton que, por sua vez, constitui a base da cadeia alimentar do oceano, fornecendo alimento a peixes e outros organismos marinhos que se desenvolvem em grandes quantidades (Calado et al., 2010; Olivier et al., 2009; Calado et al., 2008). Durante a ressurgência, ocorre uma incorporação de diversos elementos químicos pelo fitoplâncton, que, a partir dele, atinge toda a cadeia trófica. Dentre estes elementos estão, Fe, Cr, Mn, Hg, V, Cd (Kütter et al., 2010). Silva, em 2006, determinou a concentração de espécies de mercúrio em fitoplanctons e zooplactons na região de Cabo Frio durante a ressurgência. As concentrações de Hg durante o período da ressurgência foram superiores aquelas encontrados quando não ocorria o fenômeno.



Figura 5 - Temperatura da superfície do mar no estado do Rio de Janeiro. Na Região dos Lagos as águas superficiais mais próximas da costa estão mais frias que as oceânicas (Fonte Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, 2012).

Com nove municípios, a região do Norte Fluminense tem uma área de 9.745 km², ocupando, cerca de, 22 % da área total do estado. É uma região altamente desenvolvida, com mais de 872.278 habitantes possui a mais alta renda per capita do estado (R\$ 53.733,00) (IBGE, 2010). A extração de petróleo é a grande responsável por este desenvolvimento, já que a região abriga a Bacia de Campos, maior produtora de petróleo do Brasil (ANP/SDP, 2014).

A Bacia de Campos é uma área de depósitos sedimentares, com cerca de 100 mil km², originados pela erosão da Serra do Mar. Seu nome vem da proximidade desta região com a cidade de Campos dos Goytacazes, porém se estende do Espírito Santo (próximo ao Alto de Vitória) até o Alto de Cabo Frio. As condições geológicas de formação dessa bacia incluem o acúmulo de matéria orgânica, que proporcionaram grandes quantidades de petróleo em sua plataforma continental (Caetano-Filho, 2003).

No litoral norte do estado do Rio de Janeiro, existem duas principais entradas de mercúrio antropogênico: uma fonte é representada pela atividade de exploração do petróleo e a outra é o rio Paraíba do Sul (Lacerda et al.,1993). Na cidade de São João da Barra está localizada a foz deste importante rio que, em seus limites, atravessa três estados brasileiros (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro), passa por 180 cidades, concentra 10% do PIB do país e aproximadamente 5,2 milhões de habitantes. Tem em suas margens a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), uma das maiores siderúrgicas do mundo, e mais de sete mil indústrias, sendo os principais ramos, o alimentício, aeronáutica, papel e celulose, química, mecânica e automobilística (Marengo e Alves, 2005).

3.2 Caracterização das espécies

3.2.1 Espécies de cetáceos

3.2.1.1

Toninha (Pontoporia blainvillei)

Pontoporia blainvillei (Gervais e D'Orbigny, 1844) é um pequeno cetáceo odontoceto da família Pontoporiidae. É conhecido popularmente no Brasil como toninha, entretanto, franciscana é o seu nome em países de língua espanhola e inglesa. São encontradas desde Itaúnas (18° 25' S), no estado do Espírito Santo, Brasil (Siciliano, 1994), até Golfo San Matias (~ 42° S), na Província de Chubut, Argentina (Crespo et al., 2002). Seu hábitat preferencial inclui regiões estuarinas e costeiras de até 50 m de profundidade. Entretanto, a maior parte dos registros é para águas mais rasas, de até 30 m (Pinedo et al., 1989; Di Beneditto e Ramos, 2001a).

A distribuição da toninha não é contínua, apresentando dois hiatos ao longo da sua área de ocorrência (Siciliano et al., 2002) (Figura 6). Essa fragmentação da distribuição corresponde às regiões localizadas entre Regência (19° 40' S) no estado do Espírito Santo e Barra do Itabapoana no Rio de Janeiro (21° 18' S), e entre Macaé (22° 25' S) e Baía da Ilha Grande (23° S), ambos no estado do Rio de Janeiro. Entre as possíveis causas para a existência desses hiatos, estão a temperatura, a profundidade e a transparência da água, (ICMBio, 2010).

A toninha é uma das espécies com ciclo de vida mais curto entre os cetáceos, cerca de 20 anos (Siciliano et al.,2002). A maturidade sexual é atingida entre 2 e 5 anos, havendo pouca diferença na idade de maturação entre os sexos. O comprimento total médio do animal, na maturidade sexual, é de 130 cm para as fêmeas e 115 cm para os machos (Ramos et al., 2000) (Figura 7). Alimentam-se de uma ampla variedade de presas, cerca de 80 itens registrados, sendo composta principalmente por peixes ósseos e lulas de regiões estuarinas e costeiras. Este cetáceo prefere animais de pequeno porte, geralmente em torno de 10 cm (Carvalho et al., 2008; Siciliano et al., 2006). Entre as suas presas preferidas estão a piaba (*Pellona harroweri*), a manjuba (*Anchoa filifera*), as lulas (*Loligo sanpaulensis e L. plei*) e o camarão sete-barbas (*Xyphopenaeus kroyeri*) (ICMBio, 2010).



Figura 6 – Distribuição da toninha (área marcada de azul-escuro) e a existência dos dois hiatos. (Fonte: Siciliano et al., 2006)

Considerado o pequeno cetáceo mais ameaçado do Atlântico Sul (Di Beneditto, 2003), as altas taxas de mortalidade desta espécie estão ligadas, principalmente, à pesca acidental em redes de espera. Outras potenciais ameaças incluem a degradação ambiental, entre elas o intenso tráfego marítimo, a poluição química e sonora, além da escassez dos recursos pesqueiros (Danilewicz et al., 2002).



Figura 7 – *Pontoporia blainvillei*, a toninha, que apresenta pouco comportamento aéreo (Fonte: Bordino et al., 2002).

3.2.1.2 Boto-cinza (So*talia guianensis*)

Como o próprio nome indica, a espécie apresenta coloração cinza no dorso, com duas bandas laterais mais claras (Figura 8). A região ventral pode variar entre uma cor rosada até cinza muito claro. De acordo com Rosas et al. (2003), embora os machos possam alcançar comprimentos assintóticos um pouco maiores que as fêmeas, as diferenças observadas não foram significativas.

Vivem cerca de 30 a 35 anos e apresentam uma gestação de 11 a 12 meses. Suas crias nascem com comprimento que pode variar de 90 a 106 cm (Rosas et al., 2003). Na maturidade sexual, estes cetáceos podem atingir 206 cm e peso até 121 kg (Rosas e Monteiro-Filho, 2002, Barros, 1991).

O boto-cinza é um golfinho costeiro, com distribuição registrada desde a América Central, até o estado de Santa Catarina, no sul do Brasil (Siciliano et al., 2006; Rosas, 2000) (Figura 9). Alimentam-se principalmente de peixes teleósteos e lulas, porém, já foram identificadas pelo menos 70 espécies diferentes entre suas presas (Rosas et al., 2003; Oliveira, 2003). Peixes pelágicos como o peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) e as lulas (*Loligo plei* e *Loligo sanpaulensis*) estão entre as suas presas prediletas (Di Beneditto e Siciliano, 2007).



Figura 8 - Boto-cinza com seu filhote na Baía da Babitonga-SC (Fonte: ICMBio 2011).

Apesar da ampla distribuição no litoral brasileiro esta espécie é, atualmente, considerada ameaçada pelo Ministério do Meio Ambiente em dois estados da federação (MMA, 2015). A distribuição costeira da *S. guianensis* a torna extremamente vulnerável às redes de pesca (Siciliano, 1994). Estudos acerca das capturas incidentais do boto-cinza foram desenvolvidos em diferentes regiões do Brasil (Rosas, 2000; Di Beneditto e Ramos, 2001b).

A poluição química representa uma grande ameaça às populações do botocinza. Doenças como toxoplasmose, malformação óssea e doenças cutâneas podem estar associadas aos elevados níveis de poluentes (Bressem et al., 2009; Moura, 2009).



Figura 9 – Distribuição do *Sotalia guianensis* (área marcada de azul-escuro) (Fonte: ICMBio, 2011).
3.2.1.3 Golfinho-nariz-de-garrafa (*Tursiops truncatus*)

O golfinho-nariz-de-garrafa (*Tursiops truncatus*), conhecido também como golfinho flíper, é famoso por participar de apresentações em parques aquáticos (Siciliano et al., 2006).

Apesar de haver variação geográfica na espécie, pode ser descrito como tendo corpo robusto, rosto curto com uma protuberância bem demarcada. Sua coloração é acinzentada-escura na porção dorsal e vai clareando lateralmente até o ventre cinza-claro ou rosado (Figura 10). O seu comprimento pode variar de 2,4 e 3,8 m para machos e 2,4 e 3,7 m para fêmeas, e seu peso em torno de 250 a 500 kg (Reeves e Smith, 2002). A longevidade da espécie é em torno de 40 anos, apresentando registros de algumas fêmeas com mais de 50 anos de idade (Wells e Scott, 1999).

T. truncatus é um delfinídeo de ampla distribuição, ocorrendo em zonas tropicais e temperadas de todo o mundo. Ocupa diferentes habitats, desde regiões costeiras, lagoas, estuários e mares internos até águas pelágicas e ilhas oceânicas (Shaul et al., 2015) (Figura 11). No Brasil ocorre, frequentemente, em águas costeiras, penetrando em estuários e rios.São frequentemente vistos em águas mais profundas e oceânicas (Pinedo et al., 1992).



Figura 10 – O *Tursiops truncatus* com filhote no Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande (RS) (Fonte: ICMBio, 2011).

O T. truncatus se alimenta, principalmente, de lulas e peixes como peixeespada (Trichiurus lepturus) (Siciliano et al., 2006), linguado (Syacium sp.) e mamagá-liso (Porichthys porosissimus) (Melo et al., 2010). É considerado um



Figura 11 – Distribuição geográfica de *T. truncatus* (área marcada de azul-escuro) Adaptado de Bastida et al. (2007).

A mortalidade incidental em redes de pesca é, sem dúvida, uma grande ameaça para as populações das espécies costeiras, não sendo diferente para o *T*. *truncatus* (Fruet et al., 2004; Fruet et al., 2008; Reeves et al., 2003).

A crescente degradação do ambiente costeiro constitui outro fator preocupante para a sua conservação.

A poluição química também representa uma constante ameaça aos *T. truncatus*. Diversos estudos realizados em diferentes regiões do mundo detectaram altas concentrações de Hg nos seus tecidos (Lemos et al., 2013; Pompe-Gotal et al., 2009; Bilandzic et al., 2012; Shoham-Frider et al., 2009; Endo et al., 2010).

3.2.1.4

Golfinho-pintado-do-Atlântico (Stenella frontalis)

O golfinho-pintado-do-Atlântico, ou *Stenella frontalis*, (Cuvier, 1829), possui um corpo pequeno e robusto, com cerca de 2 m de comprimento e coloração tricolor com pintas nos indivíduos adultos (Moreno et al., 2005).

Esta espécie apresenta o corpo relativamente delgado, repleto de pintas, variando de 166 a 229 centímetros de comprimento e podendo chegar a 143 kg (Figura 12) (Perrin; et al., 1994; Perrin e Geraci, 2002; Perrin, 2008). Alimentamse de peixes e cefalópodes, sendo suas principais presas o *Porichthys porosissimus* e o *Loligo plei*, entretanto, uma variedade de espécies fazem parte da sua dieta, dentre elas estão o *Cynoscion jamaicensis, Micropogonias furnieri* (corvina) e o *Trichiurus lepturus* (peixe-espada) (Melo et al., 2010).



Figura 12 – Grupo de golfinhos da espécie *Stenella frontalis* (Fonte: http://bioweb.uwlax.edu/bio203/s2008/kerr_rebe/).

Ocorre apenas no oceano Atlântico, se distribuindo na América desde Massachusetts (EUA) até o Rio Grande do Sul (Brasil) em águas costeiras desde 10 m de profundidade até o fim da plataforma continental (Bastida et al., 2007) (Figura 13).

No Brasil, registros apontam para uma distribuição descontínua, com um hiato que vai do norte do Espírito Santo até o sul da Paraíba. A região estudada neste trabalho, abrange a população sul deste hiato (Siciliano et al., 2006b; Caballero et al., 2013) (Figura 14).



Figura 13 - Distribuição geográfica (em azul claro) da espécie *S. frontalis* (Fonte:http://cetus.ucsd.edu/voicesinthesea_org/species/dolphins/atlanticSpotted.html)

Encalhes e capturas acidentais também são frequentemente reportadas para a espécie, sendo a sua principal ameaça (Moreno et al., 2005; Paro et al., 2014). A poluição química também é uma preocupante realidade para a *S. frontalis*. Diversos estudos no Brasil vêm apontando altas concentrações de mercúrio em seus tecidos (Lemos et al., 2013; Seixas, 2009; Kunito et al., 2004).



Figura 14 - Distribuição do golfinho-pintado-do-Atlântico na costa brasileira (em azul) (Fonte: Siciliano et al., 2006).

3.2.1.5 Golfinho-de-dentes-rugosos (Steno bredanensis)

Steno bredanensis (Figura 15), conhecido como golfinho-de-dentesrugosos é uma espécie pantropical (West et al. 2011) encontrada ao longo da costa brasileira (Martuscelli et al., 1996, Santos et al. 2010). Tem uma dieta diversificada (West et al. 2011), que inclui grandes peixes de 50 cm a 1,5 m de comprimento, (Pitman e Stinchcomb 2002), mas os cefalópodes também são apreciados (Melo et al., 2010).

O comprimento total destes animais pode variar de 2,10 a 2,80 m e o peso pode chegar aos 155 kg. Atinge a maturidade sexual aos 14 anos para os machos e 10 anos para as fêmeas (Miyazaki e Perrin, 1994; Struntz et al., 2004b), podendo apresentar espécimes com até 32 anos (Perrin e Reilly, 1984). Ocorrem em águas tropicais, subtropicais e temperadas quentes de todos os oceanos e mares adjacentes (Jefferson, 2009) (Figura 16).



Figura 15 - Golfinho-de-dentes-rugosos, Steno bredanensis (Fonte: ICMBio, 2011).

Diversos autores consideram esta espécie oceânica (Jefferson et al.,1993; Würsig et al., 2000; Reeves et al.,2003), porém, no Brasil tem sido frequentemente, encontrada próximo à costa (Lodi e Hetzel, 1998), sendo registrada do Pará (Arcoverde et al., 2010) ao Rio Grande do Sul (Ott e Danilewicz, 1996). Já foi sido avistada no Banco de Abrolhos (Wedekin et al., 2004), Baía da Ilha Grande (RJ) (Hetzel e Fonseca, 1994; Lodi e Hetzel, 1999) e norte do Rio de Janeiro (Moura et al., 2008; Secco et al., 2010).



Figura 16 – Distribuição geográfica de *S. bredanensis* (área marcada de azul-escuro) (Adaptado de Campos et al., 2011).

A rede de espera é considerada a principal ameaça ao *S. bredanensis* (Di Beneditto, 2003; Monteiro-Neto et al., 2000; Siciliano, 1994; Lodi e Hetzel, 1998). No litoral nordestino esta espécie está entre as mais afetadas pela captura incidental e encalhes (Monteiro-Neto et al., 2000; Medeiros, 2006).

Análises de contaminantes nos tecidos do *S. bredanensis* sugerem que esta também, é uma possível ameaça à espécie, tendo o mercúrio, destaque nesses estudos (Mackey et al., 2003; Lemos et al., 2013; Hansen et al., 2016).

3.2.2.1

Atobá-marrom (Sula leucogaster)

As aves marinhas constituem um grupo diversificado de espécies que se adaptaram com grande eficiência ao ambiente aquático, utilizando, principalmente, cardumes de peixes pelágicos, lulas e crustáceos como fonte de alimento (Furness e Monaghan, 1987). Estudos demonstraram a sua importância como predadores de topo de cadeia (Furness e Cooper, 1982, Cairns, 1992; Montevecchi et al., 1988; Oro 1996). Assim, esse grupo pode ser utilizado como modelo no monitoramento da biodiversidade nesses ambientes (Furness e Camphuysen, 1997).

O atobá-marrom (Figura 17) é a espécie de sulídeo mais comum em todo litoral brasileiro (Sick, 1997) e sua distribuição, no Oceano Atlântico, vai da latitude 30° N a 30° S (Martins e Dias, 2003). Vive cerca de, 25 anos, atingindo a maturidade sexual por volta dos 3 anos (Nelson, 1978; Bege e Pauli, 1988).

A *S. leucogaster* tem sua alimentação composta basicamente de peixes pelágicos e demersais como o *T. lepturus*, *M. furnieri*, *S. brasiliensis* e o *L. plei* (Coelho et al., 2004; Branco et al., 2005). Os pelágicos são capturados através da sua técnica de mergulho, que consiste no flechamento oblíquo das asas, à meia altura, em águas rasas ou perto de rochedos (Sick, 1997). Já os demersais podem ser obtidos através do descarte da pesca comercial (Branco et al., 2005).

No Brasil, há registros da interação de pesca entre os atobá-marrom e golfinhos, onde os golfinhos saem à captura de sua presa e o atobá se aproveita da fragilidade do cardume para capturar o seu alimento (Cremer e Simões-Lopes, 2005; Scherer et al., 2010).



Figura 17 – Ave marinha *S. leucogaster* (Fonte: http://www.birding.in/birds/Pelecaniformes/Sulidae/brown_booby.htm).

3.2.3 Espécies de peixe

3.2.3.1

Peixe-espada (Trichiurus lepturus)

O *Trichiurus lepturus* é denominado, comumente, de peixe-espada ou espada (Figura 18). Distribui-se em águas quentes e temperadas, entre 60° N e 45° S, no Atlântico, a espécie é encontrada do Canadá (~ 40° N), até a Argentina (~ 37° S), desde da costa até profundidades em torno de 350 m (Magro et al., 2000; Martins e Haimovici, 2000; Magro, 2006). Apresenta hábito demerso-pelágico sendo considerado oportunista e voraz. Quanto à sua alimentação, é uma espécie predominantemente piscívora (Martins e Haimovici, 2000; Chiou et al., 2006), inclusive com prática de canibalismo, mas cefalópodes e crustáceos também fazem parte de sua dieta (Wojciechowski, 1972; Martins et al., 2005; Chiou et al., 2006).

O peixe-espada está entre as seis espécies com maior volume de desembarque pesqueiro mundial (Martins e Haimovici, 1997). No litoral sudeste e sul do Brasil o peixe-espada já foi registrado como item alimentar de diversas espécies de golfinhos (Di Beneditto et al., 2001; Santos et al., 2002; Aguiar, 2003), entretanto, se levanta a possibilidade de que seja um potencial competidor trófico de pequenos cetáceos como a *Pontoporia blainvillei*, que se distribui em

regiões costeiras e vêm sofrendo declínio populacional devido a ação antrópica (Bassoi, 2005; Di Beneditto et al., 2001).



Figura 18 – O peixe-espada ou Trichiurus lepturus (Fonte http://australianmuseum.net.au).

3.2.3.2 Corvina (*Micropogonias furnieri*)

As corvinas (Figura 19) são amplamente distribuídas ao longo do Atlântico Ocidental, no Brasil. Os adultos vivem e se reproduzem nas áreas costeiras e, quando, jovens habitam estuários e lagoas costeiras (Haimovici et al.,1996). Podem ser encontradas na costa (30 - 50 m) durante a primavera e verão, migrando para águas exteriores (100 m) no outono e inverno. É de hábito demersal, ou seja, residente no fundo do mar (Vazzoler, 1975).

As corvinas constituem um dos recursos pesqueiros mais abundantes da plataforma continental brasileira, tendo uma especial atenção nas regiões do sul e sudeste, onde é intensamente explorado. Segundo o Instituto de Pesca do Estado de São Paulo, a corvina corresponde à segunda categoria de pesca (Ávila-da-Silva et al., 2004).

A corvina apresenta um amplo espectro alimentar, tanto em ambientes estuarinos quanto em áreas costeiras, sendo genericamente carnívora. Nas primeiras fases do seu desenvolvimento, se alimenta de organismos planctônicos, mas na fase adulta apresenta uma alimentação mais diversificada (Abud, 1990; Figueiredo e Vieira, 2005; Sardiña e Cazorla, 2005). No Brasil, o item mais frequente na sua dieta são os poliquetos (68 % da dieta), seguindo de micro e macrocrustáceos, ofiuróides, moluscos e peixes (Figueiredo e Vieira, 1998; Soares e Vazzoler, 2001; Chaves e Umbria, 2003; Soares, 2003).



Figura 19 - *Micropogonias furnieri*, também conhecida como corvina (Fonte: http://www.pesca.tur.br/peixes/agua-salgada/corvina/).

3.2.3.3

Sardinha brasileira (Sardinella brasiliensis)

A sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*) (Figura 20) é uma espécie pelágica costeira encontrada ao longo da plataforma continental, entre o Rio de Janeiro (22° S) e Santa Catarina (28° S) (Matsuura, 1986), representando de 10 a 15 % de todo o pescado nacional (Dias-Neto et al., 2011).



Figura 20 - Sardinha verdadeira (Sardinella brasiliensis) (Fonte: http://www.fishbase.org).

A *Sardinella brasiliensis* é uma espécie de pequeno porte, que apresentam de 9 a 27 cm de comprimento total e 21 cm quando atingem a maturidade sexual (Vazzoler, 1962; Moraes et al., 2012). São peixes essencialmente planctofágico, com uma dieta baseada em fitoplâncton, copépodes e ovos de organismos invertebrados (Kurtz, 1999; Martí, 2012). Não ultrapassam os quatro anos de vida

(Gergole e Valentini, 1994) e fazem parte das espécies costeiras onde ocorre o fenômeno da ressurgência (Motta e Paiva, 2000).

3.2.3.4

Cavalinha (Scomber japonicus)

A cavalinha (Figura 21) é uma espécie cosmopolita de águas temperadas e subtropicais. No Atlântico Sul, se distribui do Rio de Janeiro ao litoral norte da Argentina. É um importante recurso pesqueiro e atua nas mesmas zonas de pesca da *Sardinella brasiliensis* (Magro et al., 2000; Simãozinho, 2011). Pode ser encontrada em grandes cardumes, principalmente nas águas mais superficiais das zonas costeiras, o que facilita a pesca com redes de arrasto, de fundo ou cerco (Hunter e Kimbrell, 1980; Cengiz, 2012).



Figura 21 - Cavalinha (Scomber japonicus) (Fonte: http://www.fishbase.org).

Seu tamanho na fase adulta pode variar de 22 a 29 cm e apresentar 155 g de peso médio (Simãozinho, 2011). É considerada uma espécie oportunista quanto à sua alimentação, tendo, como principais presas, pequenos crustáceos, peixes e até mesmo lulas (Castro e Santana Del Pino, 1995; Abdallah et al., 2002).

3.2.3.5 Tainha (*Mugil liza*)

A tainha (Figura 22) tem ampla distribuição mundial, ocorrendo em águas tropicais e subtropicais, principalmente, nas regiões costeiras estuarinas (Szpilman, 1991). No Brasil, ocorrem desde a costa do Maranhão até o Rio Grande do Sul (Citti, 2010). São peixes zooplanctívoros, com aproximadamente 40 cm, (Menezes, 1983)



Figura 22 – Tainhas ou *Mugil liza* (Fonte: http://pescariamadora.blogspot.com.br/2011/07/peixesde-agua-salgada-tainha.html).

É uma espécie pelágica que, nas primeiras fases da vida, permanecem no estuário, em ambientes calmos e ricos em alimentos, até que suas gônadas iniciem a maturação (Menezes e Figueiredo, 1985).

Sua desova ocorre em alto mar, porém uma fase estuarial é obrigatória para os juvenis (Bizerril e Costa, 2001). A *Mugil liza* forma grandes cardumes, principalmente durante a migração reprodutiva (Citti, 2010).

3.2.4 Cefalópode

3.2.4.1 Lula (*Loligo plei*)

A lula ou *Loligo plei* (Figura 23) é um cefalópode costeiro, que ocorre em plataformas continentais de regiões temperadas e tropicais do Oceano Atlântico Ocidental, desde a Latitude 35° N até o norte da Argentina (Roper et al 1984; Haimovici e Perez, 1991).

Seu ciclo de vida dura cerca de um ano sendo que os machos crescem mais rápido, atingindo tamanhos maiores em relação às fêmeas (Roper et al., 1984; Perez et al. 2002).

A dieta é baseada em peixes, tendo, como itens secundários crustáceos e as próprias lulas, podendo variar com o local, a estação do ano e disponibilidade de presas (Piatkowski, 2001; Andriguetto e Haimovici, 1997).

As lulas são reconhecidas como grandes predadores pelágicos, entretanto são presas importantes de muitos cetáceos, aves marinhas e alguns peixes, ocupando um posto intermediário nas teias alimentares da plataforma continental, tornando-se fundamentais nos sistemas marinhos (Santos e Haimovici, 2001; Andriguetto e Haimovici, 1997; Piatkowski, 2001).



Figura 23 – Ataque canibal entre espécimes de *Loligo plei* (Fonte: http://triaji.blogspot.com.br/2010/08/squid-loligo.html).

4 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS

4.1

Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica se baseia na absorção da radiação eletromagnética por determinados átomos que compõem uma amostra. O elemento a ser determinado passa por um processo de formação de átomos no estado gasoso. Tais átomos absorvem fótons de comprimento de onda característicos, que são gerados por uma fonte de luz externa, usualmente, lâmpadas de catodo ôco. Essa absorção é proporcional à concentração dos átomos livres, presentes no caminho óptico do aparelho, seguindo a lei de Lambert-Beer (Borges et al, 2005; Welz e Sperling, 1999).

Um espectrômetro de absorção atômica é composto por três módulos funcionais básicos: fonte de luz, atomizador e um sistema de medição. No presente estudo a fonte de luz utilizada foi a lâmpada de catodo oco nas duas técnicas.

A lâmpada de catodo oco é a fonte de luz empregada para a geraçãodo espectro atômico de um elemento em particular. O catodo da lâmpada é um cilindro contendo o elemento ao qual se deseja produzir o espectro. Quando um potencial elétrico é aplicado entre o anodo e o catodo, uma parte dos átomos do gás de preenchimento da lâmpada (neônio ou argônio em baixa pressão) é ionizada. Os íons deste gás são acelerados em ducção ao catodo e há a ejeção de átomos do elemento de interesse, em um processo chamado ejeção catódica. Os átomos ejetados são excitados produzindo a radiação no comprimento de onda do elemento a ser determinado (Champman, 1980).

A luz emitida pela lâmpada de catodo oco percorre o caminho óptico do aparelho até ser absorvida pelo elemento que compõe a nuvem atômica. Os diferentes modos de se produzir o vapor atômico (atomização) a partir da amostra definem as técnicas de absorção atômica, como, chama, geração de hidretos, vapor frio e forno de grafite (Welz e Sperling, 1999; Skoog, 2002). Neste estudo, foram empregadas duas técnicas diferentes de espectrometria absorção atômica, a técnica da geração de vapor frio para as determinações de mercúrio e a técnica do forno de grafite para as determinações de selênio.

Após a nuvem atômica absorver uma parte da radiação eletromagnética emitida pela fonte de luz do aparelho, o comprimento de onda de interesse é isolado pelo monocromador e direcionado para o detector. O detector irá produzir uma corrente elétrica cuja magnitude depende da intensidade da luz. A corrente elétrica é amplificada e processada para produzir a leitura (Beaty e Kerber, 2002).

4.1.1

Espectrometria de absorção atômica por vapor frio

Na maioria das vezes, o mercúrio presente na amostra se encontra em concentrações traço. Isso exige, da técnica selecionada, alta sensibilidade e precisão. Além disso, características específicas da matriz também devem levadas em consideração (Farias, 2006).

No presente trabalho, a técnica selecionada para a determinação de mercúrio total nas amostras de músculo, fígado e rim dos organismos estudados, foi a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). Esta técnica reúne uma série de características favoráveis à determinação do mercúrio total nos tecidos estudados, dentre elas, limite de detecção adequado, simplicidade da técnica, disponibilidade e rapidez.

O método analítico, baseado na espectrometria de absorção atômica por vapor frio, é amplamente utilizado para a determinação de concentrações traço de mercúrio em uma grande variedade de matrizes (Srogi, 2008). Esta técnica é específica para a determinação do mercúrio, já que este é o único elemento metálico cuja forma atômica ocorre à temperatura ambiente. Assim, o método de atomização, utilizando o cloreto estanoso ou o borohidreto de sódio, se baseia na redução da forma oxidada Hg^{+2} (presente na amostra) a Hg^0 (vapor). O vapor é arrastado por um gás inerte até o caminho óptico do equipamento. Como o elemento chega à célula de absorção na forma atômica sem aquecimento, essa técnica recebe o nome de vapor frio (Welz e Sperling, 1999).

Durante o processo de aeração é importante garantir o equilíbrio $Hg_{(l)} \leftrightarrow$ $Hg_{(v)}$ dentro do frasco de reação, para só depois haver a transferência do $Hg_{(v)}$ para a célula de absorção, garantindo, assim, leituras reprodutivas. Este processo pode ser realizado por agitação ou pelo uso de um gás carreador, com gás nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar). Não precisa, necessariamente, borbulhar a solução. Mas, no caso do borbulhamento é importante o uso de um tubo dessecante (geralmente com perclorato de magnésio), a fim de evitar condensação de água nas paredes da célula. Alternativamente, a célula de absorção pode ser aquecida a aproximadamente 200 °C, evitando, assim, qualquer condensação de vapor d'água. A célula de absorção deve ter janelas de quartzo, em função do comprimento de onda utilizado (253.7 nm). O fluxo do gás carreador pode ser de 0,1 a 0,5 L mim⁻¹ (Welz e Sperling, 1999).

4.1.2

Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

As baixas concentrações de selênio, normalmente encontradas em amostras biológicas, exigem uma técnica de determinação que apresente alta sensibilidade e precisão. As vantagens da utilização da técnica do forno de grafite para a determinação do selênio total nas amostras de músculo, fígado e rim dos organismos do litoral Centro-norte do Rio de janeiro são: a alta sensibilidade, a pequena quantidade de amostra necessária para análise, a possibilidade de automação, a disponibilidade, além de ser ideal para a determinação de traços de selênio (Welz et al., 1983).

Um pequeno volume da amostra (5-100 μ L) é introduzido por um mcropipetador automático no interior de um pequeno tubo de grafite alinhado ao caminho óptico do aparelho. Esta introdução ocorre em um pequeno orifício existente na parede do tubo que, por sua vez, está sustentado em 2 contatos, também, de grafite. O tubo é aquecido eletricamente em três etapas, a primeira (secagem) o tubo é levado a uma temperatura necessária para promover a evaporação do solvente.

Este aquecimento pode ser variado pelo controle da corrente elétrica, já que possui uma corrente muito alta (500A) e baixa voltagem (10 V). Permitindo uma gradação muito fina de temperatura, que oferece condições ótimas para determinação do analito.

Na segunda etapa, a pirólise, o tubo de grafite é levado à temperatura mais alta possível que ainda preserve o analito, essa etapa tem propósito de eliminar, por volatilização, os possíveis contaminantes contidos na amostra. A alta sensibilidade desta técnica está ligada ao maior confinamento da nuvem atômica no caminho óptico do aparelho. Porém, componentes da matriz também estarão mais concentrados no interior do forno, aumentando as chances de interferências. Por este motivo, a etapa de pirólise ganha importância, pois é nela que se procura simplificar ao máximo a matriz para que, no momento da atomização, as chances de interferências sejam mínimas (Seixas, 2004).

Na etapa seguinte, chamada de atomização, o forno atinge a temperatura necessária para atomizar o analito, formando assim uma nuvem atômica no interior do tubo de grafite, é neste momento que ocorre a absorção da radiação característica do elemento. O comprimento de onda desejado é selecionado no monocromador e posteriormente direcionado ao detector para a determinação da concentração do analito (Seixas, 2004).

Embora estas sejam as 3 etapas básicas, um programa pode conter mais etapas, isso irá depender do analito a ser analisado e da complexidade da matriz. O programa de temperatura deve ser otimizado a fim de proporcionar condições ótimas para a formação da nuvem atômica, evitando a interferência de componentes da matriz na leitura.

A utilização do forno de grafite com plataforma faz parte do conceito de "forno com plataforma e temperatura estabilizada" (STPF - stabilized temperature platform furnace). Este conceito foi introduzido por Slavin et al. em 1981 e consiste, fundamentalmente em:

- Proceder a atomização em aquecimento transversal e sobre uma plataforma. Isso proporciona uma atomização isotérmica no tempo e no espaço.
- O uso de tubos recobertos piroliticamente. São mais inertes e menos poroso ao vapor atômico (Welz, 1999).
- Na medida da absorvância integrada e não da altura do pico, o que evita a influência da cinética de atomização.
- No uso de modificador químico, pois são agentes que ajudam na simplificação da matriz antes da atomização. Os modificadores podem atuar aumentando a volatilidade de componentes da matriz ou aumentar a

estabilidade térmica do analito, permitindo maiores temperaturas de pirólise. Assim contribuem para uma menor influência de interferentes.

• No uso de correção de fundo mais eficiente.

4.2

Espectrometria de massa de razão isotópica acoplado a um analisador elementar

O espectrômetro de massas de razão isotópica é dividido, principalmente, em quatro etapas, o sistema de admissão, uma fonte de ionização, um analisador e um detector dos íons. No sistema de admissão os isótopos e o padrão a serem analisados são introduzidos na forma gasosa. Na fonte de ionização as amostras gasosas são convertidas em íons através de uma fonte por impacto de elétrons. No sistema analisador, os íons são separados em um campo magnético de acordo com a relação massa/carga. E por fim, no sistema de detecção, os feixes iônicos de cada feixe isotópico são registrados (Boutton, 1996; Porto, 2006).

O requisito básico para o método de IRMS é a formação de íons na fase gasosa. As espécies gasosas, contendo o elemento de interesse, sofrem ionização devido ao impacto com os elétrons gerados por um filamento de tungstênio aquecido. Na interação entre as moléculas do gás e os elétrons energizados, temse a retirada de um elétron da camada de valência da molécula, formando íons que podem ser separados, gerando o espectro de massa (Hoffmann e Stroobant, 2007; Dass, 2007).

Os íons formados são acelerados e colimados por um sistema de eletrodos que pode aplicar diferentes valores de energia potencial. O campo aplicado desvia os íons em trajetórias circulares, de acordo com a Força de Lorentz. No setor magnético os íons monoenergéticos de diferentes massas são dispersos ao longo de setores, onde íons leves seguem uma trajetória com raio menor, enquanto que íons mais pesados apresentam trajetórias com raio maior (Lanças, 2009).

Os detectores compreendem a porção final dos espectrômetros de massas, sua função é detectar os íons que chegam até eles e amplificar o sinal, são os "olhos" do equipamento. Os detectores funcionam através da conversão dos feixes de íons em sinais elétricos. As neutralizações destes íons resultam em correntes elétricas, que são amplificadas e podem produzir um sinal no detector capaz de gerar um espectro de massa (Lanças, 2009; Koppenaal et al. 2005).

5.1

Amostragem dos cetáceos

As amostras de cetáceos foram coletadas a partir do encalhe ou de capturas acidentais em redes ocorridos na região Centro-Norte do Estado do Rio de Janeiro, onde foram medidas e retiradas amostras do músculo (parte dorsal traseira), fígado e rim. Após amostragem, os tecidos foram congelados a -18 °C e trazidos ao Laboratório Especializado em Meio Ambiente (LEMA), na PUC-Rio, onde foram liofizados, perdendo cerca de 70 % da unidade.

Foram estudadas, neste trabalho, golfinho-nariz-de-garrafa (*Tursiops truncatus*) (Tabela 1), boto-cinza (*Sotalia guianensis*) (Tabela 2), golfinhopintado-do-Atlântico (*Stenella frontalis*) (Tabela 3), toninha (*Pontoporia blainvillei*) (Tabela 4) e golfinho-de-dentes-rugosos (*Steno bredanensis*) (Tabela 5).

Todas as amostras foram gentilmente cedidas pelo Grupo de Estudo de Mamíferos Marinhos da Região dos Lagos (GEMM-Lagos), do Instituto Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), no Rio de Janeiro.

Tabela 1 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de golfinho-nariz-de-garrafa(Tursiops truncatus) (TT).

Indivíduo	Data	Compriment	Sexo	Localização	Encalhe
		0			ou
		(cm)			Captura
TT 01	28/04/01	280	F	C. de Abreu	Encalhe
TT 02	07/03/07	200	Μ	Saquarema	Encalhe
TT 03	24/07/11	270	Μ	Cabo Frio	Captura
TT 04	14/08/12	280	Μ	Búzios	Captura
TT 05	02/04/07	250	F	A. do Cabo	Captura
TT 06	19/03/12	253	F	S.F.Itabapoana	Encalhe
TT 07	06/03/12	149	Μ	S.F.Itabapoana	Encalhe
TT 08	16/09/11	300	-	Campos	Captura
TT 09	17/07/11	278	Μ	S.J. da Barra	Encalhe
TT 10	17/12/05	197	Μ	Cabo Frio	Encalhe
TT 11	13/07/04	160	-	A. do Cabo	Encalhe

Indivíduo	Data	Comprimento	Sexo	Localização	Encalhe
		(cm)			ou
					Captura
SG 01	10/01/11	138	F	S.J. da Barra	Encalhe
SG 02	05/09/12	-	-	Quissamã	Captura
SG 03	30/01/13	141	-	Quissamã	Encalhe
SG 04	23/08/11	182	F	S.F Itabapoana	Encalhe
SG 05	27/11/12	179	Μ	Quissamã	Encalhe
SG 06	11/10/11	182	Μ	S.F. Itabapoana	Encalhe
SG 07 Mãe	07/01/12	196	F	S.J. da Barra	Captura
SG 08 Feto	07/01/12	-	F	S.J. da Barra	Captura
SG 09	29/10/11	186	F	S.J. da Barra	Encalhe
SG 10	02/03/12	186	Μ	Macaé	Encalhe
SG 11	09/01/11	159	-	S.F. Itabapoana	Encalhe
SG 12	21/11/11	188	F	S.F. Itabapoana	Captura
SG 13	20/11/11	186	Μ	S.F. Itabapoana	Captura
SG 14	-	-	-	Quissamã	Encalhe
SG 15	30/08/07	184	Μ	R. das Ostras	Encalhe
SG 16	12/02/06	190	Μ	Quissamã	Captura
SG 17	30/01/13	96	-	Quissamã	Encalhe
SG 18	10/08/08	165	F	Quissamã	Captura
SG 19	26/12/06	188	Μ	R. das Ostras	Encalhe
SG 20	02/08/12	-	-	Quissamã	Captura
SG 21	22/01/13	-	-	Quissamã	Encalhe
SG 22	20/09/12	-	-	Quissamã	Encalhe

Tabela 2 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de boto-cinza (*Sotalia guianensis*) (SG).

Tabela 3 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de golfinho-pintado-do-Atlântico (*Stenella frontalis*) (SF).

Indivíduo	Data	Comprimento (cm)	Sexo	Localização	Encalhe ou
	16/10/02	107	Б	4 1 0 1	<u>Captura</u>
SF 01	16/10/03	197	F	A. do Cabo	Encalhe
SF 02	06/07/04	194	Μ	Saquarema	Encalhe
SF 03	12/05/06	173	F	Araruama	Encalhe
SF 04	06/08/08	200	F	Araruama	Encalhe
SF 05	31/07/12	166	Μ	A. do Cabo	Encalhe
SF 06	31/08/10	186	Μ	Búzios	Encalhe
SF 07	08/07/11	189	F	Saquarema	Encalhe

A toninha também apresentou o registro de um feto vitimado por rede de pesca que atingiu sua mãe.

Indivíduo	Data	Comprimento	Sexo	Localização	Encalhe
		(cm)		2	ou
					Captura
PB 01	15/10/12	-	-	Quissamã	Captura
PB 02	23/09/12	-	-	Quissamã	Captura
PB 03	09/07/12	-	-	Quissamã	Encalhe
PB 04	25/09/12	-	Μ	Quissamã	Captura
PB 05	17/11/12	-	-	-	Encalhe
PB 06	2012	86	-	Quissamã	Encalhe
PB 07	28/08/12	-	-	Quissamã	Encalhe
PB 08	16/01/12	125	-	S.J. da Barra	Captura
PB 09	05/03/12	123	Μ	A. do Cabo	Encalhe
PB 10	2012	115	-	Quissamã	Encalhe
PB 11	24/01/12	144	-	Quissamã	Encalhe
PB 12	31/08/12	-	-	Quissamã	Captura
PB 13	15/02/12	128	Μ	Macaé	Encalhe
PB 14	20/02/11	131	F	C. de Abreu	Encalhe
PB 15	30/07/11	144	F	S.J. da Barra	Captura
PB 16	26/11/10	102	Μ	Quissamã	Encalhe
PB 17	16/02/12	143	F	Quissamã	Encalhe
PB 18	17/01/08	118	F	R. das Ostras	Encalhe
PB 19 Mãe	16/01/12	156	F	Araruama	Captura
PB 20 Feto	16/01/12	61	Μ	Araruama	Captura
PB 21	31/08/12	-	-	Quissamã	Captura

Tabela 4 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de toninha (*Pontoporia blainvillei*) (PB).

Tabela 5 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de golfinho-de-dentes-rugosos (*Steno bredanensis*) (SB).

Indivíduo	Data	Comprimento	Sexo	Localização	Encalhe ou
		(cm)			Captura
SB 01	24/06/05	267	F	Búzios	Encalhe
SB 02	07/08/08	240	-	Araruama	Encalhe
SB 03	04/05/09	260	-	Cabo Frio	Encalhe
SB 04	14/11/10	200	-	A. do Cabo	Encalhe
SB 05	08/06/11	190	Μ	Araruama	Captura
SB 06	17/08/11	260	F	Cabo Frio	Encalhe
SB 07	08/07/06	272	Μ	A. do Cabo	Encalhe
SB 08	30/04/06	260	Μ	Cabo Frio	Encalhe
SB 09	16/09/11	264	F	Búzios	Captura

5.2

Amostragem da Sula leucogaster

As amostras da *S. leucogaster* foram coletadas entre 2005 e 2012, a partir de carcaças encontradas na Região dos Lagos, Estado do Rio de Janeiro, onde

foram retiradas partes do músculo e do fígado dos indivíduos desta espécie de ave (Tabela 6). Essas amostras foram congeladas e posteriormente liofilizadas.

As amostras do atobá-marrom foram gentilmente cedidas pelo Grupo de Estudo de Mamíferos Marinhos da Região dos Lagos (GEMM-Lagos), do Instituto Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), no Rio de Janeiro.

Tabela 6 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de atobá-marrom (*Sula leucogaster*) (SULA)

Indivíduo	Data	Comprimento	Sexo	Localização
		(cm)		
SULA 01	30/11/10	70	F	Búzios
SULA 02	18/09/10	72	-	Cabo Frio
SULA 03	12/06/12	65	-	A. do Cabo
SULA 04	23/08/09	78	F	A. do Cabo
SULA 05	23/08/09	67	-	Araruama
SULA 06	02/01/11	63	-	Cabo Frio
SULA 07	19/01/11	75	-	Saquarema
SULA 08	09/07/05	70	F	A. do cabo
SULA 09	18/12/10	72	Μ	Cabo Frio
SULA 10	04/02/12	69	-	A. do Cabo
SULA 11	09/01/12	67	-	Araruama
SULA 12	14/12/10	64	F	Araruama

5.3

Amostragem dos peixes e lulas

As amostras de peixes e lulas foram obtidas junto aos pescadores locais no período de 2011 e 2012. Foram transportadas em caixas térmicas com gelo até o Laboratório Especializado em Meio Ambiente (LEMA) da PUC-Rio, onde foram preparados de acordo com as recomendações da FAO (FAO/SIDA, 1983). Os parâmetros bióticos como peso, comprimento total e sexo de cada indivíduo foram tomados. Em seguida foram retirados os músculos do dorso muscular esquerdo e o fígado de cada indivíduo. Entre as espécies de peixes estão: corvina (*Micropogonias furnieri*) (Tabela 7), tainha (*Mugil liza*) (Tabela 8), sardinha (*Sardinella brasiliensis*) (Tabela 9), peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) (Tabela 10) e cavalinha (*Scomber japonicus*) (Tabela 11).

Indivíduo	Data	Comprimento	Peso (g)	Sexo	Local de
		(cm)	_		Coleta
CV 01	15/08/12	48	1138	М	Cabo Frio
CV 02	15/08/12	53	1574	Μ	Cabo Frio
CV 03	15/08/12	50	1316	F	Cabo Frio
CV 04	15/08/12	47	1105	Μ	Cabo Frio
CV 05	15/08/12	50	1255	F	Cabo Frio
CV 06	15/08/12	57	2110	F	Cabo Frio
CV 07	15/08/12	49	1135	Μ	Cabo Frio
CV 08	15/08/12	53	1493	Μ	Cabo Frio
CV 09	15/08/12	47	1130	Μ	Cabo Frio
CV 10	15/08/12	51	1430	Μ	Cabo Frio

Tabela 7 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de corvina (*Micropogonias furnieri*)(CV).

Tabela 8 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de tainha (Mugil liza) (TH).

Indivíduo	Data	Comprimento	Peso (g)	Sexo	Local de
		(cm)			Coleta
TH 01	15/08/12	55	1220	F	Cabo Frio
TH 02	15/08/12	54	1341	F	Cabo Frio
TH 03	15/08/12	56	1297	Μ	Cabo Frio
TH 04	15/08/12	55	1167	F	Cabo Frio
TH 05	15/08/12	53	1201	F	Cabo Frio
TH 06	15/08/12	55	1130	Μ	Cabo Frio
TH 07	15/08/12	54	1193	F	Cabo Frio
TH 08	15/08/12	56	1395	F	Cabo Frio
TH 09	15/08/12	55	1480	F	Cabo Frio
TH 10	15/08/12	58	1701	Μ	Cabo Frio

Tabela 9 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de sardinha (*Sardinella brasiliensis*) (SD).

Indivíduo	Data	Comprimento	Peso (g)	Local de
		(cm)		Coleta
SD 01	24/09/13	24	109	Araruama
SD 02	24/09/13	24	113	Araruama
SD 03	24/09/13	25	130	Araruama
SD 04	24/09/13	26	152	Araruama
SD 05	24/09/13	25	128	Araruama
SD 06	24/09/13	24	109	Araruama
SD 07	24/09/13	25	126	Araruama
SD 08	24/09/13	24	120	Araruama
SD 09	24/09/13	24	115	Araruama
SD 10	24/09/13	25	139	Araruama

Indivíduo	Data	Comprimento (cm)	Peso (g)	Sexo	Local de Coleta
PE 01	14/08/12	117	920	F	Cabo Frio
PE 02	14/08/12	148	2090	F	Cabo Frio
PE 03	14/08/12	121	1200	F	Cabo Frio
PE 04	14/08/12	118	1230	Μ	Cabo Frio
PE 05	14/08/12	133	2160	F	Cabo Frio
PE 06	14/08/12	119	1300	F	Cabo Frio
PE 07	14/08/12	115	1200	F	Cabo Frio
PE 08	14/08/12	108	860	F	Cabo Frio
PE 09	14/08/12	136	1610	F	Cabo Frio
PE 10	14/08/12	140	2180	F	Cabo Frio
PE 11	14/08/12	105	940	F	Cabo Frio
PE 12	14/08/12	119	1170	Μ	Cabo Frio

Tabela 10 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) (PE)

Tabela 11 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de cavala (*Scomber japonicus*) (CAV).

Indivíduo	Data	Comprimento	Peso (g)	Sexo	Local da
		(cm)			Coleta
CAV 01	25/09/13	31	305	-	Araruama
CAV 02	25/09/13	32	289	F	Araruama
CAV 03	25/09/13	30	236	F	Araruama
CAV 04	25/09/13	28	197	Μ	Araruama
CAV 05	25/09/13	27	208	Μ	Araruama
CAV 06	25/09/13	30	234	Μ	Araruama
CAV 07	25/09/13	31	286	-	Araruama
CAV 08	25/09/13	30	222	-	Araruama
CAV 09	25/09/13	27	176	Μ	Araruama
CAV 10	25/09/13	29	205	-	Araruama

No cefalópode (Loligo plei) (Tabela 12), amostragem foi feita no manto.

Tabela 12 - Parâmetros e dados morfométricos dos exemplares de lula (Loligo plei) (LM).

Indivíduo	Data	Comprimento Total (cm)	Comprimento do Manto	Peso (g)	Local da Coleta
			(cm)		~
LM 01	15/08/12	36	16	77	Cabo frio
LM 02	15/08/12	33	16	76	Cabo frio
LM 03	15/08/12	42	18	97	Cabo frio
LM 04	15/08/12	37	17	71	Cabo frio
LM 05	15/08/12	41	19	93	Cabo frio
LM 06	15/08/12	37	15	62	Cabo frio
LM 07	15/08/12	34	17	75	Cabo frio
LM 08	15/08/12	42	18	80	Cabo frio
LM 09	15/08/12	39	17	78	Cabo frio
LM 10	15/08/12	38	17	71	Cabo frio

5.4 Maturidade dos cetáceos

Muitos estudos estimam a maturidade sexual dos golfinhos, a partir da medida da ponta do focinho do animal à maior extremidade da nadadeira. Esta forma de medição é conhecida como comprimento total. Em alguns exemplares não foi possível medir o comprimento total dado o avançado estado de decomposição. Porém, na maioria dos espécimes procedeu-se tal medida. No presente estudo, cada espécie de golfinho foi dividida em maduros ou juvenis.

Para Di Beneditto e Ramos (2004), os machos da espécie *S. guianensis* atingem a maturidade sexual quando atingem comprimento total superior a 180 cm, enquanto que as fêmeas atingem a maturidade com 160 cm.

Segundo Di Beneditto e Ramos (2001), a toninha atinge a maturidade sexual nos machos com 115 cm e para as fêmeas com 130 cm.

Para a *S. frontalis*, a maturidade sexual para os machos é atingida a partir dos 195 cm de comprimento total, enquanto que as fêmeas os 181 cm (Perrin et al., 1975).

A maturidade sexual do *T. truncatus* foi determinada com base no estudo de Wells et al. (1987) e Mead e Potter (1990). Para o *S. bredanensis*, os golfinho maduros e juvenis foram determinados a partir do estudo de Siciliano et al. (2007).

5.5

Estágio de decomposição dos golfinhos

As amostras usadas neste trabalho foram obitidas a partir de carcaças encontradas no litoral. Dessa forma, apresentam diferentes estágios de decomposição. Durante a coleta, alguns espéciemes puderam ter o estágio de decomposição estimado com base no estudo de Geraci e Lounsbury (1993). Onde o estágio 1 representa a amostra mais fresca e o estágio 5 indica avançado estágio de decomposição (Tabela 13). Através dessa escala é possível ter ideia do momento da morte do golfinho. Estágio 1, menos que 1 dia, estágio 2 aproximadamente 1,5 dia, estágio 3, 5 dias e estágio 4, 7 dias.

Indivíduo	Est. de decomp.	Indivíduo	Est. de decomp.
TT03	3	SB01	2
TT04	3	SB03	4
TT05	3	SB05	3
TT08	3	SB06	4
TT10	3	SB09	4
Indivíduo	Est. de decomp.	Indivíduo	Est. de decomp.
SG01	1	PB01	3
SG02	3	PB02	3
SG04	3	PB04	3
SG07	3	PB05	1
SG08	3	PB07	3
SG09	3	PB08	3
SG10	3	PB10	4
SG11	3	PB11	4
SG12	3	PB12	2
Indivíduo	Est. de decomp.	PB15	2
000	2	– PB17	2
SF05	3	PB19	2
SF06	2	PB20	2
SF07	1	1220	-

Tabela 13 – Estágio de decomposição das espécies de golfinho. (TT – *Tursiops truncatus*; SB – *Steno bredanensis*; SG – *Sotalia guianensis*; SF – *Stenella frontalis*; PB – *Pontoporia blainvillei*)

5.6

Conversão da concentração de selênio e mercúrio de peso úmido para peso seco

Os resultados encontrados no presente estudo foram determinados em peso seco, já que todas as amostras foram liofilizadas antes das análises. Porém uma série de estudos acerca das concentrações dos elementos-traço nos diferentes tecidos dos organismos marinhos é feita em peso úmido, ou seja, estas amostras não passaram pelo processo de liofilização. A comparação dos resultados entre essas diferentes formas de determinação das concentrações de Se e Hg só foi possível através da conversão entre peso seco e úmido, conforme a equação:

peso úmido = peso seco * (100 - % umidade) / 100.

Yang e Miyazaki, em 2003, determinaram a umidade em diferentes tecidos do cetáceo *Phocoenoides dalli*. Os fatores de conversão encontrados foram de 72 % no músculo, 70 % no fígado e 77 % no rim.

As conversões de peso úmido para peso seco nos peixes foi feita considerando a umidade entre 79 % no músculo (Filho et al., 2013; Arai et al., 2016) e de 75 % no fígado (Niencheski et al., 2014; Arai et al., 2016).

5.7

Determinação da concentração de mercúrio

As amostras liofilizadas foram trituradas, homogeneizadas e armazenadas em frascos de vidro âmbar hermeticamente fechados até o momento da análise.

Apesagem foi feita entre 0,70 e 0,050 mg (em triplicata) dependendo da espécie e do tecido analisado. Após a pesagem, houve adição de 1 a 3 mL de uma mistura de ácidos chamada sulfonídrica (HNO₃/H₂SO₄) (Tedia), com 0,1 % (m/v) de pentóxido de vanádio (V₂O₅).

Durante o período de 1 hora, as amostras foram aquecidas em banho-Maria, a 60°C. Após o resfriamento houve um acréscimo de 5,0 mL de KMnO₄ 5 % (m/v), seguido de mais um período de banho-Maria, a 60 °C, desta vez por 15 minutos. Por fim, repouso de 12 horas (overnight) à temperatura ambiente.

Antes das amostras serem submetidas à análise no espectrômetro, foram adicionadas 3 gotas de cloridrato de hidroxilamina 12 % até a solução se tornar límpida e incolor. O volume final da amostra foi de 50 ou 30 mL, dependendo da amostra, sendo feitas duas leituras de 15 mL para cada amostra (Campos, 1980).

A determinação da concentração do mercúrio total (Hg) nas amostras de músculo, fígado e rim dos organismosoriginários da região Centro-norte Rio de Janeiro, foram realizadas no laboratório de absorção atômica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) pelo método de absorção atômica com vapor frio, utilizando um espectrotômetro de absorção atômica modelo Perkin-Elmer 3300 com o agente redutor uma solução 0,2 % (m/v) de NaBH₄ em NaOH (m/v 0,05%) (Merck), segundo método proposto por Campos (1980). O nitrogênio (N₂) com pureza de 99,99 % (Linde Gás, Rio de Janeiro) foi utilizado como gás carreador numa vazão de 75 mL min⁻¹. Também foram utilizadas, nas medidas, uma lâmpada de catodo oco de mercúrio, operando a 4,0

mA, no comprimento de onda de 253,7 nm, e uma fenda de 0,7 nm. As medidas foram realizadas pela altura do pico de absorbância. O limite de detecção instrumental do equipamento é de 0,05 μ g L⁻¹ (Campos, 1980).

As curvas de calibração usadas em todos os métodos desenvolvidos neste trabalho foram obtidas mediante diluição adequada de uma solução estoque de Hg 1000 mg L⁻¹ Merck (Darmastadt, Alemanha). As soluções de trabalho de Hg foram obtidas a partir da diluição da solução estoque de 1.000 μ g mL⁻¹ com soluções a 5 % (v/v) de HNO₃ (Tedia) e 0,01 % (v/v) de K₂Cr₂O₇ (Merck) e água ultrapura (q.s.p.), que foram preparadas diariamente. Como agente redutor foi utilizada uma solução 0,2 % (m/v) de NaBH₄ em NaOH 0,05% (m/v) (Merck).

Para verificação da pureza dos reagentes e a existência de qualquer contaminação, 3 brancos analíticos (sem a "presença" do analito) foram preparados a cada batelada e analisados conforme o procedimento descrito por Kehrig et al. (2008). Da mesma forma, foram tratados os materiais de referência certificados (MRC) para a determinação de Hg do National Research Council – Canadá (DORM-2), que foi utilizado para verificar a exatidão do método analítico aplicado.

5.8

Determinação da concentração de selênio

Para a determinação do selênio, as amostras liofilizadas foram pesadas (50 mg em duplicata) e digeridas em 1 mL de ácido nítrico destilado (HNO₃) sofrendo uma pré-digestão ácida em sistema fechado por 12 h, para, posteriormente, serem aquecidas a 60 °C por 2 h. Após o resfriamento, alíquotas de 200 μ L das soluções das amostras digeridas foram completadas a um volume de 1,0 mL com água deionizada. Um volume de 20 μ L das amostras pré-diluidas e 7 μ L de uma solução de modificador químico nitrato de paládio, foram introduzidos no forno de grafite, com auxilio do sistema automático de amostragem líquida. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (Analytic Jena Model ZEEnit 60 com efeito de correção de background Zeeman), do Laboratório de Absorção Atômica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) (Seixas, 2004; Seixas et al., 2007b).

Os parâmetros de operação e as condições intrumentais do AAS ZEEnit 60 foram ajustados de acordo com as recomendações do fabricante. As condições instrumentais e os programas de temperatura e tempo, otimizadas para a determinação do selênio em amostras biológicas estão na tabela (14). Todas as medidas foram realizadas por área de absorbância integrada, utilizando um tempo de integração de 5 s.

Para a determinação do Se, a intensidade do campo magnético foi fixada em 0,80 T. Um sistema automático de amostragem líquida Analytik Jena (Modelo MPE 52) e tubos de grafite revestidos piroliticamente com plataforma (PIN, Analytik Jena, part n° 407 – 152.011) também foram usados. O gás de proteção interna, externa e o carreador do vapor atômico utilizado foi o argônio (Ar) com 99,96 % de pureza (Aga, Rio de Janeiro, Brasil).

No intuito de verificar a pureza dos reagentes, ou mesmo a existência de qualquer contaminação, 2 brancos analíticos (sem a "presença" do analito) foram preparados a cada batelada. O mesmo ocorrendo para os materiais de referência certificados (MRC) para a análise de Se do National Research Council – Canadá (DORM-2), utilizado para checar a exatidão do método analítico aplicado. Os resultados foram obtidos a partir das médias de duas medidas de cada amostra pré-diluída, onde os coeficientes de variação foram sempre abaixo de 10 %.

Tabela 14 – Condições instrumentais e parâmetros analíticos otimizados para a determinação de selênio nas amostras biológicas (volume de injeção de 20 μ L) para o espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite.

Condições instrumentais	
Comprimento de onda (nm)	196,0
Largura da fenda (nm)	1,2
Corrente da Lâmpada (mA)	6,0
Programas de temperatura	
Secagem	
Temperatura (°C)	90
Rampa (°C s ⁻¹)	10
Hold (s)	15
Fluxo de Argônio	2 L h ⁻¹
Secagem	
Temperatura (°C)	120
Rampa (°C s ⁻¹)	15
Hold (s)	25
Fluxo de Argônio	2 Lh ⁻¹
Pirólise 1	
Temperatura (°C)	500
Rampa (°C s ⁻¹)	7
Hold (s)	20
Fluxo de Argônio	2 L h ⁻¹
Pirólise 2	
Temperatura (°C)	1200
Rampa (°C s ⁻¹)	30
Hold (s)	30
Fluxo de Argônio	2 L h ⁻¹
Auto-zero	
Temperatura (°C)	1200
Rampa (°C s ⁻¹)	0
Hold (s)	6
Fluxo de Argônio	Zero
Atomização	
Temperatura (°C)	2200
Rampa (°C s ⁻¹)	2500
Hold (s)	6
Fluxo de Argônio	Zero
Limpeza	
Temperatura (°C)	2500
Rampa (°C s ⁻¹)	1000
Hold (s)	5
Fluxo de Argônio	$2 L h^{-1}$

Determinação de δ¹⁵N e δ¹³C

A composição elementar do tecido muscular de peixe foi determinada a partir de uma massa de aproximadamente 0,5 mg (tecido muscular) em cápsula de Sn. A determinação dos teores de carbono e nitrogênio foi realizada no Analisador Elementar Flash 2000 (Organic elemental analyzer-thermoscientific). Aquantificação foi realizada utilizando-se curvas decalibração obtidas com padrão fornecido pela Thermo Acetanilida.

Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. O nível de reprodutibilidade analítica para triplicatas da mesma amostra foi a partir de 95 %. O limite de detecção para C e N foram 0,05 %, 0,02 %, respectivamente.

As razões isotópicas foram determinadas no Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), utilizando o Flash 2000 (Organicelementalanalyzer–thermoscientific), o qual é acoplado a interface Conflo IV e na sequencia ao Delta V Advantage isotope ratio mass spectrometer-ThermoScientific). Os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio são determinados por um sistema em linha composto por um forno duplo contendo uma coluna de oxidação a 1020 °C e uma coluna de redução a 650 °C. Os gases resultantes são quimicamente secos e após separação cromatográfica injetados no espectrômetro de massas para determinação das razões isotópicas.

As amostras foram mensuradas em relação aos gases dióxido de carbono e nitrogênio analiticos fornecidos pela White Martins, que foram calibrados em relação aos padrões isotópico de trabalho de ureia fornecido pelo IVA-Analysentechnik-Germany 330802174 (CH₄N₂O Mw= 60, C= 20%, N= 46%) de composição isotopica (δ^{13} C= -39,79 ‰ e δ^{15} N= -0,73 ‰). Tendo como referência para o carbono isotópico ao PDB e para N o nitrogênio atmosférico.

Ocontrole de qualidade foi checado com corridas de amostra certificada (Elemental Microanalysis Protein Standard OAS de composição isotópica certificada δ^{13} C= -26,98 ‰ e δ^{15} N= 5,94 ‰) a cada dez amostras. A Precisão foi baseada em analises em tripicatas e ficaram abaixo de ± 0,2 ‰ para o δ^{13} C e o δ^{15} N.

5.10 Análise estatística

O programa Statistica[®] 7.0 para Windows (StatSoft, Inc 1984-2004, USA) foi utilizado nos testes de distribuição normal e testes não-paramétricos. As análises de variância foram conduzidas pelos testes Kruskal-Wallis e Mann-Whitney (teste U) para a definição das diferenças significativas entre os valores dos isótopos estáveis δ^{15} N e δ^{13} C, e nas concentrações de Hg e Se nos diferentes tecidos estudados. Valores de p abaixo de 0,05 indicam diferença significativa.

O teste não-paramétrico de Spearman foi adotado para identificar possíveis correlações entre as concentrações de Hg e Se, e os valores dos isótopos estáveis de δ^{13} C e δ^{15} N com os parâmetros individuais dos organismos estudados.

Todos os testes foram calculados para um nível de confiança de 95 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1

6

Material de referência, limite de detecção e limite de quantificação para as concentrações de selênio e mercúrio

Os limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q), sob as condições otimizadas do método empregado para a determinação de Se e Hg, foram estimado de acordo com as definições da IUPAC (L.D. = $3 \ s/m$ e L.Q. = $10 \ s/m$, onde *m* é a inclinação da curva de calibração e *s* é o desvio-padrão de pelo menos 10 replicatas do branco). Os valores encontrados para o material de referência certificado (MCR - National Research Concil – Canadá DORM-2 – amostra de tecido múscular de dogfish) apresentam um coeficiente de variação menor que 10 % (Tabela 15), demonstrando a boa precisão do método analítico empregado. A aplicação de um teste-t não indicou diferenças significativas (p > 0,05) entre o valor certificado e o valor observado para os elementos determinados.

Tabela 15 – Limite de detecção, quantificação (instrumental) e valores do material de referência certificado (MCR) em peso seco.

	Se	Hg
Limite de detecção	0,87 μg L ⁻¹	$0,12 \mu g L^{-1}$
Limite de quantificação	2,8 μgL ⁻¹	0,40 µg L ⁻¹
MCR (valor certificado)	$1,40 \pm 0,09 \text{ mg kg}^{-1}$	$4,64 \pm 0,26 \text{ mg kg}^{-1}$
MCR (valor encontrado)	$1,37 \pm 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ N=12	$\begin{array}{c} 4,50 \pm 0,16 \ mg \ kg^{\text{-1}} \\ N{=}17 \end{array}$

6.2

Material de referência e limite de detecção para a determinação dos valores de δ^{13} C e δ^{15} N

Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A reprodutibilidade analítica

para triplicatas da mesma amostra foi de 95 %. O limite de detecção para C e N foram, 0,05 % e 0,02 %, respectivamente.

O controle de qualidade foirealizado a partir da análise de amostra certificada (Elemental Microanalysis Protein Standard OAS de composição isotópica certificada δ^{13} C= -26,98‰ e δ^{15} N= 5,94‰) acada dez amostras. A reprodutilbilidade foi baseada em análises em triplicatas e forammenores do que ± 0,2 ‰ para o δ^{13} C o para o δ^{15} N.

Os resultados de δ^{13} C e δ^{15} N são obtidos inicialmente através da relação com os padrões de trabalho para depois serem expressos em relação ao carbonato da formação Pee Dee (Belamite) para δ^{13} C e em relação ao N₂ atmosférico para δ^{15} N. A precisão da análise foi de 0,1‰.

6.3

Mercúrio e selênio nos cetáceos

6.3.1

Tursiops truncatus

Os resultados do golfinho-nariz-de-garrafa (Tabela 16), apresentaram grande variação em todos os tecidos, especialmente para concentração de mercúrio. No tecido muscular as concentrações do metal variaram de 0,69 a 11 mg kg⁻¹. No fígado essa variação foi ainda maior, de 9,9 a 230 mg kg⁻¹. No rim também foi observada uma variação bem expressiva 7,7 a 45 mg kg⁻¹.

O selênio apresentou uma variação nas concentrações no fígado de 8,6 a 83 mg kg⁻¹, no músculo de 4,3 a 1,3 mg kg⁻¹ e no rim de 7,4 a 10 mg kg⁻¹. A grande amplitude nas concentrações dos elementos-traço, nos tecidos dos cetáceos, é frequentemente observada em uma série de estudos e pode estar relacionada a diferentes fatores como comprimento, idade, dieta, região, características específicas de cada indivíduo (Moura et al., 2012; Seixas et al. 2008; Lemos et al., 2013; Kehrig et al., 2009b; Pompe-Gotal et al., 2009; Stavros et al., 2011; Bilandzic et al. 2012).

No presente trabalho apenas um indivíduo apresentou razão entre o número de mols de Se e Hg (RM) < 1 no músculo e no fígado. Outros dois

golfinhos *T. truncatus* apresentaram RM < 1 apenas no tecido hepático, enquanto um no tecido renal.

Uma série de estudos sobre este golfinho foi realizada em diferentes regiões do planeta. Na Flórida (EUA) em 2012 Hong et al., determinou os níveis de Hg e Se em diferentes tecidos do golfinho-nariz-de-garrafa, as concentrações de mercúrio foram semelhantes ao presente estudo apenas no músculo (2,9 mg kg⁻¹ peso seco convertido), tanto no fígado quanto no rim as concentrações ficaram abaixo das médias encontradas no presente trabalho, 2,9 mg kg⁻¹ e 2,2 mg kg⁻¹ (p.s. convertido), respectivamente. As concentrações de selênio se mostraram mais baixas que as encontradas no atual estudo, no músculo 0,72 mg kg⁻¹, no fígado 2,15 mg kg⁻¹ e no rim 0,43 mg kg⁻¹ (p.s. convertido).

Tabela 16 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Tursiops truncatus*.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo N=11	[Hg] [Se]	$3,5 \pm 2,9 \\ 2,2 \pm 0,9$	3,0 1,9	$2,6 \pm 2,1$
Fígado N=7	[Hg] [Se]	$99,2 \pm 75,2$ $47,2 \pm 29,4$	94,0 57,6	$1,5 \pm 0,7$
Rim N=5	[Hg] [Se]	$19,0 \pm 15,4 \\ 9,5 \pm 1,3$	14,4 9,9	1,8 ± 1,0

No Mar Adriático, dois diferentes trabalhos apresentaram concentrações de mercúrio muito superiores as encontradas aqui para o golfinho-nariz-degarrafa. Em 2009 as concentrações no músculo (108,6 mg kg⁻¹), fígado (1235,1 mg kg⁻¹) e rim (124,9 mg kg⁻¹) (p.s. convertido) foram mais elevadas que encontradas no presente estudo, com destaque para o tecido muscular que apresentou concentração 31 vezes superior (Pompe-Gotal et al., 2009). Mais recentemente, no ano de 2012, as concentrações de Hg se apresentaram ainda mais altas no fígado (1552,5 mg kg⁻¹) e no rim (136,6 mg kg⁻¹), porém no músculo (105,8 mg kg⁻¹) (p.s. convertido) pouco variou em relação ao trabalho de 2009 (Bilandzic et al. 2012). No Japão, em 2010, Endo et al. também encontrou altas concentrações de mercúrio no tecido muscular do *T. truncatus* (141,7 mg kg⁻¹ p.s. convertido), cerca de 40 vezes mais alta que a concentração encontrada neste trabalho.

Em estudo realizado em 2011, foram determinadas as concentrações de Se e Hg para o fígado do golfinho-nariz-de-garrafa, nos estados da Flórida e da Carolina do Sul (EUA). As médias encontradas foram bem distintas, na Flórida, a concentração de Hg foi de 300 mg kg⁻¹, cerca de três vezes mais elevada que encontrada no atual estudo. Enquanto que a concentração de Se de 109 mg kg⁻¹ (p.s.), foi mais de duas vezes superior ao registrado no presente estudo. Na Carolina do Sul as concentrações de ambos elementos foram menores que as encontradas aqui.A concentração de mercúrio no fígado foi de 34,3 mg kg⁻¹ ¹enquanto a concentração de selênio foi de 14,5 mg kg⁻¹ (Stavros et al. 2011).

No Brasil, Lemos e colaboradores (2013) também determinaram Hg e Se no tecido hepático do *T. truncatus* na mesma região estuda por esta pesquisa. Ambas as concentrações mostraram-se semelhantes ao trabalho atual, 42,9 mg kg⁻¹ para o selênio e 123,9 mg kg⁻¹ para o mercúrio (p.s.). Por ser considerado um órgão detoxificante, tanto as concentrações de Hg e Se frequentemente mostramse mais elevadas no fígado do que em outros órgãos (Gailer, 2007).

No rim, as concentrações de Se e Hg foram determinadas em 2003 no litoral da Austrália para dois espécimes do *T. truncatus*. As concentrações encontradas para o selênio foram de 14,8 e 8,3 mg kg⁻¹ (p.s. convertido), enquanto que para o mercúrio a concentração foram de 8,7 e 1,2 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) (Law et al., 2003). Em outra pesquisa realizada na China, em 2001, a concentração de selênio no rim do golfinho-nariz-de-garrafa também ficou próxima daquela aqui registrada (9,4 mg kg⁻¹ p.s.) (Parsons e Chan, 2001)..

A RM é frequentemente observada em mamíferos marinhos como um indício da detoxificação do mercúrio (Meador et al., 1999; Bustamante et al., 2003; Law et al., 2003; Gailer, 2007; Lailson-Brito et al., 2012). No caso do *T truncatus* aqui estudado, foi observado que na média, todos os tecidos apresentaram a concentração em número de mols de Se superior à do Hg, o que, para muitos autores, caracteriza a ação detoxificante do selênio (Ralston, 2008;
Ralston, 2009; Watanabe et al, 1999; Ralston et al., 2008; Carvalho et al., 2008). Hong et al., em 2012, também determinou as concentrações de selênio e mercúrio para diferentes tecidos do golfinho-nariz-de-garrafa, e consequentemente, a RM. No fígado e no rim a concentração em número de mols do selênio superou a de mercúrio, entretanto no tecido muscular a RM < 1 (RM= 0,6).

O teste estatístico não paramétrico de Spearman foi empregado para a determinação de possíveis correlações entre as concentrações de Hg e Se nos diferentes tecidos com parâmetros individuais de cada indivíduo, como ano da morte do golfinho e o seu comprimento (cm).

A única correlação observada para o *T. truncatus*, foi entre a concentração de selênio no músculo e o ano de morte do animal.

Por ser uma correlação negativa, indica que a concentração de Se no músculo do golfinho-nariz-de-garrafa é menor em indivíduos que foram encontrados mortos nos últimos anos (Figura 24).



Figura 24 – Correlação linear entre o ano da morte e a concentração de selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo do*Tursiops truncatus*.

A concentração de selênio nos organismos marinhos pode variar de acordo com a biodisponibilidade deste elemento nesses ambientes, sendo quefatores físicos e químicos podem interferir nesse processo (Lenz e Lens 2009).

O teste estatístico não paramétrico Mann-Whitney (Teste U) não apresentou diferença significativa para as concentrações de Hg e Se e o gênero do *T. truncatus*, o mesmo ocorrendo entre espécimes maduros (N= 6) e juvenis (N= 5).

6.3.2 Sotalia guianensis

As concentrações de mercúrio e selênio nos tecidos hepático, renal e muscular do boto-cinza (Tabela 17), apresentaram grande amplitude. No rim a variação observada foi bem menos significativa para os dois elementos (Hg de 2,9 a 8,1 mg kg⁻¹ e Se de 10,8 a 13,6 mg kg⁻¹). No tecido muscular a variação foi bem expressiva para ambos elementos, Hg de 0,70 a 11,3 mg kg⁻¹ e Se de 0,67 a 2,4 mg kg⁻¹, o que também ocorreu com o fígado, que apresentou uma variação na concentração de mercúrio de 11,1 a 186 mg kg⁻¹ e selênio de 7,5 a 84 mg kg⁻¹.

De todas as 22 amostras de músculo, apenas cinco apresentaram RM < 1. No tecido hepático apenas um indivíduo apresentou maior concentração em número de mols de Hg e nenhuma amostra de rim apresentou RM < 1. Também na costa norte fluminense Seixas et al., em 2009, determinou as RM no fígado do boto-cinza, de todos 19 indivíduos analisados apenas 6 apresentaram RM < 1.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$3,0 \pm 2,5$	2,3	$1,7 \pm 1,0$
N=22	[Se]	$1,3 \pm 0,4$	1,3	
Fígado	[Hg]	$65,6 \pm 63,4$	47,5	$1,2 \pm 0,3$
N=7	[Se]	$29,8 \pm 28,1$	20,4	
Rim	[Hg]	$5,8 \pm 2,7$	6,1	3,8 ± 0,6
N=4	[Se]	12,2 \pm 1,9	12,2	

Tabela 17 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Sotalia guianensis*.

Dentre os espécimes do boto-cinza, um era feto, o que possibilitou o estudo da transferência de elementos-traço via placenta, as concentrações de selênio e mercúrio no músculo apresentaram comportamentos diferentes. Para o mercúrio, a concentração na mãe (8,0 mg kg⁻¹) foi cerca de, 3,5 vezes maior que

no feto (2,3 mg kg⁻¹), enquanto que para o selênio as concentrações foram bem próximas, 1,4 mg kg⁻¹ para o feto e 1,5 mg kg⁻¹ para mãe. Para o tecido hepático só houve análise no feto, este apresentou concentração mais baixa que a média encontrada para a espécie, tanto para o Se (7,9 mg kg⁻¹) quanto para o Hg (11 mg kg⁻¹).A concentração de Hg encontrada no feto pode indicar que o mercúrio tem a capacidade de ultrapassar a barreira placentária (Gerpe et al., 2002).

Na costa amazônica, Moura et al. (2012), determinou a concentração de mercúrio no músculo do *S. guianensis*, o valor encontrado foi a metade (1,48 mg kg⁻¹ – p.s. convertido) do registrado no presente estudo. Todavia no estado do Espírito Santo a concentração do metal foi duas vezes maior que a registrada no presente trabalho (6,66 mg kg⁻¹ – p. s. convertido) (Lopes et al., 2008).

O boto-cinza da Baía de Guanabara (RJ) apresentou concentração de Hg muscular próxima à encontrada no presente estudo. Em 2004, Kehrig e colaboradores encontraramuma concentração de 2,6 mg kg⁻¹ (p.s. peso convertido) de Hg no tecido muscular do boto-cinza, esta concentração está cerca de 0,4 mg kg⁻¹ abaixo da concentração encontrada no presente estudo. Mais recentemente, em 2012, a concentração de mercúrio no músculo encontradapor Bisi et al., foi de 3,4 mg kg⁻¹ (p.s. - peso convertido) para o *S. guanensis* da Baía de Guanabara, concentração 0,4 mg kg⁻¹ acima da registrada no trabalho atual.

Em outros três estudos realizados no litoral norte do Rio de Janeiro, foram encontradas diferentes concentrações de Hg no músculo do boto-cinza. Em 2008 a concentração de Hg no músculo do *S. guianensis* foi de 2,70 mg kg⁻¹(p.s. - peso convertido) (Carvalho et al, 2008). No ano de 2009, a concentração encontrada por Kehrig et al. (2009b), foi de 3,28 mg kg⁻¹ (p.s. convertido). Em 2011, Moura et al. (2012), encontraram uma concentração de 3,96 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) no músculo do boto-cinza. Com exceção do trabalho de 2008, os outros dois apresentaram concentração de Hg no músculo acima das encontradas no presente trabalho.

Estudo realizado nos estados de São Paulo e Paraná apresentou concentração de mercúrio (77 mg kg⁻¹, p.s.) e selênio (38 mg kg⁻¹, p.s.), no fígado, acima das aqui registradas para o boto-cinza (Kunito et al. 2004). Em outro trabalho no litoral norte do estado do Rio de Janeiro, as concentrações de Hg (27 mg kg⁻¹, p.s.) e Se (14 mg kg⁻¹, p.s.) no fígado, foram a metade das aqui

reportadas (Seixas et al., 2009a). Mais recentemente, na Região Norte Fluminense, as concentrações encontradas no fígado do boto-cinza foram mais baixas que encontradas no atual estudo para ambos elementos, 47,88 mg kg⁻¹, (p.s.) para o Hg e 11,83 mg kg⁻¹ (p.s.) para o Se (Lemos et al., 2013).

A concentração de Hg no rim foi determinada apenas para o *Sotalia fluvialis* no estado do Ceará. Com uma concentração de 1,24 mg kg⁻¹ (p.s.), foi cerca de cinco vezes menor que a do presente estudo (Monteiro-Neto et al., 2003).

O teste estatístico de Spearman apresentou correlação positiva (p < 0,0001) para as concentrações de Hg e Se no fígado do boto-cinza, ou seja, os golfinhos que apresentaram concentrações mais elevadas de Hg no fígado também apresentaramas mais altas concentrações de Se no fígado, o que também é observado em outros trabalhos (Lailson-Brito et al., 2012; Lemos, 2012).

Também foi observada correlação linear positiva (r = 0,9926) para as concentrações de Hg e Se no fígado do boto-cinza (Figura 25), Este resultado pode ser explicado pelo fato do fígado ser um dos protagonistas no processo de detoxificação do mercúrio, já que a formação do seleneto de mercúrio ocorre neste órgão. Em 2012 Lailson-Brito et al., identificou uma possível rota de desmetilação via a formação de selenetos de mercúrio no fígado do *S. guianensis*, essa rota consiste na imobilização do metal e consequentemente na redução dos seus danos. É possível dizer que o fígado desempenha um papel de destaque no processo de detoxificação do mercúrio, o que pode está relacionado com os altos valores encontrados de Se e Hg no fígado do boto-cinza.

O teste U foi empregado para determinar possíveis diferenças nas concentrações de Hg e Se e o gênero do boto-cinza, entretanto não foi identificada diferença significativa entre machos e fêmeas. Geralmente os golfinhos não apresentam diferenças na bioacumulação de elementos-traço entre os sexos (O'Shea, 1999; Di Beneditto et al., 2011, Monteiro-Neto et al. 2003; Kunito et al. 2004; Seixas et al., 2009a).



Figura 25 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio e selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado da *Sotalia guianensis*.

O teste Mann-Whitney entre maduros e juvenis apontou diferença significativa para as concentrações de Hg no músculo da *S. guianensis* (Figura 26). Os golfinhos adultos apresentaram concentrações, cerca de, três vezes maiores de Hg no músculo que os golfinhos jovens. A diferença na concentração de Hg entre esses dois grupos pode está ligada a maior exposição ao mercúrio que os golfinhos maduros apresentam ao longo da vida (Carvalho et al., 2008; Moura et al., 2012).



Figura 26 – Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentraçãode mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros (N= 11) e juvenis (N= 5) da *Sotalia guianensis*.

6.3.3 Pontoporia blainvillei

Foi observada grande variação nas concentrações de mercúrio no tecido hepático da toninha $(2,0 - 59 \text{ mg kg}^{-1})$, onde a concentração mais alta encontrada foi cerca de 30 vezes superior a concentração mais baixa. No tecido muscular $(0,74 - 4,7 \text{ mg kg}^{-1})$ essa diferença foi de 6 vezes. Para o selênio no músculo, as concentrações variaram de 1,1 a 2,6 mg kg⁻¹. No fígado a variação na concentração de selênio foi de 4,8 a 15 mg kg⁻¹. No rim a variação para os resultados dos dois elementos foi de 1,2 a 2,1 mg kg⁻¹ para o mercúrio e 4,4 a 12,0 mg kg⁻¹ para o selênio.

As RM encontradas na toninha, foram acima de 1 em todos tecidos, com destaque para o tecido renal que apresentou a RM mais elevada entre as espécies de golfinhos aqui pesquisada (Tabela 18). Individualmente, as RM ficaram em sua maioria acima de um. De todos os 21 indivíduos, 2 apresentaram RM abaixo de 1 e apenas um no fígado. No rim o destaque foi o alto valor da RM, onde o indivíduo de menor RM apresentou uma concentração em número de mols de selênio sete vezes maior que a de mercúrio.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$1,8 \pm 1,0$	1,6	3,2 ± 1,7
N=21	[Se]	$1,9 \pm 0,43$	1,8	
Fígado	[Hg]	$11,2 \pm 15,2$	4,5	4,8 ± 3,7
N=15	[Se]	$10,2 \pm 3,9$	10,1	
Rim	[Hg]	$1,5 \pm 0,35$	1,4	12,7 ± 3,6
N=5	[Se]	$7,6 \pm 2,6$	7,5	

Tabela 18 – Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Pontoporia blainvillei*.

Foi possível determinar a transferência dos elementos-traço entre mãe e o feto da toninha. A concentração de mercúrio no músculo da mãe (3,6 mg kg⁻¹) foi 1,5 vezes maior que o feto (2,4 mg kg⁻¹), enquanto que a concentração de selênio foi similar entre o feto (1,7 mg kg⁻¹) e a mãe (1,1 mg kg⁻¹). No fígado essa diferença foi ainda maior para o mercúrio, onde a mãe (59,0 mg kg⁻¹) apresentou uma concentração cerca de dez vezes maior que o feto (5,6 mg kg⁻¹). Para o selênio as concentrações foram similares para mãe 15,1 mg kg⁻¹ e o feto 13,6 mg kg⁻¹. Estudos anteriores identificaram a transferência de mercúrio via placenta e ou lactação entre os mamíferos marinhos (Gerpe et al., 2002; Lahaye et al., 2007).

Dois trabalhos determinaram as concentrações de mercúrio no litoral norte fluminense para esta espécie. Em 2008, Carvalho et al., registrou baixos níveis de mercúrio no músculo (0,62 mg kg⁻¹ – p.s. convertido) e no fígado (3,9 mg kg⁻¹ – p.s. convertido) da toninha, ficando abaixo do encontrado no presente trabalho. No ano de 2011, a concentração de Hg no músculo da toninha foi de 1,10 mg kg⁻¹ (p.s.), porém ainda abaixo do registrado no atual estudo (Di Beneditto et al., 2011).

As concentrações de Hg e Se,no fígado,foram determinadas em 2013 por Lemos et al., na costa norte fluminense. Os níveis encontrados ficaram abaixo dos aqui reportados, 1,1 e 3,0 mg kg⁻¹ (p.s.), respectivamente. Também na costa norte do Rio de Janeiro, Seixas et al. (2009) determinou selênio no fígado da toninha, 3,2 mg kg⁻¹ (p.s.) ficando abaixo das concentrações aqui apresentadas.

As concentrações dos elementos-traço no fígado da toninha foram determinadas em diferentes regiões da costa brasileira. Nos estados de São Paulo e Paraná, Kunitto et al. (2004), encontrou níveis mais baixos de mercúrio (3,5 mg kg⁻¹ p.s.) do que os valores encontrados no presente trabalho. Porém a concentração de selênio (9,1 mg kg⁻¹ p.s.) foi 0,9 mg kg⁻¹ menor que o resultado do presente estudo. Em 2009, um estudo realizado nos estados do Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul, tanto o mercúrio quanto o selênio ficaram abaixo dos níveis determinados no atual estudo para o fígado (Hg 6,0 mg kg⁻¹ e Se 6,5 mg kg⁻¹ p.s.). No rim, o resultado para o mercúrio foi o mesmo encontrado no presente estudo (1,5 mg kg⁻¹ p.s.). Já a concentração de Se foi 0,2 mg kg⁻¹ mais elevada (7,8 mg kg⁻¹ p.s.) que o resultado encontrado aqui (Moreira et al., 2009).

Em 2007, Seixas et al. determinou as concentrações de mercúrio e selênio no fígado das P. blainvillei encontradas mortas no litoral fluminense e gaúcho. No Rio de Janeiro, as concentrações foram mais baixas para ambos elementos nas amostras de fígado (Hg 2,6 mg kg⁻¹ e Se 3,2 mg kg⁻¹ p.s.), todavia na região sul, os níveis ficaram próximos (10,7 mg kg⁻¹ p.s. de Hg e 11,1 mg kg⁻¹ p.s. de Se) aos encontrados neste estudo. Essa diferença, segundo os autores, pode está relacionada a uma série de fatores ambientais e fisiológicos, além da grande complexidade da cadeia alimentar marinha. Ele aponta algumas características importantes, como a diferença genética e geográfica entre as populações (Secchi et al., 2003a), diferenças de crescimento e reprodução (Ramos et al., 2000; Barreto e Rosas, 2006; Danilewicz, 2003; Secchi et al., 2003a), além de mudanças nos hábitos alimentares (Di Beneditto e Ramos, 2001a; Danilewicz et al., 2002; Secchi et al., 2003b). Para as amostras renais essa diferença não foi observada e as concentrações de mercúrio e selênio foram próximas das registradas no presente trabalho. Na região sul a concentração foi de 1,7 mg kg⁻¹ para o mercúrio e de 7,0 mg kg⁻¹ para o selênio, enquanto que no litoral do Rio de Janeiro, a concentração foi de 1,4 mg kg⁻¹ para o Hg e de 7,0 mg kg⁻¹ para o Se (p.s.) (Seixas et al., 2007).

No litoral argentino, outros estudos apontam para concentrações de mercúrio mais altas para os órgãos da toninha. Em 1990, Marcovecchio et al., determinaram as concentrações de mercúrio nos tecidos, muscular, hepático e renal da P. blainvillei, os níveis encontrados ficaram bem mais altos do que os resultados do atual estudo. No músculo a concentração de Hg foi bem mais elevada, sendo cerca de seis vezes maior que a encontrada aqui (11,1 mg kg⁻¹ p.s. convertido), também houve grande diferença nas concentrações encontradas no rim, cerca de cinco vezes maior o resultado encontrado no presente estudo (8,3 mg kg⁻¹ p.s. convertido), somente no fígado (13,1 mg kg⁻¹ p.s. converido), a concentração foi um pouco maior que a reportada aqui. Os autores resaltam uma característica na absorção de Hg no músculo e no rim, desta espécie de golfinho. Outros cetáceos normalmente apresentam maior concentração de Hg no rim do que no músculo, entretanto isso não é observado com frequência na P. blainvillei. Uma das possíveis hipóteses para esse comportamento, é que esta espécie pode ficar por longos períodos em águas de baixa salinidade, o equilíbrio osmótico natural pode ser considerado um mecanismo de eliminação de soluto (caso do Hg) em águas de baixa salinidade, esse fenômeno produz uma parcial detoxificação no rim da toninha, com isso uma menor concentração de Hg neste órgão. Processo similar também pode ser observado na *Phocoena phocoena* (Leatherwood e Reeves, 1983). Na região da Foz do Rio da Prata, Argentina, Gerpe et al. (2002), também encontram concentrações de mercúrio mais elevadas que as observados aqui, no fígado da franciscana, 29,01 mg kg⁻¹ (p.s.) e no rim, 7,62 mg kg⁻¹ (p.s.).

Outros trabalhos também apontam para altos valores de RM nos tecidos da toninha. Em trabalho realizado em duas regiões diferentes do litoral brasileiro, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul, Seixas et al. (2007) encontraram RM 4:1 no fígado. O rim registrou RM 16:1, mais elevada que o presente trabalho. Enquanto que Lemos et al. (2013) também determinaram a RM para a toninha na mesma região aqui estudada. A RM foi de 4:1 no fígado.

A espécie *P. blainvillei* apresentou correlações positivas de Spearman (p < 0,05) entre o comprimento total e as concentrações de mercúrio no músculo e no fígado, ou seja, a concentração de mercúrio no fígado e no músculo foi mais elevada em indivíduos de maior comprimento. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos, tanto no tecido muscular quanto no hepático (Di Beneditto et al., 2011; Carvalho et al., 2008; Seixas et al, 2007).

Outra correlação positiva foi observada entre a concentração de Hg no músculo e no fígado, ou seja, indivíduos com maior concentração de Hg no fígado, também apresentaram maior concentração de Hg no músculo. Esse comportamento não foi observado para a toninha em outros estudos (Carvalho et al., 2008; Marcovecchio et al., 1990). Entretanto Cáceres-Saez et al. (2013) encontrou essa mesma relação para a espécie de golfinho *Cephalorhynchus c. commersonii* e Cecílio et al. em 2006 também observa o mesmo fenômeno entre espécimes de *Delphinus delphis*.

Foi observada correlação positiva de Spearman (p < 0,05) entre as concentrações de Hg e Se no fígado da toninha, isso quer dizer que indivíduos que apresentaram altas concentrações de mercúrio no fígado, também apresentaram maiores conentrações de selênio hepático. Seixas et al. (2008) também encontrou correlações positivas entre as concentrações de Se e Hg no tecido hepático e renal da *Pontoporia blainvillei*. Esta correlação pode estar ligada à interação entre esses dois elementos no papel detoxificante do selênio (Arai et al., 2004).

A Figura 27 apresenta a correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio no músculo e a concentração de mercúrio no fígado.



Figura 27 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio no músculo e no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco) da *Pontoporia blainvillei*.

O teste Mann-Whitney (teste U) não apontou diferença significativa entre o gênero e as concentrações de selênio e mercúrio. Normalmente não é observada diferençaentre as concentraçãoes de elementos-traço nos machos e fêmeas desta e de outras espécies de golfinhos (O'Shea, 1999; Di Beneditto et al., 2011). Entre os indivíduos adultos e jovens também não foi observada diferença significativa para as concentrações de mercúrio e selênio no músculo, fígado ou rim da *P. blaivillei*.

A Figura 28 apresenta a correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio e selênio no fígado da *P. blainvillei*.



Figura 28 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio e selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado da *Pontoporia blainvillei*.

6.3.4 Stenella frontalis

A faixa dos resultados no fígado da *S. frontalis* ficou entre 6,2 e 254 mg kg⁻¹ para o Hg, e entre 6,0 e 25 mg kg⁻¹ para o Se. No rim, mesmo com poucos resultados, a variação também foi expressiva para a concentração de mercúrio, que variou entre 2,79 e 18,9 mg kg⁻¹, enquanto que a concentração de selênio foi de 6,91 a 12,9 mg kg⁻¹. No tecido muscular os resultados ficaram entre 1,0 - 4,2 mg kg⁻¹ para o mercúrio e 1,0 - 2,5 mg kg⁻¹ para o selênio

O golfinho-pintado-do-atlântico apresentou RM < 1 no rim, fígado e músculo (Tabela 19). Esse comportamento resalta o efeito protetor do selênio (Ralston, 2008; Ralston, 2009; Watanabe et al, 1999; Ralston et al., 2008; Carvalho et al., 2008). Entre os indivíduos, um apresentou RM < 1 no músculo e no fígado, enquanto outros dois apenas no tecido hepático, no rim nenhum golfinho apresentou RM > 1.

Na Região dos Lagos, Lemos et al. (2013) determinaram as concentrações de Hg e Se no fígado no *S. frontalis*. Tanto os resultados do Hg (137,3 mg kg⁻¹ p.s.) quanto de Se (56,53 mg kg⁻¹ p.s.) se mostraram superiores aos encontrados no presente estudo (Tabela 19). Ainda na Região dos Lagos, Seixas et al. (2009), determinou selênio no fígado do golfinho-pintado-do-Atlântico, e a concentração de 15,92 mg kg⁻¹ (p.s.) foi próxima àquela encontrada aqui. Nos estados de São Paulo e Paraná, Kunitto et al. (2004), também encontraram concentrações mais altas que os reportados aqui para o Hg (140 mg kg⁻¹ p.s.) e o Se (79 mg kg⁻¹ p.s.) no fígado desta espécie. A concentração de Hg no fígado foi aproximadamente o dobro da encontrado no atual estudo, enquanto que a concentração de selênio foi cerca de seis vezes maior.

Outros estudos acerca da contaminação por elementos-traço foram realizados para a *S. frontalis*, em diferentes regiões do Atlântico. Em estudo realizado 2014, no Arquipélago de São Vicente, América Central, a concentração de Hg no músculo (4,22 mg kg⁻¹ p.s. convertido) foi superior a encontrada no atual estudo (Fielding e Evans, 2014). Na Ilha de Açores (Portugal) Gonçalves et al. publicou dois trabalhos, nos anos de 1992 e 1996. No ano de 92, a concentração de Hg no músculo (2,59 mg kg⁻¹ p.s. convertido) foi superior à cocentração encontrada em 96 (1,85 mg kg⁻¹ p.s. convertido), porém nos dois

estudos as concentrações de Hg foram inferiores às reportadas no presente trabalho. Entretanto no ano de 1996, Gonçalves et al. também determinaramas concentrações de mercúrio no fígado, a concentração de 16,25 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) foi novamente inferior ao encontrado no presente trabalho. Em 2015, no Mar Mediterrâneo, Borrell et al. determinou Hg e Se em diferentes tecidos do *Stenella coeruleoalba*, os níveis de ambos elementos ficaram bem acima dos aqui determinados, no músculo (55,50 mg Hg kg⁻¹ e 17,79 mg Se kg⁻¹ p.s.), no rim (57,4 mg Hg kg⁻¹ e 31,1 mg Se kg⁻¹ p.s.) e no fígado (544,2 mg Hg kg⁻¹ e 230,9 mg Se kg⁻¹ p.s.).

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$2,9 \pm 1,3$	3,3	$1,1 \pm 0,3$
N=7	[Se]	$1,8 \pm 0,5$	1,7	
Fígado N=5	[Hg] [Se]	$78 \pm 103 \\ 12,9 \pm 7,9$	42,2 8,4	1,7 ± 1,5
Rim	[Hg]	$9,0 \pm 8,6$	5,3	$7,5 \pm 5,9$
N=3	[Se]	$9,9 \pm 4,2$	9,9	

Tabela 19 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Stenella frontalis*.

O teste não paramétrico de Spearmam apontou correlações positivas entre o comprimento e as concentrações de mercúrio no músculo e no fígado, ou seja, as concentrações de mercúrio no músculo e no fígado são mais elevadas em *S. frontalis* de maior comprimento. As concentrações de Hg no músculo e no fígado também apresentaram correlação positiva, assim, indivíduos com concentração de Hg no músculo mais alta também apresentaram concentração de Hg no fígado mais elevada.

A Figura 29 indica a forte correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio no músculo e o comprimento total da espécie *S. frontalis*.



Figura 29 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e comprimento total (cm) da *Stenella frontalis*.

Em dois estudos realizados no Mar mediterrâneo, Borrell et al. (2014) (2015) identificaram alta correlação positiva entre o comprimento e a concentração de mercúrio no músculo e no fígado da *Stenella coeruleoalba*. Tanto em 2014, quanto em 2015, os níveis de mercúrio foram mais elevados em golfinhos de maior comprimento. A relação entre o tamanho e a concentração de Hg já foi observada para mamíferos marinhos em outros trabalhos (Law, 1996; Das et al., 2003). O comprimento pode está relacionado com a idade do animal, portanto animais maiores, ou mais velhos, podem apresentar maior concentração de Hg em seus tecidos. Esse comportamento pode estar ligado à alimentação diferenciada dos indivíduos adultos e o maior tempo de exposição aos contaminantes pelos espécimes mais velhos (Andre et al., 1990; Monteiro-Neto et al., 2003; Bennett et al., 2001).

A correlação positiva encontra entre as concentrações de mercúrio no fígado e no músculo, pode indicar a interação entre esses dois órgãos na mobilidade do mercúrio no organismo da *S. frontalis*. Essa correlação já foi observada em outras espécies de cetáceos (Cáceres-Saez et al., 2013; Cecílio et al. em 2006).

O teste U entre machos e fêmeas não apontou diferença significativa para as concentrações de Se e Hg. O mesmo teste não observou diferença significativa para os espécimes maduros (N= 5) e juvenis (N= 2).

6.3.5 Steno bredanensis

A espécie *S. bredanensis* foi a que apresentou as maiores concentrações de Hg do atual estudo (Tabela 20), sendo que no fígado as mais elevadas concentrações, que variavam entre 4,1 e 1424 mg kg⁻¹ para o mercúrio e 5,3 a 187 mg kg⁻¹ para o selênio. No músculo as concentrações do metal (1,7 - 22,3 mg kg⁻¹) variaram mais que as de selênio (1,3 - 4,4 mg kg⁻¹).

As RM, ficaram abaixo de 1 no músculo e no fígado. Isso pode sugerir que esses golfinhos estão mais vulneráveis aos efeitos adversos do mercúrio (Ralston, 2008; Ralston, 2009; Watanabe et al, 1999; Ralston et al., 2008; Carvalho et al., 2008). Na Flórida (EUA) em 2003 Mackey et al. encontram RM > 1 no fígado (entre 1,25 e 2,2) do *S. Bredanensis* e identificou comportamento semelhante para outros metais, como prata e o estanho. Nos resultados individuais, dois golfinhos apresentaram RM maior que um no músculo e apenas um no fígado. No rim somente um golfinho foi analisado e este apresentou RM > 1.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$9,8 \pm 7,0$	8,6	0,9 ± 0,8
N=9	[Se]	$2,3 \pm 0,9$	2,1	
Fígado	[Hg]	684 ± 479	653,7	0,9 ± 1,2
N=6	[Se]	111 \pm 69	125,5	
Rim	[Hg]	22,0	22,0	1,1
N=1	[Se]	9,4	9,4	

Tabela 20 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Steno bredanensis*.

No litoral leste fluminense, Moura (2013), determinou as concentrações de mercúrio e selênio no músculo do *S. bredanensis*. A concentração de Hg (6,26 mg kg⁻¹ p.s.) foi abaixo da encontrada no presente trabalho, enquanto que a concentração de Se (4,33 mg kg⁻¹ p.s.) foi quase dobro. Lemos et al., (2013)

determinou mercúrio e selênio no fígado do golfinho-de-dentes-rugosos na mesma região analisada por este estudo. As concentrações ficaram um pouco abaixo que as aqui determinadas para o Hg (595 mg kg⁻¹ p.s.), porém mais elevadas para o Se (171 mg kg⁻¹ p.s.).

Outros estudos apresentaram concentrações de Hg ainda maiores, em 2016, no Hawaii, Hansen e colaboradores encontraram uma concentração de 776 mg Hg kg⁻¹ (p.s. convertido) no fígado.Enquanto que no litoral japonês, Endo et al. em 2010 encontraram uma concentração de 19,7 mg Hg kg⁻¹ (p.s. convertido) do músculo do *S. bredanensis*. Nos dois estudos as concentrações encontradas foram acima das médias reportadas no atual estudo para esta espécie.

Entretanto concentrações mais baixas de mercúrio e selênio também foram registradas para esta espécie na Flórida (EUA), Mackey et al. (2003), encontraram no fígado do *S. bredanensis*uma concentração de 242 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) de mercúrio, ficando abaixo da média deste trabalho. Entretanto a concentração de selênio no fígado foi de 127 mg kg⁻¹ (p.s. convertido), próxima à concentração encontrada no atual estudo. No rim, a concentração de Hg (25,2 mg kg⁻¹ p.s. convertido) encontrada por Mackey et al. foi próxima ao presente trabalho. Entretanto a concentração de Se (24,8 mg kg⁻¹ p.s. convertido) foi acima do determinado no atual estudo.

O teste estatístico não paramétrico de Spearman foi aplicado sobre os resultados, e identificou correlações positivas entre a concentração de mercúrio no músculo e as concentrações de Se e Hg no fígado, ou seja, a concentração de Hg no músculo é mais alta em indivíduos com maiores concentrações de Se ou de Hg no fígado.

Na Flórida (EUA) em 2003, Mackey et al., encontraram correlação positiva entre as concentrações de selênio e mercúrio no fígado e no rim do golfinho-de-dentes-rugosos, segundo Mackey et al., essa correlação pode refletir a interação bioquímica entre esses elementos, reinterando o efeito detoxificante do Se.

Hansen et al. (2016) no Havaí, encontrou alta correlação positiva entre as concentrações de Hg e Se no fígado do *S. bredanensis*. Outras pesquisas também apontam para correlação positiva entre o Se e o Hg no fígado dos cetáceos (Hansen et al. 2016; Moreira et al., 2009). Entretanto, Moura (2013) determinou

Hg e Se no músculo de 11 *S. bredanensis* encontrados no litoral leste fluminense e não observou relações entre as concentrações desses dois elementos.

A Figura 30 apresenta correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado e músculo do *S. bredanensis*.



Figura 30 - Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado e no músculo do *Steno bredanensis*.

As concentrações de selênio também apresentaram correlação de Spearman positiva entre o músculo e o fígado do golfinho-de-dentes-rugosos, ou seja, assim como o mercúrio, indivíduos com maiores concentrações de selênio no músculo também apresentaram elevadas concentrações de selênio no fígado. Esse comportamento aponta para a relação entre as concentrações de selênio nesses dois órgãos.

A Figura 31 apresenta correlação linear positiva entre a concentração de selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado e músculo do *S. bredanensis*.



Figura 31 – Correlação linear entre as concentrações de selênio no fígado e no músculo (mg kg⁻¹ em peso seco) do *Steno bredanensis*.

88

O teste Mann-Whitney (teste U), não mostrou diferença significativa para as concentrações de Se e Hg entre machos e fêmeas. Entretanto o teste U apontou diferença significativa entre os golfinhos maduros e juvenis para as concentrações de Hg (Figura 32) e Se (Figura 33) no músculo. Os espécimes maduros apresentaram concentração três vezes maior de mercúrio no músculo em relação aos juvenis. Hansen et al. (2016) aponta diferença nas concentrações de Hg e Se no fígado de *S. bredanensis* jovens e adultos no Oceano Pacífico. Essa diferença pode está ligada a um maior tempo de exposição ao mercúrio que os golfinhos mais velhos podem apresentar.



Figura 32 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros (N= 6) e juvenis (N= 3) do *Steno bredanensis*.

Também foi observada uma maior concentração de mercúrio nos tecidos dos indivíduos maduros do golfinho-de-dentes-rugosos em outros trabalhos (Hansen et al., 2016; Mackey et al. 2003).



Figura 33 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo dos golfinhos maduros (N= 6) e juvenis (N= 3) do *Steno bredanensis*.

6.4

Mercúrio e selênio na ave marinha

6.4.1

Sula leucogaster

Foi observada grande variação entre os resultados do atobá-marrom para ambos elementos. No músculo a variação na concentração de mercúrio foi de 0,67 a 5,7 mg kg⁻¹, enquanto que para o selênio a variação foi de 0,87 a 6,9 mg kg⁻¹. No fígado, mesmo com apenas três amostra, também houve uma expressiva diferença entre as concentrações de mercúrio (3,5 - 19 mg kg⁻¹). Essa discrepância entre os resultados pode ser observada pela diferença entre a média e a mediana nas concentrações de Hg, onde a mediana foi aproximadamente a metade da média (Tabela 21). Essa condição reintera o caráter assimétrico dessas amostras.

A RM no músculo desta espécie foi acima de 1 em todos indivíduos pesquisados. Reinterando o possível efeito protetor de selênio sobre o mercúrio. Em 2013 Moura também encontrou RM acima de 1 no músculo do atobá-marrom.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo N=12	[Hg] [Se]	$1,7 \pm 1,5$ $2,8 \pm 1,7$	1,1 2,4	$5,6 \pm 5,2$
Fígado N=3	[Hg]	9,0 ± 8,7	4,5	-

Tabela 21 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos da *Sula leucogaster*.

Não foi identificada correlação de Spearman entre os parâmetros analisados para o atobá-marrom e não foi observada diferença significativa (teste U) entre o sexo e as concentrações de selênio e mercúrio.

Moura, em 2013, determinou as concentrações de mercúrio e selênio no músculo de*S. leucogaster*, encontradas no litoral da Região dos Lagos (RJ). Nesse

estudo o Hg (1,38 mg kg⁻¹ p.s.) apresentou concentração semelhante ao presente trabalho, enquanto os níveis de Se (6,05 mg kg⁻¹ p.s.) foram mais de duas vezes maiores.

No ano de 1996, Kim et al. determinaram a concentração de mercúrio no fígado do atobá-marrom do Pacífico norte, os valores encontrados (7,23 mg kg⁻¹ p.s.) foram inferiores ao presente estudo. Em 1997, Burger encontrou 3 mg Hg kg⁻¹ (p.s.) no fígado da *S. leucogaster* da Flórida (EUA), essa concentração foi três vezes inferior à encontrada no atual trabalho.

6.5

Mercúrio e selênio nos peixes e cefalópodes

6.5.1

Trichiurus lepturus

A concentração do metal mostrou-se bastante variada entre os *T. lepturus*, no músculo a menor concentração (0,22 mg kg⁻¹) foi cerca de quatro vezes menor que a máxima (0,81 mg kg⁻¹). No fígado essa variação foi ainda maior, cerca de cinco vezes (0,37 - 1,9 mg kg⁻¹). Nas concentrações de selênio, essa variação foi menor, tanto no músculo (1,3 - 2,2 mg kg⁻¹) quanto no fígado (4,6 - 8,5 mg kg⁻¹).

A RM para esta espécie foi bastante elevada, nenhum peixe-espada apresentou RM abaixo de 1 (Tabela 22). Destaque para as altas relações RM no fígado, onde um indivíduo apresentou concentração RM de selênio 58 vezes maior que a de mercúrio. Seixas et al., em 2012, também encontrou altos valores de RM no músculo do *T. lepturus* (RM= 22,5) na Região dos Lagos (mesma região aqui estudada), entretanto na Baía da Guanabara (RM= 9,4) e na Baía de Ilha Grande (RM= 7,5) essas relações foram menores.

Em 2012, Seixas et al. determinaram Se e Hg no músculo do peixe-espada em três diferentes regiões do litoral fluminense. Na Baía de Ilha Grande foi registrada a maior concentração de mercúrio (0,35 mg kg⁻¹ p.s.), seguida pela Baía de Guanabara (0,30 mg kg⁻¹ p.s.). A região que apresentou a menor concentração de Hg no músculo do peixe-espada foi a Costa de Búzios (0,13 mg kg⁻¹ p.s.), mesma região do atual estudo. Em todas as regiões pesquisadas, as concentrações do metal foram inferiores àquelas reportadas neste trabalho. As concentrações de selênio no músculo não variaram muito entre as três regiões, mas a Costa de Búzios apresentou a menor concentração (0,88 mg kg⁻¹ p.s.). Na Baía de Guanabara (1,01 mg kg⁻¹ p.s.) e na Baía de Ilha Grande (0,96 mg kg⁻¹ p.s.) as concentrações de Se foram próximas. Entretanto, nas três regiões pesquisas por Seixas et al. (2012) as concentrações de selênio no músculo foram inferiores àquelas encontradas no presente trabalho.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$0,45 \pm 0,24$	0,33	13 ± 6,2
N=12	[Se]	$1,8 \pm 0,32$	1,8	
Fígado	[Hg]	$0,76 \pm 0,45$	0,71	28 ± 16
N=10	[Se]	$6,6 \pm 1,2$	6,3	

Tabela 22 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Trichiurus lepturus*.

No litoral norte de Rio de Janeiro, Kehrig et al., em 2009, também determinaram Se e Hg no músculo do *T. lepturus*. A concentração de mercúrio foi o dobro (1,07 mg kg⁻¹ p.s.) da registrada no presente estudo, enquanto que a concentração de selênio (1,02 mg kg⁻¹ p.s.) ficou abaixo. Ainda no litoral norte fluminense, Kehrig et al. (2013) encontrou 1,39 mg kg⁻¹ (p.s.) de mercúrio e 2,60 mg kg⁻¹ (p.s.) de selênio no músculo, estas concentrações estão bem acima das reportadas no atual estudo. Ainda no litoral norte fluminense, Di Beneditto et al. em 2011 determinaram concentrações de mercúrio no músculo do peixe-espada (0,53 mg kg⁻¹ p.s.), acima da encontrada neste trabalho.

Na cidade de Niterói (RJ), Ferreira et al. (2015) determinaram a concentração de 0,28 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) de mercúrio no músculo do peixeespada. Em 2009, na mesma cidade, Cardoso et al., encontrou uma concentração ainda menor (0,19 mg kg⁻¹ p.s. convertido), em ambos trabalhos as concentrações de mercúrio foram menores que as aqui registradas.

Na Venezuela em 1988, Shrestha et al. determinaram a concentração demercúrio no fígado (1,27 mg kg⁻¹ p.s. convertido) e no músculo (0,70 mg kg⁻¹

p.s. convertido) do peixe-espada. Em ambas amostras, as concentrações foram acima das encontradas neste trabalho. Para Shrestha et al., as elevadas concentrações de Hg encontradas no peixe-espada estariam refletindo nas também elevadas concentrações deste metal nos cabelos dos residentes dessa região da Venezuela (Shrestra e Fornerino, 1987).

O teste não-paramétrico de Spearman apontou três correlações positivas para o peixe-espada. A concentração de mercúrio no músculo é mais elevada em indivíduos de maior comprimento. Esse comportamento também foi observado para essa espécie em outros trabalhos (Cardoso et al., 2009; Seixas et al., 2012; Kehrig et al., 2013) e pode está ligado ao tempo de vida do indivíduo, onde espécimes mais velhos (maior comprimento) apresentam concentrações mais elevadas de Hg devido ao maior tempo de exposição.

A Figura 34 apresenta correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio no músculo (mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento total (cm) do *T*. *lepturus*



Figura 34 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm) do *Trichiurus lepturus*.

Outra correlação de Spearman positiva observada foi entre a concentração de mercúrio e o peso do peixe, que pode estar associada não só à idade, mas também a disponibilidade (quantidade e qualidade) do alimento (Costa et al., 2009). Outros estudos também apontaram esse comportamento, comum entre os peixes (Cardoso et al., 2009; Costa et al., 2009; Pinho et al., 2002; Adams e Onorato 2005; Weis e Ashley, 2007).



Figura 35 - Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o peso (g) do *Trichiurus lepturus*.

Também foi observada correlação de Spearman positiva entre a concentração de mercúrio no músculo e no fígado, ou seja, a concentração de mercúrio no fígado é mais elevada em espécimes com concentrações de Hg no músculo mais altas. Essa relação já foi identificada em outras espécies topo de cadeia (Cecílio et al., 2006; Bilandzic, et al., 2012). No presente trabalho essa relação ocorreu também com o *S. bredanensis*, *S. frontalis* e a *P. blainvillei*.

A Figura 36 apresenta a correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e no fígado do *T. lepturus*.



Figura 36 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o fígado do *Trichiurus lepturus*.

6.5.2 Micropogonias furnieri

A diferença entre as concentrações máximas e mínimas na corvina foi bem acentuada, principalmente, para as concentrações de mercúrio no músculo $(0,23 - 1,2 \text{ mg kg}^{-1})$, com uma diferença maior que cinco vezes entre as concentrações mais extremas. No fígado essa amplitude foi um pouco menor $(0,76 - 3,6 \text{ mg kg}^{-1})$ porém ainda bem significativa. Para o selênio essa variação foi menor, no músculo $(1,2 - 2,3 \text{ mg kg}^{-1})$ e no fígado $(15,2 - 41,3 \text{ mg kg}^{-1})$ da corvina.

As RM foram extremamente altas em ambos tecidos estudados (Tabela 23), reinterando comportamento já observado para esta espécie em trabalhos anteriores (Tenuta-Filho et al., 2008; Kehrig et al., 2009a). As RM nos indivíduos também foram altas no atual estudo.

Na Baía de Guanabara (RJ), Kehrig et al. (2009), encontraram concentração de Hg no músculo da corvina (0,58 mg kg⁻¹ p.s.) mais alta que as determinadas aqui, enquanto a concentração do metal no fígado (1,54 mg kg⁻¹p.s.) foi próxima. No caso do selênio, os dois tecidos apresentaram concentrações menores que aquelas aqui registradas, no músculo 1,21 mg kg⁻¹ e no fígado 8,16 mg kg⁻¹ (p.s.).

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo N=10	[Hg] [Se]	$0,44 \pm 0,31$ $1,7 \pm 0,3$	0,35 1,7	13 ± 5,2
Fígado N=7	[Hg] [Se]	$1,6 \pm 0,94 \\ 22,2 \pm 8,7$	1,2 20,2	43 ± 22,1

Tabela 23 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Micropogonias furnieri*.

Na Argentina, Marcovecchio (2004) estudou os níveis de Hg no fígado e no músculo da corvina. Os resultados obtidos apresentaram um comportamento não observado frequentemente para esta espécie. As concentrações no fígado $(0,45 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s. convertido})$ e no músculo $(0,41 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s. convertido})$ foram próximas. Esse comportamento não ocorreu no presente trabalho. Quando comparamos os níveis de Hg no músculo da corvina coletada na Argentina, com os resultados obtidos no presente estudo, as concentrações ficam próximas. Enquanto que a concentração de Hg no fígado da corvina argentina foi bem inferior àquela encontrada no atual estudo.

No litoral argentino, De Marco et al. (2006) registraram concentração mais alta que o atual estudo no músculo (0,89 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) da corvina, entretanto mais baixa no fígado (1,04 mg kg⁻¹ p.s. convertido).

A fim de avaliar os níveis de selênio em diferentes espécies de peixes comerciais, Tenuta-Filho et al. (2008) e Medeiros et al. (2012) determinaram as concentrações de selênio no músculo da corvina comprada em mercados peixeiros. Medeiros et al., em 2012,encontraram em corvinas obtidas no Mercado de São Pedro em Niterói (RJ), valores bem abaixo (0,26 mg kg⁻¹ p.s. convertido) dos encontrados no presente trabalho. Já Tenuta-Filho et al. (2008) adquiriu aleatoriamente carne de corvina em diferentes estabelecimentos comerciais da cidade de São Paulo e encontrou níveis de Se superiores (2,29 mg kg⁻¹ p.s. convertido) àqueles reportados aqui.

Na cidade de Niterói (RJ), em 2015, Ferreira et al. determinou os níveis de Hg no músculo da corvina (0,41 mg kg⁻¹ p.s. convertido), a concentração foi semelhante à encontrada no trabalho atual. Ainda no litoral fluminense, dois estudos acerca dos níveis de mercúrio no músculo do *M. furnieri*, mostram concentrações mais baixas que as do atual trabalho. Em 2011, Rodrigues et al., encontrou a concentração de 0,30 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) em corvinas de diferentes partes do litoral fluminense, enquanto que Seixas et al. em 2014 encontrou a concentração de 0,27 mg kg⁻¹ (p.s.) no músculo da *M. furnieri* na Baía de Ilha Grande. Na região da Lagoa dos Patos (RS), Kutter et al. em 2009 registraram níveis de Hg no músculo ainda mais baixos para esta espécie (0,18 mg kg⁻¹ p.s. convertido).

Apesar de ocorrer em outros estudos (Marcovecchio, 2004; Ferreira et al., 2015), não foi observada correlações de Spearman entre as concentrações de Se e

Hg e os parâmetros individuais do animal. Não observada diferença significativa (Teste U) entre as concentrações de Se e Hg e o gênero das corvinas.

6.5.3 Scomber japonicus

Houve pouca variação nas concentrações no músculo da cavalinha, tanto para o selênio (1,3 - 3,7 mg kg⁻¹), quanto para o mercúrio (0,11 - 0,21 mg kg⁻¹). No fígado, foi observada uma variação na concentração de Se entre 10,5 e 31,9 mg kg⁻¹, já as concentrações de Hg variaram entre 0,17 e 0,40 mg kg⁻¹.

As RM foram extremamente elevadas para a cavalinha (Tabela 24), principalmente no fígado. Um indivíduo apresentou concentração em número de mols de selênio 87 vezes superior a de mercúrio, no músculo, enquanto que no fígado essa proporção chegou a ser de 291 vezes.

Tabela 24 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana e RM (mg kg⁻¹ em peso seco) de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Scomber japonicus*.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo N=10	[Hg] [Se]	$\begin{array}{c} 0,16\pm0,04\\ 2,2\pm0,6\end{array}$	0,18 2,2	38 ± 20
Fígado N=8	[Hg] [Se]	$0,28 \pm 0,07$ $19,2 \pm 5,6$	0,28 19,2	187 ± 65

A cavalinha é um dos principais recursos pesqueiro de países, como o Japão e Coréia do Sul. No Japão, em 2015, Sakata et al. (2015) encontrou, no músculo desta espécie, níveis mais baixo de selênio (1,76 mg kg⁻¹ p.s. convertido) e mais altos de mercúrio (0,48 mg kg⁻¹ p.s. convertido), se comparados ao presente trabalho. No ano de 2012, no mar da Coréia do Sul, Bae e Lim fizeram um estudo sobre o efeito sazonal na variação da concentração de Hg no músculo da cavalinha. No inverno, foram encontradas as mais altas concentrações de Hg muscular, 0,29 mg kg⁻¹ (p.s. convertido), enquanto que no verão essa

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1212272/CA

concentração foi a metade, $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.s. convertido). No inverno, a cavalinha apresentou uma concentração bem acima da registrada no presente estudo, enquanto que as reportadas no verão ficaram abaixo.

Em 2012, na Península Baixa da Califórnia (México), Maz-Courrau et al. estudou a transferência trófica de mercúrio para quarto espécies de tubarão através das suas presas. Encontrou uma concentração de mercúrio no músculoda cavalinha (0,57 mg kg⁻¹ p.s.) cerca de três vezes mais elevada do que a observada no presente estudo. Mas-Courrau et al. consideram o *S. japonicus* uma via importante na biomagnificação do mercúrio em tubarões daquela região.

Foram observadas correlações positivas de Spearman entre a concentração de mercúrio no músculo e o peso. O mesmo ocorrendo entre o Hg muscular e o comprimento total. Essas correlações já foram observadas em outras espécies neste trabalho e podem estar associadas, não só à idade, mas também a disponibilidade (quantidade e qualidade) do alimento (Costa et al., 2009). Outros estudos também apontaram esse comportamento, comum entre os peixes (Cardoso et al., 2009; Costa et al., 2009; Pinho et al., 2002; Adams e Onorato 2005; Weis e Ashley, 2007).

A Figura 37 apresenta a correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) e o peso (g) da *S. japonicus*.



Figura 37 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o peso (g) do *Scomber japonicus*.

Não foi observada diferença significativa entre o gênero da cavalinha e as concentrações de mercúrio e selênio (teste U).

A Figura 38 apresenta a correlação linear positiva entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm) do *S. japonicus*.



Figura 38- Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo e o comprimento total (cm) do *Scomber japonicus*.

6.5.4 Sardinella brasiliensis

As variações dos resultados de mercúrio e selênio foram menores nesta espécie do que em outras aqui pesquisadas. A concentração de Hg no músculo da *S. brasiliensis* oscilou entre 0,10 e 0,20 mg kg⁻¹, enquanto que a concentração de selênio variou entre 1,4 e 2,8 mg kg⁻¹.

As RM foram elevadas no músculo da sardinha-brasileira (Tabela 25), comportamento semelhante foi observado por Seixas et al. (2015). Entre os indivíduos as RM variaram entre 49 e 21.

Tabela 25 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana e RM (mg kg⁻¹ em peso seco) de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Sardinella brasiliensis*.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$0,15 \pm 0,032$	0,14	36 ± 8,4
N=10	[Se]	$2,1 \pm 0,51$	2,1	

Na Baía de Ilha Grande (RJ), Seixas et al. (2015) estudou as concentrações de selênio e mercúrio no tecido muscular da *S. brasiliensis* e encontrou níveis bem abaixo que os reportados aqui. A concentração média de mercúrio foi de 0,02 mg kg⁻¹ (p.s.) enquanto que a concentração de selênio foi de 0,22 mg kg⁻¹ (p.s.).

Di Beneditto et al. (2012), realizou estudo analisando os níveis de Hg na sardinha-brasileira do litoral norte fluminense. As concentrações ficaram acima das encontradas no presente trabalho. A concentração de mercúrio no músculo ficou entre 0,23 a 0,63 mg kg⁻¹ (p.s.), mesmo a menor concentração encontrada por Di Beneditto et al. ainda foi mais elevada que a média aqui determinada.

Dois trabalhos determinaram as concentrações de selênio no músculo da sardinha-brasileira, ambos tiveram suas amostras obtidas em mercados. Na cidade de Niterói (RJ) Medeiros et al. (2012) encontrou concentração de Se muscular mais baixo (0,37 mg kg⁻¹ p.s. convertido) que o presente estudo. Enquanto que Tenuta-Filho et al. (2008), na cidade de São Paulo, encontrou concentração de 2,4 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) para o selênio muscular

Não foram observadas correlações de Spearman entre as concentrações de Hg e Se e os paramentos individuais desta espécie, como peso e comprimento.

6.5.5 *Mugil liza*

A tainha apresentou uma maior variação entre as concentrações de selênio hepático (9,3 - 157 mg kg⁻¹) (Tabela 26), onde a concentração máxima foi cerca de 16 vezes maior que a mínima. Por outro lado, uma variação menor foi observada nas concentrações de Hg no fígado (0,35 - 0,93 mg kg⁻¹) e selênio no músculo (0,87 - 2,3 mg kg⁻¹). A diferença entre a concentração máxima e mínima de Hg no músculo foi de seis vezes (0,017 - 0,10 mg kg⁻¹).

Alta RM foi observada para esta espécie no músculo e no fígado. As RM entre os indivíduos também foram elevadas, com destaque para um espécime que apresentou RM 135 no músculo e 505 no fígado. Kehrig et al. (2009) também encontrou altos valores de RM no fígado e no músculo desta espécie, porém abaixo do registrado no presente trabalho.

Kehrig et al. (2009) realizou estudo acerca das relações entre as concentrações de Se e Hg na biota marinha na região da Baía de Guanabara (RJ).

Apesar da Baía de Guanabara abrigar uma das maiores regiões metropolitanas do Brasil, a concentração de mercúrio no músculo (0,06 mg kg⁻¹ p.s.) da tainha foi semelhante à encontrada no presente trabalho, porém o mesmo não ocorreu com os demais resultados. O selênio no músculo (0,40 mg kg⁻¹ p.s.) e no fígado (8,05 mg kg⁻¹ p.s.) ficaram abaixo do determinado no atual estudo e o mercúrio no fígado acima (1,06 mg kg⁻¹ p.s.). No mesmo ano, Farias et al. (2009) determinou as concentrações de Se e Hg em peixes do litoral da cidade de Cubatão (SP), que é considerada uma região industrializada com alta de emissão de poluentes. Ainda assim, as concentrações de Hg, tanto no músculo (0,03 mg kg⁻¹ p.s.) quanto no fígado (0,09 mg kg⁻¹ p.s.), ficaram abaixo das aqui reportadas. Apenas a concentração de selênio no fígado (10,90 mg kg⁻¹ p.s.) encontrada por Farias et al. (2009) foi abaixo da concentração encontrada no presente estudo.

Tabela 26 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio para os diferentes tecidos do *Mugil liza*.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo N=10	[Hg] [Se]	$\begin{array}{c} 0,056 \pm 0,027 \\ 1,4 \pm 0,5 \end{array}$	0,057 1,2	79 ± 44
Fígado N=7	[Hg] [Se]	$0,68 \pm 0,22$ $40,4 \pm 46,4$	0,72 19,9	181 ± 201

Em 2014, na Baía da Ilha Grande (RJ), Seixas et al. determinou uma concentração de mercúrio no músculo (0,07 mg kg⁻¹ p.s.) da tainha superior a do atual trabalho. A região estuda por Seixas et al. é cercada por áreas de proteção ambiental e considerada de baixa contaminação ambiental. Entretanto, na região industrializada de Cubatão (SP), Fonseca et al. (2009) encontrou valores de Hg no músculo da *M. liza*mais baixos que o atual estudo (0,04 mg kg⁻¹ p.s.).

No ano de 2004, duas diferentes regiões industrializadas da América do Sul, apresentaram comportamentos distintos para as concentrações de mercúrio. Na Baía de Guanabara (RJ), Baêta (2004) determinou baixos níveis de Hg no músculo (0,01 mg kg⁻¹ p.s. convertido) e no fígado (0,48 mg kg⁻¹ p.s convertido) da tainha, enquanto que, na Foz do Rio da Prata (Argentina), as concentrações de Hg no músculo (1,48 mg kg⁻¹ p.s. convertido) e no fígado (1,83 mg kg⁻¹ p.s. convertido) foram muito superiores às encontradas no presente estudo (Marcovecchio, 2004) para esta espécie.

Os níveis de selênio foram determinados na tainha por Seixas et al. (2005), na região da Baía de Guanabara, essas concentrações ficaram abaixo daquelas encontradas aqui. No músculo a concentração foi de 0,41 mg kg⁻¹ (p.s. convertido) e no fígado 8,4 mg kg⁻¹ (p.s. convertido).

Foram observadas correlações positivas de Spearman entre as concentrações mercúrio e selênio no músculo, ou seja, as tainhas que apresentaram no músculo, maior concentração de Hg, também apresentaram maior concentração de Se muscular. Kehrig et al. (2009) identificou o mesmo comportamento no músculo da tainha coletada na Baía de Guanabara (RJ).

A Figura 39 apresenta a correlação linear positiva entre as concentrações de mercúrio e selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo da *M. liza*.



Figura 39 – Correlação linear entre a concentração de selênio e mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo do *Mugil liza*.

Outra correlação positiva de Spearman encontrada foi entre a concentração Hg no fígado e a concentração de Se no músculo. Dessa forma, aqueles espécimes que apresentaram as mais elevadas concentrações de mercúrio no fígado, foram os que apresentaram as maiores concentrações de selênio no músculo. Essa constatação implica na relação das concentrações destes elementos nos diferentes tecidos da tainha. A Figura 40 apresenta a correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado e selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo da *M. liza*.



Figura 40 – Correlação linear entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado e selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo da *Mugil liza*.

Não foi observada diferença significativa entre as concentrações de Hg e Se e os gêneros da tainha (teste U).

6.5.6 Loligo plei

A variação nas concentrações de Hg e Se entre os indivíduos foi pouco expressiva no músculo do *L. plei* (Tabela 27), o mercúrio variou entre 0,034 e 0,060 mg kg⁻¹ e o selênio de 0,96 a 1,6 mg kg⁻¹.

A RM foi significativamente alta para esta espécie. Entre os indivíduos, um apresentou RM extremamente alta, 119, enquanto o mais baixo foi 50.

Na Região dos Lagos (RJ), Moura (2013), avaliou a variação dos níveis de selênio e mercúrio no manto do *Loligo plei*, entre as estações verão e inverno. A concentração de Hg no verão (0,05 mg kg⁻¹ p.s.) foi próxima à encontrada no presente trabalho, entretanto no inverno a concentração foi dez vezes maior (0,5 mg kg⁻¹ p.s.). Para o selênio ocorreu o contrário, as concentrações mais elevadas foram registradas no verão (3,96 mg kg⁻¹ p.s.) e as mais baixas no inverno (1,92 mg kg⁻¹ p.s.), ambas acima dos resultados encontrados aqui.

		Média ± D.P.	Mediana	RM ± D.P.
Músculo	[Hg]	$0,046 \pm 0,009$	0,047	78 ± 18
N=10	[Se]	$1,4 \pm 0,22$	1,4	

Tabela 27 - Média, desvio-padrão (D.P.), mediana (mg kg⁻¹ em peso seco) e RM de selênio e mercúrio no músculo do manto do *Loligo plei*.

Na pluma do Rio Paraíba do Sul, litoral Norte Fluminense, Kehrig et al. (2013) estudou a influência das águas do rio na biota marinha. Mesmo o Rio Paraíba do Sul sendo uma fonte de dejetos antropogênicos, a concentração de Hg no manto (0,18 mg kg⁻¹ p.s.) do *Loligo sanpaulensis* foi bem inferior àquela reportada no presente estudo. Porém o selênio apresentou concentração superior (2,23 mg kg⁻¹ p.s.).

Foi observada correlação de Spearman negativa para a concentração de mercúrio e o peso do *L. plei*, ou seja, a concentração de Hg é menor em lulas de maior peso. Outra correlação de Spearman observada foi entre a concentração de selênio no manto e o comprimento total do *L. plei*, onde a concentração de selênio foi mais elevada em lulas com maior comprimento do manto.

6.6

Relação das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de cetáceos

Entre as espécies de golfinho, a toninha foi a que apresentou as menores concentrações de mercúrio em todos os tecidos, paralelamente é a espécie que vive menos e a que se alimenta de presas menores e mais jovens. Apesar de também apresentar hábitos costeiros, o *S. guianensis* registrou concentrações de Hg bem mais altas que a *P. blainvillei*. Esse comportamento pode ser explicado pela seleção alimentar dessas espécies. O boto-cinza se alimenta preferencialmente de peixes de 10 a 100 cm de comprimento, enquanto que toninha prefere animais de até 15 cm. Isso inclui uma variedade de presas jovens e

de menor tamanho. Esses são fatores importantes para a bioacumulação do Hg, já que animais mais velhos e maiores tendem acumular mais este metal (Di Beneditto e Ramos, 2001b; Di Beneditto e Siciliano, 2007).

A espécie oceânica *S. bredanensis* foi a que apresentou as maiores concentrações de Hg entre as espécies estudas. Este cetáceo se alimenta, principalmente, de grandes carnívoros como o peixe-espada (Melo et al. 2010), que é um predador topo de cadeia e reconhecido por acumular mercúrio em seus tecidos (Lodi e Hetzel, 1999; Gurjão e Neto, 2004, Seixas et al., 2014).

O *T. truncatus* tem hábito predominantemente costeiro, sendo também frequentemente avistado em águas mais profundas e oceânicas (Shaul et al., 2015). Alimentam-se de uma variedade de peixes, sendo considerado um predador oportunista, já que se alimenta de presas que ocorrem em maior quantidade na ocasião (Santos et al., 2001; Struntz, et al., 2004a). Já a espécie oceânica *S. frontalis* apresentou concentrações de Hg mais baixas que o golfinho-nariz-degarrafa. Apesar desses dois golfinhos se alimentarem de espécies variadas de peixes, a *S. frontalis* prefere animais menores com até 35 cm de comprimento, como por exemplo, *Porichthys porosissimus, Cynoscion jamaicensis, Syacium sp.* e lulas (Melo et al., 2010). A tendência que o golfinho-pintado-do-Atlântico tem de se alimentar de presas menores pode ser o diferencial entre a bioacumulação de Hg nessas duas espécies.

As maiores concentrações de selênio no fígado e no músculo foram observadas no *S. bredanensis*. Os menores níveis deste elementoforam registrados no músculo do boto-cinza, que também são os responsáveis pelas maiores concentrações de Se no rim. A toninha apresentou as menores concentrações de Se e Hg no fígado e no rim. Enquanto que a *S. frontalis* e o *T. truncatus* seguem o *S. bredanensis* na ordem crescente de concentração de Hg nos seus tecidos.

As concentrações de mercúrio e selênio nos golfinhos seguiram, em geral, a ordem crescente músculo < rim < fígado. Esse comportamento pode ser explicado pela capacidade detoxificadora do fígado e do rim (Ikemoto et al., 2004). A única exceção foi a *P. blainvillei*, que teve concentrações de Hg mais elevadas no músculo do que no rim. Segundo Marcovecchio et al. (1990), esta espécie pode ficar longos períodos em águas de baixa salinidade, considerando o equilíbrio osmótico como um mecanismo de eliminação de soluto (Hg). Esse fenômeno pode produzir uma parcial detoxificação do rim, resultando numa menor concentração de Hg neste órgão. Entretanto é importante notar que mesmo a toninha apresentando maior concentração de Hg no músculo que no rim, esse comportamento não foi observado para as concentrações de Se. As concentrações de selênio nos tecidos da toninha seguiram a ordem crescente de concentração que os demais golfinhos (músculo < rim < fígado). Segundo Cuvin-Aralar e Furness (1991) a forte interação Hg-Se pode promover uma redistribuição do mercúrio de órgão mais vulneráveis, como o fígado e o rim, para outros menos vulneráveis, como o músculo, o que pode explicar o comportamento semelhante nos níveis desses dois elementos. Além disso, há indicativos da formação de selentos de mercúrio no fígado de golfinhos, o que poderia explicar as correlações encontradas para as concentrações desses dois elementos (Palmisano et al., 1995; Poh-Sing et al., 2001; Lailson-Brito et al, 2012).

A RM foi para a maioria das espécies de golfinho acima de um, com destaque para a toninha que apresentou os maiores valores para RM em todos os órgãos estudados. É interessante notar que mesmo esta espécie apresentando as menores concentrações de selênio e de mercúrio entre os golfinhos, foi a que apresentou os maiores valores de RM. O *S. bredanensis* foi a espécie com os menores valores de RM e paralelamente foi a espécie de golfinho com as maiores concentrações de mercúrio em seus tecidos.

Apesar das RM terem sido acima de um para a maioria das espécies de golfinhos, os resultados individuais foram bem discrepantes (Tabela 28). A *S. frontalis* apresentou na média RM acima de um, porém esse comportamento só foi observado em 40 % das amostras de fígado. O mesmo ocorreu com o *T truncatus* que também apresentou 57,14 % das amostras de fígado RM > 1, além de ser a única espécie que teve indivíduos com RM < 1 no rim. O *S. bredanenis*, no entanto, foi a espécie com as menores RM, no fígado apenas 16,67 % dos espécimes e no músculo 22,22 % apresentaram RM > 1.

O teste estatístico Kruskal-Wallis observou diferença significativa (p < 0,05) entre as espécies de golfinho e as concentrações de Se e Hg para todos os tecidos estudos, exceto no rim, onde não houve diferença significativa, apenas para a concentraçõo de Se. Dessa forma, apenas as concentrações de selênio no rim desses golfinhos foram semelhantes. A diferença nas concentrações de Hg e

Se nos tecidos dos golfinhos pode refletir as preferências individuais na captura das presas, a variação no uso dos habitats, ou as diferentes concentrações de Hg adquiridas via maternidade (Dietz et al., 1996; Storelli e Marcotrigiano, 2000).

Espécies	Músculo	Fígado	Rim
	RM > 1	RM > 1	RM > 1
P. blainvillei	90	92,9	100
S. guianensis	77,3	85,7	100
T. truncatus	90,9	57,1	80
S. frontalis	85,7	40	100
S. bredanensis	22,2	16,7	100

Tabela 28 - Porcentagem de indivíduos com RM acima de um, no músculo, fígado e rim (peso seco) das espécies de golfinho.

O teste U observou diferença significativa (p < 0,05) para as concentrações de mercúrio no músculo (Figura 41) e no fígado (Figura 42), entre as espécies costeiras (*P. blainvillei, S. guianensis* e *T. truncatus*) e as oceânicas (*S. frontalis* e *S. bredanensis*). As espécies oceânicas apresentaram concentrações mais elevadas de Hg no músculo e no fígado em comparação às espécies costeiras.

Foi observada diferença significativa para o teste Kurkal-Wallis (p < 0,05) entre as RM das espécies de golfinhos, nos três tecidos estudados, ou seja, as RM não foram semelhantes entre os cetáceos. Entre as espécies costeiras (*P. blainvillei, S. guianensis* e *T. truncatus*) e as oceânicas (*S. frontalis* e *S. bredanensis*) foi observada diferença significativa para as RM no músculo (Figura 43) e no fígado (Figura 44) (teste U), mas não no rim dos golfinhos. As espécies oceânicas apresentaram RM no fígado e no músculo significativamente menor do que as espécies costeiras. As espécies oceânicas foram as que apresentaram as



Figura 41 – Média, erro-padrão e desvio-padrão das concentrações de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo das espécies costeiras (*Pontoporia. blainvillei, Sotalia guianensis* e *Tursiops truncatus*) e oceânicas (*Stenella frontalis* e *Steno bredanensis*).

Foram diversas correlações encontradas de Spearman quando consideramos as concentrações de Se e Hg e os parâmetros individuais (comprimento e o ano de morte) de todos os 70 golfinhos. Foi possível observar a diminuição das concentrações de mercúrio e selênio, no músculo e de mercúrio, no fígado e no rim, em golfinhos encontrados mortosmais recentemente. De forma geral, os golfinhos encontrados mortos nos últimos anos apresentaram uma menor concentração de mercúrio em seus tecidos e de selênio no músculo, já que o estudo conta com animais mortos de 2001 a 2013. Porém, é importante salientar, que foi observada uma maior incidência de morte de golfinhos da espécie P. *blainvillei* nos anos de 2011 e 2012. Esta espécie foi a que apresentou as menores concentrações de mercúrio entre os golfinhos. O maior registro de morte desta espécie durante os últimos anos de amostragem poderia está tendenciando esta correlação negativa.

Também foi possível constatar a correlação positiva de Spearman entre as concentrações de Hg no músculo, fígado e no rim e o comprimento total dos golfinhos, ou seja, as concentrações de mercúrio, nos três tecidos estudados, são mais elevadas em indivíduos com maior comprimento. Esse comportamento também foi observado para a concentração de Se no fígado.


Figura 42 - Média, erro-padrão e desvio-padrão das concentrações de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado das espécies costeiras (*Pontoporia. blainvillei, Sotalia guianensis* e *Tursiops truncatus*) e oceânicas (*Stenella frontalis* e *Steno bredanensis*).

Foram observadas correlações positivas Spearman entre as concentrações de Hg, no músculo e no fígado, no músculo e no rim, no fígado e no rim, ou seja, indivíduos com alta concentração de Hg em um desses tecidos também apresentaram maiores concentrações deste metal nos demais orgãos.

Correlação positiva de Spearman entre as concentrações de Se e Hg também foi observada. As concentrações de Hg no músculo e Se no fígado, Hg e Se no fígado e ainda Se no fígado e Hg no rim, apresentam correlação positiva, ou seja, as concentrações de Se e Hg elevam-se de forma proporcional e estão interligadas entre esses órgãos. Essa correlação pode estar ligada à forte interação entre o Se e Hg (Yang et al. 2008), que pode promover uma redistribuição do Hg no organsimo dos golfinhos (Cuvin-Aralar e Furness, 1991).



Figura 43 – Média, erro-padrão e desvio-padrão das RM no músculo entre as espécies costeiras (*Pontoporia. blainvillei, Sotalia guianensis* e *Tursiops truncatus*) e oceânicas (*Stenella frontalis* e Steno bredanensis).

Foram observadas correlações de Spearman entre as concentrações de Hg e Se no fígado e as RM nos diferentes tecidos estudados. Essas correlações apontaram para correlações negativas entre as concentrações de Se e Hg no fígado e as RM nos três tecidos estudados, ou seja, indivíduos com as mais altas concentrações de mercúrio e selênio no fígado, também apresentaram RM mais baixas no músculo, fígado e rim.

Por outro lado, golfinhos que apresentram alta RM no fígado também tiveram elevadas RM no músculo e no rim. É interessante notar que mesmo os golfinhos com altas concentrações de selênio no fígado não necessariamente apresentaram altas RM em seus tecidos. É possível dizer que o fígado exerce um importante papel na distribuição do mercúrio e do selênio entre esses órgãos. No rim foi observado comportamento semelhante, onde golfinhos com altas concentrações de Hg neste órgão apresentaram RM no fígado e no próprio rim, mais baixas. As concentrações de mercúrio no músculo também influenciaram negativamente as RM no fígado e no músculo dos golfinhos, ou seja, os golfinhos que apresentaram concentrações de mercúrio no músculo mais elevada, apresentarm RM mais baixa no fígado e no músculo.



Figura 44 – Média, erro-padrão e desvio-padrão das RM no fígado entre as espécies costeiras (Pontoporia. blainvillei, Sotalia guianensis e Tursiops truncatus) e oceânicas (Stenella frontalis e Steno bredanensis).

Entre todas as espécies de golfinho coletadas, 19 eram juvenis e 36 maduros. O teste U apontou diferença significativa entre esses dois grupos para as concentrações de mercúrio no músculo (Figura 45). A concentração de Hg no músculo dos golfinhos adultos foi maior que o dobro da concentração encontrada

no músculo dos golfinhos jovens. Essa condição pode está ligada ao maior tempo de exposição ao mercúrio que os golfinhos adultos têm em relação aos mais jovens. Porém fatores como a mudança na dieta dos indivíduos adultos e jovens, também podem influenciar na bioacumulação deste metal (Carvalho et al., 2008; Moura et al., 2012; Hansen et al., 2016; Mackey et al., 2003).



Figura 45 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo de golfinhos maduros e juvenis de todas as espécies.

A Tabela 29 apresenta as correlações lineares entre os parâmetros morfométricos e as concentrações de mercúrio, selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) e as RM, nos diferentes tecidos de todos os 70 golfinhos pesquisados.

Correlações	Equações	R	Р
[Se] _{músculo} X Ano da morte	$[Se]_{mús} = 172, 2 - 0,084X$	-0,345	0,004
[Hg] _{rim} X Ano da morte	[Hg] _{rim} = 5746,4 - 2,85X	-0,82	4.10-5
[Hg] _{músculo} X Comprimento	$[Hg]_{mús} = -3,09 + 0,038X$	0,50	6.10 ⁻⁴
[Hg]fígado X Comprimento	$[Hg]_{fig} = -329,5 + 2,63X$	0,538	6.10 ⁻⁴
[Hg] _{rim} X Comprimento	$[Hg]_{rim} = -16,6 + 0,138X$	0,694	0,008
[Se] _{fígado} X Comprimento	$[Se]_{fig} = -52,62 + 0,49X$	0,64	3.10-5
[Hg]fígado X [Se]fígado	$[Hg]_{fig} = -53,2 + 5,57X$	0,869	0,000
[Hg] _{músculo} X [Hg] _{rim}	$[Hg]_{mús} = 1,08 + 0,188X$	0,905	2.10-6
[Hg] _{músculo} X [Hg] _{fígado}	$[Hg]_{mús} = 2,14 + 0,012X$	0,875	0,000
[Hg] _{músculo} X [Se] _{fígado}	$[Hg]_{mús} = 1,49 + 0,067X$	0,775	7.10-9
[Hg] _{rim} X [Se] _{fígado}	$[Hg]_{rim} = 2,49 + 0,21X$	0,653	8,2.10-3
$[Hg]_{músculo} X (Se/Hg)_{RM mús}$	$[Hg]_{mús} = 6,20 - 1,22X$	0,50	9.10 ⁻⁶
[Hg]fígado X (Se/Hg) _{RM fíg}	$[Hg]_{fig} = 242,5 - 36,3X$	-0,352	0,028
[Se] _{fígado} X (Se/Hg) _{RM mús}	[Se] _{fíg} = 59,5 -12,8X	-0,39	0,015
[Se] _{fígado} X (Se/Hg) _{RM rim}	$[Se]_{fig} = 62,67 - 4,52X$	-0,63	0,016
[Hg] _{rim} X (Se/Hg) _{RM rim}	[Hg] _{rim} = 18,77 -1,37X	-0,65	0,008
$[Hg]_{musculo} X (Se/Hg)_{RM fig}$	[Hg] _{mús} = 5,24 - 0,52X	-0,373	0,019
[Hg] _{fígado} X (Se/Hg) _{RM mús}	$[Hg]_{fig} = 291,9 - 79,8X$	-0,378	0,016
(Se/Hg) _{RMfíg} X (Se/Hg) _{RM rim}	$(Se/Hg)_{RMfig} = 1,11 + 0,2X$	0,612	0,02
(Se/Hg) _{RMmús} X(Se/Hg) _{RMfíg}	$(Se/Hg)_{RMmús} = 0.91 + 0.3X$	0,72	2.10^{-7}

Tabela 29 – Equações das retas das correlações lineares, r, e p para todos os cetáceos. Os gráficos referentes às equações estão no apêndice I.

6.7

Relação das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de cetáceo e a ave marinha

A *S. leucogaster* apresentou concentrações de mercúrio mais baixas que os golfinhos, entretanto esta espécie foi a que registrou as maiores concentrações de selênio no músculo.

O teste Kurkal-Wallis apresentou diferença significativa para as concentrações de mecúrio muscular entre as cinco espécies de golfinho e a S.

leucogaster. Foi possível observar que as concentrações de mercúrio no músculo da ave marinha, foram estatisticamente diferentes (teste U) quando comparado com as concentrações de Hg muscular encontradas para as espécies de golfinho *T. truncatus* e o *S. bredanensis*. O mesmo não foi observado para as concentrações de selênio muscular entre estas duas espécies e a ave marinha, nesse caso, as concentrações de selênio no músculo foram semelhantes entre essas espécies.

. O boto-cinza apresentou diferença significativa (teste U) para as concentrações de selênio e mercúrio no músculo quando comparado com o atobámarrom. As concentrações de Hg e Se no músculo da *P. blainvillei* e a da *S. frontalis* não apresentaram diferença significativa (teste U) em relação a *S. leucogaster*.

O atobá-marrom apresentou RM muscular, mais elevada que todas as espécies de golfinhos. Sendo observada diferença significativa para o teste Kruskal-Wallis e Mann-Whitney quando são comparados os resultados da *S. leucogaster* com as espécies de golfinhos.

6.8

Relação das concentrações de mercúrio e selênio entre as espécies de peixe e lula

Entre as espécies de peixe, os demersais *M. furnieri* e *T. lepturus* foram os que apresentaram as maiores concentrações de Hg no músculo, seguidos das espécies pelágicas, *S. japonicus* e *S. brasiliensis*. As espécies que apresentaram as menores concentrações de Hg no músculo foram a *M. liza* e o cefalópode *L. plei*.

O teste U observou semelhança estatística entre esses pares, ou seja, as concentrações de Hg e Se no músculo da corvina e do peixe-espada não apresentaram diferença significativa, assim como a cavalinha e a sardinhabrasileira, ou ainda, a tainha e a lula.

Quando aplicamos o teste estatístico Krukal-Wallis entre todas as espécies, observamos que há diferença significativa para as concentrações de Hg e Se no músculo. Isso pode indicar a formação de três grupos de concentrações de Se e Hg no músculo, cada um, com o par das espécies citadas acima. No entanto, no fígado, não pode ser observado esse comportamento, pois tanto o teste Kruskal-Wallis quando o teste U apontaram diferença significativa para as concentrações de Hg e Se entre as espécies *M. furnieri, T. lepturus, S. japonicus* e *M. liza* e entre os pares corvina e peixe-espada, respectivamente (não pode ser feito o teste U entre os outros pares, já que não foram feitas as análises de Se e Hg no fígado da sardinha e da lula).

O T. lepturus é um piscívoro marinho, predador topo de cadeia, podendo ser um competidor trófico de pequenos cetáceos como a toninha (Bassoi, 2005; Di Beneditto et al., 2001). A corvina é normalmente encontrada no fundo de águas costeiras com até 60 metros de profundidade, os adultos são bentônicos e ocasionalmente capturam peixes, quando juvenis se alimentam principalmente de crustáceos e moluscos (Figueiredo e Vieira, 2005; Chaves e Umbria, 2003; Soares, 2003; Muto et al., 2014). Apesar disso, apresentou neste estudo, concentrações tão altas quanto um predador topo de cadeia, como o peixe-espada. As altas concentrações de Hg encontradas para M. furnieri podem está ligadas a influência da ressurgência, já que este fenômeno tem forte impacto na comunidade bentônica da Região dos Lagos (Corbisier et al., 2014). A ressurgência é considerada uma importante fonte de Hg para a Plataforma Continental da Região dos Lagos, pois sofre a influência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) (Cossa et al., 1996; Mason e Fitzgerald, 1993). Os hábitos alimentares desses peixes podem ser um indicativo das concentrações mais elevadas de Hg, encontradas em seus tecidos.

A cavalinha se alimenta principalmente de pequenos crustáceos, mas peixes ou mesmo lulas também são consumidos por esta espécie (Castro e Santana Del Pino, 1995; Abdallah et al., 2002). Já a sardinha-brasileira é essencialmente planctívora, com dieta baseada em fitoplâncton, copépodes e ovos de animais invertebrados (Kurtz, 1999; Martí, 2012). Essas duas espécies são encontradas nas mesmas zonas de pesca e apresentam comprimento semelhante. Ambas tem a maturidade sexual entre 21 e 22 centímetros (Magro et al., 2000; Simãozinho, 2011, Moraes et al., 2012). O comprimento total pode ser um indicativo de acumulação de mercúrio nos peixes (Cardoso et al., 2009; Costa et al., 2009; Pinho et al., 2002; Adams e Onorato 2005; Weis e Ashley, 2007). A cavalinha foi uma das espécies estudadas neste trabalho que apresentou forte correlação positiva entre o comprimento total e a concentração de mercúrio no músculo.

Entre as espécies demersais (peixe-espada e corvina) e pelágicas (cavalinha, sardinha-brasileira, tainha e lula) foram observadas diferenças significativas para concentração de mercúrio no músculo (Figura 46) e no fígado (Figura 47), e de selênio no fígado (entre a cavalinha e a tainha) (Figura 48). Os demersais apresentaram concentrações de mercúrio mais elevadas tanto no fígado quanto no músculo, enquanto os pelágicos tiveram as maiores concentrações de selênio no fígado.



Figura 46 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no músculo das espécies demersais (*Trichiurus lepturus e Micropogonias furnieri*) e pelágicas (*Sardinella brasiliensis, Scomber japonicus, Mugil Liza e Loligo plei*).

As RM também apresentaram três pares de espécies com resultados semelhantes estatisticamente. O teste Kruskal-Wallis apontou diferença significativa das RM entre todas as espécies no músculo. Entretanto o teste U não observadou diferença significativa entre a RM no músculo da tainha e da lula, o mesmo ocorrendo entre a cavalinha e sardinha-brasileira. Os peixes com as maiores concentrações de Hg, a corvina e o peixe-espada, também não apresentaram diferença significativa para as RM no músculo. Entre as espécies demersais e pelágicas foi observada diferença estatística para a RM no músculo (Figura 49) e no fígado (Figura 50). As espécies pelágicas tiveram as mais elevadas RM.



Figura 47 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado das espécies demersais (*Trichiurus lepturus* e *Micropogonias furnieri*) e pelágicas (*Scomber japonicus e Mugil liza*).

Foram observadas diversas correlações de Spearman entre as concentrações de Se e Hg dos 62 indivíduos, entre peixes e cefalópodes. Houve correlação positiva entre a concentração de mercúrio no músculo e o comprimento, ou seja, indivíduos de maior comprimento apresentaram concentrações de Hg no músculo mais altas. O mesmo ocorreu com o peso, que também apresentou correlação de Spearman positiva com a concentração de Hg no músculo.



Figura 48 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da concentração de selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) no fígado das espécies demersais (*Trichiurus lepturus e Micropogonias furnieri*) e pelágicas (*Scomber japonicus, Mugil liza*).

A concentração de mercúrio no músculo apresentou correlação de Spearman positiva com a concentração de selênio no músculo e negativa com o

selênio no fígado, ou seja, indivíduos com altas concentrações de Hg no músculo também apresentaram altas concentrações de Se muscular, entretanto indivíduos com altas concentrações de Hg muscular também apresentaram baixas concentrações de Se no fígado.

Foi possível observar correlação de Spearman positiva entrea concentração de Hg no músculo e no fígado, ou seja, peixes que apresentaram maior concentração de Hg no músculo, também tiveram altas concentrações deste metal no fígado. Essas correlações evidenciam as interações entre esses dois tecidos na mobilidade do mercúrio nos peixes.

As concentrações hepáticas de mercúrio apresentaram correlações de Spearman positivas com comprimento e o peso, ou seja, peixes de maior comprimento ou mais pesados, tendem apresentar maiores concentrações de Hg no fígado, como também ocorre com o Hg no músculo. A concentração de selênio no fígado diminuiu com o aumento no comprimento dos peixes. De forma inversa ao Hg, a concentração de selênio foi menor no fígado de peixes maiores.

As RM também apresentaram diversas correlações de Spearman com as concentrações de Hg e Se dos 62 indivíduos, já que alterações nas concentrações desses dois elementos podem interferir diretamente na RM espécies.



Figura 49 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no músculo das espécies demersais (Trichiurus lepturus e Micropogonias furnieri) e pelágicas (Sardinella brasiliensis, Scomber japonicus, Mugil liza e Loligo plei).

Foi observado que animais que apresentaram menor RM no músculo também tiveram maior concentração de mercúrio no músculo e no fígado. Peixes que tiveram concentração de selênio no fígado mais elevadas também apresentaram RM mais altas no músculo. Pode-se perceber que as concentrações de selênio e mercúrio no fígado estão diretamente ligadas às RM no músculo dessas espécies. Dessa forma, também foi observada correlação positiva entre a RM no fígado e no músculo, ou seja, a RM no fígado é mais elevada em peixes com RM no músculo mais alta.



Figura 50 - Média, erro-padrão e desvio-padrão da RM no fígado das espécies demersais (*Trichiurus lepturus e Micropogonias furnieri*) e pelágicas (*Scomber japonicus e Mugil liza*)

Também foi possível observar correlação de Spearman negativa entre a RM no fígado e as concentrações de mercúrio, no músculo e no fígado das presas, de forma geral, animais que apresentaram concentrações mais elevadas de mercúrio em seus tecidos, foram aqueles que apresentaram as menores RM no fígado.

O teste estatístico Mann-Whitney (teste U) não apresentou diferença significativa para as concentrações de selênio e mercúrio entre os espécimes machos e fêmeas.

A tabela 30 apresenta as correlações lineares entre os parâmetros morfométricos e as concentrações de mercúrio, selênio (mg kg⁻¹ em peso seco) e as RM, nos diferentes tecidos de todos os 62 espécimes entre peixes e cefalópode.

Correlações	Equações	R	Р
[Hg] _{músculo} X Comprimento	$[Hg]_{mús} = 0,0357 + 0,0036X$	0,588	5.10-7
[Hg] _{músculo} X Peso	$[Hg]_{m\acute{u}s} = 0,053 + 0,0002X$	0,635	3.10-8
[Hg]fígado X Peso	$[Hg]_{fig} = 0,076 + 0,0006X$	0,586	4.10-4
[Hg] _{músculo} X [Hg] _{fígado}	$[Hg]_{mús} = 0,069 + 0,313X$	0,735	2.10^{-6}
$[Hg]_{m\acute{u}sculo} \ X \ (Se/Hg)_{RM \ fig}$	$[Hg]_{mús} = 0,443 - 0,0012X$	-0,504	0,003
$[Hg]_{figado} \ X \ (Se/Hg)_{RM \ fig}$	$[Hg]_{fig} = 1,023 - 0,002X$	-0,38	0,032
$[Se]_{figado} X (Se/Hg)_{RM mús}$	$[Se]_{fig} = 4,476 + 0,482X$	0,678	8.10-6
$[Hg]_{músculo} X (Se/Hg)_{RM mús}$	$[Hg]_{mús} = 0,409 - 0,004X$	-0,631	5.10-8
(Se/Hg) _{RMmús} X(Se/Hg) _{RM fíg}	$(Se/Hg)_{RMmús} = 6,52 + 0,26X$	0,83	6.10 ⁻¹⁰

Tabela 30 – Equações das correlações lineares, r, e p para todos os espécimes entre peixes e cefalópodes. Os gráficos referentes às equações estão no apêndice II.

6.9 Resultados de δ¹³C e δ¹⁵N nos cetáceos

Os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio vêm sendo utilizados para diversos fins em ecologia costeira. A maioria dos estudos tem se concentrado na elucidação das relações tróficas em teias alimentares, em que comumente, os isótopos de carbono e nitrogênio vêm sendo empregados (Carvalho, 2008; Pereira, 2007).

Entre as espécies de golfinhos estudadas, as que apresentaram os valores mais leves de δ^{15} N foram a *S. frontalis*, seguida pela *P. blainvillei*. Já o *S. bredanensis* apresentou os maiores valores de δ^{15} N, enquanto a *S. guianensis* e o *T. truncatus* foram subsequentemente os mais enriquecidos (Tabela 31).

Os valores mais enriquecidos de δ^{15} N encontrados para as espécies, *S. bredanenis* e *S. guianensis*, podem estar relacionados com a sua fonte de alimento, composta basicamente por espécies de peixe de alto nível trófico, como o peixe-espada. Tanto o boto-cinza quanto o golfinho-de-dentes-rugosos são predadores dessa espécie, na região estudada (Melo et al., 2010; Di Beneditto e Siciliano, 2007). Segundo Corbisier et al. (2014), fatores relacionados a influência da ressurgência e de processos ligados à sedimentação e mineralização da matéria orgânica podem estar influenciando no enriquecimento dos valores de ¹⁵N do

peixe-espada e consequentemente nos seus predadores, i.e. S. bredanensis e S. guianensis.

Tabela 31 – Média, desvio-padrão, valores máximos e mínimos (partes por mil ‰) para os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, no músculo das espécies de golfinhos e ave marinha (peso seco).

Espécies	δ ¹³ C		$\delta^{15}N$	
	Média ± D.P.	Mín – Máx	Média ± D.P.	Mín – Máx
T. truncatus N=5	$-16,7 \pm 0,9$	-17,6 -15,7	15,2 ± 2,3	11,4 – 17,8
S. guianensis N=5	-16,4 ± 1,3	-18,2 -15,1	16,5 ± 2,6	14,1 – 19,6
P. blainvillei N=5	$-15,8 \pm 0,5$	-16,7 -15,5	14,6 ± 2,2	13,3 - 18,6
S. frontalis N=5	-16,8 ± 0,9	-17,9 -15,4	14,0 ± 2,1	11,8 – 16,4
S.bredanensis N=5	$-15,5 \pm 0,3$	-15,9 -15,2	17,5 ± 1,9	15,9 - 20,7

A toninha e o golfinho-pintado-do-Atlântico são as espécies com os valores mais leves de δ^{15} N, dentre os golfinhos (Figura 51). Estas espécies são conhecidas por se alimentar com presas menores e que ocupam nível trófico mais baixo na teia alimentar, como as lulas e peixes teleósteos tais *Porichthys porosissimus*, e o *Pellona harroweri* (Melo et al., 2010; Carvalho et al., 2008; Siciliano et al., 2006); portanto, são presas mais empobrecidas de ¹⁵N.

Bisi et al. (2013) determinou a composição isotópica de nitrogênio para diversas espécies de delfinídeos do litoral fluminense e encontrou valores de δ^{15} N inferiores aos deste trabalho, como por exemplo: o *S. bredanensis* (14,4‰ amostrado em diferentes regiões do litoral do Rio de Janeiro) e *S. guianensis* (13,7‰ - Região dos Lagos). Já as espécies *S. frontalis* e *T. truncatus*, ambas da Região dos Lagos, apresentaram valores mais baixos de δ^{15} N (13,5‰ e 14,9‰, respectivamente) do que os encontrados no estudo atual (Bisi et al., 2013). Entretanto, no trabalho de Bisi e colaboradores (2013), o golfinho-nariz-degarrafa foi a espécie que apresentou os maiores valores de δ^{15} N.

No litoral norte fluminense, Beneditto et al. (2011) também encontrou valores mais baixos de δ^{15} N do que os reportados no presente estudo para o botocinza (12,2‰) e a toninha (11,8‰). Nesse estudo foi observado que as espécies que seriam presas desses golfinhos apresentaram valores de δ^{15} N mais elevados do que os cetáceos.

Os isótopos estáveis do carbono podem refletir os diferentes hábitos alimentares das espécies oceânicas e costeiras, já que a composição deste isótopo pode estar relacionada à localização da fonte de alimentação das espécies marinhas (Cherel e Hobson, 2007). Um enriquecimento da composição isotópica de carbono pode informar o quão próximo da costa ou do fundo uma espécie se alimenta, pois valores mais altos de δ^{13} C podem indicar essa proximidade (Carvalho, 2008; Hobson et al., 1994). Entre as espécies de golfinhos, o *S. bredanensis* foi a que apresentou os mais elevados valores de δ^{13} C, seguido da espécie costeira *P. blainvillei*. As outras três espécies (*S. guianensis, S. frontalis* e *T. truncatus*) apresentaram valores de δ^{13} C semelhantes entre si e mais empobrecidos do que o *S. bredanensis* e a *P. blainvillei*. O que pode indicar que essas três espécies utilizam regiões menos costeiras para se alimentarem.

Na Região dos Lagos, os valores de δ^{13} C, encontrados por Bisi et al. (2013), foram mais elevados do que os encontrados no atual estudo, como por exemplo, para as espécies *S. guianensis* e *T. truncatus*, essa diferença foi mais acentuada (-14,9‰ e -15,5‰, respectivamente). Já a *S. frontalis* (-16,0‰) e o *S. bredanensis* (-14,9‰) apresentaram valores mais próximos aos encontrados no presente trabalho. Para Bisi et al., os altos valores de δ^{13} C encontrados na espécie oceânica *S. bredanensis* estariam ligados aos hábitos mais costeiros desta espécie no litoral do Brasil (Jefferson, 2009; Bastida et al., 2007; Lima et al., 2012). Além disso, a região estudada, i.e. região centro-norte da costa do Rio de Janeiro, está sob influência do fenômeno da ressurgência, apresentando, na base da teia trófica, zooplâncton, mais enriquecido de ¹³C (Corbisier et al., 2014). Este fato pode estar influenciando os valores da composição isotópica de carbono no golfinho-dedentes-rugosos. Bisi et al. (2013) consideraram que o *S. bredanensis* e a *S. guianensis* são espécies que estariam utilizando áreas estuarinas e a plataforma

continental interna para se alimentar, enquanto que o *T. truncatus* e a *S. frontalis* estariam se alimentando na plataforma continental em regiões sob influência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS).

Beneditto et al. (2011), em estudo na Região Norte Fluminense encontrou valores de δ^{13} C mais enriquecidos para as espécies *S. guianensis* e *P. blainvillei*, o que pode estar relacionado ao fato do litoral norte fluminense não estar sob forte influência da ressurgência. O valores de δ^{13} C para a toninha (-15,3‰) foram próximos aos encontrados neste estudo, enquanto que o boto-cinza apresentou δ^{13} C 1,41‰ mais enriquecido (-15,0‰), se comparado ao atual estudo.



Figura 51 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de $\delta^{15}N$ (‰) e $\delta^{13}C$ (‰) para as espécies de golfinho.

No litoral japonês, Endo et al. em 2010, encontrou valores mais baixos de δ^{15} N para o *T. truncatus* e o *S. bredanensis* (13,1‰ e 11,6‰, respectivamente) do que os apresentados aqui, ou seja, o golfinho-nariz-de-garrafa estaria em um nível trófico mais elevado que o golfinho-dentes-rugosos, o que não foi observado no estudo atual. Entretanto esse mesmo autor identificou que o *S. bredanensis* apresentou ¹³C mais enriquecido do que a espécie *T. truncatus*; como foi observado no presente trabalho. Segundo Endo et al. (2010), fatores como correntes marítimas ou mesmo a latitude, podem influenciar nos resultados de C e N desses cetáceos.

O teste Kruskal Wallis não apresentou diferença significativa para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N entre as espécies de golfinhos. Apenas o teste U observou

diferença significativa para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N entre os pares das espécies de golfinhos. O *T. truncatus* apresentou diferença significativa (p < 0,05) para os valores de δ^{13} C da *P. blainvillei* e do *S. bredanensis*. O golfinho-de-dentesrugosos também apresentou diferença significativa nos valores de δ^{13} C em relação ao boto-cinza e o golfinho-pintado-do-Atlântico. O *S. bredanensis* apresentou semelhança estatística para os valores de δ^{13} C apenas com a *P. blainvillei*. Enquanto que o *T. truncatus* apresentou semelhança estatística para os valores de δ^{13} C com a *S. frontalis* e o *S. guianensis*. Para os valores de δ^{15} N não foi observada diferença significativa entre as espécies de golfinhos, tanto o teste Kurkal-Wallis quanto o teste U (Mann-Whitney). Indicando que essas espécies devem estar ocupando o mesmo nível trófico.

Não foi observada diferença significativa para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N entre o sexo dos golfinhos, o mesmo ocorrendo para os indivíduos maduros e juvenis. As espécies costeiras (*P. blainvillei, S. guianensis* e *T. truncatus*) e oceânicas (*S. frontalis* e *S. bredanensis*) também não apresentaram diferença significativa para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N.

6.10

Resultados de δ¹³C e δ¹⁵N nas espécies de peixe e lula

O peixe-espada é uma espécie carnívora, predadora voraz, que se alimenta de peixes e lulas (Martins et al., 2005, Bittar et al., 2009); sendo conhecido por ser um predador topo de cadeia (Chiou et al., 2006; Bittar e Di Beneditto, 2009; Di Beneditto et al., 2012). Os valores elevados de δ^{15} N encontrados no tecido muscular do peixe-espada neste estudo vêm reafirmar essa condição.

O *T. lepturus* mostrou-se pouco enriquecido em ¹³C (Tabela 32). A influência da ressurgência e os hábitos oceânicos desta espécie podem ser os responsáveis por esse empobrecimento, já que as fêmeas permanecem na região da plataforma continental, durante o inverno, para se alimentarem, enquanto os machos movimentam-se além dos limites da plataforma (Martins e Haimovici, 2000; Chiou et al., 2006; Magro, 2006). No presente estudo, houve uma expressiva superioridade no número de exemplares de peixe-espada do sexo feminino, apresentando apenas dois machos e um total de 10 fêmeas.

Dois estudos realizados no litoral norte fluminense determinaram os valores de δ^{15} N e δ^{13} C para o peixe-espada. Di Beneditto et al. (2011), encontrou valores mais altos de δ^{15} N (média: 14,2‰) que os reportados aqui. Os valores encontrados por Di Beneditto et al. em 2011 foram tão elevados, que ficaram acima dos valores encontrados para os cetáceos *P. blainvillei* e *S. guianensis*. Os valores de δ^{13} C foram um pouco mais empobrecidos (média: -17,4‰), porém próximos aos valores encontrados no atual estudo. Di Beneditto et al. em 2013 também determinou valores mais elevados de δ^{15} N (média: 15,0‰) que o presente estudo para o *T. lepturus*. Os valores de δ^{13} C (média: -16,8‰) ficaram um pouco acima dos reportados no atual trabalho para esta espécie.

Tabela 32 – Média, desvio-padrão, valores máximos e mínimos (partes por mil ‰) para os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, no músculo das espécies de peixes e cefalópodes (peso seco).

Espécies	$\delta^{13}C$		$\delta^{15}N$	
	Média ± D.P.	Mín – Máx	Média ± D.P.	Mín – Máx
T. lepturus N=5	$-17,2 \pm 0,3$	-17,4 -16,6	$13,2 \pm 0,6$	12,7 – 14,3
M. furnieri N=5	$-16,5 \pm 0,3$	-16,9 -16,1	$13,5\pm0,4$	13,2 – 14,1
S. japonicus N=5	-17,9 ± 0,9	-19,0 -16,8	$11,6 \pm 0,4$	11,3 – 12,2
S.brasiliensis N=5	$-17,5 \pm 0,3$	-17,9 -17,3	$11,0 \pm 0,4$	10,6 – 11,5
<i>M. liza</i> N=3	-12,0 ± 0,3	-12,3 -11,7	8,3 ± 0,1	8,19-8,4
L. plei N=5	$-18,3 \pm 0,2$	-18,6-18,1	11,1 ± 0,3	10,8 - 11,5

A corvina é um peixe que se alimenta, principalmente, de invertebrados bentônicos como poliquetas e crustáceos (Muto et al., 2014). Esta foi a espécie que apresentou os valores mais enriquecidos de nitrogênio entre as presas, e a segunda em carbono dentre os todos os peixes. Esses valores indicam que o M. *furnieri* é um predador bentônico, e os altos valores de ¹⁵N encontrados podem

estar relacionados ao elevado enriquecimento do isótopo de nitrogênio na comunidade bentônica da Região dos Lagos (Corbisier et al., 2014).

Em Ubatuba no litoral paulista, os valores encontrados para a corvina foram mais elevados para o δ^{13} C (média: -14,3‰), porém mais baixos para o δ^{15} N (média: 12,0‰) se comparados ao presente estudo (Corbisier et al., 2006). Bisi et al. (2012) determinou os valores dos isótopos estáveis de nitrogênio e carbono para a corvina, em três diferentes regiões do litoral fluminense. Os valores de δ^{15} N da Baía de Guanabara (13,9‰), Baía de Sepetiba (15‰) e Baía da Ilha Grande (14,7‰) foram mais elevados do que no estudo atual. Nesse mesmo estudo os valores de δ^{13} C no tecido muscular da corvina foram mais enriquecidos na Baía de Guanabara (-15,4‰) e na Baía de Sepetiba (-14,3‰) do que os observados no atual estudo (Bisi et al., 2012). Já na Baía da Ilha Grande (-16,6‰) os valores de δ^{13} C foram próximos aos do presente trabalho. Valores próximos de δ^{13} C entre a Região dos Lagos e a Baía da Ilha Grande podem está relacionados à influência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) nessas duas regiões (Bisi et al., 2013).

O *S. japonicus* foi a terceira espécie mais enriquecida de ¹⁵N e a mais empobrecida em ¹³C dentre todos os peixes estudados. É uma espécie carnívora que se alimenta de peixes, crustáceos e lulas (Castro e Santana Del Pino, 1995; Abdallah et al., 2002). Os valores encontrados neste estudo reforçam as características alimentares da cavalinha, uma espécie carnívora e pelágica.

Dois diferentes estudos no Japão determinaram os valores de δ^{13} C e δ^{15} N no *S. japonicus*. Takai et al. (2007) encontrou valores de δ^{13} C mais enriquecidos (-16,9‰) e δ^{15} N mais empobrecido (10,3‰) do que o estudo atual. Entretanto, Sakata et al. (2015) encontrou valores mais empobrecidos de δ^{13} C (-20,9‰) e δ^{15} N (11,2‰) que o atual estudo.

As espécies de peixe que apresentaram os menores valores $\delta^{15}N$ foram a sardinha e a tainha (Figura 52). A *S. brasiliensis* é uma espécie zooplanctívora, enquanto a *M. Liza* é um peixe que se alimenta preferencialmente de fitoplâncton de fundo. A diferença nos valores de $\delta^{15}N$ para essas duas espécies, pode estar ligada ao fato da sardinha se alimentar de consumidores primários, enquanto a tainha se alimentar de produtores primários, ou seja, a sardinha se alimenta de organismos de nível trófico superior aos da tainha, logo a sardinha apresentou

valor de δ^{15} N mais enriquecido. Entretanto os valores encontrados para o δ^{13} C foram bem distintos, indicando característica mais pelágica para a sardinha e mais bentônica para a tainha, já que a última tem sua alimentação mais ligada ao fundo de regiões costeiras (Menezes, 1983; Kurtz, 1999; Martí, 2012). Espécies que se alimentam de plânctons tendem apresentar valores menos enriquecidos de ¹³C (Beneditto et al., 2011; Sarà et al., 2009). Esse comportamento também pôde ser observado por Bisi et al. (2012), onde a S. brasiliensis foi mais enriquecida em δ^{15} N e mais empobrecida em δ^{13} C que a *M. liza*, nas regiões estudadas. A tainha pesquisada em duas diferentes regiões do litoral fluminense apresentou tanto na Baía de Sepetiba (9,6‰) quanto na Baía de Guanabara (10,4‰), valor médio de δ^{15} N mais enriquecido do que o encontrado no atual estudo. Entretanto, os valores médios de δ^{13} C nas duas regiões (Baía de Sepetiba -13,9‰ e Baía de Guanabara -14,4‰) estavam mais empobrecidos do que o encontrado no atual estudo (Bisi et al., 2012). No mesmo trabalho a sardinha estava mais enriquecida em δ^{15} N na Baía de Sepetiba (13,0‰) e na Baía da Ilha Grande (13,2‰), e um pouco mais empobrecida na Baía de Guanabara (10,5‰) do que o presente estudo. Os valores de δ^{13} C da sardinha se mostraram mais enriquecidos que o atual estudo nas três regiões estudadas (Baía de Sepetiba -16,3‰, Baía da Ilha Grande -15,7‰ e Baía de Guanabara -15,6%).



Figura 52 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de $\delta^{15}N$ (‰) e $\delta^{13}C$ (‰) para as espécies de peixe e lula.

Em estudo realizado no litoral norte paulista, na cidade de Ubatuba, a tainha apresentou valores um pouco mais empobrecidos de δ^{13} C (-17,2‰) que o atual estudo, no entanto o valor médio de δ^{15} N foi próximo (9,4‰).

O cefalópode *Loligo plei* é um predador pelágico, alimentando-se de peixes, crustáceos e até mesmo lulas. Os valores de δ^{15} N e δ^{13} C aqui encontrados levam a confirmar esse comportamento (Piatkowski, 2001; Andriguetto, 1997). Neste estudo o *L. plei* apresentou valores mais enriquecidos em ¹⁵N do que os encontrados nas duas espécies de peixe planctívoros (tainha e a sardinha). Porém, observou-se que a lula foi a espécie entre as presas menos enriquecida em ¹³C, o que caracteriza o seu hábito pelágico.

Em três regiões litorâneas do estado do Rio de Janeiro, os valores de δ^{15} N na *L. plei* foram mais enriquecidos que os encontrados no presente estudo. Na Baía de Guanabara (12,3‰), esse enriquecimento foi de 1,3‰, porém na Baía da Ilha Grande (14,0 ‰) e na Baía de Sepetiba (15,5‰) o enriquecimento foi mais acentuado. Já os valores de δ^{13} C encontrados neste estudo foram semelhantes aos observados nas Baías de Guanabara (-18,9‰) e Ilha Grande (-18,6‰), no entanto, a *L. plei* da Baía de Sepetiba estava mais enriquecida em ¹³C (-16,1‰) do que os exemplares deste trabalho (Bisi et al., 2012).

Em Ubatuba (SP), a *Loligo sp.* apresentou valores de δ^{15} N e δ^{13} C mais enriquecidos que os encontrados no atual estudo, 12,8‰ e -16,4‰, respectivamente (Corbisier et al., 2006). No litoral norte fluminense esses valores foram novamente mais enriquecidos para o *Loligo sanpaulensis*, tanto para o δ^{15} N (12,3‰) quanto para o δ^{13} C (-16,9‰) (Di Beneditto et al., 2011). Entretanto, Kehrig et al. (2013) reportaram valores do isótopo de nitrogênio (10,5‰ – 12,8‰) nas amostras do manto da *L. sanpaulensis* coletadas na costa norte do Rio de Janeiro, os valores encontrados estão na mesma faixa dos valores reportados neste trabalho para o *L. plei*.

As espécies S. *japonicus, L. plei* e *S. brasiliensis* apresentaram semelhança estatística (teste Kruskal-Wallis) para os valores de δ^{13} C (p > 0,05), isso pode indicar que essas três espécies utilizam a mesma região para se alimentarem. Como essas espécies foram mais empobrecidas em ¹³C, entende-se que elas se alimentam na mesma faixa da coluna d'água, sendo as espécies mais pelágicas entre as estudadas. Porém, essas mesmas espécies apresentaram diferença

significativa (teste Kruskal-Wallis) para os valores de δ^{15} N (p < 0,05), ou seja, mesmo se alimentando na mesma faixa da coluna d'água, as presas por elas selecionadas são de níveis tróficos diferentes, sendo a cavalinha a mais enriquecida em ¹⁵N do que as outras duas espécies.

Entre as espécies cavalinha, sardinha e o peixe-espada, também foi observada semelhança estatística (teste Kruskal-Wallis) para os valores de δ^{13} C, indicando que essas espécies se alimentam na mesma faixa da coluna d'água, entretanto suas presas são de níveis tróficos diferentes, já que foi observada diferença estatística para os valores de δ^{15} N (teste Krukal Wallis).

Foi observada diferença nos valores de δ^{15} N entre as espécies demersais (*T. lepturus* e *M. furnieri*) e pelágicas (*S. japonicus*, *M. liza*, *S. brasiliensis*, *L. plei*) (Figura 53). As espécies demersais apresentaram valores mais enriquecidos em δ^{15} N, o que também foi observado por Bisi et al. (2012).



Figura 53 - Média, erro-padrão e desvio-padrão para os valores de nitrogênio (δ¹⁵N em partes por mil ‰) e as espécies demersais (*Trichiurus lepturus* e *Micropogonias furnieri*) e pelágicas (*Scomber japonicus* e *Mugil liza*).

Foram observadas correlações de Spearman para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N e alguns parâmetros das presas. Quando são observados os resultados de todos os indivíduos das espécies de peixe e lula, os valores de δ^{13} C e δ^{15} N apresentam correlação positiva com o comprimento e o peso. Os animais maiores e mais pesados foram os mais enriquecidos em carbono e nitrogênio.

6.11

Relações entre os valores de δ^{13} C e δ^{15} N nas espécies topo de cadeia

Neste estudo foram analisadas sete espécies topo de cadeia, as cinco espécies de golfinhos (*S. frontalis*, *P. blainvillei*, *S. bredanensis*, *S. guianensis* e o *T. truncatus*), a ave marinha (*S. leucogaster*) e o peixe-espada (*T. lepturus*). Os cetáceos foram os que apresentaram os valores mais enriquecidos de δ^{15} N e δ^{13} C, seguidos do peixe-espada e do atobá-marrom.

A ave marinha, *S. leucogaster*, apresentou valores de δ^{15} N e δ^{13} C no músculo mais leves (Figura 54) do que os encontrados para as espécies de golfinhos. Este fato pode estar indicando que a *S. leucogaster* da Região dos Lagos se alimenta de presas mais pobres em ¹³C e ¹⁵N. Young et al. (2010) encontrou valores mais elevados de δ^{15} N (14,08‰) e mais enriquecidos em ¹³C (-15,43‰) no sangue do atobá-marrom do Oceano Pacífico. Da mesma forma, Weimerskirch et al. (2009) no Golfo da Califórnia (México), determinou valores mais altos de δ^{15} N e δ^{13} C (também no sangue) que os encontrados no presente trabalho. Tanto Young et al. quanto Weimerskirch et al. consideram o atobá-marrom um predador de topo de cadeia.



Figura 54 - Gráfico com as médias e as faixas dos valores de δ¹⁵N (partes por mil ‰) e δ¹³C
(partes por mil ‰) para as espécies topo de cadeia (*Stenella frontalis, Pontoporia blainvillei, Steno bredanensis, Sotalia guianensis, Tursiops truncatus, Sula leucogaster* e o *Trichiurus lepturus*)

O teste Kruskal-Wallis apresentou diferença significativa (p < 0,05) para os valores de δ^{15} N e δ^{13} C entre as espécies topo de cadeia. O mesmo teste estatístico (Kruskal-Wallis) não apontou diferença significativa entre as espécies boto-cinza, toninha, golfinho-pintado-do-Atlântico, golfinho-nariz-de-garrafa, peixe-espada e atobá-marrom para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N, ou seja, tanto o nível trófico das presas selecionadas quanto à localização delas podem ser semelhantes entre esses predadores. É importante notar que, somente o *S. bredanensis* apresentou enriquecimento dos isótopos estáveis de C e N mais significativos que as outras espécies, quando retiramos o golfinho-de-dentes-rugosos do grupo dos predadores topo de cadeia, não é observada diferença para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N entre as demais espécies.

O teste U entre o peixe-espada e cada uma das espécies de golfinho, mostrou que: as espécies *S. frontalis* e *T. truncatus* não apresentaram diferença significativa para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N em relação ao *T. lepturus*, o que também ocorreu entre o atobá-marrom e o peixe-espada. Os valores encontrados podem indicar semelhanças na seleção das presas, entre o peixe-espada e as espécies acima citadas, tanto em relação ao nível trófico quanto à localização.

Entre o *T. lepturus* e a *P. blainvillei* foi observada uma diferença significativa (teste U) apenas para os valores de δ^{13} C, já que estas duas espécies apresentaram valores de δ^{15} N semelhantes. Este fato sugere uma semelhança entre os níveis tróficos das presas selecionadas pela espécie de golfinho e o peixe-espada, porém em zonas de forrageamento diferentes. A *P. blainvillei* apresentou maior enriquecimento de ¹³C em relação ao *T. lepturus*, indicando hábito mais costeiro, enquanto o *T. lepturus* apresentou hábito mais oceânico. Di Beneditto et al. (2013) observou semelhança entre os valores de δ^{13} N, entretanto os valores encontrados no peixe-espada foram superiores aos encontrados na *P. blainvillei*, o que não foi observado no presente estudo.

Di Beneditto et al. (2013) também sugere que apesar dessas duas espécies apresentarem valores de δ^{13} N semelhantes, fatores como as diferentes áreas de alimentação e uma maior importância de presas demersais na alimentação da *P*. *blainvillei*, permitem a coexistência dessas espécies e reduz a competição trófica entre elas. No trabalho de Di Beneditto et al., 2013a,a *P. blainvillei* também apresentou um maior enriquecimento de ¹³C do que o *T. lepturus*. A *S. guianensis* apresentou comportamento oposto ao da toninha, onde não foi observada diferença estatística (teste U) para os valores de δ^{15} C em relação ao o peixe-espada, mas sim para o de δ^{15} N, ou seja, essas espécies devem se alimentar de presas de diferentes níveis tróficos, porém apresentam forrageamento semelhante.

Entre o *S. bredanensis* e o peixe espada, não foi observada diferença significativa (teste U) para os valores de δ^{13} C e δ^{15} N. Isso indica que essa espécie de golfinho se alimenta de presas de nível trófico diferente das presas selhecionadas pelo peixe-espada. Além disso, a zona de alimentação dessas espécies também é diferente.

O *T. lepturus* é um possível competidor trófico de pequenos cetáceos, como a toninha (Bassoi, 2005; Di Beneditto et al., 2001), e já apresentou valores de δ^{15} N superiores ao do boto-cinza (Beneditto et al., 2011; Kehrig et al., 2013). Os resultados encontrados aqui apontam para a condição do peixe-espada atuar como competidor trófico de organismos maiores como os cetáceos ou mesmo aves marinhas.

6.12

Estudo da biomagnificação

6.12.1

Relação entre as concentrações de Hg e Se e os valores de δ¹³C e δ¹⁵N entre as presas da Sotalia guianensis

Alguns elemento-traço tem aumentada a sua concentração ao longo da teia trófica (Renzoni et al., 1998), por outro lado os valores dos isótopos estáveis de nitrogênio têm sido usados para estimar a posição trófica de uma determinada espécie (De Niro e Epstein, 1981; Cabana e Rasmussen, 1994). A junção do conhecimento das concentrações dos elementos-traço e os valores dos isótopos estáveis de nitrogênio se torna uma ferramenta importante para elucidar as relações tróficas e a mobilidade de certos elementos nos ambientes aquáticos (Kehrig et al., 2013; Di Beneditto et al., 2011; Bisi et al., 2012).

O boto-cinza é uma espécie de golfinho amplamente distribuída na costa brasileira. Estudos relacionando os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio às concentrações dos elementos-traço ao longo da sua teia trófica, já foram realizados em diferentes pontos do litoral fluminense, entretanto são observadas diferenças no comportamento da biomagnificação do Hg nas regiões costeiras do Rio de Janeiro para o boto-cinza (Kehring et al., 2013; Bisi et al., 2012). Neste trabalho foi possível o estudo do enriquecimento do nitrogênio e de Hg entre as presas da *S. guianensis*. Os organismos estudados foram, além do golfinho, o peixe predador *T. lepturus*, o bentófago *M. furnieri*, o zooplactófago *S. brasiliensis* e o cefalópode carnívoro *L. plei*

As concentrações de Hg no músculo das espécies que compõem teia trófica da *S. guianensis*, apresentaram grande variação entre a menor média encontrada para o *L. plei* e a maior, observada no golfinho (65 vezes maior). Foi possível observar um aumento na concentração de mercúrio no músculo das espécies estudas com a elevação dos níveis tróficos.

Não foi observado aumento na concentração de Se com a elevação dos níveis tróficos. A menor concentração de Se foi observada no músculo do golfinho, seguido da lula. A maior concentração de selênio foi encontrada na sardinha. A corvina e o peixe-espada apresentaram valores semelhantes, porém intermediários entre a lula e a sardinha.

O boto-cinza e a corvina apresentaram os mais altos valores δ^{13} C, porém a espécie mais enriquecida foi o boto-cinza. A lula foi a espécie menos enriquecida, seguida da sardinha-brasileira e do peixe-espada, respectivamente. Essa variação no enriquecimento do ¹³C apresentou correlação positiva (Spearman) com as concentrações de mercúrio e selênio no músculo, ou seja, os espécimes que apresentaram as maiores concentrações desses elementos nos seus músculos também apresentaram maior enriquecimento de ¹³C.

Os valores de δ^{15} N também apresentaram diferença significativa entre as espécies estudadas. Sendo possível notar um enriquecimento de ¹⁵N com a elevação dos níveis tróficos. Com o maior enriquecimento de ¹⁵N, o golfinho se encontra no mais alto nível trófico. A corvina e o peixe-espada apresentaram valores próximos entre si, porém mais empobrecido que o boto-cinza. A lula e a sardinha apresentaram valores semelhantes ¹⁵N, porém foram as espécies menos

enriquecidas da teia trófica. Apesar de ter sido observado enriquecimento de ¹⁵N de um nível trófico para outro, ele foi menor do que o esperado (3-4 ‰) por De Niro e Epstein (1981), o que já havia sido verificado em trabalhos anteriores (Lavoie et al, 2010;. Bisi et al, 2012;. Di Beneditto et al, 2012;. Kehrig et al, 2013).

Apesar de ser considerado um competidor trófico do boto-cinza, o peixeespada não apresentou semelhança estatística para os valores de δ^{15} N com o golfinho. Da mesma forma, as concentrações de mercúrio e selênio no músculo apresentaram diferença significativa entre essas duas espécies. Entretanto para os valores de δ^{13} C não foi observada diferença significativa entre a *S. guianensis* e o *T. lepturus*, o que pode indicar proximidade na seleção do local de alimentação dessas duas espécies.

Neste estudo foi observada correlação positiva entre o log [Hg] e δ^{15} N para o boto-cinza, ou seja, foi identificado processo de biomagnificação do mercúrio para esta teia trófica. O fator de biomagnificação do mercúrio na teia trófica da *S. guianensis* foi de 0,195 (Figura 55), esse valor foi próximo ao encontrado por Kehrig et al., (2013), que registrou fator de biomagnificação para o mercúrio de 0,21 (log [Hg] = 0,21 δ^{15} N - 0,10; r = 0,68; p < 0.0001) na teia trófica da *S. guianensis* do litoral norte fluminense. Este resultado pode indicar que o processo de biomagnificação do Hg é efetivo para este cetáceo. Além disso, sugere que a dieta é a principal rota de exposição a este elemento (Gray, 2002).

No estudo de Kehrig et al. (2013) também foi observado biomagnificação do selênio na teia trófica do boto-cinza, o fator de biomagnificação foi de 0,11 (log [Se] = 0,11 δ^{15} N + 1,65; r = 0,53; p < 0,0001), muito acima do que já havia sido registrado anteriormente (β = 0,05) por Ikemoto et al. em 2008. No entanto não foi observada biomagnificação do selênio no presente estudo, e sim, uma diminuição na concentração deste elemento com o aumento do nível trófico da teia do boto-cinza, ou seja, as espécies dos níveis tróficos mais elevados apresentaram concentração de selênio no músculo inferior às espécies de níveis tróficos mais baixos. Dessa forma, o fator de biomagnificação encontrado no atual trabalho foi negativo e a equação da regressão linear foi log [Se] = 3,72 -0,40 δ^{15} N; r = -0,544; p < 0,005.



Figura 55 – Correlação entre o log da concentração de mercúrio no músculo e os valores de δ^{15} N nos organismos estudados.

Já que a concentração de Se foi menor com a elevação do nível trófico, é possível que o efeito protetor do selênio seja menos eficaz em espécies topo de cadeia, que são aquelas que, neste trabalho, apresentam as maiores concentrações de mercúrio. Também é importante pensar no papel nutricional do selênio, que é essencial para a maioria dos seres vivos e um importante micronutriente para os mamíferos, pois participa em uma série de reações fundamentais nesses animais (Gailer, 2007). Segundo Gailer (2007), o efeito detoxificante do selênio pode perder sua eficácia em mamíferos que apresentam altos níveis de poluentes e comprometer o caráter nutricional do Se nesses animais. Como os golfinhos estão expostos a uma grande carga de poluentes, esse fenômeno pode estar ocorrendo nesses animais e os tornando mais vulneráveis aos efeitos nocivos de contaminantes como o mercúrio.

A correlação negativa entre o log da concentração de Se em teias tróficas estudas a partir do isótopo estável do nitrogênio, também foi observada por Hong et al. (2012) para o *T. truncatus*. Nesse estudo foi possível observar a biomagnificação do Hg ($\beta = 0,27$), porém as concentrações de selênio foram próximas entre os organismos base da cadeia (zooplânctons) e o cetáceo (*T. truncatus*), formando uma constância nas concentrações de selênio com a elevação dos níveis tróficos. Dessa forma um aumento na concentração de Hg foi

seguida pela constância na concentração de selênio nos organismos da teia trófica, levando a uma diminuição de RM nos predadores topo de cadeia.

Em estudo realizado no litoral fluminense acerca da biomagnificação do mercúrio na teia trófica da *S. guianensis*, Bisi et al. (2012) encontrou valores próximos ao do presente estudo na Baía de Guanabara ($\beta = 0,19$) e na Baía da Ilha Grande ($\beta = 0,22$). Segundo Bisi et al., um dos fatores responsáveis pela a maior biomagnificação de mercúrio na Baía da Ilha Grande, está no fato desta região sofrer a influência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS), o que também ocorre na região aqui estudada. As ACAS são consideradas uma importante fonte de mercúrio para a plataforma continental da região aqui estudada, via ressurgência (Cassa et al., 1996; Mason e Fitzgerald, 1993). Entretanto, na Baía de Sepetiba, o fator de biomagnificação ($\beta = 0,07$) do boto-cinza foi abaixo do que foi encontrado no presente estudo. Segundo Bisi e colaboradores, a Baía de Sepetiba apresenta baixa biodisponibilidade de mercúrio em suas águas, refletindo na baixa eficiência da transferência trófica do Hg e a falta da relação linear entre o log [Hg] e os valores de δ^{15} N para a teia trófica do *S. guianensis*.

6.12.2

Fator de biotransferência entre as presas da Sotalia guianensis

O fator de biotransferência (FBT) é medido através da razão entre a concentração do elemento-traço no músculo do consumidor e a da presa, se o resultado for acima de 1 pode ser observada a biotransferência entre essas duas espécies. A biomagnificação ocorre quando é observado biotransferência (FBT > 1) em pelo menos dois níveis tróficos da teia trófica (Barwick e Maher, 2003).

O FBT foi acima de 1 para o mercúrio em todos os elos da cadeia estudada. O maior FBT foi observado entre o golfinho e a lula enquanto que o menor entre a corvina e o peixe-espada (Figura 56). As duas cadeias alimentares estudadas mostraram FBT > 1, como: do *L. plei* para o *T. lepturus* e deste para o golfinho, e também, do peixe *S. brasiliensis* para o *T. lepturus* e deste para o golfinho.

O FBT do Hg entre o boto-cinza e o peixe-espada encontrado no presente trabalho foi considerado elevado quando comparado a outros estudos para este golfinho no litoral do Rio de Janeiro. No litoral norte fluminense Kehrig et al. (2009) encontrou FBT de 3,1 entre essas duas espécies. Também no Norte Fluminense, na região da pluma do Rio Paraíba do Sul, Kehrig et al. (2013) encontrou FBT de 2,4 entre o boto-cinza e o peixe-espada. Entretanto o FBT observado por Seixas et al. (2014) na Baía da Ilha Grande (RJ) para essas duas espécies foi próximo ao observado no presente estudo. O FBT determinado para o metilmercúrio foi de 5 enquanto que o FBT do mercúrio inorgânico foi 0,5. Nesse mesmo trabalho também foi determinado FBT para a corvina e o peixe-espada, que foi semelhante (FBT 1) ao presente estudo. O FBT do mercúrio entre a corvina e o boto-cinza na Baía da Ilha Grande (FBT 7) também foi semelhante ao observado no presente estudo (Seixas et al., 2014).

Nos dois estudos realizados no litoral norte fluminense, Kehrig et al. 2009 e 2013, o maior FBT encontrado foi entre o cefalópode (*L. sampaulensis*) e o boto-cinza, assim como observado no presente estudo para o *L. plei*. Entretanto o FBT encontrado no atual trabalho é cerca de três vezes maior que os trabalhos de 2009 (16,4) e 2013 (18,2).

Seixas et al. (2014) determinou o FBT na teia trófica da *S. guianensis* na Baía da Ilha Grande. O FBT para o mercúrio entre o golfinho e a corvina foi mais baixo (FBT 2,8) que encontrado no presente estudo.



Figura 56 - Os fatores de biotransferência do mercúrio ao longo da rede trófica da S. guianensis.

O FBT do selênio no entanto, não apresentou comportamento semelhante ao do mercúrio, ou seja, não foi observado aumento nas concentrações de Se em sucessivos níveis tróficos (Figura 57). Pelo contrário, as presas apresentaram concentrações mais elevadas de Se no músculo que seus predadores. Apenas entre o peixe-espada e a lula o FBT para o selênio foi acima de 1, enquanto que os menores FBT foram observados entre o golfinho e as suas presas, a corvina e o peixe-espada. O boto-cinza foi a espécie que apresentou as menores concentrações de selênio desta teia trófica.



Figura 57 - Os fatores de biotransferência do selênio ao longo da rede trófica da *Sotalia guianensis*.

Em outros dois trabalhos no litoral fluminense, os FBT do selênio na teia trófica do boto-cinza foram menores que um, não sendo observado o processo de biotransferência do selênio nesses estudos, o que também ocorreu no atual trabalho. Assim como observado aqui, as concentrações de Se encontradas nos animais base da cadeia foi mais elevada que dos predadores do topo. No litoral norte fluminense, Kehrig et al. (2009), encontrou entre a *S. guianensis* e o peixe-espada FBT de Se foi igual a 0,8, semelhante ao atual estudo. Enquanto que o FBT entre o boto-cinza e a lula (*L. sampaulensis*) foi de 0,6, bem abaixo do registrado no presente estudo. Em 2009, o FBT do Se entre o boto-cinza e o peixe-espada de 0,6 e entre o golfinho e a lula de 0,7, ambos inferiores aos encontrados na presente pesquisa. Seixas et al. (2014) determinou o FBT na teia

6.12.3

Relação entre as concentrações de Hg e Se e os valores δ^{13} C e δ^{15} N entre as presas da *Stenella frontalis*

Embora os estudos sobre contaminantes em mamíferos marinhos tenham aumentado nas últimas décadas, é importante salientar que a espécie *S. frontalis* é pouco estudada. Dados sobre a acumulação de metais nos tecidos do golfinhopintado-do-Atlântico são escassos e fragmentados (Kunito et al., 2004, Seixas et al., 2009b, Lemos et al., 2013). Esta pesquisa contribui sendo um dos primeiros trabalhos acerca das concentrações de Hg e Se, e as possíveis relações tróficas dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio na teia alimentar deste cetáceo. A teia trófica da *S. frontalis* aqui pesquisada, é composta além do golfinho, do peixe predador voraz *T. lepturus*, do bentófago *M. furnieri*, do zooplactófago *S. brasiliensis*, do fitoplanctófago *M. liza* e do cefalópode carnívoro *L. plei*.

As concentrações de Hg no músculo das espécies que compõem teia trófica da *S. frontalis*, apresentaram grande variação entre a menor média encontrada para o *L. plei* e a maior, observada no golfinho (64 vezes maior). Foi possível observar aumento na concentração de mercúrio no músculo das espécies estudadas, com a elevação dos níveis tróficos na teia alimentar do golfinho-pintado-do-Atlântico.

Entre os peixes, as maiores concentrações de Hg muscular foram encontradas no *T. lepturus* e na *M. furnieri*, mesmo assim foram cerca de seis vezes menores que a concentração encontrada no golfinho-pintado-do-Atlântico. A sardinha-brasileira apresentou concentração intermediária de Hg no músculo, sendo cerca de três vezes mais elevada que a encontrada no cefalópode e cerca de três vezes menor que as observadas no peixe-espada e na corvina.

Foi observada diferença significativa para as concentrações de Hg no músculo entre todas as espécies estudadas na teia trófica da *S. frontalis*. Os níveis de mercúrio no músculo elevaram-se à medida que se ascendia na teia trófica, sendo o golfinho aquele que apresentou a mais elevada concentração, enquanto os

mais baixos níveis de Hg foram observados na espécie *M. liza*, que é uma espécie fitoplanctófaga. Entretanto, os peixes *M. furnieri* (bentófago) e *T. lepturus* (predador voraz) apresentaram concentrações semelhantes (Teste U, p > 0,05) de Hg no tecido muscular.

Assim como ocorreu com o mercúrio, também foi observada diferença significativa para as concentrações de selênio no músculo, entre as espécies estudadas na teia trófica da *S. frontalis*. Entretanto as concentrações de selênio no músculo não se elevaram com ascensão dos níveis tróficos. O golfinho apresentou concentração de selênio no músculo muito semelhante às encontradas na corvina e no peixe-espada, entretanto, a espécie zooplanctófaga *S. brasiliensis*, foi a que apresentou a maior concentração de Se no músculo, enquanto que a *M. liza* e *L. plei* foram as espécies que apresentaram as menores concentrações. Não foi observada diferença significativa para as concentrações de Hg e de Se no fígado das espécies da teia trófica de *S. frontalis*.

Foi observada diferença significativa para os valores de δ^{13} C entre as espécies estudadas na teia trófica do golfinho-pintado-do-Atlântico. A espécie mais enriquecida foi a tainha, enquanto que a lula apresentou os valores mais leves. A corvina e o golfinho apresentaram valores muito próximos entre si, porém mais enriquecidos que a sardinha e o peixe-espada, que por sua vez, também apresentaram valores de δ^{13} C semelhantes. Foi possível observar correlação positiva entre os valores de δ^{13} C e a concentração selênio no figado, os espécimes mais enriquecidos em ¹³C no músculo foram aqueles com as maiores concentrações de Se no fígado.

Os valores de δ^{15} N também apresentaram diferença significativa entre as espécies da teia trófica estudada. O golfinho foi o mais enriquecido, enquanto que a tainha foi a que apresentou os valores mais leves de δ^{15} N. A corvina e o peixeespada apresentaram os valores mais enriquecidos de δ^{15} N depois da *S. frontalis*. O cefalópode e a sardinha-brasileira apresentaram valores intermediários, mais enriquecidos que a tainha porém mais leves que a corvina e o peixe-espada. Não foi observada diferença significativa para os valores de δ^{15} N entre o golfinho, a corvina e o peixe-espada. A proximidade nos valores de δ^{15} N entre o golfinhopintado-do-Atlântico e o peixe-espada, indica que estes predadores podem ser de níveis tróficos semelhantes, uma vez que estes dois predadores se alimentam das mesmas presas (Bittar e Di Beneditto, 2009, Melo et al, 2010).

A composição do isótopo estável de nitrogênio do tecido muscular do predador reflete a concentração de ¹⁵N da presa consumida (Carvalho, 2008). Nesta pesquisa, há de fato um enriquecimento de δ^{15} N ao longo da cadeia alimentar, apresentando valores que variam de 8,18 ‰ a 16,38 ‰. No entanto, o enriquecimento de ¹⁵N de um nível trófico para outro foi menor do que o esperado (3-4 ‰) por De Niro e Epstein (1981), o que também foi verificado em estudos anteriores em outras redes tróficas (Lavoie et al, 2010;. Bisi et al, 2012;. Di Beneditto et al, 2012;. Kehrig et al, 2013.).

A espécie *S. frontalis* também apresentou poder de biomagnificação para o mercúrio, próxima da observada para *S. guianensis* pesquisada aqui, a inclinação da regressão linear foi $\beta = 0,21$ (log [Hg] = $-0,15 + 0,21\delta^{15}$ N; r = 0,68; p < 0,0001) (Figura 58), que se encontra dentro do intervalo reportado em estudos prévios (0,10 - 0,28) (Bowles et al., 2001; Al-Reasi et al., 2007; Ikemoto et al., 2008; Lavoie et al., 2010; Senn et al., 2010; Bisi et al., 2012; Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013).



Figura 58 – Correlação entre o log da concentração de mercúrio no músculo e os valores de δ^{15} N da teia trófica da *Stenella frontalis*.

Porém não foi observada uma relação logarítimica das concentrações de selênio e os valores de δ^{15} N, na teia trófica da *S. frontalis*. Portanto é possível

dizer que não há indícios da biomagnificação do selênio na cadeia alimentar estudada.

6.12.4

Fator de biotransferência entre as presas da Stenella frontalis

Neste estudo, o fator de biotransferência (FBT) foi calculado para comparar a possível transferência trófica de Hg e Se entre os predadores e suas presas. É interessante notar que todos os valores FBT do Hg para a *S. frontalis* foram positivos, indicando que este metal foi transferido facilmente em todos os elos da cadeia alimentar, desde peixes e cefalópodes até o predador de topo, o golfinho (Figura 58).

A *S. frontalis* se alimenta de cefalópodes e peixes que vivem em habitats costeiros e alguns deles estão associados a zonas estuarinas. O cefalópode (*L. plei*) e peixe (*T. lepturus*, *M. furnieri*, *S. brasiliensis*, *M. liza*) são espécies abundantes durante todo o ano na região do presente estudo (Di Beneditto et al ., 2001; Melo et al, 2010;. Lopez et al, 2012).

Foi observado FBT > 1 para o mercúrio em todas as ligações (7) avaliadas (Figura 59). Além disso, as duas cadeias alimentares investigadas, dois dos múltiplos níveis tróficos mostraram transferências positivas, tais como: do *L. plei* para o *T. lepturus* e deste para o golfinho, e também, do peixe *S. brasiliensis* para o *T. lepturus* e deste para o golfinho.

Foi observado FBT foi acima de 1 para o mercúrio entre a *S. frontalis* e o peixes-espada. Entretanto o resultado encontrado no presente trabalho foi superior aos determinados em estudos anteriores (Kehrig et al., 2013; Kehrig et al., 2009b). O FBT do Hg entre essas duas espécies foi muito semelhante ao valor encontrado no presente estudo entre o boto-cinza e o peixe-espada (FBT 6,7). De forma geral, os fatores de biotransferência do Hg encontrados no presente trabalho, para o boto-cinza, foram semelhantes aos também observados aqui para *S. frontalis*. Entre a *S. guianensis* e a corvina o FBT para o Hg foi 6,8. Para a lula e o boto-cinza, o FBT foi 65,6.



Figura 59 – Os fatores de biotransferência do mercúrio ao longo da rede trófica da *Stenella frontalis*.

Apesar do comportamento semelhante na biotransferência do Hg na teia trófica do boto-cinza e do golfinho-pintado-do-Atlântico, o mesmo não pôde ser observado para as concentrações de selênio. Ao contrário do observado para o boto-cinza, o golfinho-pintado-do-Atlântico não apresentou as menores concentrações de Se da sua teia. Para a *S. frontalis* foi possível observar a biotransferência em alguns elos de sua teia, sendo o maior FBT entre o golfinho e a lula (Figura 59). Outro FBT > 1 para o Se foi encontrado entre a *S. frontalis* e a tainha. Ainda foi possível observar que o golfinho, o peixe-espada e a corvina, apresentaram concentrações de selênio semelhantes em seus músculos e apresentaram FBT igual a 1. O único elo que apresentou FBT abaixo de 1 para o selênio foi entre o peixe-espada e a sardinha-brasileira.

Em trabalhos anteriores os fatores de biotransferência do Se na teia trófica de outros cetáceos, foram de geral, menor que 1 (Kehrig et al., 2009; Kehrig et al., 2013; Seixas et al.,2014). Foi possível observar um sensível aumento na concentração de selênio em alguns elos da cadeia alimentar da *S. frontalis*. O golfinho-pintado-do-Atlântico apresentou concentração de Se mais elevada que duas de suas presas, a tainha e a lula. Além disso, outro predador topo de cadeia, o peixe-espada, também apresentou concentração de Se maior que uma de suas presas, a lula.



Figura 60 - Os fatores de biotransferência do selênio ao longo da rede trófica da Stenella frontalis.

7 CONCLUSÕES

Os métodos escolhidos foram adequados para a determinação das concentrações de mercúrio e selênio nos diferentes tecidos das espécies estudadas. O método mostrou boa exatidão nos resultados, já que apresentou uma recuperação maior que 90% dos valores certificados. Os coeficientes de variação das replicatas foram menores que 10%, demonstrando boa precisão nas metodologias analíticas empregadas.

O mesmo foi observado para as determinações dos isótopos estáveis de δ^{15} N e δ^{13} C. O método escolhido foi adequado, apresentando uma precisão analítica de 0,1‰.

O fenômeno de bioacumulação foi observado para o mercúrio, já que todas as espécies de golfinhos e a espécie de ave marinha apresentaram concentrações mais elevadas de Hg que suas presas. Além disso, foi possível observar através do estudo do fator de biotransferência (FBT), que os organismos que pertencentes da cadeia alimentar *S. frontalis* e *S. guianensis* apresentaram fator de biotransferência (FBT) maior que 1 para o mercúrio em todos os elos estudados.

No caso do selênio não foi possível identificar biotransferência entre a maioria das espécies estudadas. Nos organismos estudados que representam as presas da *S. guianensis*, só foi possível observar um FBT > 1 para o selênio, entre o peixe-espada e a lula. A distribuição de selênio nos diferentes elos tróficos da *S. frontalis* foi similar ao do boto-cinza, porém foi possível observar FBT > 1 para este elemento entre a *S. frontalis* e a tainha, o mesmo ocorrendo entre o golfinho e a lula.

As concentrações de mercúrio e selênio nos golfinhos seguiram, em geral, a ordem crescente músculo < rim < fígado. A única exceção foi a *P. blainvillei*, que teve concentrações de Hg mais elevadas no músculo do que no rim. Entre as espécies de peixe, as maiores concentrações de Se e Hg foram observadas no fígado. A ave marinha, *S. leucogaster*, também apresentou maior concentração de Se e Hg no fígado do que no músculo.

Foi possível identificar correlação positiva entre a concentração de mercúrio no músculo e no fígado com comprimento dos golfinhos. Também foi
possível observar concentrações de mercúrio e selênio mais altas em indivíduos adultos quando comparados aos juvenis. Os indivíduos adultos pertencentes à espécie *S. guianensis*, apresentaram as maiores concentrações de mercúrio muscular enquanto os espécimes juvenis as menores.

Entre os peixes foi observado que as espécies *T. lepturus* e *S. japonicus* apresentaram correlação positiva para as concentrações de Hg, em relação ao peso e o comprimento, ou seja, indivíduos com mais peso e de maior comprimento também apresentaram concentrações mais elevadas de Hg no músculo. Para o cefalópode a concentração de mercúrio no músculo teve comportamento oposto ao dos peixes. As lulas com maior peso foram aquelas com as menores concentrações de mercúrio muscular, enquanto que a concentração de selênio foi mais elevada em indivíduos maiores.

Os golfinhos oceânicos apresentaram concentrações significativamente maiores de mercúrio no músculo e no fígado que os costeiros, entretanto as RM foram mais elevadas nos golfinhos costeiros que nos oceânicos. Entre os peixes e o cefalópode, os demersais apresentaram concentrações mais elevadas de Hg que os pelágicos. No entanto a RM no fígado e no músculo foi maior entre as espécies pelágicas.

Considerando que a RM > 1 é um indicativo do efeito detoxificante do selênio sobre o mercúrio, a maior parte dos indivíduos estudados apresentaram RM > 1 em seus tecidos. Exceto o *S. bredanensis* que apresentou RM < 1 no fígado e no músculo. Apesar da RM > 1 para a maioria das espécies, foram os golfinho que apresentaram as menores RM, o que pode indicar uma maior vulnerabilidade dessas espécies aos efeitos nocivos do mercúrio. Além dos golfinhos apresentarem maior bioacumulação de mercúrio em seus tecidos, também podem estar sofrendo maior influência nociva deste metal pela baixa eficácia do selênio no seu papel protetor.

Entre os golfinhos os valores dos isótopos estáveis de carbono mais enriquecidos foram observados para a *P. blainvillei* e o *S. bredanensis*. Enquanto que as espécies *S. guianensis*, *S. frontalis* e *T. truncatus* apresentaram valores mais empobrecidos deste isótopo estável. No entanto não foi possível identificar diferença estatística entre as espécies oceânicas e costeiras para os valores de δ^{13} C. Entre os peixes a espécie mais enriquecida de δ^{13} C foi a tainha, enquanto que a cavalinha foi a mais empobrecida. Também não foi possível encontrar diferença significativa entre os valores de δ^{13} C para as espécies pelágicas e demersais.

Através da determinação dos valores dos isótopos estáveis de δ^{15} N foi possível determinar o poder de biomagnificação do Hg e do Se na *S. frontalis* e *S. guianensis*. O mercúrio apresentou poder de biomagnificação positivo para ambos golfinhos, ficando próximo de 0,2 para as duas espécies. O que permite afirmar que o processo de biomagnificação do mercúrio é efetivo nessas espécies de cetáceos na região estudada. Entretanto o mesmo não foi observado para o selênio. O poder de biomagnificação do selênio não foi positivo em nenhuma das espécies estudas, entretanto para a *S. guianensis*, foi possível perceber um declínio na concentração de selênio com a elevação do nível trófico. Não há evidências de que o Se esteja sofrendo biomagnificação na região estudada.

De acordo com os dados encontrados nesta pesquisa, as diferenças observadas no processo de biomagnificação do Hg na teia trófica marinha, sugerem que as características particulares de cada ambiente e a estrutura trófica de cada cadeia alimentar, poderão influenciar o poder de biomagnificação do Se e do Hg, e consequentemente o bem-estar de espécies topo de cadeia como os golfinhos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8

ABDALLAH, V. D. et al. Aspectos quantitativos das infrapopulações de metazoários parasitos da cavalinha, *Scomber japonicus* (Osteichthyes: Scombridae)/ do litoral do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Rev Univ Rural**, v. 22, n. 2, p. 103-107, 2002.

ABUD, E. O. A. Effect of feeding frequency in juvenile croaker, *Micropogonias furnieri* (Desmarest) (Pisces: Sciaenidae). J. Fish. Biol.. v. 37, p. 987-988. 1990.

ADAMS D. H., ONORATO G. V. Mercury concentrations in red drum, Sciaenops ocellatus, from estuarine and offshore waters of Florida. **Mar Pollut Bull** 50:291–300 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural** (ANP). Superintendência de Desenvolvimento e Produção – SDP, 2014.

AGUIAR, J. B. S. 2003. Influência da cadeia trófica marinha na ocorrência e abundância de peixes de importância comercial. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, VI+98pp.

AMOS, H. M. et al. Legacy impacts of all-time anthropogenic emissions on the global mercury cycle. **Global Biogeochemical Cycles**, VOL. 27, 410– 421 2013.

AMWEG, E. L.; STUARTD. L.; WESTON, D. P. Comparative bioavailability of selenium to aquatic organisms after biological treatment of agricultural drainage water. **Aquatic toxicology** 63.1: 13-25 2003.

ANDRE, J. M.; RIBEYRE, F.; BOUDOU, A. Mercury contamination levels and distribution in tissues and organs of delphinids (*Stenella attenuata*) from the eastern tropical Pacific in relation to biological and ecological factors. **Mar. Environ. Res.** 30, 43–721990.

ANDRIGUETTO, J. M.; HAIMOVICI, M. Feeding habits of *Loligo sanpaulensis* Brakoniecki, 1984 (Cephalopoda: Loliginidae) in southern Brazil. **Nerítica**, Curitiba, 11: 63-76. 1997.

ARAI, T. et al. Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis. **Environ Sci Technol**, 38:6468–74 2004.

ARAI, T. et al. Species-specific liver moisture content of coral reef fishes in the Malaysian South China Sea Tropical Ecology. v. 57, n. 3, p. 613-618, 2016

ARCOVERDE, D. L. et al. Análise dos Encalhes de Mamíferos Aquáticos na Área de Proteção Ambiental da Ilha de Algodoal/Maiandeua, Estado do Pará. *In*: **Resumos do XXVIII Congresso Brasileiro de Zoologia**, Belém. 2010.

AU, W. W.; HERZING, D. L. Echolocation signals of wild Atlantic spotted dolphin (*Stenella frontalis*). **J Acoust Soc Am**, v. 113, n. 1, p. 598-604, 2003.

ÁVILA-DA-SILVA, A.O. et al. Produção pesqueira marinha do estado de São Paulo no 1 e 2 trimestre de 2004. Centro APTA DO PESCADO MARINHO – **Instituto de pesca**, São Paulo, n. 16, 62 p. 2004.

BAE, J.H.; LIM, S.Y. Effect of Season on Heavy Metal Contents and Chemical Compositions of Chub Mackerel (*Scomber japonicus*) Muscle. **Journal of Food Science** Vol. 77, Nr. 2, 2012.

BAÊTA, A.P. Mercúrio Total e Metilmercúrio em Tecidos de Diferentes Espécies de Peixes da Baía de Guanabara - Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) 2004.

BARRETO, A. S.; ROSAS, F.C.W. Comparative growth analysis of two populations of Pontoporia blainvillei on the Brazilian coast. **Mar Mamm Sci**; 22:644–53,2006.

BARROS, N. B. Recent cetacean records for southeastern Brazil. Mar. **Mamm. Sci.**,7 (3):296-306, 1991.

BARWICK, M.; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. **Marine Environmental Research**, v. 56, n. 4, p. 471-502, 2003.

BASSOI, M.Feeding ecology of franciscana dolphin, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae), and oceanographic processes on the Southern Brazilian coast.Tese de Doutorado, Graduate School of the National Oceanography Centre, USA, 207p, 2005.

BASTIDA, R. et al. Mamiferos Acuaticos de Sudamerica y Antartica. Buenos Aires, Argentina: Vásquez Mazzini Editores, 368p, 2007.

BEATY, R. D.; KERBER, J.D. Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorbtion Spectrophotometry. Perkin-Elmer, U.S.A., 2002.

BEGE, L. A. R.; PAULI, B. T. As Aves das Ilhas Moleques do Sul – Santa Catarina - Aspectos da Ecologia, Etologia e Anilhamento das Aves Marinhas. Florianópolis, Santa Catarina: FATMA, 64p, 1988.

BENNETT, P.M. et al. Exposure to heavy metals and infectious disease mortality in harbour porpoises from England and Wales. **Environmental Pollution** 112, 33–40, 2001.

BILANDZIC, N. et al. Toxic Element Concentrations in the Bottlenose (*Tursiops truncatus*), Striped (*Stenella coeruleoalba*) and Risso's (*Grampus griseus*) Dolphins Stranded in Eastern Adriatic Sea. **Bull Environ Contam Toxicol** 89:467–473, 2012.

BISI, T. L. et al. Trophic relationships and habitat preferences of delphinids from the Southeastern Brazilian Coast determined by carbon and nitrogen stable isotope composition. **PIoS one**, v. 8, n. 12, p. e82205, 2013.

BISI, T. L.et al. Trophic relationships and mercury biomagnification in Brazilian tropical coastal food webs. **Ecological Indicators** 18, p. 291–302, 2012.

BITTAR, V.T.; CASTELLO, B.F.L.; DI BENEDITTO, A.P. M.Hábito alimentar do peixe-espada adulto, *Trichiurus lepturus*, na costa norte do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil. **Revista Biotemas**, 21 (2): 83-90,2008.

BITTAR, V.T.; DI BENEDITTO, A.P.M. Diet and potential feeding overlap between *Trichiurus lepturus* (Osteichthyes, Perciformes) and *Pontoporia blainvillei* (Mammalia, Cetacea) in northern Rio de Janeiro, Brazil. Zoologia, 26: p. 374-378, 2009. BIZERRIL, C. R. S. F.; COSTA, P. A. S. **Peixes marinhos do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro,** Fundação de Estudos do Mar -Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável,233 p., 2001.

BORDINO, P. Movement patterns of franciscana dolphins (*Pontoporia blainvillei*) in Bahia Anegada, Buenos Aires, Argentina. **LAJAM** 1 (1): 71-76 Special Issue 1, 2002.

BORGES, D. L. G. et al. Fundamentos da Espectrometria de Absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. **Revista Analytical**. v. 18, p. 58-67, 2005.

BORRELL A., et al. Use of epidermis for the monitoring of tissular trace elements in Mediterranean striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) **Chemosphere** 122, 288–294, 2015.

BORRELL, A. et al. Concentrations of mercury in tissues of striped dolphins suggest decline of pollution in Mediterranean open waters, **Chemosphere** 107, p. 319–323, 2014.

BOUDOU A, RIBEYRE F. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. **Metal Ions Biol**. **Syst.** 34, p. 289-319, 1997.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: BOUTTON, T. W.; YAMASAKI, S. Mass Spectrometry of soils. New York: Marcel Dekker, chap.2, p.47-82, 1996.

BOYD, R. "Selenium stories" **Nature Chemistry** 3(7): 570, 2011.

BRANCO, J. O. et al. Dieta de *Sula leucogaster* Broddaert (Sulidae, Aves), nas Ilhas Moleques do Sul, Florianópolis, SC. **Revista Brasileira de Zoologia**, Curitiba, PR. 22 (4), p. 1044-1049, 2005.

BRESSEM, M. F. V.; SANTOS, M. C. O.; OSHIMA, J. E. F. Skin diseases in Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*) from the Paranaguá estuary, Brazil: a possible indicator of a compromised marine environment. **Marine Environmental Research** 67.2, p. 63-68, 2009.

BRITTO, M. et al.O efeito de ações antrópicas sobre os golfinhos Flíper (Tursiops truncatus) ocorrentes na foz do rio Itajaí. Resúmenes de la 11a Reunión de Trabajo de Especialistas en Mamíferos Acuáticos de América del Sur. p. 126, 2004.

BUGLIA, A. G. Determinação da razão isotópica do carbono por GC-C-IRMS utilizando extração HS-SPME em matrizes complexas naturais de interesse alimentar. **Scientia Chromatographica**, 6(3), p. 155-165,2014.

BURGER J. Ecological effects and biomonitoring for Mercury in tropical ecosystems. **Water. Air and Soil Pollution**, 97, p. 265-272, 1997.

BURGER, J., E GOCHFELD M. Selenium and mercury RM ratios in saltwater fish from New Jersey: individual and species variability complicate use in human health fish consumption advisories. **Environmental research**, 114, p. 12-23,2012.

BUSTAMANTE P, GARRIGUE C, BREAU L, CAURANT F, DABIN W, GREAVES J. Trace elements in two odontocete species (*Kogia breviceps* and *Globicephala macrorhyncus*) stranded in New Caledonia (South Pacific). **Environ Pollut,** 124, p. 263–71, 2003.

CABALLERO, S. et al. Initial description of the phylogeography, population structure and genetic diversity of Atlantic spotted dolphins from Brazil and the Caribbean, inferred from analyses of mitochondrial and nuclear DNA. **Biochem Syst Ecol**, v. 48, p. 263-270, 2013.

CABANA G. RASMUSSEN J.B. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. **Nature**, 372, p. 255–373,1994.

CÁCERES-SAEZ, I. et al. Heavy metals and essential elements in Commerson's dolphins (*Cephalorhynchus c. commersonii*) from the southwestern South Atlantic Ocean. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 7, p. 5375-5386, 2013.

CÁCEREZ-SAEZ, I. et al. Mercury and Selenium in Subantarctic Commerson's Dolphins (*Cephalorhynchus c. commersonii*). **Biol Trace Elem Res,** 151, p.195–208, 2013.

CAETANO-FILHO, E. O papel da pesquisa nacional na explorarão e exploração petrolífera da margem continental na Bacia de Campos. In: Piquet, R. (Org). Petróleo, royalties e região. Rio de Janeiro: Garamond, p. 39-94, 2003. CAIRNS D.K. Bridging the gap between ornithology and fisheries science. Use of seabird data in stock assessment models. Condor, San Francisco, p. 811-824,1992.

CALADO, L. Eddy- induced upwelling off Cape São Tomé (22°S, Brazil). **Continental Shelf Reserch**, 30,p. 1181-1188, 2010.

CALADO, L. et al. Feature-Oriented Regional Modeling and Simulations (FORMS) for the Western South Atlantic: Southeastern Brazil Region. **Ocean Modelling**, v.25, p. 48-64, 2008.

CAMPOS, R.C. Estudo da Determinação de Mercúrio por Espectrometira de Absorção Atômica pela Técnica do Vapor Frio. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 1988.

CARDOSO, T.P. et al. Concentração de mercúrio e nálise histopatológica em músculo, rim e cérebro de peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) coletados na praia de Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, V. 39, n. 2, p. 540-546, 2009.

CARRIERE, O. et al. Feature-oriented acoustic tomography: upwelling at Cabo Frio (Brazil). In: **OCEANS 2009**. IEEE, p. 1-8, 2009.

CARVALHO M.C. Uso dos isótopos estáveis de carbono, nitrogênio e enxofre em estudos de ecologia costeira. **Oecol. Bras.**, 12 (4), p. 694-705, 2008.

CARVALHO, C. E. V. et al. Heavy metal distribution in two cetacean species from Rio de Janeiro State, south-eastern Brazil. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, 88 (6), p. 1117-1120, 2008.

CARVALHO, C. M. L. et al. Inhibition of the human thiore-doxin system: a molecular mechanism of mercury toxicity. **Journal of Biology and Chemistry**, 283, p. 11913-11923, 2008.

CASTRO, J.J.; SANTANA DEL PINO A. Feeding preferences of *Scomber japonicus* in the Canary area. **Sci. Mar**., v. 59, n. 3-4, p. 325-333, 1995.

CECÍLIO, P. et al. Relationships between total and organic mercury concentrations in tissues and length of common dolphins (*Delphinus*)

delphis) from the Portuguese coast. **Ciencias Marinas**, 32(2A), p. 379–387, 2006.

CENGIZ, O. Age, Growth, Mortality and Reproduction of the Chub Mackerel (*Scomber japonicus* Houttuyn, 1782) from Saros Bay (Northern Aegean Sea, Turkey). **Turk J Fish Aquatic Sci**, v. 12, p. 799-809, 2012.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge de Processes – Sputtering and Plasma Etching**. New York, wiley International, 406 p.,1980.

CHAVES, P. T. C.; UMBRIA, S.C. Changes in the diet composition of transitory fishes in coastal systems, estuary and continental shelf. Braz. Arch. Biol. Techn., v. 46, n. 1, p. 41- 46. 2003.

CHEREL, Y., HOBSON, K. A. Geographical variation in carbon stable isotope signatures of marine predators: a tool to investigate their foraging areas in the Southern Ocean.**Mar. Ecol. Prog. Ser.**, 329, p. 281–287, 2007.

CHIOU, W. D. et al. Food and feeding habits of ribbonfish *Trichiurus lepturus* in coastal waters of south-western Taiwan. **Fisheries Science**, 72, p. 373-381, 2006.

CITTI, A. L. Tainhas (*Mugil liza*, Valenciennes, 1836) infectadas por Ascootyle (*Phagicola*) longa em São Paulo: ocorrência, importância da saúde pública, estratégias de controle e sua representatividade cultural. (Mestrado). Medicina Veterinária e Zoologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 126 p., 2010.

CLOERN, J. E.; CANUEL, E. A.; HARRIS, D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. **Limnol Oceanogr**, v. 47, n.3, p. 713-729, 2002.

CLOERN, J. E.; CANUEL, E. A.; HARRIS, D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. **Limnology and oceanography**, v. 47, n. 3, p. 713-729, 2002.

COELHO, E. P. et al. O Atobá-marrom (sula Leucogaster) na ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil. p. 233-254 in Aves marinhas e insulares brasileiras: bioecologia e conservação (Organizado por Joaquim Olinto Branco). Editora da UNIVALI, Itajaí, SC, 2004. CORBISIER, T. N. et al. Trophic structure of benthic communities in the Cabo Frio upwelling system (southeastern Brazilian shelf: a temporal study using stable isotope analysis. **Marine Ecology Progress Series** Vol. 512, p. 23–38, 2014.

CORBISIER, T. N. et al. Use of isotopic signatures to assess the food web in a tropical shallow marine ecosystem of Southeastern Brazil. **Aquatic Ecology**, v. 40, n. 3, p. 381-390, 2006.

COSSA, D. et al. Mercury fluxes at the ocean margins. In: Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. **Springer Netherlands**, p. 229-247, 1996.

COSTA, M. F. et al. Seasonal differences in mercury accumulation in *Trichiurus lepturus* (Cutlassfish) in relation to length and weight in a Northeast Brazilian estuary. **Environ Sci Pollut Res**, 16, p. 423–430, 2009.

CREMER, M.J.; SIMÕES-LOPES, P.C. The occurrence of *Pontoporia blainvillei* (Gervais e d'Orbigny) (Cetacea, Pontoporiidae) in an estuarine area in southern Brazil. **Revista Brasileira de Zoologia**, 22 (3), p. 717-723, 2005.

CRESPO, E.A. et al. Report of the Working Group on abundance estimates. **The Latin American Journal of Aquactic Mammals**, 1(1), p. 65-66, 2002.

CUVIN-ARALAR, M.L.; FURNESS, R.W. Mercury and selenium interaction: A review. **Ecotoxicology and environmental Safety**, 21, p. 348-364, 1991.

DAMIEN, T. et al. Protective effects of selenium on mercury-induced DNA damage in mussel haemocytes. **Aquatic Toxicology**, 84, p. 11–18, 2007.

DANILEWICZ, D. A Toninha, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia: Cetacea), no litoral norte do Rio Grande do Sul: mortalidade acidental em redes de pesca, abundância populacional e perspectivas para a conservação da espécie. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, 2007.

DANILEWICZ, D. et al. Report of the working group on biology and ecology. In: Secchi ER, editor. Special issue on the biology and conservation of franciscana, vol. 1. **LAJAM**, p. 25–42, 2002.

DANILEWICZ, D. Reproduction of female franciscana (*Pontoporia blainvillei*) in Rio Grande do Sul, southern Brazil. **LAJAM**, 2 (2), p. 67–78, 2003.

DAS, K. et al. Heavy metals in marine mammals. In: Vos, J.G., Bossart, G.D., Fournier, M., O'Shea, T.J. (Eds.), **Toxicology of Marine Mammals**. Taylor and Francis Group, London, p. 135–167, 2003.

DAS, K. et al. Trace metal and stable isotope measurements (δ^{13} C and δ^{15} N) in the harbor porpoise *Phocoena phocoena relicta* from the Black sea. **Environ. Pollut.**, 131, p. 197–204. 2004.

DASS, C., **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. John Wiley e Sons, Hoboken, New Jersey, 2007.

DAWSON, T.E. BROOKS, P. D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: Unkovich, M. et al. (Ed.). Stable isotopes techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2001.

DE MARCO, S.G.; BOTTÉ, S.E.; MARCOVECCHIO, J.E. Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980–2005 period **Chemosphere**, 65,p. 213–223,2006.

DE NIRO, M. J.; EPSTEIN, S.Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. **Geochim. Cosmochim.** Acta 45, p. 341–351, 1981.

DEHN, L. A. et al. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer. **Sci. Total Environ.,** 362,p. 103–123, 2006.

DI BENEDITTO A.P.M. et al. Use of multiple tools to assess the feeding preference of coastal Dolphins. **Mar. Biol.,** 158, p. 2209–2217, 2011.

DI BENEDITTO, A. P. M. ; RAMOS, R. M. A. Os cetáceos na bacia de Campos. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 171, p. 66-69, 2001 (b).

DI BENEDITTO, A. P. M. Interactions between gillnet fisheries and small cetaceans in northern Rio de Janeiro, Brazil: 2001-2002. Latin American Journal of Aquatic Mammals, v. 2, n. 2, p. 79-86, 2003.

DI BENEDITTO, A. P. M.; RAMOS, R. M. A. Biology and conservation of the franciscana (*Pontoporia blainvillei*) in the north of Rio de Janeiro State, Brazil. The Journal of Cetacean Research and Management, Cambridge, v. 3, n. 2, p. 185-192,2001a.

DI BENEDITTO, A. P. M.; RAMOS, R. M. A. Biology of the marine tucuxi dolphin (Sotalia fluviatilis) in south-eastern Brazil.**Journal of the Marine Biological Association of the UK**, v. 84, n. 06, p. 1245-1250, 2004.

DI BENEDITTO, A. P. M.; RAMOS, R. M. A.; LIMA, N. R. W. **Os golfinhos: origem, classificação, captura acidental, hábito alimentar**. Ed. Cinco Continentes, Porto Alegre, Brasil, 152 p. 2001.

DI BENEDITTO, A. P. M.; RAMOS, RENATA M. A. Biology and conservation of the franciscana (*Pontoporia blainvillei*) in the north of Rio de Janeiro State, Brazil. Journal of Cetacean Research and Management, v. 3, n. 2, p. 185-192, 2001.

DI BENEDITTO, A.; SICILIANO, S. Stomach contents of the marine tucuxi dolphin (Sotalia guianensis) from Rio de Janeiro, south-eastern Brazil. **Journal of the Marine Biological Association of the UK**, v. 87, p. 253-254, 2007.

DI BENEDITTO, A.P.M. Mercury and nitrogen isotope in a marine species from a tropical coastal food web. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 62, p. 264-271, 2012.

DI BENEDITTO, et al. Trophic niche comparison between two predators in northern Rio de Janeiro State, Brazil: a stable isotopes approach. **Biota Neotrop.**, vol. 13 n. 3, 2013.

DIAS-NETO, J.; OLIVEIRA, G. M.; SANTOS, G. C. B. Comportamento da produção total e por estado, frota permissionada e balança comercial da sardinha-verdadeira. **Rev CEPSUL - Biodiv e Conserv**, v. 2, n. 1, p. 34-49, 2011.

DIETZ, R.; RIGET, F.; JOHANSEN, P. Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. **Science of the Total Environment**, v. 186, n. 1, p. 67-93, 1996.

DUCATTI, C. et al. Utilização de isótopos estáveis em ruminantes. **R. Bras. Zootec.**, v.40, p.68-75, 2011 (supl. especial), 2011.

ENDO, T. et al. Stable Isotope Ratios of Carbon and Nitrogen and Mercury Concentrations in 13 Toothed Whale Species Taken from the Western Pacific Ocean off Japan.**Environ. Sci. Technol.**, 44, p. 2675– 2681, 2010.

ETO K., MARUMOTO, M., TAKEYA, M. The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease). **Neuropathology**, v.30, p. 71–479,2010.

FAO/SIDA. Manual de métodos de investigación Del médio ambiente acuático. Parte 9. Análisis de presencia de metales y organoclorados em los peces. FAO, Doc. Téc. Pesca, v. 212, p. 1-35, 1983.

FARIAS, L. Avaliação do conteúdo de mercúrio, metilmercúrio e outro elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da região amazônica. Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FARIAS, L.A. et al. Mercury and selenium accumulation assessment in fish most consumed by Cubatão community, São Paulo, Brazil. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September27 to October 2, 2009.

FERREIRA, M. S. et al. Total Mercury in Carnivorous Fish from Brazilian Southeast.**Bull Environ Contam Toxicol**, v. 95, p.18–24, 2015.

FIELDING, R.; EVANS, D. W.; Mercury in Caribbean dolphins (*Stenella longirostris* and *Stenella frontalis*) caught for human consumption off St. Vincent, West Indies.**Marine Pollution Bulletin**, v. 89,p. 30–34, 2014.

FIGUEIREDO, G. M.; VIEIRA, J. P. Cronologia alimentar e dieta da corvina, *Micropogonias furnieri*, no estuário da Lagoa dos Patos, RS, **Brasil. Atlântica**. v. 20, p. 55-72. 1998.

FIGUEIREDO, G. M.; VIEIRA, J. P. Diel feeding, daily food comsumption and predatory impact of whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) in estuarine environment. **Mar. Ecol.**, v. 26, p. 130-139, 2005. FILHO, P. J.; FONSECA, V. K.; HOLBIG, L. Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas-RS. Ecotoxicology and Environmental Contamination, v. 8, n. 1, p. 105-111, 2013.

FITZGERALD, W. F.; LAMBORG, C. H. HAMMER-SCHMIDT, C. R. Marine biogeochemical cycling of mercury.**Chem. Rev.** v. 107, p. 641–662, 2007.

FONSECA, B.C. et al. Avaliação da concentração de elementos traço e de mercúrio total em pescados comercializados na cidade de Cubatão, estado de São Paulo.ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN. International Nuclear Atlantic Conference -INAC 2009 Rio de Janeiro,RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009

FRANCE, R. L. Carbon-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae: Food web implications. **Mar Ecol Prog Ser**, v. 124, p. 307–312, 1995.

FRUET, P. F. et al. Análise de viabilidade da população de botos, *Tursiops truncatus*, do estuáiro da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. *In*: XIII Reunión de Trabajo de Especialistas em Mamíferos Acuáticos de América del Sur y 7º. Congreso SOLAMAC, Montevidéo. Resumenes. p. 65, 2008.

FRUET, P.; DALLA-ROSA, L.; MATTOS, P. H. Mortalidade de botos, *Tursiops truncatus*, no litoral sul do Rio Grande do Sul,
Brasil.Resúmenes de la 11a Reunión de Trabajo de Especialistas en Mamíferos Acuáticos de América del Sur. p. 150, 2004.

FUNABASHI, H. Minamata Disease and Environmental Governance. International Journal of Japanese Sociology, Number 15, 2006.

FURNESS, R. W.; CAMPHUYSEN, K. C. J. Seabirds as monitors of the marine environment. **ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil**, v. 54, n. 4, p. 726-737, 1997.

FURNESS, R. W.; COOPER, J. Interactions between breeding seabirds and pelagic fish populations in the Southern Benguela region. **Marine Ecology Prog. Ser.,** v. 8, p. 243-250, 1982. FURNESS, R. W.; MONAGHAN, P. **Seabirds ecology**. New York: Chapman and Hall, 164p., 1987.

GAILER J. Arsenic–selenium and mercury–selenium bonds in biology.**Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 234–254, 2007.

GARCIA, C. E. O. Perfil dos esteroides gonadais e expressão dos hormônios folículo estimulante (FSH) e luteinizante (LH) durante a inversão sexual de Epinephelus marginatus (Teleostei: Serranidae), hermafrodita protogínico, utilizando-se inibidor de aromatase. Tese de doutorado, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2012, 107 p.

GERACI, J.R., LOUNSBURY, V.J. Marine Mammals Ashore: a Field Guide for Strandings. AeM Sea Grant Publications, Texas.

GERGOLE, M. C.; VALENTINI, H. Growth and mortality of *Sardinella brasiliensis* in the southeast brazilian bight. Bol Inst Ocean SP, v. 42, n. 1/2, p. 113-127, 1994.

GERPE, M. S., et al. 2002. Accumulation of heavy metals in the Franciscana (*Pontoporia blainvillei*) from Buenos Aires Province, Argentina. Latin American Journal of Aquatic Mammals, v. 1, n. 1, p. 95-106, 2002.

GONÇALVES, J.; GALHARDO, L.; BRUM J. Marine mammals stranded in the Azores during 1990-91. Arquipélago. **Life and Earth Sciences**,v. 10,p. 113-118, 1992.

GONÇALVES, J.M. et al. Cetaceans stranded in the Azores during 1992-1996. Arquipélago. Life and Marine Sciences, v. 14A, p. 57-54, 1996.

GRAY, J. S. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1, p. 46-52, 2002.

GROTTO, D. et al. Low levels of methylmercury induce DNA damage in rats: protective effects of selenium. **Arch. Toxicol.**, v. 83, p. 249–254, 2009.

GURJÃO, L. M.; NETO, M. A. A. F. Stomach contents analysis or four dolphin (Cetacea: Delphinidae) stranded on beaches in Ceará State, Brazil. **Rev Biocienc**, v. 10, n. 1-2, p. 39-45, 2004.

HAIMOVICI, M.; MARTINS, A. S.; VIEIRA, P. C. Distribuição e abundância de teleósteos demersais na plataforma continental do sul do Brasil. **Rev. Bras. Biol.** v. 56, n. 1, p. 27-50. 1996.

HAIMOVICI, M.; PEREZ, J. A. A. The coastal cephalopod fauna of southern Brazil. **Bull. Mar. Sci.,**v. 49, n. 1-2, p. 221-230, 1991.

HANSEN, A.M.K. et al. Trace Element Concentrations in Liver of 16 Species of Cetaceans Stranded on Pacific Islands from 1997 through 2013. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**,v. 70, p. 75–95, 2016.

HANSEN, J.C., KRISTENSEN, P., AL-MASRI, S.N. Mercury/selenium interaction. A comparative study on pings. **Nord. Vet. Med.**, v. 33, n. 2, p. 57-64, 1981.

HETZEL, B.; LODI, L.; FONSECA, C. G. Ocorrências e conservação de cetáceos na Baía da Ilha Grande, litoral sul do Estado do Rio de Janeiro. *In*: Anais da 6a Reunião de Trabalho de Especialistas em Mamíferos Aquáticos da América do Sul. p. 59-60, 1994.

HILL, C.H. Influence of high levels of minerals on the susceptibility of chicks to Salmonella gallinarum. **J. Nutr.**,v. 104, n. 10, p. 1221-1226, 1974.

HOBSON, K. A. et al. A stable isotope (δ^{13} C, δ^{15} N) model for the North Water food web: implications for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminants. **Deep-Sea Resll**, v. 49, p. 5131–5150, 2002. HOBSON, K.A.; PIATT, J.F.; PITOCCHELLI, J. Using stable isotopes to determine seabird trophic relationships.**J. Anim. Ecol.**, v. 63, p. 786-798, 1994.

HOFFMANN, E.; STROOBANT V., **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. John Wiley e Sons, Chichester, UK. Third Edition, 2007.

HOLBEN, D.H.; SMITH, A.M. The diverse role of selenium within selenoproteins: A review.**Journal of the American Dietetic Association**; v. 99 n.7 p 836, 1999.

HOLMES, P.; JAMES, K.A.F.; LEVY, L.S. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 171–182, 2009.

HONG; Y.S. et al. Assessment of mercury and selenium concentrations in captive bottlenose dolphin's (*Tursiops truncatus*) diet fish, blood, and tissue. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 220–226, 2012.

HOSOKAWA, Y. Remediation work for Mercury contaminated bay – Experiences of Minamata Bay Project, Japan. Water Science and Technology, V. 28 n. 8-9 p. 339-348. 1993.

HUNTER, J. R.; KIMBRELL, C. A. Early life history of Pacific Meckerel, *Scomber japonicus*. **Fish Bull**, v. 78, n. 1, p. 89-101, 1980.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, Censo demográfico 2010.

IKEMOTO T. et al.Detoxification mechanism of Heavy Metals in Marine Mammals and Seabirds: Interaction of Selenium with Mercury, Silver, Copper, Zinc, and Cadmium in Liver. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**,v. 47, p. 402–413, 2004.

IKEMOTO, T. et al. Biomagnification of trace elements in the aquatic food web in the Mekong Delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotope analysis. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 54, n. 3, p. 504-515, 2008.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE - ICMBio - Plano de ação nacional para a conservação do pequeno cetáceo Toninha (*Pontoporia blainvillei*),Série espécies ameaçadas Nº 10, 2010, 40p.

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE – ICMBio - Plano de ação nacional para a conservação dos mamíferos aquáticos - pequenos cetáceos, Série Espécies Ameaçadas Nº 18, 2011, 129p.

INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE PAULO MOREIRA. A Ressurgência. Monitoramento Ambiental, Compromisso com a Sustentabilidade, Número 6, 2012.

JEFFERSON T. A.**Rough-toothed dolphin: Steno bredanensis**. In: Perrin W. F., Wursig B., Thewissen J. G. M., editors. Encyclopedia of Marine Mammals. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press.,p.990–992, 2009. JEFFERSON, T. A.; LEATHERWOOD, S.; WEBBER, M. A. Marine Mammals of the World. Fao Species Identification Guide. **United Nations Environment Programme. Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Roma, FAO. 320p. 1993.

KEHRIG H.A. et al. The relationships between mercury and selenium in plankton and fish from a tropical food web.**Environ Sci Pollut Res**.,v. 16, p. 10–24,2009.

KEHRIG, H. A. et al. Inorganic and methylmercury: Do they transfer along a tropical coastal food web?**Marine Pollution Bulletin,**v. 60, n. 12, p. 2350–2356, 2010.

KEHRIG, H. A. et al. Total mercury, methylmercury and selenium in the liver and muscle of different fishes and a marine mammal from a tropical estuary-Brazil. **Journal RMZ-Materials and Geoenvironment**. V. 51, p. 1111-1114, 2004.

KEHRIG, H. A. et al. Transferência trófica de mercúrio e selênio na costa norte do Rio de Janeiro. **Quim Nova,** v. 32, p.1822–1828, 2009.

KEHRIG, H.A. et al. Mercury and selenium biomagnification in a Brazilian coastal food web using nitrogen stable isotope analysis: A case study in an area under the influence of the Paraiba do Sul River plume. **Marine Pollution Bulletin**., v. 75, p. 283–290, 2013.

KIM E. Y. et al. Specific accumulation of Mercury and selenium in seabirds. Environmental Pollution, V. 94, No. 3, p. 261-265, 1996.

KÖLBL, G. Concepts for the identification and determination of selenium compounds in the aquatic environment. Marine chemistry 48.3 (1995): 185-197.

KOPPENAAL, David W. et al. MS detectors. **Analytical chemistry**, v. 77, n. 21, p. 418 A-427 A, 2005.

KRISTENSEN P.; HANSEN, J.C. Wholebody elimination of ⁷⁵SeO₂₋₃ and ²⁰³HgCl₂ administered separately and simultaneously to mice. **Toxicology**, v. 12, n. 2, p. 101-109, 1979.

KUNITO, T. et al. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 574–587, 2004.

KURTZ, F. W. Dinâmica larval de Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879) (Teleostei, Clupeidae) na região sudeste do Brasil e implicações no recrutamento. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 169 p., 1999.

KUTTER V. T. et al. Mercury in freshwater, estuarine, and marine fishes from Southern Brazil and its ecological implication. **Environ Monit Assess**, v. 159, p. 35–42, 2009.

KÜTTER, V.T.; SELLA, S.M.; SILVA-FILHO, E.V. Variabilidade sazonal de metais (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd) no plâncton da região costeira de Cabo Frio – RJ.III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO Rio Grande (RS), 17 a 21 de maio de 2010.

LACERDA L. D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, v. 20, n. 2, 1997.

LACERDA, L. D. et al. Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S.E. Brazil. **Marine Pollution Bulletin,** v.26 n. 4, p. 220-222, 1993.

LAHAYE, V., BUSTAMANTE, P., DABIN, W., CHURLAUD, C., CAURANT, F., 2007. Trace element levels in foetus-mother pairs of short-beaked common dolphins (Delphinus delphis) stranded along the French coasts. **Environ. Int.**, v. 33, p. 1021a1028, 2007.

LAILSON-BRITO, J. et al. Mercury-Selenium Relationships in Liver of Guiana Dolphin: The Possible Role of Kupffer Cells in the Detoxification Process by Tiemannite Formation.**PLoS ONE**, v. 7, n. 7, e42162, 2012.

LANÇAS, F. M. et al. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente "compatíveis". **Scientia chromatographica**, v. 1, n. 2, p. 35-61, 2009.

LAVOIE, R. A. et al. Biomagnification of mercury in aquatic food webs: a worldwide meta-analysis. **Environmental science e technology**, v. 47, n. 23, p. 13385-13394, 2013.

LAW, R. J. 1996. **Metals in marine mammals.** In: Beyer, W.N., Heinz, G.H., Redmond, Norwood, A.W., (Eds.), Environmental Contaminants in Wildlife. Interpreting Tissues Concentrations, SETAC Special Publication Series. Lewis Publishers, Boca Raton, p. 357–376, 1996.

LAW, R. J.et al. Metals and organochlorines in small cetaceans stranded on the east coast of Australia. **Mar Pollut Bull**, v. 46, p. 1200–11, 2003.

LEATHERWOOD, S.; REEVES, R.**The Sierra Club Hand Book of Whales and Dolphins**. The Sierra Club Books, San Francisco, 1983.

LEEMAKERS, M.et al. Hg in environmental samples: speciation, artefacts and validation. **Trends Anal Chem,** v.24, p. 383–93, 2005.

LEMOS, L. S. Avaliação das concentrações de Cd, Cu, Hg, Mn, Se e Zn em pequenos cetáceos da costa norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil. (2012).

LEMOS, L.S.; MOURA, J.F.; HAUSER-DAVIS, R.; CAMPOS, R.C.; SICILIANO, S. Small cetaceans found stranded or accidentally captured in southeastern Brazil: Bioindicators of essential and non-essential trace elements in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 166–175, 2013.

LEMOS, V. M. et al. Migration and reproductive biology of *Mugil liza* (Teleostei: Mugilidae) in south Brazil.**Fish Biol**, v. 85, n. 3, p. 671-687, 2014.

LENZ, M. E.; LENS. P.N.L. The essential toxin: the changing perception of selenium in environmental sciences. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 12, p. 3620-3633, 2009.

LI, P.; FENG, X.; QUI, G. Methylmercury Exposure and Health Effects from Rice and Fish Consumption: A Review. Int. J. Environ. Res. Public Health, v. 7, p. 2666-2691, 2010.

LI, W. C.; TSE, H.F. Health risk and significance of mercury in the environment **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 192–201, 2015.

LIMA, I. M. S. Characteristics of whistles from rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*) in Rio de Janeiro coast, southeastern Brazil. **J Acoust Soc Am**, v. 131, p. 4173–4181, 2012.

LINDH U., JOHANSSON E. Protective effects of selenium against mercury toxicity as studied in the rat liver and kidney by nuclear analytical techniques. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 12, p. 109-120, 1987.

LINDH, U.; DANERSUND, A.; LINDVALL, A. Selenium protection against toxicity from cadmium and mercury studied at the cellular level. **Cell. Mol. Biol.**, v. 42, n. 1,p. 39-48, 1996.

LINDQVIST, O.; RODLHE, H. Atmospheric mercury: a review. **Tellus B**, 37B, n. 3, p. 136-159, 1985.

LOCKHART, W. L. et al. Concentrations of mercury in tissues of beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from several communities in the Canadian Arctic from 1981 to 2002. **Sci Total Environ**, v. 351, p. 391–412, 2005.

LODI, L.; HETZEL, B. Rough-toothed dolphin, *Steno bredanensis*, feeding behaviours in Ilha Grande Bay, Brazil. **Biociências**, v. 7, n. 1, p. 29-42, 1999.

LODI, L.; HETZEL, B. Simpático e pouco estudado: visto com frequência na costa brasileira, o golfinho-de-dentes-rugosos começa a ser estudado. **Ciências Hoje**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 139, p. 60-62,**1998**.

LOPES, A. P. et al. **Concentracões de mercúrio total em tecidos de cetáceos costeiros do estado do Espírito Santo**. 8th Reunión de Trabajo de Especialistas en Mamíferos Acuáticos de América del Sur (13–17 October), Montevideo, Uruguay (2008).

LOPES, X. M. et al. Feeding habits of the atlantic spotted dolphin, Stenella frontalis, in southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 2, p. 189-198, 2012.

MACKEY E. A. et al. Elemental Composition of Liver and Kidney Tissues of Rough-Toothed Dolphins (*Steno bredanensis*) **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 44, p. 523–532, 2003.

MAGRO, M. Aspectos da pesca e dinâmica de populações do espada, *Trichiurus lepturus* (Trichiuridae, Teleostei), da costa Sudeste-Sul do Brasil. Tese de Doutorado, Instituto Oceanografico, Universidade de Sao Paulo, Brasil, 174 p. 2006.

MAGRO, M.; CERGOLE, M. C.; ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B. **Avaliação do potencial sustentável de recursos vivos na zona econômica exclusiva** – Revizee – Síntese de conhecimentos dos principais recursos pesqueiros costeiros potencialmente explotáveis na costa sudeste-sul do Brasil: peixes. MMA – Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal / CIRM – Comissao Interministerial para os Recursos do Mar, Brasilia, Brasil, 145 p. 2000.

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

MARCOVECCHIO, J.E. et al. Tissue distribution of heavy metals small cetaceans from the southwestern Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 21, n. 6, p. 299-304, 1990.

MARENGO, J.A.; ALVES, L.M. Tendências hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul.**Revista Brasileira de Meteorologia**, v.20, n.2, p. 215-226, 2005

MARTÍ, L. A descarga da sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*) no Sul e Sudeste do Brasil e suas relações com a temperatura superficial do mar e eventos de El Niño e La Niña. Dissertação de Mestrado, Departamento de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 78 p. 2012.

MARTINELLI, L. A. et al. Utilização das variações naturais de δ^{13} C no estudo de cadeias alimentares em ambientes aquáticos: Princípios e perspectivas. **Acta Limnol. Brasil.**, v. 11, p. 859-882, 1988.

MARTINELLI, L. A. et al. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo, Oficina de Textos, 144 p. 2009.

MARTINS, A. S.; HAIMOVICI, M. Distribution, abundance and biological interactions of the cutlassfish *Trichiurus lepturus* in the southern Brazil suptropical convergence ecosystem. **Fisheries Research**, v. 30, p. 217-227, 1997.

MARTINS, A. S.; HAIMOVICI, M. Reproduction of the cutlassfish *Trichiurus lepturus* in the southern Brazil subtropical convergence ecosystem. Scientia Marina, v. 64, n.1, p. 97-105, 2000.

MARTINS, A. S.; HAIMOVICI, M.; PALACIOS, R. 2005. Diet and feeding of the cutlassfish *Trichiurus lepturus* in the Subtropical Convergence Ecosystem of southern Brazil. **Journal of the Marine Biological Association of United Kingdom**, v. 85, p. 1223-1229, 2005. MARTINS, F. C.; DIAS, M. M. Cuidado parental de Sula Leucogaster nas Ilhas dos Currais, Paraná, Brasil, **Revista Brasileira de Zoologia**, Curitiba, v.20 n. 4, p. 583-589, 2003.

MARTUSCELLI, P. et al. 1996. Cetaceans of São Paulo, southeastern Brazil. **Mammalia**, v. 60, n. 1, p. 125-139, 1996.

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. Deep Sea Research Part I: **Oceanographic Research Papers**, v. 40, n. 9, p. 1897-1924, 1993.

MASON, R. P.; SHEU,G. R. Role of the ocean in the global mercury cycle, **Global Biogeochem. Cycles**, v. 16, n. 4, p. 1093, 2002.

MATSUURA, Y. 1986. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região sudeste entre Cabo Frio (RJ) e Cabo Santa Marta Grande (SC). **Ciênc. Cult**, São Paulo, v. 38, n. 8, p. 1439 – 1450, 1986.

MAZ-COURRAU A. et al. Bioaccumulation and Biomagnification of Total Mercury in Four Exploited Shark Species in the Baja California Peninsula, Mexico.**Bull Environ Contam Toxicol**, v. 88, p.129–134, 2012.

MEADOR, J. P. et al. Comparison of elements in bottlenose dolphins stranded on the beaches of Texas and Florida in the Gulf of Mexico over one-year period. **Arch Environ Contam Toxicol**,v. 36, p. 87–98, 1999.

MEDEIROS P. I. A. P. Encalhes de cetáceos ocorridos no período de 1984 a 2005 no litoral do Rio Grande do Norte, Brasil. Dissertação de Mestrado em Bioecologia Aquática – Universidade Federal do Rio Grande do Norte Centro de Biociências – Natal, 57 p. 2006.

MEDEIROS R. J. et al. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil.**Food Control**, v. 23, p. 535-541, 2012.

MELO, C. L. C. et al. Feeding habits of delphinids (Mammalia: Cetacea) from Rio de Janeiro State, Brazil. **J Mar Biol Assoc UK**, v. 90, n. 8, p. 1509-1515, 2010.

MENEZES, N. A.; FIGUEIREDO, J. L. Reproductive biology of the mullet *Mugil liza* (Teleostei: Mugilidae) in a tropical Brazilian bay. São Paulo: Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo, 105 p. 1985.

MENEZES, N. Guia prático para conhecimento e identificação de tainhas e pararis (Pisces, Migilidae) do litoral brasileiro. **Revista Brasileira de Zoologia**. v. 2, n. 1, p. 1-12, 1983.

MERRITT, K. A.; AMIRBAHMAN, A. Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments - A critical review. **Earth-Science Reviews**, v. 96, p. 54–66, 2009.

MIYAZAKI, N. E PERRIN, W. F. **Rough-toothed dolphin** *Steno bredanensis* (Lesson 1828). In: S. H. Ridgway and R. Harrison (eds) Handbook of Marine Mammals,v. 5, p. 1–21. Academic Press: London (1994).

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Livro Vermelho da Fauna
 Brasileira Ameaçada de Extinção – Mamíferos. Brasil, p. 681-874, 2015.

MOFFIT JR., A. E.; CLARY, J.J. Selenite-induced binding of inorganic mercury in blood and other tissues in the rat. **Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.** v. 7,p. 593, 1974.

MOLLER-MADSEN, B.; DANSCHER, G. Localization of mercury in CNS of the rat. IV. The effect of selenium on orally administered organic and inorganic mercury. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 108, n. 3, p. 457-473, 1991.

MONTEIRO-FILHO, E.L.A.; BONIN, C.A.; RAUTENBERG, M. Interações interespecíficas dos mamíferos marinhos na região da Baía de Guaratuba, litoral sul do Estado do Paraná. **Biotemas**, v. 12, n. 1, p. 119-132, 1999.

MONTEIRO-NETO, C. et al. 2000. Impact of fisheries on the tucuxi (Sotalia fluviatilis) and rought-toothed dolphin (Steno bredanensis) population off Ceará State, Northeasteam Brazil. **Aquatic Mammals**, v. 26, n.1, p. 49-56, 2000.

MONTEIRO-NETO, C.; ITAVO, R. V.; MORAES, L. E. S. Concentrations of heavy metals in *Sotalia fluviatilis* (Cetacea: Delphinidae) off the coast of Ceará, northeast Brazil. **Environ. Pollut.**, v. 123, p. 319–324, 2003.

MONTEVECCHI, W.A.; BIRT, V.L.; CAIRNS, D. K. Dietary changes of seabirds associated with local fisheries failures. **Biological Oceanography**, United Kingdom, v. 5, p. 153-161, 1988.

MORAES, L. E. et al. Brazilian sardine (*Sardinella brasiliensis*, Steindachner, 1879) spawning and nursery habitats: spatial-scale partitioning and multiscale relationships with thermohaline descriptors ICES.**J Mar Sci**, v. 45, p. 2-14, 2012.

MOREIRA I., et al. Selenium and mercury (total and organic) in tissues of a coastal small cetacean *Pontoporia blainvillei*. **J. Coastal Res.**, v. 56, p. 866–870, 2009.

MOREL, F.M. M.; KRAEPIEL, A.M. L.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury Anntu. **Rev. Ecol. Svst.**, v. 29, p. 543-66, 1998.

MORENO, I.B. et al. Distribution and habitat characteristics of dolphins of the genus *Stenella* (Cetacea: Delphinidae) in the southwest Atlantic Ocean. **Marine Ecology**, progress Series, Oldendorf, v. 300, p. 229-240, 2005.

MOTTA, M. P.; PAIVA, P. C. S. Cardumes da sardinha-verdadeira, *Sardinella brasiliensis* (Steindachner), em águas costeiras do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Rev Bras Zool**, v. 17, n. 2, p. 339-346, 2000.

MOURA J. F. et al.Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*, Van Benédén 1864) as indicators of the bioaccumulation of total mercury along the coast of Rio de Janeiro State, Southeastern Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 88, p. 54–59, 2012.

MOURA J. F. O boto-cinza (Sotalia guianensis) como sentinela da saúde dos ambientes costeiros: estudo das concentrações de mercúrio no estuário Amazônico e costa norte do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca – Fundação Osvaldo Cruz (FIOCRUZ) – 141p. 2009.

MOURA J. F. Saúde pública e saúde dos oceanos: interface conceitual dos paradigmas e análise de elementos essenciais e não essenciais em organismos marinhos de um ecossistema de **ressurgência**. Tese de doutorado – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca – Fundação Osvaldo Cruz (FIOCRUZ) - 2013.

MOURA, J. F.; RODRIGUES, E. S.; SICILIANO, S. Epimeletic behavior in rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*) on the east coast of Rio de Janeiro state, Brazil. JMBA2 –**Biodiversity Records** 6061 p. 1-3, 2008.

MUTO, E.Y. et al. Trophic groups of demersal fish of Santos Bay and adjacent continental shelf, São Paulo State, Brazil: Temporal and spatial comparisons Brazilian. **Journal of Oceanography**, v. 62, n.2, p. 89-102, 2014.

NELSON, B. The Sulidae - Gannets and Boobies. Oxford University Press, 224p. 1978.

NIENCHESKI, L. F. et al. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. **Tropical Oceanography**, v. 42, p. 94-106, 2014.

O'SHEA, T. J. Environmental contaminants and marine mammals. In: Reynolds JE III, Rommel SA (eds) Biology of Marine Mammals, 1st edn. Smithsonian Institution Press, Washington, p. 485–563, 1999.

OLIVEIRA, M. R. Ecologia alimentar de Sotalia guianensis e Pontoporia blainvillei (Cetacea, Delphinidae e Pontoporiidae) no litoral sul de São Paulo e litoral do Estado do Paraná. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 79p. 2003.

OLIVEIRA, S. S. Estrutura de comunidades ícticas do sistema lagunar de Piratininga-Itaipu, Niterói, RJ.Tese de Doutorado. Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 288 p. 1997.

ORO, D. Effects of trawler discard availability on egg laying and breeding success in the lesser black-backer gull Larus fuscus in the western Mediterranean. **Marine Ecology Progress series**, Nordbunte, v. 132,p. 43-46, 1996.

OTT, P. H.; DANILEWICZ, D. 1996. Southward range extension of *Steno bredanensis* in the southwest Atlantic and new records of *Stenella coeruleoalba* for Brazilian waters. **Aquatic Mammals**,v. 22, n. 3,p. 185-189.1996.

PALMISANO, F.; CARDELLICCHIO, N.; ZAMBONIN, P. G. Speciation of mercury in dolphin liver: a two-stage mechanism for the demethylation accumulation process and role of selenium. **Marine Environmental Research**, v. 40, n. 2, p. 109-121, 1995.

PANEBIANCO, M. V. et al. Metales pesados en el riñón del delfín franciscana, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae) y su relación con parámetros biológicos. Latin American Journal of Aquatic Research, v. 39, n. 3, p. 526-533, 2011.

PARO, A. D.; ROJAS, E.; WEDEKIN, L. L. Southernmost record of the Atlantic spotted dolphin, Stenella frontalis in the southwest Atlantic Ocean. **Mar Biodiv Rec**, v. 7, p. 1-3, 2014

PARSONS, E. C. M.; CHAN, H. M. Organochlorine and trace element contamination in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 9, p. 780-786, 2001.

PEREIRA, A. L., Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. **Rev. biociên.**, v.13, n.1-2, p.16-27, 2007.

PEREZ, J. A. A., AGUIAR, D. C., OLIVEIRA, U. C., Biology and population dynamics of the long-finned squid *Loligo plei* (Cephalopoda: Loliginidae) in southern Brazilian waters. **Fisheries Research**,v. 58, p. 267-279, 2002.

PERRIN, W. F. e REILLY, S. B.**Reproductive parameters of dolphins** and small whales of the family Delphinidae. *In*: Perrin, Brownell and DeMaster, p. 97-133, 1984.

PERRIN, W. F.; CALDWELL, D. K.; CALDWELL, M. C. Atlantic Spotted **Dolphin –** *Stenella frontalis* (G. Cuvier, 1829). In: RIDWAY, S.H.; HARRISON, S.R. Handbook of Marine Mammals v. 5 The First Book of Dolphins. San Diego: Academic Press, p. 173-190, 1994.

PERRIN, W.; GERACI, J. R. Stranding. In: PERRIN, W.;WÜRSIG, B., *et al* (Ed.). **Encyclopedia of marine mammals**. San Diego: Academic Press, p.1192-1197, 2002.

PERRIN, W.F. Atlantic Spotted Dolphin. In: PERRIN, W.F.; WURSIG, B.; THEWISSEN, J.G.M. (Eds.) **Encyclopedia of Marine Mammals**. New York: Academic Press, p. 54-56, 2008. PETERSON, B. J.; FRY, B. Stable isotopes in ecosystem studies. **Annu. Rev. Ecol. Systematics**, v. 18, p. 293-320, 1987.

PIATKOWSKI, U., PIERCE, G. J., CUNHA, M. M. Impact of cephalopods in the food chain and their interaction with the environment and fisheries: an overview. **Fisheries Research**, v. 52, p. 5-10, 2001.

PINEDO, M. C.; PRADERI, R.; BROWNELL Jr, R. L. **Review of the biology and status of the franciscana**, *Pontoporia blainvillei*. In Biology and Conservation of River Dolphins, (ed. Perrin, W.F., Brownell, R.L., Zhou Kaya, Liu Jiankang), pp. 46-51, 1989.

PINEDO, M. C.; ROSAS, F. C.; MARMONTEL, M. Cetáceos e Pinípedes do Brasil; uma revisão dos registros e guia para identificação das espécies. Manaus: UNEP/FUA, 1992.

PINHO, A. P. et al. Total mercury in muscle tissue of five shark species: effects of feeding habits, sex, and length. **Environ Res**, v. 89, p. 250–258, 2002.

PITMAN, R. L.; STINCHCOMB, C. Rough-Toothed Dolphins (*Steno bredanensis*) as predators of Mahimahi (*Coryphaena hippurus*). **Pac. Sci.**, v. 56, n. 4, p. 447-450, 2002.

POH-SING, N. G. et al. Striped dolphin detoxificates mercury as insoluble Hg (S, Se) in the liver. Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences, v. 77, n. 9, p. 178-183, 2001.

POLAK-JUSZCZAK L.; ROBAK S. Mercury toxicity and the protective role of selenium in eel, Anguilla Anguilla **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 679–688, 2015.

POMPE-GOTAL, J.et al. Mercury concentrations in the tissues of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and striped dolphins (*Stenella coeruloalba*) stranded on the Croatian Adriatic coast. **Veterinarni Medicina**, v. 54, n. 12, p. 598–604, 2009.

PORTO, P. Otimização de análise isotópica de UF6 utilizando-se a técnica de espectrometria de massas por quadrupolo. Dissertação de Mestrado - Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 126 p. 2006.

RALSTON N. V. C. et al. (2008) Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. **Neurotoxicology**, v. 29, p. 802-811, 2008.

RALSTON N. V. C. Introduction to 2nd issue on special topic: selenium and mercury as interactive environmental indicators. **Environmental Bioindicators**, v. 4, p. 286-290, 2009.

RALSTON N. V. C. Selenium health benefit values as seafood safety criteria. **Eco-Health**,v. 5,p. 442-455, 2008.

RAMOS, R. M.; DI BENEDITTO, A.; LIMA, N. R. Growth parameters of *Pontoporia blainvillei* and *Sotalia fluviatilis* (Cetacea) in northern Rio de Janeiro, Brazil.**Aquat Mamm**, v. 26, n. 1, p. 65-75, 2000.

REEVES, R. R. et al. **Dolphins, Whales and Porpoises: 2002-2010 Conservation Action Plan for the World's Cetaceans**. IUCN/SSC Cetacean Specialist Groups. IUCN, Gland, Switzerland and Cambridge, UK.Ix + 139p. 2003.

REEVES, R. R.; SMITH, T. D. A **Taxonomy of World Whaling:** operations, eras and data sources. Boca Raton: CRC Press, 1063 p., 2002.

RENZONI, A.; ZINO, F.; FRANCHI, E. Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations. **Environmental Research**, v. 77, n. 2, p. 68-72, 1998.

RODRIGUES A, P. C. et al. Relationship between Mercury Concentrations in the Blood with that in the Muscle of Four Estuarine Tropical Fish Species, Rio de Janeiro State, Brazil.**Bull Environ Contam Toxicol**, v. 86, p. 357–362, 2011.

ROPER, C. F. E.; SWEENEY, M. J.; NAUEN, C. E. 1984. FAO Species Catalogue, Vol. 3 – Cephalopods of the World. An Annotated and Illustrated Catalogue of Species of Interest to Fisheries. FAO **Fisheries Synopses** 125, v. 3, 277p. 1984.

ROSAS, F. C. W. Interações com a pesca, mortalidade, idade, reprodução e crescimento de *Sotalia guianensis* e *Pontoporia blainvillei* (Cetacea, Delphinidae e Pontoporiidae) no litoral sul do Estado de São Paulo e litoral do Estado do Paraná, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil, 145 p. 2000.

ROSAS, F. C. W.; BARRETO, A. S.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Age and growth of *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae) on the coast of Paraná State, Southern Brazil. **Fishery Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 377-383, 2003.

ROSAS, F. C. W.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Reproduction of the estuarine dolphin (*Sotalia guianensis*) on the coast of Paraná, southern Brazil. **Journal of Mammalogy**, v. 83, n. 2, p. 507-515, 2002.

SAKATA, M. et al.Relationships between trace element concentrations and the stable nitrogen isotope ratio in biota from Suruga Bay, Japan.**J Oceanogr**, v. 71, p. 141–149, 2015.

SANTOS, M. B. et al. Stomach contents of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) in Scottish waters. **J Mar Biol Assoc UK**, v. 81, n. 5, p. 873-878, 2001.

SANTOS, M. C. O. Cetacean records along São Paulo state coast, southeastern Brazil. **Braz. J. Oceanogr**. v. 58, p. 123-142, 2010.

SANTOS, M. C. O.et al. Insights on small cetacean feeding habits in southeastern Brazil. Aquatic Mammals, v. 28, n. 1, p. 38-45, 2002.

SANTOS, R. A.; HAIMOVICI, M. Cephalopods in the diet of marine mammals stranded or incidentally caught along southeastern and southern Brazil. **Fish Res**, v. 52, p. 99-112, 2001.

SAPPINGTON, K. G. Development of aquatic life criteria for selenium: a regulatory perspective on critical issues and research needs. **Aquatic toxicology**, v. 57, n.1, p. 101-113, 2002.

SARÀ G. et al. Carbon and nitrogen stable isotopic inventory of the most abundant demersal Wsh captured by benthic gears in southwestern Iceland (North Atlantic).**Helgol Mar Res**, v. 63, p. 309–315, 2009.

SARDIÑA, P.; CAZORLA, A. L. Feeding interrelationships and comparative morphology of two young sciaenids co-occurring in South-western Atlantic waters. **Hydrobiologia**, v. 548, p. 41-49. 2005.

SASAKURA, C.; SUZUKI, K.T. Biological interaction between transition metals (Ag, Cd and Hg), selenide/sulfide and selenoprotein P. J. Inorg. Biochem. v. 71, 159 p. 1998

SCHERER, A.L. et al. Interação entre aves marinhas (Procellariiformes) e golfinhos-pintados-do-atlântico *Stenella frontalis* (Cetacea: Delphinidae) em águas oceânicas do sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ornitologia**, v. 18, n. 3, p. 234-236, 2010.

SCHWARZ, K., FOLTZ, C. M. Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. Journal of the American Chemical Society, v. 79, n.12, p. 3292-3293, 1957.

SCOTT, M. L., THOMPSON, J. N. Selenium content of feedstuffs and effects of dietary selenium levels upon tissue selenium in chicks and poults. **Poultry Science**, v. 50, n. 6, p. 1742-1748, 1971.

SECCHI, E. R.; DANILEWICZ, D.; OTT, P.H. Applying the phylogeographic concept to identify franciscana dolphin stocks: implications to meet management objectives. **J Cetacean Res Manag**, v. 5, n. 1, p. 61–68,2003a.

SECCHI, E. R.; OTT, P. H.; DANILEWICZ, D. Effects of fishing by catch and the conservation status of the franciscana dolphin, *Pontoporia blainvillei*. In: Gales N, Hindell M, Kirkwood R, editors. Marine mammals: fisheries, tourism and management issues. Collingwood: CSIRO Publishing,p. 174–91,2003b.

SECCO, H. et al. Encalhes de golfinho-de-dentesrugosos (Steno bredanensis, Lesson 1828) na costa centro-norte do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. In: XIII Simpósio de Biologia Marinha, Santos, SP. Simpósio de Biologia Marinha Unisanta, 2010.

SEIXAS T. G. Selênio total em tecidos de quarto diferentes organismos marinhos da Baía de Guanabara, RJ, Brasil. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio – 121 p. 2004.

SEIXAS T. G., et al. Essential (Se,Cu) and non-essential (Ag,Hg,Cd) elements: what are their relationships in liver of Sotalia guianensis (Cetacea, Delphinidae)? **Mar. Pollut. Bull.**, v. 58, p. 601–634,2009a.

SEIXAS T. G., et al. Trace elements in different species of cetacean from Rio de Janeiro coast. **J. Braz. Chem. Soc**., v. 20, p. 243–251, 2009b. SEIXAS, T. G. et al. Differences in Methylmercury and Inorganic Mercury

Biomagnification in a Tropical Marine Food Web.**Bull Environ Contam Toxicol** v. 92, p . 274–278, 2014.

SEIXAS, T. G. et al. Distribuição de selênio em organismos marinhos da Baía de Guanabara/RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 554-559, 2007.

SEIXAS, T. G. et al. Ecological and biological determinants of trace elements accumulation in liver and kidney of *Pontoporia blainvillei*. **Sci. Total Environ**., v. 385, p. 208–220, 2007.

SEIXAS, T. G. et al. Mercury and Selenium in a Top-Predator Fish, *Trichiurus lepturus* (Linnaeus, 1758), from the Tropical Brazilian Coast, Rio de Janeiro. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 89, p. 434–438, 2012.

SEIXAS, T. G. et al. Selênio em tecidos de quatro organismos marinhos da Baía de Guanabara-RJ.**Tropical Oceanography**, Recife, v. 33, n. 2, p. 207-222, 2005.

SEIXAS, T. G. et al. Total mercury organic mercury and selenium in liver and kidney of a South American coastal dolphin. **Environ. Pollut.** v. 154, p. 98–106, 2008.

SEIXAS, T. G. et al. Total mercury, organic mercury and selenium in liver and kidney of a South American coastal dolphin. **Environmental Pollution**, v. 154, p. 98-106, 2008.

SEIXAS, T. G. Influência de Parâmetros ecológicos e biólogos na acumulação de elementos essenciais (Se, As, Cu) e não-essenciais (Hg, Cd, Ag, Pb) em fígado e rins de cetáceos da porção oeste do Oceano Atlântico Sul. Tese de Doutorado – PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católico – Rio de Janeiro), 130 p. 2009.

SEIXAS, T. G.,KEHRIG, H. A. O Selênio no meio ambiente. **Oecologia Brasiliensis** (Impresso), v. 11, p. 264-276, 2007

SEIXAS, T. G.; MOREIRA, I.; KEHRIG, H. A. Mercury and selenium in seston, marine plankton and fish (*Sardinella brasiliensis*) as a tool for understanding a tropical food web. **Marine Pollution Bulletin**. v. 101, p. 366-369, 2015.

SELIN, N. E., et al. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition, **Global Biogeochem. Cycles**, v. 22, 2008.

Sharma, V. K. et al. Biogeochemistry of selenium. A review. Environmental chemistry letters, v. 13, n.1, p. 49-58, 2015.

SHAUL, N. J. et al. Nontargeted biomonitoring of halogenated organic compounds in two ecotypes of bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Southern California Bight. **Environ Sci Technol**, v. 49, n. 3, p. 1328-38, 2015.

SHOHAM-FRIDER E. et al. Persistent organochlorine pollutants and heavy metals in tissues of common bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) from the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. **Chemosphere**, v. 77, p. 621–627, 2009.

SHRESTHA K. P. et al. Mercury Content of some marine fish from the southern Caribbean Sea. **The Science of the Total Environment**, v. 73, p. 181 – 187, 1988.

SHRESTHA, K.; FORNERINO, P. Iray. Hair mercury content among residents of Cumana, Venezuela. **Science of the total environment**, v. 63, p. 77-81, 1987.

SICILIANO, S. et al. Age and growth of some delphinids in south-eastern Brazil. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, v. 87, p. 293-303, 2007.

SICILIANO, S. et al. **Baleias, botos e golfinhos na Bacia de Campos**. Série Guia de Campo: fauna marinha da Bacia de Campos. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2006.

SICILIANO, S. Review of small cetaceans and fishery interactions in coastal waters of Brazil. Report of International Whaling Commission.Special n. 15, p. 241-250, 1994.

SICILIANO, S., DI BENEDITTO, A. P. M., RAMOS, R. M. A. A Toninha, *Pontoporia blainvillei* (Gervais e d'Orbigny, 1844) (Mammalia, Cetácea. Pontoporiidae), nos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, costa sudeste do Brasil: caracterização dos habitas e fatores de isolamento das populações. **Bol. Mus. Nac.**, Zool., v. 476, p. 1-15, 2002.

SICILIANO, S.; ALVES, V.C.; HACON, S. Aves e mamíferos marinhos como sentinelas ecológicas da saúde ambiental: uma revisão do conhecimento brasileiro. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 13, p. 927-946, 2005.

SICK, H.**Ornitologia Brasileira**. Rio de Janeiro, Nova Fronteira, 862 p. 1997.

SILVA, C.A. Especiação do mercúrio na cadeia trófica pelágica de uma costa sujeita a ressurgência. Cabo Frio – RJ. Tese de Doutorado, UFF, Geoquímica Ambiental. 2006.

SIMÃOZINHO, P. F. Idade e crescimento da cavalinha (Scomber japonicus Houttuyn, 1782) capturada pela frota de cerco no Sudeste e Sul do Brasil. Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar (CTTMAR), Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí. 2011.

SKOOG, D.A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace, **Atom. Spectrosc.**, v.2, p. 137-145, 1981.

SOARES, L. S. H. Food consumption of fish in a sub-tropical SW Atlantic ecosystem off Brazil: comparison of four Sciaenid species. **Oceanol. Acta**. v. 26, p. 503-509. 2003.

SOARES, L. S. H.; VAZZOLER, A. E. A. M. Diel Changes in food and feeding activity of Sciaenid fishes from the South-Western Atlantic, Brazil. **Rev. Brasil. Biol.**v. 61, n. 2, p. 197-216. 2001.

SROGI, K. Developments in the Determination of Trace Elements by Atomic Spectroscopic Techiniques. **Analytical Letters**, v. 41, p. 677-724, 2008.

STAVROS, H. W. et al. Correlation and toxicological inference of trace elements in tissues from stranded and free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). Chemosphere, v. 82, p. 1649–1661, 2011.

STORELLI, M. M.; MARCOTRIGIANO, G. O. Environmental contamination in bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*): relationship between levels of metals, methylmercury, and organochlorine compounds

in an adult female, her neonate, and a calf. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 64, n. 3, p. 333-340, 2000.

STRUNTZ, D. J. et al. Blubber development in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*).**J Morphol**, v. 259, n. 1, p. 7-20, 2004a.

STRUNTZ, W. D. et al. Persistent organic pollutants in rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*) sampled during an unusual mass stranding event. **Mar Pollut Bull**, v. 48, n. 1-2, p. 164-173, 2004b.

SWAIN, E. B., et al. Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution Ambio: **J. Human Environ**., v. 36, n. 1, p. 45, 2007.

SZPILMAN, M. **Guia Aqualung de peixes** – Guia prático de identificação dos peixes do litoral brasileiro. Brasil: Aqualung Confecção Ltda, 284 p. 1991.

TAKAI, N. et al. Carbon source and trophic position of pelagic fish in coastal waters of south-eastern Izu Peninsula, Japan, identified by stable isotope analysis. **Fisheries Science**, v. 73, p. 593–608, 2007.

TENUTA-FILHO, A.; MACEDO, L. F. L.; FAVARO, D. I. T. Concentração e retenção do selênio em peixes marinhos. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 30, Supl.1, p. 210-214, 2010.

TSUDA, T. et al. Minamata disease: Catastrophic poisoning due to a failed public health response. **Journal of Public Health Policy**,v. 30, n. 1, p. 54–67, 2009.

VAZZOLER, A. E. A. M. Sobre a primeira maturação sexual e destruição de peixes imaturos. **Bol Inst Ocean**, v. 12, n. 2, p. 5-58, 1962.

VAZZOLER, G. Distribuição da fauna de peixes demersais e ecologia das Scianidae da plataforma continental brasileira, entre as latitudes 29°21'S (Torres) e 33°41'S (Chuí). **Bol. Inst. Ocean.**, v. 24, p. 85-169, 1975.

WATANABE, C.et al. In utero methylmercury exposure differentially affects the activities of selenoenzymes in the fetal mouse brain. **Environmental Research**, v. 80, p. 208-214, 1999.

WEDEKIN, L. L. et al.Rough-toothed dolphins (*Steno bredanensis*) catch diskfishes while interacting with humpback whales (*Megaptera novaeangliae*) off Abrolhos Bank breeding ground, southwest Atlantic. **Aquatic Mammals**, v. 30, n. 2, p. 327-329, 2004.

WEIMERSKIRCH H. et al. Species and sex-specific differences in foraging behavior and foraging zones in blue-footed and brown boobies in the Gulf of California.**Marine Ecology Progress Series**, v. 391, p. 267-278, 2009.

WEIS, P.; ASHLEY, J. T. F. Contaminants in fish of the Hackensack meadowlands, New Jersey: size, sex, and seasonal relationships as related to health risks. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 52, p. 80–89, 2007.

WELLS, R.; SCOTT, M. D. Bottlenose dolphin – *Tursiops truncatus* (Montagu, 1821). In: (Ed.). Handbook of Marine Mammals: Academic Press, v.6 - The second book of dolphins and the porpoises, p.137-182, 1999.

WELZ, B. Atomic absorption spectrometry, pregnant again after 45 years. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, n. 14, p. 2081-2094, 1999.

WELZ, B.; MELCHER, M.; SCHLEMMER, G. F. Z. Anal. Chem., v. 316, p.271, 1983.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. John Wiley e Sons, 2008.

WEST, K. L.; MEAD, J. G.; WHITE, W. *Steno bredanensis* (Cetacea: Delphinidae). **Mamm. Species**. v. 43, p. 177-189, 2011.

WÜRSIG, B. G.; JEFFERSON, T. A.; SCHMIDLY, D. J. **The Marine Mammals of the Gulf of Mexico**, No. 26: The W. L. Moody Jr. Natural History Series. Texas AeM University Press, 232 p. 2000.

YANG J. et al. Mercury and its relation with selenium in the liver of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*) off the Sanriku coast of Japan. **Environmental Pollution,** v. 148, p. 669-673, 2007.

YANG, D.Y. et al. Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. **Environ. Rev**., v. 16, p. 71-92, 2008.

YOUNG H. S. et al. Niche partitioning among and within sympatric tropical seabirds revealed by stable isotope analysis. **Marine Ecology Progress Series**. v. 416, p. 285-294, 2010.
9 APÊNDICES

Apêndice I – Gráficos das correlações lineares para todos os 70 cetáceos estudados.

Correlação entre a concentração de mercúrio no rim (mg kg⁻¹ em peso seco) e o ano de morte dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo (mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento (cm) dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento (cm) dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de mercúrio no fígado e selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no rim e selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo e no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no fígado e a RM no músculo (mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de selênio e a RM no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco).





Correlação entre a RM no fígado e no rim (mg kg⁻¹ em peso seco).

Correlação entre a concentração de selênio no músculo(mg kg⁻¹ em peso seco) e o ano de morte dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de mercúrio no fígado(mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento (cm) dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de mercúrio no rim(mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento (cm) dos golfinhos.



Correlação entre a concentração de mercúrio e de selênio no fígado(mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo e no rim(mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio e a RM no músculo(mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no fígado(mg kg⁻¹ em peso seco) e a RM no fígado.



Correlação entre a concentração de selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco)e a RM no músculo.



Correlação entre a concentração de selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco)e a RM no rim.



Correlação entre a concentração de mercúrio (mg kg⁻¹ em peso seco)e RM no rim.



Correlação entre a RM no músculo e no fígado.



Apêndice II – Gráficos das correlações lineares para todos os 62 peixes e cefalópodes.

Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo(mg kg⁻¹ em peso seco) e o comprimento (cm).



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo(mg kg⁻¹ em peso seco) e peso (g).



Correlação entre a concentração mercúrio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco)e o peso (g).



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo e no fígado(mg kg⁻¹ em peso seco).



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo (mg kg⁻¹ em peso seco)e a RM no fígado.



Correlação entre a concentração de mercúrio no fígado(mg kg⁻¹ em peso seco) e a RM no fígado.



Correlação entre a concentração de selênio no fígado (mg kg⁻¹ em peso seco)e a RM no músculo.



Correlação entre a concentração de mercúrio no músculo(mg kg⁻¹ em peso seco) e a RM no músculo.





Correlação entre a RM no músculo e no fígado.