

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO DE PESCA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E PESCA

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TRAÇOS
METÁLICOS: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM MEXILHÕES (*Perna perna*)
COLETADOS NA ILHA DE URUBUQUEÇABA –
BAÍA DE SANTOS – SÃO PAULO – BRASIL**

Marcos Bühner Campolim

Orientador: Prof. Dr. Edison Barbieri

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Pesca do Instituto de Pesca – APTA – SAA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Pesca.

São Paulo
Junho – 2016

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO DE PESCA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E PESCA

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TRAÇOS
METÁLICOS: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM MEXILHÕES (*Perna perna*)
COLETADOS NA ILHA DE URUBUQUEÇABA –
BAÍA DE SANTOS – SÃO PAULO – BRASIL**

Marcos Bühner Campolim

Orientador: Prof. Dr. Edison Barbieri

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Pesca do Instituto de Pesca – APTA – SAA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Pesca.

São Paulo
Junho – 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Elaborada pelo Núcleo de Informação e Documentação. Instituto de Pesca,
São Paulo

Class

C198d

Campolim, Marcos Bühler

Determinação das concentrações de elementos traços metálicos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em mexilhões (*Perna perna*) coletados na Ilha de Urubuqueçaba, Santos, São Paulo, Brasil / Marcos Bühler Campolim. São Paulo, 2016.

31 f. ; il.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Pesca do Instituto de Pesca – APTA Instituto de Pesca,. Secretaria de Agricultura e Abastecimento

Orientador: Prof. Dr. Edison Barbieri

1. *Perna perna* 2. Elemento traço 3. Bioacumulação 4. Poluição costeira
5. Moluscos bivalves I. Barbieri, Edison II. Título.

CDD 574.192

Permitida a cópia, desde que citada a fonte – O autor



SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO - SP
AGENCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO DE PESCA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E PESCA



CERTIFICADO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERTIFICAMOS, para os devidos fins, que **MARCOS BUHRER CAMPOLIM**, brasileiro, natural do Estado de São Paulo, nascido em 24/10/1967, portador do R.G. nº 19.305.460-7 - SP e do CPF 081.751.678-66, foi aprovado na defesa pública da Dissertação de Mestrado intitulada "A determinação de elementos Traços Metálicos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em Mexilhões (*Perna perna*) Coletados na Ilha de Urubuqueçaba – Baía de Santos – São Paulo – Brasil " no dia, 16 de junho de 2016, cumprindo assim todos os requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Pesca, Área de Concentração em Aquicultura, do Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Pesca deste Instituto.

São Paulo, 16 de junho de 2016



Marcelo Barbosa Henriques
Coordenador da Pós-graduação
do Instituto de Pesca-APTA-SAA-SP

Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Pesca
Av. Francisco Matarazzo, 455 - 05001-900 - São Paulo - SP
FONE / FAX: (11) 3871-7535 / E-MAIL: pg@pesca.sp.gov.br / SITE: www.pesca.sp.gov.br

Curso Reconhecido pela Portaria MEC nº 1077, de
31/08/2012, Publicada no DOU de 13/09/2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Dr. Edison Barbieri, pela amizade, incentivo e cobrança.

Aos colegas do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento do Litoral Sul do Instituto de Pesca, com os quais compartilhei aprendizagens e companheirismo.

A Dra. Maria Letizia Petesse pelas orientações nas análises estatísticas.

SUMÁRIO

Agradecimentos	i
Sumário	ii
Índice de Tabelas e Figuras	iii
Resumo geral	iv
General abstract	v
Introdução geral	1
Objetivo geral	7
Capítulo 1 - Determinação das concentrações de elementos traço metálicos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn quanto a sazonalidade, sexo e classes de comprimento em mexilhões (Perna perna) coletados na Ilha de Urubuqueçaba – Baía de Santos – São Paulo – Brasil	8
Introdução	9
Material e Métodos	12
Resultados	15
Discussão.....	19
<i>Sazonalidade</i>	19
<i>Sexo</i>	21
<i>Classes de comprimento</i>	22
Conclusão	22
Referências	23
Considerações finais	28
Referências Bibliográficas	30

ÍNDICE DE TABELAS E FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Localização da Ilha de Urubuqueçaba, baía de Santos, SP, área de coleta dos mexilhões *Perna perna*. 12

Figura 2. Variação sazonal da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco). V (verão), O (outono), I (inverno) e P (primavera). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo). 16

Figura 3. Variação por sexo da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco). F (fêmeas) e M (machos). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo). 17

Figura 4. Variação por classes de comprimento da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco). I (3,5 - 5,5 cm), II (5,5 - 6,5 cm) e III (6,5 - 8,5 cm). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo)..... 18

Tabela 1. Percentagem de recuperação da amostra certificada por metal. 14

Tabela 2. Resultados consolidados das análises estatísticas referentes aos valores mínimos e máximos, médias, medianas, desvio padrão e coeficientes de variação por elemento traço nas amostras de mexilhão *Perna perna* analisadas ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco). 15

RESUMO GERAL

Este estudo avaliou as concentrações dos elementos traços metálicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em mexilhões da espécie *Perna perna* na Ilha Urubuqueçaba, baía de Santos, São Paulo, Brasil quanto a sazonalidade, sexo e classes de comprimento (3,5 - 5,5 cm; 5,5 - 6,5 cm; e 6,5 - 8,5 cm) com a finalidade de se verificar diferenças para estas variáveis. As coletas ocorreram no período de abril de 2010 a junho de 2011 em bancos naturais. A determinação da concentração dos metais foi realizada empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama. O tratamento estatístico utilizou o Software PAST 1 com abordagens paramétricas e não-paramétricas utilizando $p < 0,05$ como significativo. As concentrações médias em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco obedeceram à seguinte ordem: Al (1250,77), Fe (599,91), Zn (90,39), Mn (7,79), Ni (7,72), Cu (5,46), Pb (1,28), Cr (1,25) e Cd (0,39). O verão apresentou maiores concentrações significativas para o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. O Cu teve tendência a apresentar maiores concentrações em mexilhões fêmeas e os demais elementos não apresentam diferenças significativas entre os sexos. As classes de comprimento que apresentaram concentrações com diferença estatística foram a 3,5 - 5,5 cm, para Al e Fe, e a 6,5 - 8,5 cm, para Cr. Somente o Cr apresentou concentrações acima do permitido pelas normas brasileiras que estabelecem concentrações para o consumo humano.

Palavras-chave: Poluição costeira · Elemento traço · Moluscos bivalves · Bioacumulação

GENERAL ABSTRACT

This study evaluated the concentrations of metallic trace elements Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in mussels of the *Perna perna* species collected in Urubuqueçaba Island, Bay of Santos, São Paulo, Brazil, as seasonality, sex and size classes (3.5 – 5.5 cm; 5.5 – 6.5 cm; e 6.5 – 8.5 cm) in order to verify differences for these variables. The samples were collected from April 2010 to June 2011 in natural banks. The determination of the concentration of trace elements was performed using the Atomic Absorption Spectrometer Flame. It analyzed the seasonal occurrence, by sex and size ranges (3.5 – 5.5 cm; 5.5 – 6.5 cm; e 6.5 – 8.5 cm) in order to verify differences for these variables. The statistical analysis used the PAST Software 1 with parametric and nonparametric approaches using $p < 0.05$ as significant. Average concentrations in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight obeyed the order Al (1250.77), Fe (599.91), Zn (90.39), Mn (7.79), Ni (7.72), Cu (5.46), Pb (1.28), Cr (1.25) and Cd (0.39). In the summer there were higher significant concentrations for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. Cu tended to have higher concentrations in mussels females and other elements showed no significant differences between the sexes. The size of classes that showed concentrations statistical difference was 3.5 - 5.5 cm for Al and Fe and the 6.5 - 8.5 cm to Cr. Only Cr showed concentrations above the permitted by Brazilian standards that establish concentrations for human consumption.

Keywords: Marine pollution; Trace elements; Bivalve mollusks; Bioaccumulation.

INTRODUÇÃO GERAL

Os elementos traços ocorrem naturalmente em baixas quantidades no ambiente, porém a atividade antrópica tem elevado as suas concentrações ocasionando a contaminação dos ecossistemas. Conseqüentemente, organismos que habitam essas áreas alteradas tornam-se expostos à nova condição do ambiente, onde são encontradas maiores concentrações destes elementos, em formas químicas distintas de um ecossistema não perturbado (WOO *et al.*, 1993; LAMPARELLI *et al.*, 2001; CARVALHO *et al.*, 2001; DAMATO e BARBIERI, 2003).

Individualmente ou em combinação, os íons metálicos representam grande risco para o ambiente, sendo considerados importantes fatores de poluição das águas costeiras (AMADO-FILHO *et al.*, 2008; BARROS e BARBIERI, 2012). Em baixas concentrações são essenciais para o metabolismo de plantas e animais, porém, em altas concentrações, apresentam toxicidade tanto no organismo humano quanto no animal (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006; CARMO *et al.*, 2011; DAMATO e BARBIERI, 2011; FERREIRA *et al.*, 2013; MARENGONI *et al.*, 2013). O consumo de pescados contaminados apresenta como importante via de intoxicação por poluentes inorgânicos (MACKAY and CLARK, 1991; BARBIERI *et al.*, 2010).

Organismos marinhos bentônicos vêm sendo amplamente utilizados como indicadores biológicos, usados para monitoramento para elementos traços, principalmente por sua capacidade em acumular estes compostos em concentrações muitas vezes superiores às encontradas no ambiente (BARBIERI *et al.*, 2005; RESGALLA *et al.*, 2008; WALLNER-KERSANACH e BIANCHINI, 2008). Mexilhões são utilizados como biomonitor por apresentarem ampla distribuição geográfica, serem animais sésseis e terem sua biologia estudada (AVELAR *et al.*, 2000; CARVALHO *et al.*, 2001; LAMPARELLI *et al.*, 2001; RESGALLA *et al.*, 2008; GALVÃO *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2013; MARENGONI *et al.*, 2013). Programas internacionais de monitoramento de poluentes no ambiente marinho recomendam o emprego

de moluscos bivalves como o “Mussel Watch” nos Estados Unidos (GOLDBERG, 1975) e o “Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas” (UNEP, 2004).

As concentrações de elementos traços em mexilhões são controladas, em grande parte, pelos níveis ambientais locais e estão relacionadas com os parâmetros hidrológicos do ambiente e processos fisiológicos que controlam a atividade reprodutiva (FRANCIONI *et al.*, 2004; MAANAN, 2008).

Os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente, inseridos na Região Metropolitana da Baixada Santista no Estado de São Paulo, representam os mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros (Lamparelli *et al.*, 2001).

As substâncias químicas entram no sistema estuarino de Santos e São Vicente e na zona marinha adjacente através da água de escoamento superficial, do lançamento de influentes líquidos industriais, portuários e domésticos, de vazamentos e acidentes ambientais, por deposição atmosférica de poluentes, por disposição inadequada de resíduos sólidos domésticos e industriais em diversos locais das bacias de contribuição, contaminando as águas superficiais e subterrâneas e por lançamentos de sedimentos contaminados resultante da atividade de dragagem nos canais portuários (Lamparelli *et al.*, 2001).

Nos estuários e baías da Baixada Santista os mexilhões são os bivalves mais abundantes (PEREIRA *et al.*, 2002) e mesmo com a presença de contaminantes, a população local faz a extração deste molusco em nível comercial na Baía de Santos (PEREIRA *et al.*, 1998; HENRIQUES *et al.*, 2000; LAMPARELLI *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2002; HENRIQUES, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2009; CASARINI *et al.*, 2010). A Ilha de Urubuqueçaba é local tradicional de extração para consumo próprio e comercial (SILVA *et al.*, 2009).

No Brasil, as normas que estabelecem limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos são a Resolução RDC N^o 42, de

29/08/2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, para Cd e Pb (BRASIL, 2013) e o Decreto N° 55.871, de 23/03/1965, referente às normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, para Cr, Cu, Ni e Zn (BRASIL, 1965). Para Al, Fe e Mn não existem normas.

Embora trabalhos com o objetivo de identificar aspectos de contaminação de elementos traço em mexilhão *Perna perna* na região da baía de Santos tenham concluído que não havia contaminação para a espécie acima do permitido pelas normas brasileiras que estabelecem os limites para consumo humano (PEREIRA *et al.*, 1998; HENRIQUES *et al.*, 2000; LAMPARELLI *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2002; CASARINI *et al.*, 2010), estes alertam para a necessidade de monitoramento em decorrência do contexto de contaminação existente na região.

Este estudo teve o objetivo de determinar as concentrações de elementos traço (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em mexilhões *Perna perna* coletados na Ilha de Urubuqueçaba e comparar com as normas brasileiras que estabelecem concentrações máximas permitidas para o consumo humano e testar a hipótese de que existem diferenças de bioacumulação dos elementos traços em relação à sazonalidade, sexo e classes de comprimento.

Os resultados das concentrações obtidas, comparado com as normas brasileiras, são apresentados nas Considerações Finais.

Os procedimentos metodológicos utilizados, os resultados obtidos, discussões e conclusões referentes às análises das concentrações de elementos traços quanto à sazonalidade, sexo e classe de comprimento estão descritos em um capítulo no formato de artigo científico, intitulado:

Capítulo 1: “Determinação das concentrações de elementos traços metálicos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn quanto à sazonalidade, sexo e classe de comprimento em mexilhões (*Perna perna*) coletados na Ilha de Urubuqueçaba – Baía de Santos – São Paulo – Brasil”.

Este capítulo foi redigido de acordo com as normas da revista Environmental Monitoring and Assessment - ISSN: 0167-6369 (Print) 1573-2959 (Online)

Referências Bibliográficas

AMADO-FILHO, G.M.; SALGADO, L.T., REBELO, M.F.; REZENDE, C.E.; KAREZ, C.S.; PFEITTER, W.C. 2008 Metais pesados em organismos bentônicos da Baía de Todos os Santos, Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, 68(1): 95-100.

AVELAR, W.E.; MANTELATTO, F.L.; TOMAZELLI A.C.; SILVA, D.M.; SHUHAMA, T.; LOPES, J.L. 2000 The marine mussel *Perna perna* (mollusca, bivalvia, mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brasil. *Water, Air & Soil Pollution*, 118(1-2): 65-72.

BARBIERI, E.; PASSOS, E. A.; GARCIA, C. A. B. 2005 Use of metabolism to evaluate the sublethal toxicity of mercury on *Farfantepaneus brasiliensis* larvae (Latreille 1817, Crustacean). *Journal of Shellfish Research*, 24(4): 1229-1233.

BARBIERI, E.; PASSOS, E.A.; GARCIA, C.A.B.; SOUZA, K.A.; SANTOS, D.B. 2010 Assessment of Trace Metal Levels in Catfish (*Cathorops spixii*) from Sal River Estuary, Aracaju, State of Sergipe, Northeastern Brazil. *Water Environment Research*, 82: 2301-05.

BARROS, D. e BARBIERI, E. 2012 Análise da ocorrência de metais: Ni, Zn, Cu, Pb e Cd em ostras (*Crassostrea brasiliiana*) e sedimentos coletados no Estuário de Cananéia, SP (Brasil). *O Mundo da Saúde*, 36: 635-42.

BRASIL, 1965 DECRETO nº. 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº. 50040, de 24 de janeiro de 1961 referente a normas regulamentadoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº. 691, de 13 de março de 1962. *Diário Oficial da União*, Brasília, 09 de abril de 1965, Sessão 1, p. 3610.

BRASIL, 2013 Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 30 de agosto de 2013, nº. 168, Sessão 1, p. 33.

CARMO, C.A.; ABESSA, D.M.S.; MACHADO-NETO, J.G. 2011 Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da Saúde*, 35: 64-70.

CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.; GOMES, M.P. 2001 Distribuição de metais pesados em mexilhões (*Perna perna*) da Ilha de Santana, Macaé, SE, Brasil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4: 1-5.

CASARINI, L.M.; HENRIQUES, M.B.; LOPES, R.G.; SOUZA, M.R. 2010 Chemical and bacteriological evaluation of the water and mussels from Santos Bay, São Paulo, Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Luiz*, 69: 297-303.

DAMATO, M.; BARBIERI, E. 2011 Estudo da toxicidade aguda de cloreto de amônia para uma espécie de peixe (*Hyphessobrycon callistus*) indicadora regional. *O Mundo da Saúde*, 35(1): 42-49.

DAMATO, M.; BARBIERI, E. 2003 Emprego de uma espécie indicadora sul-americana na determinação da toxicidade aguda para Cobre, Zinco, Níquel e Alumínio. *O Mundo da Saúde*, 27(4):551-558, 2003.

FERREIRA, M.S.; MÁRCICO, E.T.; CONTE JUNIOR, C. A.; MARQUES JUNIOR, A.N.; MANO, S.B. 2013 Contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna* da costa brasileira. *Ciência Rural*,43(6): 1012-1020.

FRANCIONE, E.; WAGENER, A.L.R.; CALIXTO, R.C.; BASTOS, G.C. 2004 Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a tool to monitoring trace metals contamination in estuarine and coastal waters of Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15: 103-110.

GALVÃO, P.M.A.; REBELO, M.F.; GUIMARÃES, J.R.D.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. 2009 Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 13: 59-66.

GONÇALVES, R.S.L.; FREIRE, G.S.S.; NETO, V.A.N. 2007 Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. *Revista de Geologia*, 20(1): 57-63.

GOLDBERG, E.D. 1975 The mussel watch — A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Buletin*, 6(7): 1-111.

HENRIQUES, M.B. 2004 *Resistência do mexilhão Perna perna (Linnaeus, 1758) proveniente de bancos naturais da baixada santista, a variações de temperatura, salinidade, tempo de exposição ao ar e determinação da incidência de parasitismo*. Rio Claro. 102 f. (Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista). Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106598>> Acesso em: 19 nov. 2015.

HENRIQUES, M.B.; PEREIRA, O. M.; ZAMARIOLI, L.; FAUSTINO, J.F. 2000 Contaminação bacteriológica no tecido mole do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758), nos bancos naturais do litoral da Baixada Santista, Estado de São Paulo. *Arquivos de Ciências do Mar*, 33: 69-76.

HENRIQUES, M.B.; MARQUES, H.L.; PEREIRA, O.M.; BASTOS, G.C.C. 2004 Aspectos da estrutura populacional do mexilhão *Perna perna*, relacionados à extração em bancos naturais da baía de Santos, Estado de São Paulo, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 30: 117- 126.

LAMPARELLI, M.C.; BEVILACQUA, J.E.; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; ARAÚJO, R.P.A.; CHAMANI, M.C. 2001 *Sistema Estuarino Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. 183 p. Disponível em:

<http://www.acpo.org.br/biblioteca/06_areas_contaminadas_%20saturadas/relatorio_sistema_estuarino_santos_sv.pdf> Acesso em: 11 set. 2015.

MAANAN, M. 2008 Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental pollution*, 153: 176-183.

MACKAY, D. and CLARCK, K.E. 1991 Predicting the environmental partitioning of organic contaminants and their transfer to biota. In: Jones, K. C. (Ed) *Organic Contaminants in the Environment*. Elsevier Science Pub, New York. 254 p.

MARENGONI, N.G.; KLOSOWSKI, E.S.; OLIVEIRA, K.P.; CHAMBO, A.P.S.; JUNIOR, A.C.G. 2013 Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu Binacional. *Química Nova*, 36(3): 359-363.

PEREIRA, O.M.; ZAMARIOLLI, L.A; HENRIQUES, M.B.; FAUSTINO, J.S.; ZENEON, O. 1998 Estudo de ocorrência de metais pesados (Hg, Pb e Cd) no tecido mole em *Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata* provenientes dos Bancos Naturais do litoral da Baixada Santista. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 3: 277-286.

PEREIRA, O.M.; HENRIQUES, M.B.; ZENEON, O.; SAKUMA, A.; KIRA, C.S. 2002 Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 61:19-25.

RESGALLA, C.Jr.; WEBER, L.I.; CONCEIÇÃO, M.B. 2008 *O mexilhão Perna perna (L.): biologia, ecologia e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 324 p.

SILVA, N.J.R.; RENNÓ, S.F.; HENRIQUES, M.B. 2009 Atividade extrativa do mexilhão *Perna perna* em bancos naturais da Baía de Santos, São Paulo, Brasil: uma abordagem socioeconômica. *Informações Econômicas*, 39: 62-73.

UNEP 2004 *Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants*. Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Geneva, Switzerland. Disponível em: <http://siscop.inecc.gob.mx/descargas/guias/guidance_global_monitoring_programme.pdf> Acesso em: 18 nov. 2015.

WALLNER-KERSANACH, M. e BIANCHINI, A. 2008 Metais traço em organismos: monitoramento químico e de efeitos biológicos. In: BAPTISTA NETO, J. A. *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro. p. 237-283.

WOO, P.T.K.; SIN, Y.M.; WONG, M.K. 1993 The Effects of Short-term Acute Cadmium Exposure on Blue Tilapia, *Oreochromis aureus*. *Environmental Biology of Fishes*, 37: 67- 74.

ZAGATTO, P.A. e BERTOLETTI E. 2006 *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Rima. 478 p.

OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de elementos traço (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em mexilhões *Perna perna* coletados na Ilha de Urubuqueçaba e comparar com as normas brasileiras que estabelecem concentrações máximas permitidas para o consumo humano e testar a hipótese de que existem diferenças de bioacumulação dos elementos traços em relação à sazonalidade, sexo e classes de comprimento.

CAPÍTULO 1

Determinação das concentrações de elementos traços metálicos: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn quanto à sazonalidade, sexo e classe de comprimento em mexilhões (*Perna perna*) coletados na Ilha de Urubuqueçaba – Baía de Santos – São Paulo – Brasil

Resumo Avaliou-se as concentrações dos elementos traços metálicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn quanto a sazonalidade, sexo e classes de comprimento (3,5 - 5,5 cm; 5,5 - 6,5 cm; e 6,5 - 8,5 cm) em mexilhões da espécie *Perna perna* coletados na Ilha Urubuqueçaba (baía de Santos, São Paulo, Brasil), com a finalidade de se verificar possíveis influências destas variáveis sobre a bioacumulação. As coletas ocorreram no período de abril de 2010 a junho de 2011 em bancos naturais. A determinação da concentração dos metais traços foi realizada empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama. Para o tratamento estatístico utilizou-se o Software PAST 1 com abordagens paramétricas e não-paramétricas, utilizando $p < 0,05$ como significativo. As concentrações médias em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco obedeceram à seguinte ordem: Al (1250,77), Fe (599,91), Zn (90,39), Mn (7,79), Ni (7,72), Cu (5,46), Pb (1,28), Cr (1,25) e Cd (0,39). O verão apresentou maiores concentrações significativas para o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. O Cu teve tendência a apresentar maiores concentrações em mexilhões fêmeas e os demais elementos não apresentam diferenças significativas entre os sexos. As classes de comprimento que apresentaram maiores concentrações com diferenças estatísticas foram a de 3,5 - 5,5 cm para Al e Fe e a de 6,5 - 8,5 cm para Cr.

Palavras chave Poluição costeira · Elemento traço · Moluscos bivalves · Bioacumulação

Abstract This study evaluated the concentrations of trace elements Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in mussels of the *Perna perna* species collected in Urubuqueçaba Island, Bay of Santos, São Paulo, Brazil, as seasonality, sex and size classes (3.5 – 5.5 cm; 5.5 – 6.5 cm; e 6.5 – 8.5 cm) in order to verify differences for these variables. The samples were collected from April 2010 to June 2011 in natural banks. The determination of the concentration of trace elements was performed using the Atomic Absorption Spectrometer Flame. The statistical analysis used the PAST Software 1 with parametric and nonparametric approaches using $p < 0.05$ as significant. Average concentrations in $\mu\text{g.g}^{-1}$ dry weight obeyed the order Al (1250.77), Fe (599.91), Zn (90.39), Mn (7.79), Ni (7.72), Cu (5.46), Pb (1.28), Cr (1.25) and Cd (0.39). In the summer there were higher significant concentrations for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. Cu tended to have higher concentrations in mussels females and other elements showed no significant differences between the sexes. The size of classes that showed concentrations statistical difference was 3.5 - 5.5 cm for Al and Fe and the 6.5 - 8.5 cm to Cr.

Keywords Marine pollution · Trace elements · Bivalve mollusks · Bioaccumulation

INTRODUÇÃO

Os elementos traços metálicos têm ocorrência natural na superfície terrestre, em concentrações variáveis de acordo com a matriz geológica em que se encontram. Muitos são utilizados diretamente como matéria prima ou insumo, ou podem formar sais e outros compostos químicos com aplicações na produção industrial (LAMPARELLI *et al.*, 2001).

Os processos naturais, que controlam e modulam a transferência de elementos traços entre os diferentes compartimentos, vêm interagindo ao longo do tempo. A atividade humana, principalmente a exercida no último século, tem alterado os ciclos biogeoquímicos que influem na transferência destes elementos (WOO *et al.*, 1993; CARVALHO *et al.*, 2001) proporcionando importante entrada de elementos traço tóxicos em águas, sedimentos e biota (AMADO-FILHO *et al.*, 2008).

Sabe-se que, até atingir o oceano, pelo seu grande volume de água, qualquer contaminante tende a ser diluído e, com isso, os prejuízos podem ser diminuídos. Entretanto, não há dúvida de que os elementos traços, por não serem biodegradáveis, podem causar risco, principalmente por serem facilmente incorporados à cadeia alimentar (GONÇALVES *et al.*, 2007; AMADO-FILHO *et al.*, 2008; BARBIERI *et al.*, 2010; BARROS e BARBIERI, 2012).

Os efeitos fisiológicos e toxicológicos dos elementos traços metálicos sobre organismos aquáticos dependem da biodisponibilidade dos mesmos, associados à forma química predominante, que, por sua vez, está relacionada a uma série de fatores como o pH, dureza, alcalinidade, potencial redox, presença de quelantes orgânicos e inorgânicos, e concentrações de partículas e colóides (LAMPARELLI *et al.*, 2001).

Alguns elementos traço metálicos, tais como o zinco, ferro, cobre e manganês, em baixas concentrações, são essenciais para o metabolismo de plantas e animais, participando de pigmentos respiratórios, formação de metaloproteínas, ativadores de complexos enzimáticos, entre outras funções.

Quando em altas concentrações, são tóxicos e prejudiciais (principalmente Cd, Cr, Hg e Pb), interferindo na ação de enzimas e de outros agentes bioquímicos em organismos aquáticos (PESSATTI *et al.*, 2002; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006; BARROS e BARBIERI, 2012; FERREIRA *et al.*, 2013; MARENGONI *et al.*, 2013).

Para os seres humanos os elementos traço têm sido considerados contaminantes relevantes devido a sua radioatividade, toxicidade e, em alguns casos, carcinogenicidade e mutagenicidade (CARMO *et al.*, 2011). A principal via de intoxicação por poluentes inorgânicos associados a sistemas aquáticos é o consumo de pescado contaminados (MACKAY and CLARK, 1991; BARBIERI *et al.*, 2010).

Moluscos bivalves são bem conhecidos pela sua capacidade de concentração de elementos traços (RESGALLA *et al.*, 2008; WALLNER-KERSANACH e BIANCHINI, 2008), sendo que mexilhões podem acumular em seus níveis de tecidos concentrações de Cd até 100.000 vezes maior que os níveis observados na água onde vivem (BAIRD, 1995). A retenção e absorção do Pb no trato digestivo dos moluscos estão ligadas a diversos fatores que devem ser considerados, e, entre outros, pode-se mencionar a salinidade, higroscopicidade, concentração, fase larval, ritmo respiratório e duração da exposição (MULE and LOMTE, 1994; JACKSON *et al.*, 2005; BARBIERI, 2009a; BARBIERI, 2009b; BARROS e BARBIERI, 2012). O efeito do Pb sobre mexilhões diminui a absorção de alimento alterando negativamente o fluxo de energia do metabolismo do animal (PESSATTI *et al.*, 2002).

O mexilhão *Perna perna* apresenta capacidade de responder a variação de poluentes no ambiente, sendo reconhecido como eficiente bioindicador em ambientes aquáticos marinhos, além de ter sua biologia conhecida e ser animal sésil de ampla distribuição geográfica (AVELAR *et al.*, 2000; CARVALHO *et al.*, 2001; LAMPARELLI *et al.*, 2001; RESGALLA *et al.*, 2008; GALVÃO *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2013; MARENGONI *et al.*, 2013). Esta espécie parece responder de forma confiável a presença de elementos metálicos geralmente derivados de lançamento de esgotos domésticos (FRANCIONI *et al.*, 2004).

A determinação das concentrações de contaminantes na carne de bivalves marinhos pode avaliar de forma indireta a exposição humana a estes agentes tóxicos, além de informar quanto à distribuição destas substâncias no ambiente (GALVÃO *et al.*, 2009). Programas internacionais de monitoramento de poluentes no ambiente marinho recomendam o emprego de moluscos bivalves como o “Mussel Watch” nos Estados Unidos (GOLDBERG, 1975) e o “Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas” (UNEP, 2004).

A utilização do mexilhão *P. perna* como biomonitor requer a compreensão de sua biologia e do funcionamento do ambiente, bem como a intensidade e distribuição da fonte de disponibilização (FRANCIONI *et al.*, 2004; MAANAN, 2008).

A baía de Santos compreende o sistema estuarino de Santos e São Vicente. A região abriga o maior porto da América Latina (Porto de Santos) e um pólo industrial com indústrias de siderurgia, petroquímica e fertilizante o qual representa a principal fonte de poluentes químicos para os rios, o sistema estuarino, a baía e os ambientes marinhos adjacentes, tanto pela diversidade e quantidade de substâncias emitidas atualmente quanto pela contaminação pretérita que constitui um passivo ambiental (LAMPARELLI *et al.*, 2001). Nesta região, *P. perna* é o bivalve mais abundante (HENRIQUES *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2002; HENRIQUES e CASARINI, 2009; HENRIQUES e CASARINI, 2011) e mesmo com a presença de contaminantes, ocorre sua extração de bancos naturais para consumo e comercialização (PEREIRA *et al.*, 1998; HENRIQUES *et al.*, 2000; LAMPARELLI *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2002; HENRIQUES *et al.*, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2006 SILVA *et al.*, 2009; CASARINI *et al.*, 2010; HENRIQUES e CASARINI, 2011).

Apesar de vários estudos, existe ainda carência de dados científicos relacionados aos teores de elementos traços metálicos em mexilhões em regiões tropicais e, especificamente, no Brasil (FERREIRA *et al.*, 2013), principalmente quanto à influência de variações sazonais e fisiológicas relacionadas à bioacumulação.

Este estudo objetivou determinar as concentrações de elementos traço (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em mexilhões *Perna perna* coletados na

Ilha de Urubuqueçaba de modo a testar a hipótese de que ocorrem diferenças de bioacumulação desses elementos traços em relação à sazonalidade, sexo e classes de comprimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Os mexilhões *Perna perna* foram coletados na Ilha de Urubuqueçaba ($23^{\circ}58'26''\text{S}$; $46^{\circ}21'08''\text{W}$), localizada na baía de Santos, litoral do Estado de São Paulo (Figura 1).

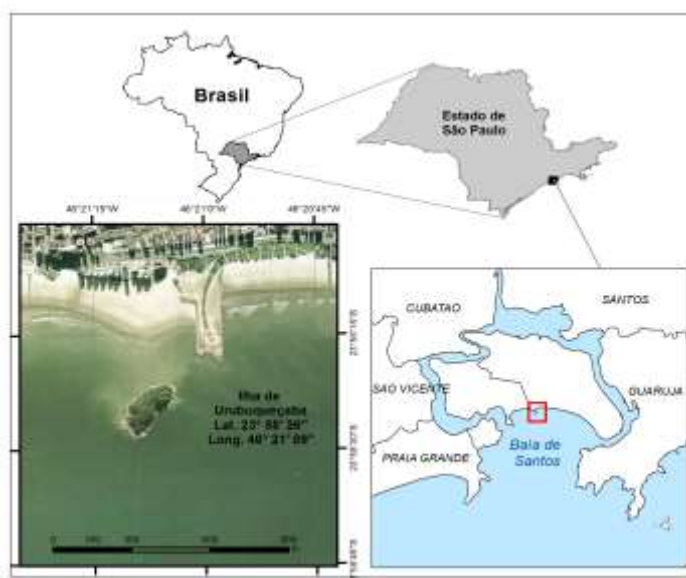


Figura 1. Localização da Ilha de Urubuqueçaba, baía de Santos, SP, área de coleta dos mexilhões *Perna perna*.

A baía de Santos apresenta compartimento relativamente abrigado e recebe as contribuições dos canais de Santos e São Vicente, constituindo-se numa zona de mistura da água do mar com as águas salobras provenientes dos estuários. A área de estudo enquadra-se em águas salinas segundo a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005). As principais fontes de poluição direta nesta zona são os esgotos lançados pelo emissário submarino de Santos e dos canais de drenagem urbana e os sedimentos dragados do canal portuário, os quais foram no passado, lançados indevidamente dentro da baía (LAMPARELLI *et al.*, 2001). Segundo dados de 40 anos do Instituto Nacional de Meteorologia, para a região da área de

estudo, a maior precipitação acumulada mensal ocorre no verão (PELLEGATTI e GALVANI, 2010).

As amostras de mexilhões *Perna perna* consistiram em animais adultos e foram coletadas no período de abril de 2010 a junho de 2011 nos costões rochosos da região mediolitoral na Ilha Urubuqueçaba. Foram realizadas oito campanhas de coletas, duas por estação do ano. Os organismos coletados foram limpos do material incrustantes e armazenados em sacos plásticos umedecidos com água do local, os quais foram lacrados, identificados, colocados em caixas de isopor com gelo e levados ao laboratório e congelados.

Para cada campanha de coleta realizada, foram selecionadas 30 amostras, correspondente a 50% de machos e 50% de fêmeas e para cada sexo, as amostras foram separadas em 3 classes de comprimento (3,5 - 5,5 cm; 5,5 - 6,5 cm; e 6,5 - 8,5 cm). Utilizou-se um total de duzentas e quarenta amostras de mexilhões, as quais originaram quarenta e oito dados por elemento traço analisado. Cada dado de concentração de elemento traço obtido foi resultado da média de cinco amostras.

Os mexilhões, após abertos, foram secos a 60°C numa estufa de circulação de ar, até peso constante. O processo de abertura seguiu procedimento utilizado por BARROS e BARBIERI (2012) consistindo na adição de 10 mL de HNO₃ supra puro em 0,5 g de tecido de mexilhão, com posterior aquecimento a 60°C por 2 horas, para destruição de gorduras resistentes. As soluções de abertura foram transferidas para balão volumétrico de 50 mL e completadas até a marca com água ultrapura.

A determinação da concentração de elementos traços foi realizada empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama como fonte de atomização (Shimadzu, modelo AA-6800). A concentração média de elementos traço foi baseada na análise de cinco amostras de mexilhões e foram expressas em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco. No processo de digestão, foram preparadas três soluções brancas de modo similar às amostras para controle de qualidade das análises. Utilizou-se material de referência padrão de tecido de ostra certificado 15 SRM (ostra tecidos No. 1566b) (SILVA e SILVA, 2007;

BARROS e BARBIERI, 2012). A Tabela 1 apresenta a percentagem de recuperação da amostra certificada por metal.

Tabela 1. Percentagem de recuperação da amostra certificada por metal.

Elemento	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	PB	Zn
Recuperação	101%	98%	84%	102%	99%	87%	93%	96%	88%

A análise preliminar dos dados contemplou o cálculo das estatísticas descritivas, e gráficos de box-plot. .

Os dados, por elemento traço, para as análises comparativas foram agrupados em quatro grupos de 12 para a sazonalidade, referente a cada estação do ano, em dois grupos de vinte e quatro para as análises quanto ao sexo e em três grupos de dezesseis para cada uma das classes de comprimento analisadas.

Relativamente ao sexo, o teste “t” foi usado para responder a hipótese se ausência de diferenças significativas na concentração de elementos traços entre machos e fêmeas.

No caso da sazonalidade e classes de comprimento, a ausência de diferença significativa, foi testada por meio da ANOVA. O teste a posteriori de comparação múltipla de Tukey foi aplicado em caso de resultado estatisticamente significativo da ANOVA. Os assuntos de normalidade e homogeneidade das variâncias dos resíduos foram verificados com os testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente. Quando os dados não atenderam a homogeneidade das variâncias e normalidade dos resíduos foi utilizada análise não paramétrica de Kruskal-Wallis, seguido do teste de comparação múltipla de Bonferroni.

Para análise dos dados foi utilizando o Software estatístico PAST versão 2.17 (HAMMER *et al.*, 2001).

RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os resultados estatísticos consolidados de todas as amostras de mexilhões analisadas referentes aos valores mínimos e máximos, médias, medianas, desvio padrão e coeficientes de variação por elemento traço.

Tabela 2. Resultados consolidados das análises estatísticas referentes aos valores mínimos e máximos, médias, medianas, desvio padrão e coeficientes de variação por elemento traço nas amostras de mexilhão *Perna perna* analisadas ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco).

Análise	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mínimo	1000,00	0,24	0,50	4,02	432,0	5,02	4,50	0,30	64,00
Máximo	1764,00	0,88	2,50	8,10	770,00	9,65	1,35	2,50	160,00
Média	1250,77	0,39	1,25	5,46	599,91	7,79	7,72	1,28	90,39
Mediana	1196,00	0,37	1,20	5,26	585,50	8,00	8,29	1,44	88,00
Desvio	188,19	0,12	0,30	0,98	82,08	1,21	1,60	0,66	20,40
Coef Var	15,04	31,59	24,14	18,09	13,68	15,56	20,77	51,83	22,57

As concentrações médias obedeceram à seguinte ordem: Al (1250,77), Fe (599,91), Zn (90,39), Mn (7,79), Ni (7,72), Cu (5,46), Pb (1,28), Cr (1,25) e Cd (0,39). Destaca-se os altos coeficientes de variação encontrados para Cd e principalmente para Pb.

Na análise das variações sazonais (Figura 2), o Cd e o Pb apresentaram concentrações significativamente maiores no verão e o Cu e o Zn no verão e outono, com as medianas e valores máximos no verão. O Ni, apesar de registrar maior concentração no inverno, apresentou maiores medianas no verão e na primavera. O Mn teve suas maiores concentrações no outono, porém sem diferença estatística para a primavera.

Os elementos Al, Cr e Fe não apresentaram diferenças estatísticas entre estações do ano, porém o verão registrou as maiores concentrações medianas e máximas para Al e Cr e mediana para Fe.

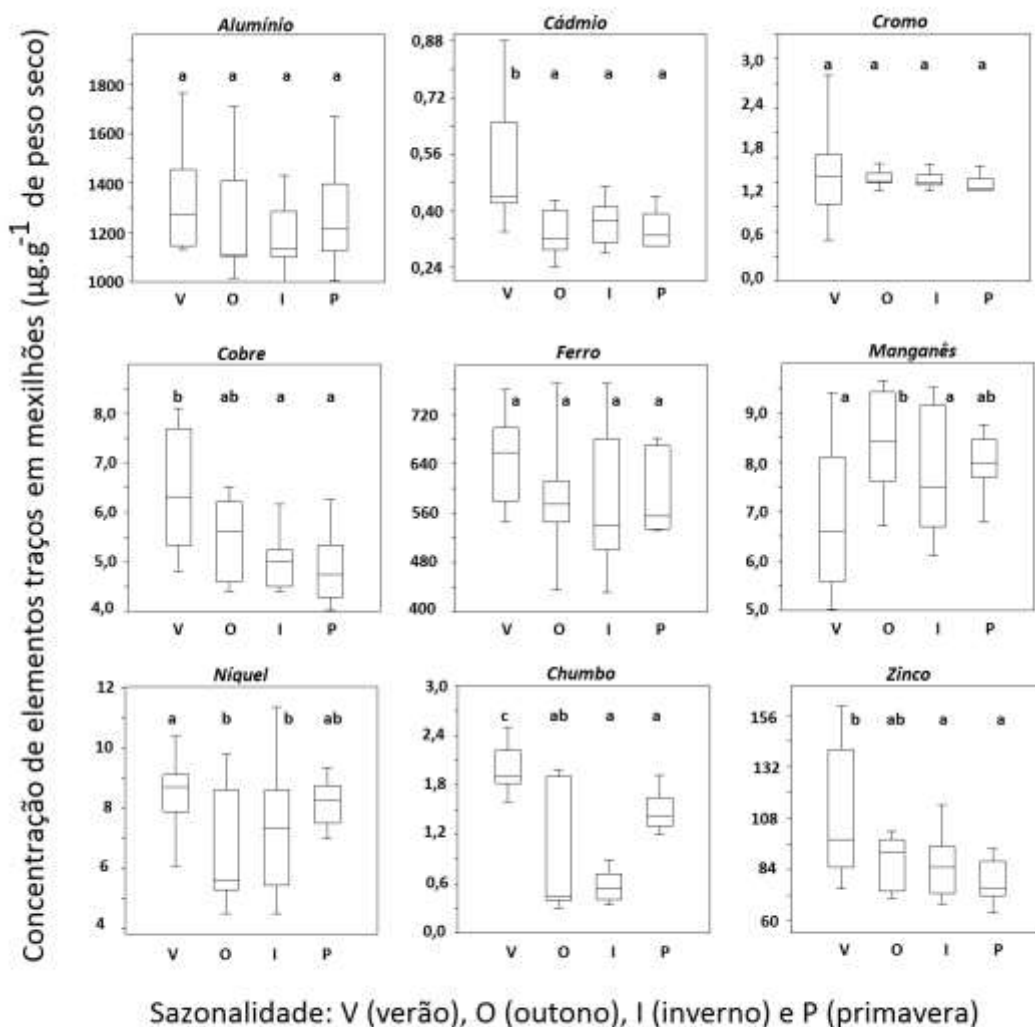


Figura 2. Variação sazonal da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso seco). V (verão), O (outono), I (inverno) e P (primavera). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo).

Não houve diferença estatística significativa nas concentrações entre os sexos para Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Somente o Cu mostrou-se significativamente maior nas fêmeas do que nos machos (Figura 3).

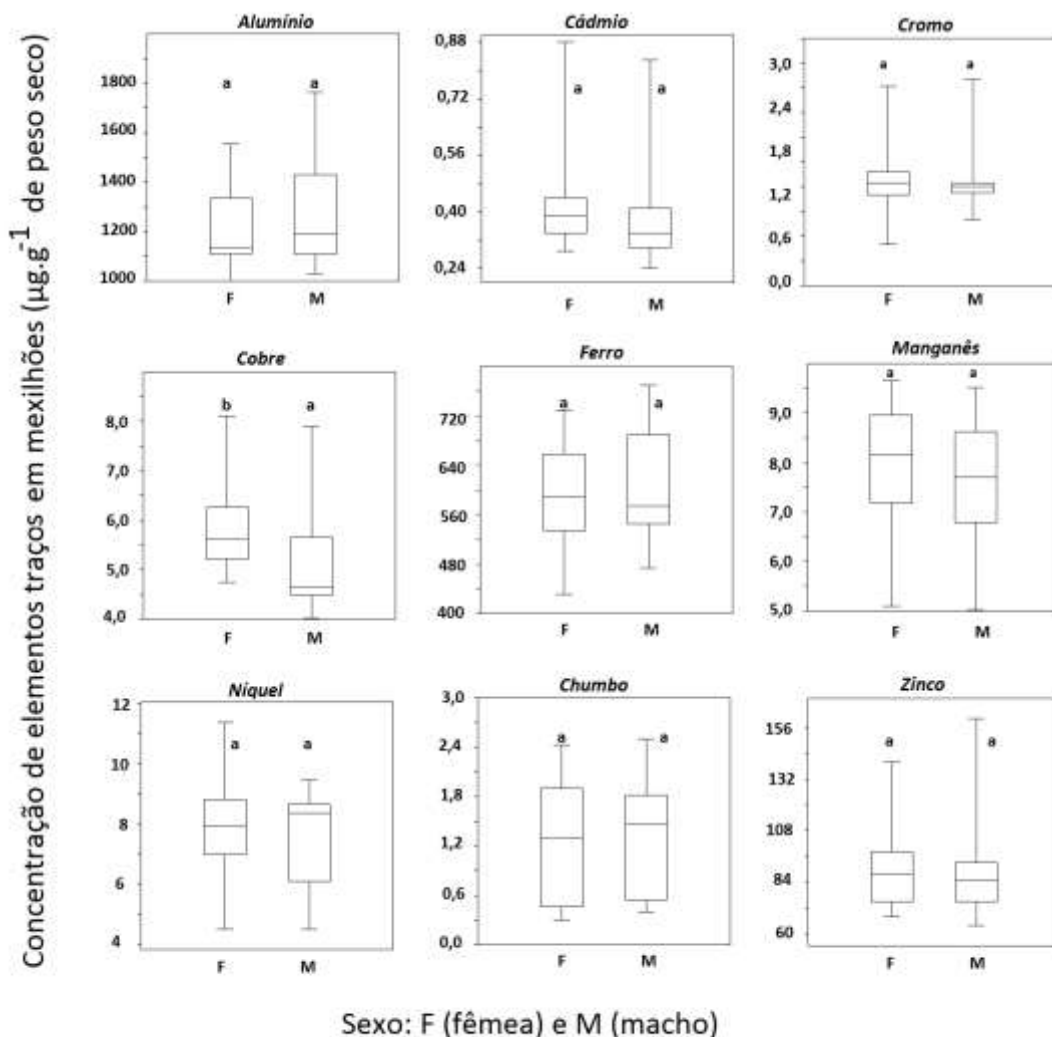


Figura 3. Variação por sexo da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco). F (fêmeas) e M (machos). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo).

Quanto às classes de comprimento analisadas (Figura 4) as concentrações máximas e medianas significativas ocorreram para Al na classe 3,5 - 5,5 cm (sem diferença estatística com a 6,5 - 8,5 cm, porém com maior variabilidade na distribuição de valores), Cr na classe 6,5 - 8,5 cm (estatisticamente diferente das outras) e Fe na 3,5 - 5,5 cm (classe com menor variabilidade). Nos demais elementos analisados não ocorreram diferenças

significativas, porém para Cd, Cu, Ni e Pb as concentrações máximas e para Mn e Zn, as maiores medianas, ocorreram na classe de 6,5 - 8,5 cm.

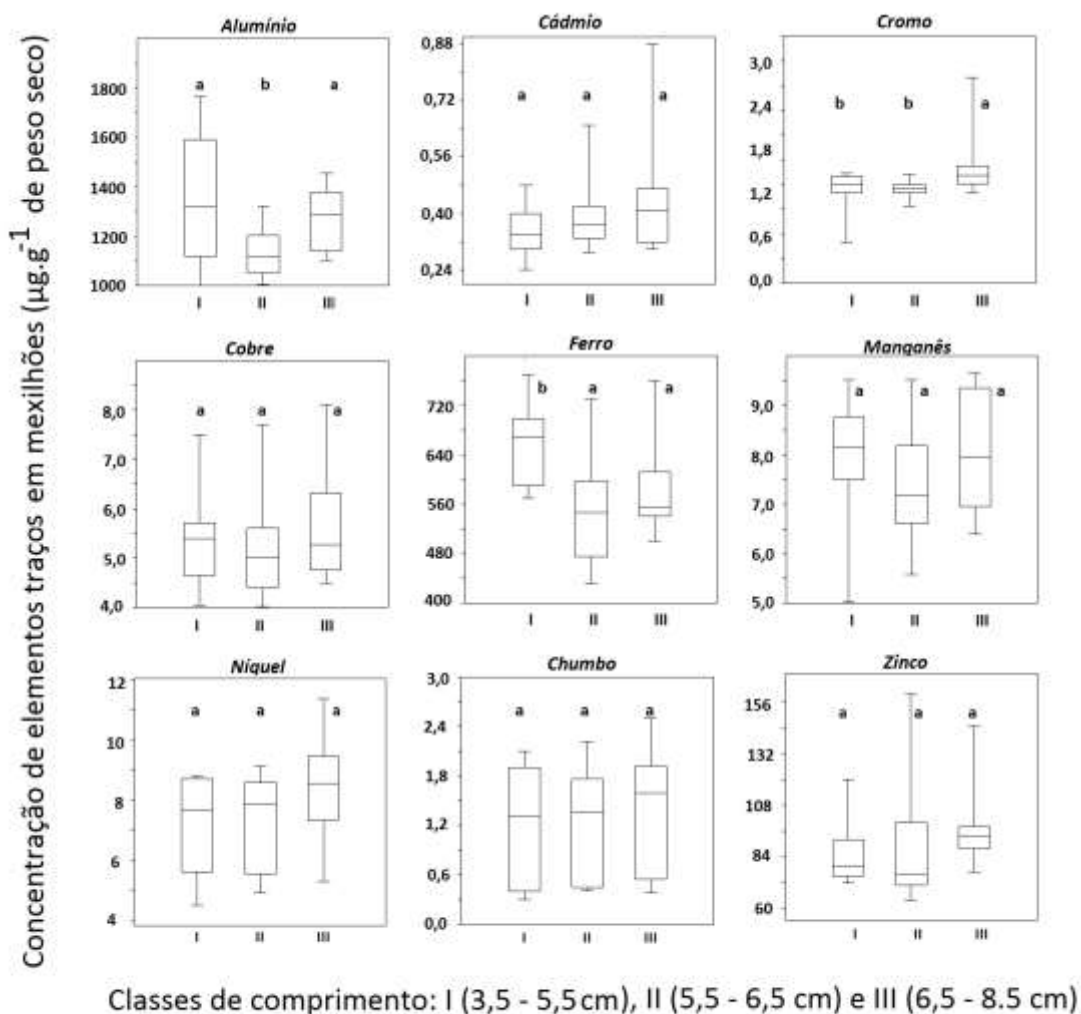


Figura 4. Variação por classes de comprimento da concentração de elementos traços em mexilhões ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso seco). I (3,5 - 5,5 cm), II (5,5 - 6,5 cm) e III (6,5 - 8,5 cm). Letras iguais (a, b, c) representam similaridades estatísticas. Box-plot (linha: mediana; box: 25 percentil e 75 percentil; whiskers: mínimo e máximo).

DISCUSSÃO

Sazonalidade

As concentrações de elementos traços em mexilhões são controladas em grande parte pelos níveis ambientais locais e estão relacionadas com os parâmetros hidrológicos do ambiente (SOKOLOWSKI *et al.*, 2004; MAANAN, 2008).

Para a maioria dos elementos traços analisados as maiores concentrações ocorreram no verão, período com os maiores índices pluviométricos na área de estudo (PELLEGATTI e GALVANI, 2010), o que pode proporcionar maior carreamento de elementos traços de origem natural ou antrópica pela drenagem pluvial e fluvial para a região costeira e, conseqüentemente, maior biodisponibilidade para os mexilhões.

Especificamente para Zn, a maior concentração no verão, pode estar relacionada não só com o maior índice pluviométrico deste período, mas também com a reprodução (SOKOLOWSKI *et al.*, 2004; MAANAN, 2008; CASARINI *et al.*, 2010), visto que foram identificados picos reprodutivos em janeiro (GALVÃO *et al.*, 2006). Para o mexilhão *Mytilus edulis*, foi identificada maiores concentrações de zinco no estágio de desova, sendo atribuídas a síntese de um grupo de proteínas, tais como as metalotioneínas, responsáveis pela acumulação preferencial de alguns metais, como o zinco (Carvalho *et al.*, 2001).

Interferências da sazonalidade sobre a bioacumulação de metais traços em mexilhões *Perna perna* podem ter perfis diferentes, dependendo da região de estudo e do período da pesquisa. FERREIRA *et al.*, (2004), em estudo desenvolvido com mexilhões *P. perna* em três praias do litoral norte do Rio de Janeiro, não encontrou tendência sazonal de acumulação.

Para o litoral norte do estado de São Paulo, maiores concentrações em mexilhões *P. perna* foram encontradas na baía de Ubatuba para Cd, Cr e Pb no inverno (Avelar *et al.*, 2000) e na praia de Cocanha, para Cd na primavera e de Fe no verão (CATHARINO *et al.*, 2008) e Cd, Cr, Fe e Pb na primavera e

Zn no inverno (CATHARINO *et al.*, 2012). Os resultados obtidos para esta região divergem dos resultados do presente estudo.

Para a da baía de Santos, CATHARINO *et al.* (2012), estudando mexilhões *Perna perna*, identificaram para a localidade de Itaipu maiores concentrações de Cd, Pb e Zn no verão, de Fe no inverno e de Cr no outono e para a Ilha de Palmas, Cd, Fe e Zn apresentaram maiores concentrações no inverno e o Pb no verão. Estes resultados mostram a presença de diferenças entre localidades próximas, mas quando comparados com o presente estudo, também realizado na mesma região, nota-se tendências semelhantes para Cd, Pb e Zn em Itaipu e Pb na Ilha de Palmas.

MAANAN (2008) utilizando mexilhões *Mytilus galloprovincialis* na região costeira do Marrocos identificou para Cd, Cr, Ni, Pb e Zn tendências para maiores concentrações na primavera e verão, para Mn na primavera e inverno e para Cu no outono e primavera. Estes resultados apresentam semelhanças quanto às concentrações sazonais identificadas para esses elementos no presente estudo.

RAINBOW *et al.* (2004) estudando *Mytilus trossulus* no Golfo do Gdansk, Mar Báltico, identificaram maiores concentrações de Ni no inverno e Fe no inverno e primavera, Zn e Mn na primavera e Pb no verão e primavera. O Mn e o Pb apresentam tendência semelhantes com os resultados do presente trabalho. FATORRINI *et al.* (2008) estudando *M. galloprovincialis* no Mar Adriático na Itália, identificaram menores concentrações no verão e as maiores no inverno para Cu, Fe e Mn e no outono para Cd, Pb e Zn. Somente o Zn apresentou semelhança com o presente estudo. Maiores concentrações em meses mais frios também foram identificadas por MUBIANA *et al.* (2005) para *Mytilus edulis* nos Países Baixos, com Cd, Cr, Zn no inverno e Fe, Mn, Ni e Pb na primavera, estando Mn e Ni com tendência semelhante aos resultados do presente trabalho.

As variações sazonais podem causar mudanças no peso de organismos causando oscilações na concentração de elementos traços metálicos nos tecidos moles de mexilhões marinhos, resultando em estimativa imprevisível da biodisponibilidade do metal (SOTO *et al.*, 1995). Outro fator que ocasiona

variações na concentração de elementos traço é o tipo de tecido analisado. GEFARD *et al.* (2005) estudando concentrações de Cd, Cu e Zn em tecidos de mexilhões *Mytillus edulis* no litoral da França identificaram as maiores concentrações para Cd no outono para as guelras e no verão para as glândulas digestivas. SOTO *et al.* (1995) identificaram maior estabilidade na concentração de elementos traços na concha de mexilhões do que em tecidos moles.

Nota-se que tanto para estudos desenvolvidos na região sudeste do Brasil e em outros países, os resultados não seguem um padrão de concentração sazonal de elementos traços em mexilhões.

Sexo

O Cu apresentou diferenças estatísticas significativas entre os sexos, ocorrendo maiores concentrações em mexilhões fêmeas. Comportamento semelhante foi observado por CARVALHO *et al.* (2001) e FRANCONI *et al.* (2004). Esta diferença pode estar relacionada aos diferentes estágios do ciclo reprodutivo, conforme observado por CARVALHO *et al.* (2001) para o mexilhão *Mytilus edulis*, onde a maior concentração de Cu ocorreu durante o estágio de maturidade sexual, sendo atribuída a síntese de um grupo de proteínas, entre elas a metalotioneínas, induzidas através de estímulos hormonais.

Os elementos Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn não apresentaram diferenças estatísticas entre os sexos, resultados estes semelhantes a outros trabalhos realizados com mexilhões *P. perna* para Al, Cd e Ni (CARVALHO *et al.*, 2001) e para Cr, Fe, Mn, Pb e Zn (CARVALHO *et al.*, 2001; FERREIRA *et al.*, 2004).

Maiores concentrações em mexilhões fêmeas foram identificadas para Cd (FERREIRA *et al.*, 2004; FRANCONI *et al.*, 2004), Ni (FERREIRA *et al.*, 2004) e Zn (FRANCONI *et al.*, 2004). Para Cd o presente estudo identificou maiores medianas e valores máximos em fêmeas, porém sem diferença significativa com machos.

Classes de comprimento

Em relação às classes de comprimento, os resultados da análise estatística (Figura 4) identificaram poucas variações entre as mesmas, constatação semelhante às obtidas por REZENDE e LACERDA (1986) e CARVALHO *et al.* (2001).

Estudo desenvolvido por CARVALHO *et al.* (2001), utilizando a mesma espécie e classes de comprimento, identificou maiores concentrações para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na classe de 6,5 – 8,5 cm e para Al, Fe e Mn na de 3,5 - 5,5 cm. Estes resultados apresentaram tendências semelhantes ao presente estudo para Al, Fe e Cr, elementos que obtiveram maiores concentrações com significância estatística e para Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, os quais não apresentaram diferença estatística mas obtiveram maiores valores quanto as medianas e para Cu, quanto aos valores máximos.

Os resultados obtidos pelo presente estudo indicam tendência para maiores concentrações de elementos traços em mexilhões nas classes de 6,8 – 8,5 cm e de 3,5 - 5,5 cm. Tal constatação pode estar relacionada ao fato de que os organismos apresentam variações em suas concentrações de acordo com a fase de seu ciclo de vida (REZENDE e LACERDA, 1986) e que os organismos de comprimentos maiores estão sujeitos a maior tempo de exposição no ambiente.

CONCLUSÃO

Apesar das poucas variações nas concentrações dos elementos traços analisados foram identificadas diferenças principalmente em relação a sazonalidade, seguida das classes de comprimento e menos significativa quanto ao sexo.

Em decorrência da deficiência de estudos semelhantes com mexilhões *Perna perna* para o litoral do Brasil e a influência contínua de variáveis ambientais e fisiológicas não se pode afirmar que existem diferenças de bioacumulação dos elementos traços analisados em relação a sazonalidade,

sexo e classes comprimento. Tendências de maiores concentrações, em relação a sazonalidade, são observadas neste estudo para o verão.

O mexilhão apresentou-se como eficiente indicador de bioacumulação para os elementos traços analisados.

REFERÊNCIAS

- AMADO-FILHO, G.M.; SALGADO, L.T., REBELO, M.F.; REZENDE, C.E.; KAREZ, C.S.; PFEITTER, W.C. 2008 Metais pesados em organismos bentônicos da Baía de Todos os Santos, Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, 68(1): 95-100.
- AVELAR, W.E.; MANTELATTO, F.L.; TOMAZELLI A.C.; SILVA, D.M.; SHUHAMA, T.; LOPES, J.L. 2000 The marine mussel *Perna perna* (mollusca, bivalvia, mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brasil. *Water, Air & Soil Pollution*, 118(1-2): 65-72.
- BAIRD, C. 1995 *Environmental Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company. 484 p.
- BARBIERI, E. 2009a Effects of zinc and cadmium on oxygen consumption and ammonium excretion in pink shrimp (*Farfantepenaeus paulensis*, Pérez-Farfante, 1967, Crustacea). *Ecotoxicology*, 18: 312-8.
- BARBIERI, E. 2009b Concentration of heavy metals in tissues of green turtles (*Chelonia mydas*) sampled in the Cananeia estuary, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 57: 243-8.
- BARBIERI, E.; PASSOS, E.A.; GARCIA, C.A.B.; SOUZA, K.A.; SANTOS, D.B. 2010 Assessment of Trace Metal Levels in Catfish (*Cathorops spixii*) from Sal River Estuary, Aracaju, State of Sergipe, Northeastern Brazil. *Water Environment Research*, 82: 2301-05.
- BARROS, D. e BARBIERI, E. 2012 Análise da ocorrência de metais: Ni, Zn, Cu, Pb e Cd em ostras (*Crassostrea brasiliana*) e sedimentos coletados no Estuário de Cananéia, SP (Brasil). *O Mundo da Saúde*, 36: 635-42.
- CARMO, C.A.; ABESSA, D.M.S.; MACHADO-NETO, J.G. 2011 Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da Saúde*, 35: 64-70.
- CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.; GOMES, M.P. 2001 Distribuição de metais pesados em mexilhões (*Perna perna*) da Ilha de Santana, Macaé, SE, Brasil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4: 1-5.
- CASARINI, L.M.; HENRIQUES, M.B.; LOPES, R.G.; SOUZA, M.R. 2010 Chemical and bacteriological evaluation of the water and mussels from Santos Bay, São Paulo, Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Luiz*, 69: 297-303.

CASARINI, L.M.; HENRIQUES, M.B. 2011 Estimativa de estoque do mexilhão *Perna perna* e da espécie invasora *Isognomon bicolor* em bancos naturais da baía de Santos, São Paulo, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 37(1): 1-11.

CATHARINO, M.G.M.; VASCONCELOS, M. B. A.; SOUSA, E. C. P. M.; MOREIRA, E.G.; PEREIRA, C.D.S. 2008 Bimonitoring of Hg, Cd, Pb and other elements in coastal regions of São Paulo State, Brazil, using the transplanted mussel *Perna perna* (Linnaeus,1758). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278: 547-551.

CATHARINO, M.G.M.; VASCONCELOS, M. B. A.; KIRSCHBAUM, A. A.; GASPARRO, M. R.; MINEI, C. C.; SOUSA, E. C. P. M.; SEO, D.; MOREIRA, E.G. 2012 Bimonitoring of coastal regions of São Paulo State, Brazil, using mussel *Perna perna*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291: 113-117.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2005 Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, 18 de março de 2005, nº. 53, Seção 1, p. 58-63.

FATORRINI, D; NOTTI, A.; Di MENTRO, R.; CICERO, A.M.; GABELLINI, M; RUSSO, A.; REGOLI F. 2008 Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from Adriatic Sea: A regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere*, 72: 1524-1533.

FERREIRA, A.G.; MACHADO, A.L.S.; ZALMON, I.R. 2004 Temporal and spatial variation on heavy metal concentrations in the bivalve *Perna perna* (LINNAEUS, 1758) on the northern coast of Rio de Janeiro State, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47: 319-327.

FERREIRA, M.S.; MÁRCICO, E.T.; CONTE JUNIOR, C. A.; MARQUES JUNIOR, A.N.; MANO, S.B. 2013 Contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna* da costa brasileira. *Ciência Rural*,43(6): 1012-1020.

FRANCIONI, E.; WAGENER, A.L.R.; CALIXTO, R.C.; BASTOS, G.C. 2004 Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a tool to monitoring trace metals contamination in estuarine and coastal waters of Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15: 103-110.

GALVÃO, M.S.N.; HENRIQUES, M.B.; PEREIRA, O.M.; MARQUES, H.L.A. 2006 Ciclo reprodutivo e infestação parasita de mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758). *Boletim do Instituto de Pesca*, 32(1): 59-71.

GALVÃO, P.M.A.; REBELO, M.F.; GUIMARÃES, J.R.D.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. 2009 Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de

ambientes marinhos. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 13: 59-66.

GEFFARD, A.; AAMIARD-TRIQUET, C.; AMIARD, J. 2005 Do seasonal changes affect metallothionein induction by metals in mussels, *Mytillus edulis*? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61: 209-220.

GONÇALVES, R.S.L.; FREIRE, G.S.S.; NETO, V.A.N. 2007 Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. *Revista de Geologia*, 20(1): 57-63.

GOLDBERG, E.D. 1975 The mussel watch — A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6(7): 1-111.

HAMMER, O.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D.; 2001 PAST: Paleontological Statistic Software Package for Education and Data Analysis. *Paleontologia Electronica*, 4(1): 1-9.

HENRIQUES, M.B.; PEREIRA, O. M.; ZAMARIOLI, L.; FAUSTINO, J.F. 2000 Contaminação bacteriológica no tecido mole do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758), nos bancos naturais do litoral da Baixada Santista, Estado de São Paulo. *Arquivos de Ciências do Mar*, 33: 69-76.

HENRIQUES, M.B.; MARQUES, H.L.A.; BARRELLA, W.; PEREIRA, O.M. 2001 Estimativa do tempo de recuperação de um banco natural do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758) na Baía de Santos, Estado de São Paulo. *Holos Environment*, 1(2): 85-100.

HENRIQUES, M.B.; MARQUES, H.L.; PEREIRA, O.M.; BASTOS, G.C.C. 2004 Aspectos da estrutura populacional do mexilhão *Perna perna*, relacionados à extração em bancos naturais da baía de Santos, Estado de São Paulo, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 30: 117- 126.

HENRIQUES, M.B.; MARQUES, H.L.A.; PEREIRA, O.M.; LOMBARDI, J.V. 2006 Resistência do mexilhão *Perna perna* a baixas salinidades e sua relação com a contaminação bacteriológica. *Boletim do Instituto de Pesca*, 32(2): 107-114.

HENRIQUES, M.B.; CASARINI, L.M. 2009 Avaliação do crescimento do mexilhão *Perna perna* e da espécie invasora *Isognomon bicolor* em banco natural da ilha das Palmas, baía de Santos, estado de São Paulo, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 35(4): 577-586.

JACKSON, R.N.; BAIRD D.; ELS S. 2005 The effect of the heavy metals lead (Pb²⁺) and zinc (Zn²⁺) on the brood and larval development of the burrowing crustacean, *Callinassa kraussi*. *Water AS*, 31(1): 107-20.

LAMPARELLI, M.C.; BEVILACQUA, J.E.; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; ARAÚJO, R.P.A.; CHAMANI, M.C. 2001 *Sistema Estuarino Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. 183 p. Disponível em:

<http://www.acpo.org.br/biblioteca/06_areas_contaminadas_%20saturadas/relatorio_sistema_estuarino_santos_sv.pdf> Acesso em: 11 set. 2015.

MAANAN, M. 2008 Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental pollution*, 153: 176-183.

MACKAY, D. and CLARCK, K.E. 1991 Predicting the environmental partitioning of organic contaminants and their transfer to biota. In: Jones, K. C. (Ed) *Organic Contaminants in the Environment*. Elsevier Science Pub, New York. 254 p.

MARENGONI, N.G.; KLOSOWSKI, E.S.; OLIVEIRA, K.P.; CHAMBO, A.P.S.; JUNIOR, A.C.G. 2013 Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu Binacional. *Química Nova*, 36(3): 359-363.

MUBIANA, V.K. QADAH, D.; MEYS, J.; BLUST, R. 2005 Temporal and spatial trends in heavy metal concentrations in the marine mussel *Mytillus edulis* from the Western Scheldt estuary (The Netherlands). *Hydrobiologia*, 540: 169-180.

MULE, M.B. and LOMTE V.S. 1994 Effect of heavy metals (CuSO₄ and HgCl₂) on the oxygen-consumption of the fresh-water snail, *Thiara-tuberculata*. *Journal of Environmental Biology*, 15(4): 263-8.

PELLEGATTI, C.H.G. e GALVANI, E. 2010 Avaliação da precipitação da Serra do Mar – SP em eventos de diferentes intensidade e duração. *GeoUSP*, 27: 147-158. [online] URL: <http://citrus.uspnet.usp.br/geousp/ojs-2.2.4/index.php/geousp/article/view/11>

PEREIRA, O.M.; ZAMARIOLLI, L.A.; HENRIQUES, M.B.; FAUSTINO, J.S.; ZENEON, O. 1998 Estudo de ocorrência de metais pesados (Hg, Pb e Cd) no tecido mole em *Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata* provenientes dos Bancos Naturais do litoral da Baixada Santista. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 3: 277-286.

PEREIRA, O.M.; HENRIQUES, M.B.; ZENEON, O.; SAKUMA, A.; KIRA, C.S. 2002 Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 61:19-25.

PESSATTI, M.L.; RESGALLA, J.R.C.; REIS FILHO, R.W.; KUEHN, J.; SALOMÃO, L.C.; FONTANA, J.D. 2002 Variability of filtration and food assimilation rates, respiratory activity and multixenobiotic resistance (MXR) mechanism in the mussel *Perna perna* under lead influence. *Brazilian Journal of Biology*, 62(4): 651-6.

RAINBOW, P.S. 2004 Geographical and seasonal variation of trace metal bioavailabilities in the Gulf of Gdansk, Baltic Sea using mussels (*Mytillus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) as biomonitors. *Marine Biology*, 144: 274-286.

RESGALLA, C.Jr.; WEBER, L.I.; CONCEIÇÃO, M.B. 2008 *O mexilhão Perna perna (L.): biologia, ecologia e aplicações*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 324 p.

REZENDE, C.E. e LACERDA, L.D. 1986 Metais pesados em mexilhões (*Perna perna* L.) no litoral do estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Biologia*, 46(1): 239-247.

SILVA, C.C. e SILVA J.C. 2007 *Dossiê Técnico-Cultivo de ostras*. Rio de Janeiro: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT). 120 p.

SILVA, N.J.R.; RENNÓ, S.F.; HENRIQUES, M.B. 2009 Atividade extrativa do mexilhão *Perna perna* em bancos naturais da Baía de Santos, São Paulo, Brasil: uma abordagem socioeconômica. *Informações Econômicas*, 39: 62-73.

SOKOLOWSKI, A.; BAWAZIR, A.S.; WOLOWICZ M. 2004 Trace metals in the brown mussel *Perna perna* from the coastal waters off Yemen (Gulf of Aden): How concentrations are affected by weight, sex, and seasonal cycle. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46(1): 67-80.

SOTO, M.; KORTABITARTE, M.; MARIGÓMEZ, I. 1995 Bioavailable heavy metals in estuarine waters as assessed by metal/shell-weight indices in sentinel mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Ecology Progress Series*, 125: 127-136.

UNEP 2004 *Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants*. Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Geneva, Switzerland. Disponível em: <http://siscop.inecc.gob.mx/descargas/guias/guidance_global_monitoring_programme.pdf> Acesso em: 18 nov. 2015.

WALLNER-KERSANACH, M. e BIANCHINI, A. 2008 Metais traço em organismos: monitoramento químico e de efeitos biológicos. In: BAPTISTA NETO, J. A. *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro. p. 237-283.

WOO, P.T.K.; SIN, Y.M.; WONG, M.K. 1993 The Effects of Short-term Acute Cadmium Exposure on Blue Tilapia, *Oreochromis aureus*. *Environmental Biology of Fishes*, 37: 67- 74.

ZAGATTO, P.A. e BERTOLETTI E. 2006 *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Rima. 478 p.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação das concentrações de elementos traços em mexilhões, segundo os estudos analisados, estão sujeitas a variáveis tais como: proximidade de fontes naturais e antropogênicas, salinidade, temperatura, direção de correntes, matéria orgânica dissolvida, ciclo de vida, maturidade sexual, mudanças no peso dos organismos, tecido analisado, entre outros.

As concentrações mínimas, máximas e média dos elementos traços analisados, corrigidas de $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco para $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso úmido e as concentrações máximas permitidas no Brasil, segundo o Decreto 55871 (BRASIL, 1965) e a Resolução RDC 42 (BRASIL, 2013), são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações mínimas, máximas e médias nos elementos traços metálicos analisados corrigidas para peso úmido e concentrações máximas permitidas em alimentos segundo normas brasileiras - RDC 42/2013 e Decreto 55871/1965 ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso úmido).

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mínimo	300,00	0,07	0,15	1,20	129,60	1,50	1,35	0,09	19,20
Máximo	529,20	0,26	0,75	2,43	231,00	2,89	3,40	0,75	48,00
Média	375,23	0,11	0,37	1,63	179,97	2,33	2,31	0,38	27,11
RDC 42/2013	-	2,00	-	-	-	-	-	1,50	-
Dec. 55871/65	-	-	0,10	30,00	-	-	5,00	-	50,00

O Cr foi o elemento traço analisado que apresentou concentrações acima do permitido pela legislação brasileira. Para Al, Fe, Mn não foi localizada normas de concentrações máximas permitidas em moluscos e demais alimentos.

Embora trabalhos com o objetivo de identificar aspectos de contaminação de elementos traço em mexilhão *Perna perna* na região da baía de Santos tenham concluído que não havia contaminação em mexilhões acima do permitido pelas normas brasileiras que estabelecem os limites para consumo humano (PEREIRA *et al.*, 1998; HENRIQUES *et al.*, 2000; LAMPARELLI *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2002; CASARINI *et al.*, 2010),

estes alertam para a necessidade de monitoramento em decorrência do contexto de contaminação existente na região.

Faz-se necessário o estabelecimento de normas brasileiras para concentrações máximas permitidas de elementos traços em organismos aquáticos que não possuem regulamentação (Al, Fe e Mn) e atualização das normas existentes com especificidade para organismos aquáticos para os elementos Cr, Cu, Ni e Zn, pois a norma vigente é genérica para alimentos variados.

O Cr apresenta prioridade para monitoramento e atualização de norma de concentrações máximas permitidas em organismos aquáticos em decorrência de ser um poluente que pode ocasionar dano a saúde humana, apresentar concentrações significativas em mexilhões no litoral do Rio de Janeiro (CARVALHO *et al.*, 2001; FRANCONI *et al.*, 2004;) e de São Paulo (AVELAR *et al.*, 2000; LAMPARELLI *et al.*, 2001).

Apesar das poucas variações nas concentrações dos elementos traços analisados foram identificadas diferenças principalmente em relação a sazonalidade, seguida das classes de comprimento e menos significativa quanto ao sexo.

Quanto à sazonalidade foi identificada tendência de maiores concentrações para a maioria dos elementos traços no verão (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn com significância estatística e Al, Cr e Fe sem significância), estação esta que ocorre os maiores índices pluviométricos. Provavelmente ocorra no verão aumento no carreamento destes elementos traços pela drenagem pluvial e fluvial para a região costeira proporcionando maior biodisponibilidade para mexilhões.

Em relação ao sexo somente o elemento traço Cu apresentou tendência para maiores concentrações em mexilhões fêmeas. Outros estudos identificaram o mesmo comportamento para o Cu. Não ocorreram diferenças estatísticas significativas entre os sexos nos demais elementos traços analisados.

Nas classes de comprimento de mexilhões adultos analisadas parece haver tendência para maiores concentrações somente em Fe na classe de 3,5 a 5,5 cm e em Cr na classe de 6,5 a 8,5 cm. Al apresentou menores concentrações na classe de 5,5 a 6,5 cm e os demais elementos não apresentaram diferenças significativas.

Em decorrência da deficiência de estudos com mexilhões *Perna perna* para o litoral do Brasil e a influência contínua de variáveis ambientais e fisiológicas não se pode afirmar que existem diferenças de bioacumulação de elementos traços em relação a sazonalidade, sexo e classe de comprimentos.

O mexilhão apresentou-se como eficiente indicador de bioacumulação para os elementos traços analisados.

Recomenda-se a implementação de programa de monitoramento continuado para averiguar tendência nas concentrações de elementos traços metálicos na baía de Santos em decorrência das fontes poluidoras existentes na região e por ocorrer extração para o consumo humano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELAR, W.E.; MANTELATTO, F.L.; TOMAZELLI A.C.; SILVA, D.M.; SHUHAMA, T.; LOPES, J.L. 2000 The marine mussel *Perna perna* (mollusca, bivalvia, mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brasil. *Water, Air & Soil Pollution*, 118(1-2): 65-72.

BRASIL, 1965 DECRETO nº. 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº. 50040, de 24 de janeiro de 1961 referente à normas regulamentadoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº. 691, de 13 de março de 1962. *Diário Oficial da União*, Brasília, 09 de abril de 1965, Sessão 1, p. 3610.

BRASIL, 2013 Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 30 de agosto de 2013, nº. 168, Sessão 1, p. 33.

CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.; GOMES, M.P. 2001 Distribuição de metais pesados em mexiliões (*Perna perna*) da Ilha de Santana, Macaé, SE, Brasil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4: 1-5.

CASARINI, L.M.; HENRIQUES, M.B.; LOPES, R.G.; SOUZA, M.R. 2010 Chemical and bacteriological evaluation of the water and mussels from Santos Bay, São Paulo, Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Luiz*, 69: 297-303.

FRANCIONE, E.; WAGENER, A.L.R.; CALIXTO, R.C.; BASTOS, G.C. 2004 Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a tool to monitoring trace metals contamination in estuarine and coastal waters of Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15: 103-110.

HENRIQUES, M.B.; PEREIRA, O. M.; ZAMARIOLI, L.; FAUSTINO, J.F. 2000 Contaminação bacteriológica no tecido mole do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758), nos bancos naturais do litoral da Baixada Santista, Estado de São Paulo. *Arquivos de Ciências do Mar*, 33: 69-76.

LAMPARELLI, M.C.; BEVILACQUA, J.E.; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; ARAÚJO, R.P.A.; CHAMANI, M.C. 2001 *Sistema Estuarino Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. 183 p. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/biblioteca/06_areas_contaminadas_%20saturadas/relatorio_sistema_estuarino_santos_sv.pdf> Acesso em: 11 set. 2015.

PEREIRA, O.M.; ZAMARIOLLI, L.A; HENRIQUES, M.B.; FAUSTINO, J.S.; ZENEON, O. 1998 Estudo de ocorrência de metais pesados (Hg, Pb e Cd) no tecido mole em *Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata* provenientes dos Bancos Naturais do litoral da Baixada Santista. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 3: 277-286.

PEREIRA, O.M.; HENRIQUES, M.B.; ZENEON, O.; SAKUMA, A.; KIRA, C.S. 2002 Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 61:19-25.