

METAIS PESADOS EM ECOSISTEMAS COSTEIROS:
CASO DO MANGUEZAL DE RATONES
(ILHA DE SANTA CATARINA)

DOADO POR _____
OBTIDA POR DOAÇÃO

1 007 1998

REGISTRO _____
DATA DE REGISTRO _____

ALEXANDRE GOMES RIBEIRO

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química, da
Universidade Federal de Santa
Catarina, para obtenção do título
de Mestre em Química, Área de
Concentração em Química
Analítica.

Florianópolis
Estado de Santa Catarina - Brasil
Março, 1998

METAIS PESADOS EM ECOSISTEMAS COSTEIROS:
CASO DO MANGUEZAL DE RATONES
(ILHA DE SANTA CATARINA)

ALEXANDRE GOMES RIBEIRO

ORIENTADOR: PROF. DR. RÓLDÃO R. U. QUEIRÓZ

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO J. S. SIERRA


Dissertação apresentada ao
Departamento de Química, da
Universidade Federal de Santa
Catarina, para obtenção do título de
Mestre em Química, Área de
Concentração em Química Analítica.

Florianópolis
Estado de Santa Catarina - Brasil
Março, 1998

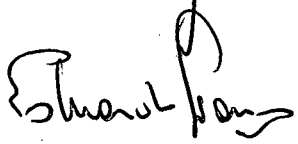
METAIS PESADOS EM ECOSISTEMAS COSTEIROS:
CASO DO MANGUEZAL DE RATONES
(ILHA DE SANTA CATARINA)

ALEXANDRE GOMES RIBEIRO

Esta Dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo Orientador e
membros da Banca Examinadora

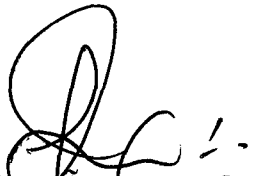


PROF. DR. ROLDÃO R. U. QUEIRÓZ
ORIENTADOR

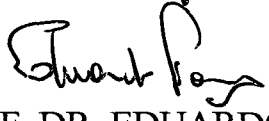


PROF. DR. EDUARDO J. S. SIERRA
CO-ORIENTADOR


Banca Examinadora:



PROF. DR. ROLDÃO R. U. QUEIRÓZ
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC



PROF. DR. EDUARDO J. S. SIERRA
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC



PROF. DR. LUIS AUGUSTO DOS SANTOS MADUREIRA
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Para meus pais

Agradecimentos

Ao prof. Dr. ROLDÃO R. U. QUEIRÓZ, pela orientação;

Ao prof. Dr. EDUARDO J. SORIANO-SIERRA, pela ajuda com a coleta das amostras e seu apoio bibliográfico;

A todos os meus colegas do Laboratório 209;

A Vânia pela correção da redação e o apoio;

E principalmente aos meus pais, pois sem eles esse trabalho não poderia ter sido realizado.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 - Sedimento e Água.....	5
2.1.1 - Distribuição de Metais no Sedimento e na Água.....	5
2.2 - Componentes Animais da Biota Aquática.....	11
2.2.1 - Alguns Mecanismos de Transferência de Metais.....	11
2.2.2 - Metais em Moluscos, Peixes, Ostras e Mexilhões.....	14
2.3 - Componentes Vegetais da Biota Aquática.....	16
2.3.1 - <i>Spartina alterniflora</i>	16
2.3.2 - <i>Avicennia schaueriana</i>	17
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - Materiais.....	20
3.1.1 - Equipamentos e Acessórios.....	20
3.1.2 - Soluções.....	21

3.2 - Amostragens.....	22
3.2.1 - Área de Estudos.....	22
3.2.2 - Preparo das Amostras.....	30
3.3 - Métodos Analíticos.....	34
3.3.1 - Componentes animais da biota aquática.....	34
3.3.2 - Componentes vegetais da biota aquática.....	35
3.3.3 - Sedimento.....	35
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 - Água.....	37
4.2 - Sedimentos.....	39
4.3 - Componentes animais da biota aquática.....	40
4.3.1 - Camarão, Siri, Caranguejo e Marisco.....	40
4.3.2 - Peixes.....	41
4.4 - Componentes vegetais da biota aquática.....	43
4.4.1 - <i>Avicennia schaueriana</i>	43
4.4.2 - <i>Spartina alterniflora</i>	44
5 - CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS	48

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Manguezal de Ratonés (Ilha de Santa Catarina, Brasil) e localização da estação de amostragem a ponto fixo.....	24
Figura 2: Rio Ratonés, local de amostragens.....	25
Figura 3: Ponto de amostragem I, no meio e às margens do Rio Ratonés,.....	26
Figura 4: Desenbocadura do Rio Ratonés e do Rio Veríssimo (ponto II).....	27
Figura 5: <i>Avicennia schaueriana</i>	28
Figura 6: <i>Spartina alterniflora</i> às margens do Rio Ratonés.....	29
Figura 6.a: <i>Spartina alterniflora</i> visão mais próxima.....	30
Figura 7: Sedimento, no ponto I.....	31
Figura 7.a: Sedimento, no ponto II.....	32
Figura 8: Curva de Calibração para Ferro.....	33

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Concentração dos metais encontrados na água.....	38
Tabela 2: Concentração dos metais encontrados no sedimento.....	39
Tabela 3: Concentração dos metais encontrados em Camarões, Siris, Caranguejos e Mariscos.....	40
Tabela 4: Concentração dos metais encontrados em peixes.....	42
Tabela 5: Concentração dos metais encontrados em <i>Avicennia schaueriana</i>	43
Tabela 6: Concentração dos metais encontrados em <i>Spartina alterniflora</i>	44

RESUMO

O manguezal de Ratoles é tido como um referencial para o conjunto destes ecossistemas na Ilha de Santa Catarina, por encontrar-se localizado dentro de uma bacia hidrográfica praticamente isenta de poluição antropogênica e onde não se pratica nenhuma atividade industrial.

A fim de contribuir ao conhecimento da qualidade ambiental deste ecossistema, amostras de sedimento, água, componentes vegetais e animais da biota aquática foram coletadas, no intuito de se determinar a presença e concentração de metais pesados, utilizando-se para isto, Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) e Espectrofotômetro.

As amostras de água, sedimento, organismos vegetais e animais - incluindo espécies de peixes, crustáceos e moluscos, que constituem itens para a pesca artesanal e industrial - foram preparadas e analisadas, sendo que nestes foi detectada a presença de Vanádio; Manganês; Ferro; Cobalto; Zinco; Arsênio; Selênio; Molibdênio; Prata; Cádmiio; Estanho e Chumbo.

Este estudo mostra que as condições ambientais do ecossistema são favoráveis ao desenvolvimento da biota aquática, e que as concentrações metálicas encontradas, podem ser tidos como um "branco" para outros ecossistemas equivalentes da região sul do Brasil.

ABSTRACT

The mangrove of Ratonés is had as a referential for the group of these ecosystems in Santa Catarina's Island, for being located inside of a hydrographical basin where there is almost no anthropogenic pollution, and where no industrial activity is practiced.

In order to contribute to the knowledge of the environmental quality of this ecosystem, sediment samples, water, vegetable and animal components from the aquatic biota were collected to see the presence and the concentration of heavy metals. Spectrometer of Masses with Source of Induced Plasm (ICP -MS) and spectrophotometer were used for this purpose.

The samples of water, sediment, vegetable and animal organisms, including species of fish, crustaceans and molusks that constitute items for the handmade and industrial fishing were prepared and analyzed, and in these the presence of Vanadium; Manganese; Iron; Zinc; Arsenic; Selenium; Molybdenum; Silver; Cadmium; Tin; and Lead were detected.

This study shows that the environmental conditions of the ecosystem are favorable to the development of the aquatic biota, and that, the metallic concentrations found can be had as a "white" for other equivalent ecosystems of the south area of Brazil.

CAPÍTULO - 1

INTRODUÇÃO

A utilização e conservação dos ecossistemas costeiros têm sido tema de amplos debates, nos mais diversos segmentos da sociedade em todo o mundo. Dessa forma, a exata compreensão do que constituem e do que representam tais ecossistemas, tem se tornado extremamente importante para que a conservação e a utilização ocorram em equilíbrio.

Dentre os diferentes sistemas biológicos que compõem a zona costeira, os manguezais exercem uma função de grande importância, pois constituem-se em produtores de matérias encontradas na base de complexas teias tróficas¹.

Os manguezais ocupam uma área de 2,5 milhões de hectares da costa brasileira, estando mais da metade localizada nos estados da região norte. Em Santa Catarina, na região limite de distribuição austral destes ecossistemas, na costa do oceano Atlântico ocidental, foram calculadas que estas formações totalizam 21,73% do litoral do Estado².

Na ilha de Santa Catarina ocorrem cinco ecossistemas de manguezais (Ratones, Saco Grande, Itacorubi, Tavares e Tapera), e dentre estes o primeiro se destaca por ser localizado em uma área com baixa poluição antrópica.

Os metais encontrados em baixos teores (níveis traço) no meio ambiente, são resultantes ou de aportes naturais ou de contaminação antropogênica^{3,4}. Estes últimos podem ser estimados após a determinação das anormalidades geoquímicas naturais³.

Ambientes estuarinos e costeiros constituem ecossistemas sujeitos a uma importante tensão contaminante, isto porque, eles quase sempre encontram-se localizados em áreas de alta atividade industrial^{5,6,7}.

Metais tóxicos tais como: cádmio, arsênico, chumbo e outros, podem vir a ser descarregados direta ou indiretamente no meio ambiente, podendo acumular-se no sedimento, nos componentes vegetais e animais ocorrentes na biota aquática. O efeito acumulativo destes metais pode depender de vários fatores, dentre os quais destacamos a possibilidade de mobilização via processos biogeoquímicos como dissolução e difusão, entre outros.

O esquema de especação química sob o qual eles ocorrem, pode também constituir um fator importante, regulando seu comportamento e destino via acumulação na cadeia alimentar provocando aos seres humanos doenças crônicas e graves⁸.

Assim, a determinação de traços de metais em água, sedimentos, componentes vegetais e animais da biota aquática, é uma fonte vital de informações para avaliar a contaminação antropogênica⁹.

Sendo assim, temos como objetivos principais, identificar metais pesados existentes no ecossistema, verificar a isenção de poluição devido as atividades: urbana e, ou a industrial, e conhecer a qualidade ambiental do ecossistema.

CAPÍTULO - 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Sedimento e Água

2.1.1. - Distribuição de Metais no Sedimento e na Água

De acordo com FLORENCE¹⁰, medidas da concentração total de um elemento traço não proporcionam nenhuma informação sobre sua biodisponibilidade ou sua interação com sedimentos e partículas suspensas. A determinação das formas físico-químicas individuais em que se encontra um elemento, compõe sua concentração total em uma determinada amostra. Desta forma, foram estabelecidas medidas de especiação que são necessárias para o estudo da toxicidade de metais em organismos aquáticos.

Talvez as características mais importantes que distinguem metais de outros contaminantes tóxicos, são que eles não são biodegradáveis, e que eles entrando no ambiente, sua toxicidade é controlada pela forma físico-química desta substância¹¹.

Alguns elementos, em concentração traço, são essenciais à vida, tais como: ferro, iodo, cobre, manganês, zinco, cobalto, alumínio, molibdênio, cromo, estanho, vanádio, flúor, silício e níquel. Outros elementos como: o arsênio, cádmio, chumbo e tungstênio, podem ser essenciais¹².

Segundo SANTSCHI¹³, metais traço são removidos de águas naturais por adsorção em partículas em suspensão ou da interface de sedimento-água. Em grandes extensões de água, metais traços são “limpos”-adsorvidos ou incorporados em partículas geradas “in situ” e se depositam no fundo da coluna de água. Um mecanismo semelhante age em metais traço em ecossistemas aquáticos rasos, onde partículas são originadas da resuspensão de sedimentos. As partículas constantemente são trocadas no sedimento com maior intensidade por bioturbação (turbacão através de microorganismos presentes na interface sedimento-água) ou sendo misturadas fisicamente por correntes e ondas, um processo no qual pode aumentar a capacidade de armazenamento dos sedimentos com elementos traços¹⁴.

De acordo com WINDOM et alii¹⁵, estuários e sedimentos marinhos litorâneos são depósitos de muitos materiais transportados da terra. Muitas substâncias que ocorrem naturalmente podem ser mobilizadas, como metais traços e nutrientes, sendo resultado de processos naturais ou também das atividades do homem. Antes das contribuições antropogênicas a estes sedimentos, que serão avaliados, devem ser calculadas contribuições devido a processos naturais.

As concentrações de metais traço naturais em estuários e sedimentos marinhos litorâneos, são associados á detritos inorgânicos, em lugar de orgânicos e materiais não-detriticos. Os detritos inorgânicos são resultados de mudanças químicas e físicas dos continentes, e principalmente compostos de um número limitado de minerais de silicato: como quartzo, feldspatos, micas, anfíboros, minerais de barro, quantias menores de óxidos metálicos e compostos na forma de sulfeto. Os sedimentos que apresentam quartzo,

feldspato e carbonato, são pobres em metais, e assim servem para diluir as concentrações de metais¹⁵.

Poluição antropogênica de metais em estuários e sedimentos marinhos litorâneos, são descarregados frequentemente no ambiente em solução, acumulando em partículas suspensas de sedimento e em partículas coloidais inorgânicas e orgânicas^{16,17,18}.

Segundo SHAW et alii¹⁹, as acumulações de vários metais de transição em sedimentos reflete padrões em produtividade na hora de sua sedimentação. A relação entre produtividade e transporte de metais traços para sedimentos se apoiam nos potenciais de oxi-redução dos metais. Nutrientes-vitais com perfis na coluna de água sugere que o fluxo de detritos de Ni, Cd, Cr, V, e outros metais, estão em parte relacionados na concentração e dissolução da taxa de material biogênico²⁰. Porém, o acúmulo de metais em sedimentos não depende do fluxo de detritos metálicos. Alguns estudos em sedimentos sugerem mudanças nas condições de oxi-redução, pois produzem variações no ciclo e acúmulo de vários metais de transição²¹.

De acordo com SHINE et alii⁹, metais estão sempre presentes no ambiente, eles são aportados naturalmente pelo desgaste de rochas, e também por uma variedade de atividades humanas como: minas, fundições, e outros processos industriais que têm resíduos de metais nos seus dejetos. Certos metais como Fe, Zn, e Mn são micronutrientes essenciais para o crescimento de organismos aquáticos. Outros metais como As e Pb não são necessários para o crescimento, e são até mesmo tóxico em concentrações traço. Todos os metais mostram efeitos tóxicos em alguma concentração, inclusive os metais que são micronutrientes. Sendo assim, devem ser levado em consideração os tipos e as quantidades de metais pesados lançados no ambiente¹³.

Metals descarregados em estuários e águas marinhas litorâneas serão carregados na forma de partículas, removidos e depositados em sedimentos. Os sedimentos se tornam um reservatório importante para metais, e podem agir como um registro da introdução desses contaminantes nos ecossistemas. Numa amostra desse sedimento, pode-se observar diversas concentrações de contaminante em diferentes profundidades, ou seja, como o metal pesado se introduz e acumula com o passar do tempo. Comparações de concentrações entre sedimentos de localizações diferentes, podem mostrar como o acúmulo de contaminantes pode variar em um determinado espaço. O que afeta a mobilidade de metais é o local da deposição, certos metais não podem ser efetivamente desprendidos das partículas, eles estão a disposição para serem lançados e transportados à localizações distantes^{22,23}.

De acordo com BRICK & MOORE²⁴, rios e estuários são ecossistemas dinâmicos nos quais várias substâncias químicas, processos físicos e biológicos, operam em um espaço de tempo. Estes processos acontecem em rios e estuários, eles são divididos em zonas como também em canais de fluxo, e têm potencial para afetar a divisão e mobilidade de metais. Conhecimentos dos processos que controlam a variação de metais em estado sólido e em solução, ou na forma de substrato na coluna de água, são importantes para avaliar as fontes, o armazenamento e a mobilidade de metais traços em rios e estuários^{25,26}.

Segundo KITHERA²⁷, em estudo sobre os padrões de circulação de águas do Riaclio de Kidogoweni: uma baía circundada por mangue tropical, marismas e recife de coral, são governados por marés que geram correntes. A maré dominante dirige o padrão de circulação de água, com os efeitos do vento e correntes ao longo da costa gerando ondas. Assim, promove a turvação da

água salgada e seu conteúdo nutritivo. Esta água salgada inunda o manguezal e as marismas, mas não o ecossistema do recife. A estratificação prevalece durante a estação chuvosa nas partes superiores da baía, como resultado da afluência de água doce de rios. Na estação seca, é achada água homogênea bem-misturada na maioria das regiões da baía^{28, 29}.

De acordo com KREMLING et alii³⁰, amostras de água de superfície e águas de fundo de duas regiões do Mar Báltico, foram analisadas, partículas dissolvidas e suas concentrações para: Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, além das variáveis oceanográficas principais, em 27 estações durante seis cruzeiros entre fevereiro de 1990 e julho de 1992. As concentrações dos metais nos mostram diferenças regionais distintas, com máxima concentração nas estações próximas a costa. Em regiões da superfície, não puderam ser descobertas diferenças sazonais devido a quantidades altas de elementos biogênicos para quaisquer dos metais dissolvidos. Em águas de fundo, no verão, concentrações de vários metais estão em excesso, diferente no inverno, que devido a difusão de metais (Co, Fe, Mn) nos sedimentos com baixo nível de oxigênio ou condições anaeróbicas, ou devido a processos de mineralização (Cd, Zn) de partículas biogênicas recentemente sedimentadas^{10,31}.

Durante as últimas duas décadas, informações detalhadas sobre a biogeoquímica marinha de metais traços, eram principalmente adquiridas de perfis únicos de estações no fundo do mar. Isto permitiu um conhecimento do comportamento de metais a serem caracterizados. Em contraste, os processos que controlam a concentração, a distribuição e as fases das partículas destes elementos em locais dinâmicos e zonas litorâneas, ainda são pouco entendidas. Tais perturbações são devido a intensa introdução (por rios, atmosfera ou sedimentos) e remoções de elementos (por processos biológicos ou adsorção

sobre partículas sedimentares), ou devido a processos de troca de água, o que pode ser observado no Mar Báltico³². A área é fortemente influenciada por águas salgadas do Mar do Norte e a saída do fluxo de água salgada do Mar Báltico, com estratificação regular durante o verão e a diminuição de oxigênio em águas de fundo.

Um problema científico crônico detectado é a falta de uma consistência e uniformidade na estratégia de amostragem. Esta deficiência é principalmente causada pelo conhecimento insuficiente das variabilidades temporais e de espaço da concentração de metais traço na área de interesse. Uma dificuldade fundamental adicional é a pouca pesquisa das concentrações de metais traços em áreas litorâneas, sendo uma condição prévia principal para o monitoramento de perturbações antropogênicas em ecossistemas aquosos. Isto é comprovado em lugares rasos, altamente dinâmicos e águas litorâneas semi-inclusas (por exemplo estuários, lagunas, mangues, etc.)^{33,34}.

Alguns estudos se propõem a examinar até que ponto podem ser detectadas as concentrações de metais, que variam dentro de um ambiente dinâmico. Assim, são relacionadas as variabilidades de metais existentes, as flutuações temporais de espaço e de variáveis oceanográficas: como salinidade, níveis de nutrientes, conteúdo de oxigênio ou a concentração de partículas de carbono orgânico^{35,36}.

2.2 - Componentes Animais da Biota Aquática

2.2.1 - Alguns Mecanismos de Transferência de Metais*

De acordo com VIARENGO³⁷, o(s) mecanismo(s) de passagem de metal pelas células não foi elucidado completamente. A evidência indica que metais cruzam as membranas da célula essencialmente por um processo de transporte passivo embora endocitoses também podem acontecer. Foram feitos estudos, mostrando que o metal complexo (MX) passa pelas membranas biológicas como uma combinação lipofílica. Isto simplificou o modelo, mas não parece ser aplicável a todos os metais. Alguns estudos demonstraram que as relações corretas entre Zn no meio externo, Zn passando através das membranas e Zn no ambiente interno é essencial na manutenção da estrutura e na função das membranas celulares. Íons de Zn estabilizam o plasma e as membranas internas, ligado a componentes estruturais previne a peroxidação de lipídios metal-catalisado³⁸.

Por outro lado, no caso de Cd e Pb, o metal reage com grupos de fosfatos do lipídio antes de ser complexado através de ligantes intracelulares. Além disso, em peixes, Hg e Cd podem romper o equilíbrio iônico e alterar as características de permeabilidade das membranas das células. Assim, eles afetam movimentos de íons passivos, como também os processos de transporte ativo, ou inibindo a atividade de Na/K diretamente na ATPase dependente, ou como um efeito secundário, por exemplo reduzindo a disponibilidade de ATP.

Quando metais cruzam a membrana das células, eles reagem com os componentes citozóicos, e normalmente é complexado de modo diferente (ligante sulfídrico, quelação, formação salina)^{26,39}.

Metais podem ligar a grupos funcionais de proteínas, como imidazóis, sulfídrico, carboxil, amino e grupos de peptídios. Dois possíveis mecanismos moleculares para toxicidade de metal enzima-relacionado foram identificados: (a) o metal tóxico desloca um metal benéfico do local ativo da enzima; (b) o metal tóxico se liga em um local desativado na molécula. Deve ser notado porém, que a ligação de cátions metálicos com enzimas pode alterar a atividade delas, não só inibindo, mas também estimulando a função catalítica das enzimas⁴⁰.

Dados em peixes demonstram que Cu e Pb “in vitro” inibe a fosfatase alcalina, que é estimulada na exposição “in vivo”. A exposição “in vivo” de animais pode resultar em excitação. Nenhuma mudança ou depressão da atividade de enzimas foi observada, assim como, o tempo de exposição e a quantidade existente no ambiente podem influenciar, na excitação ou não das enzimas.

Em alguns casos, foram achadas enzimas que são inibidas através de íons metálicos (por exemplo dehidrogenase de levulinate em animais Pb-expostos) e assim são considerados indicadores potenciais da toxicidade de metais. Alguns casos “in vivo”, limitaram os estudos de animais expostos e as variações contraditórias com respeito à atividade de enzimas que pertencem ao mesmo grupo bioquímico, fazendo com isto, que as interpretações dos resultados sejam complicadas⁴¹.

Para alcançar a compreensão dos efeitos de metais traço no metabolismo, foram feitas considerações a respeito das alterações da atividade, que limita as enzimas induzidas por exposição de metal pesado no animal.

As variações na atividade de enzimas que catalizam reações essencialmente irreversíveis (taxa que limita enzimas), parecem mais

apropriadas para prover informações sobre a alteração de um aspecto particular do metabolismo intermediário, desde que eles representem o máximo fluxo potencial relacionado ao método metabólico. Os dados são limitados, mas o caso descrito por Holmes⁴² pode ser um bom exemplo, pois mostrou que Cd altera o metabolismo da glicose em ratos metal-tratados, afetando a atividade da taxa que limita as enzimas como: glucose-6-fosfatase, frutose-1, 6-difosfatase, piruvato-carboxilase, etc., mas este efeito do metal é alcançado principalmente quando o estado hormonal dos animais é alterado. Enfatizando alguns cuidados que devem ser tomados na interpretação de efeitos “in vivo” de metais pesados. Além dos organismos que pertencem a mesma phyla, estes mostram diferenças em aspectos importantes da bioquímica e da fisiologia, e por isto, é impossível descrever os efeitos.

Metais de peso molecular alto ligados com citozólicos, compõe a maioria dos substratos de reações enzimáticas e a possível ligação de metais com glutatonatos (GSH) parece ser de interesse particular, sendo assim, o Glutatonato é um tiol não-proteico e representa mais que 90% do conteúdo de tiol em animais.

Os metais podem interagir com proteínas nucleares, podem alterar a estrutura complexa de chromatin ou a atividade catalítica das enzimas envolvendo o DNA e o metabohsmo do RNA. Em íons metálicos “in vitro” podem ser ligados diretamente em: ácidos nucleícos, grupos fosfatos, hidroxila de ribose ou as bases de heterocíclicos.

Experiências demonstraram que a cation-hgação do fosfato agrupado com DNA estabiliza a dupla hélice de macromoléculas, mas pelo contrário, induz despolimerização e hidrólise do RNA. A ligação de metais pesados para as bases altera a capacidade das pontes de hidrogênio de se complementarem,

o que implica que os cátions metálicos podem afetar a replicata correta ou transcrição de DNA, como também a fidelidade da tradução de mRNA's durante o processo de síntese de proteína ao nível do ribossoma⁴³.

2.2.2.- Metais em Moluscos, Peixes, Ostras e Mexilhões *

De acordo com MITRA & CHOUDHURY⁴⁴, foram documentadas as concentrações de metais traço em moluscos de algumas áreas da costa indiana.

Esse estudo, informa as concentrações de Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em seis espécies de moluscos coletados de substratos da confluência do rio de Hooghly e a Baía de Bengal em duas estações diferentes entre os meses de maio e setembro, de 1988. Esta é uma área de intensa atividade humana e indústria que inclui: cerâmicas, refinarias, curtumes, metalúrgicas, juta e fábricas farmacêuticas, sendo que os dejetos destas atividades, podem conter níveis altos de metais. Além disso, a área também recebe descargas de esgoto da cidade de Calcutá.

A área amostrada contém várias espécies de moluscos, como a ostra *Crassostrea cucullata* que é dominante em todas as estações. As seis espécies usadas para o trabalho presente são: *Nerita articulata*, *Littorina (Littoraria) undulata*, *Cymia lacera*, *Columbella sp.*, *Crassostrea cucullata* e *Enigmonea aenigmatica*. As duas primeiras destas pertencem à classe Gastrópoda e as duas últimas espécies à classe Bivalvia^{38,45}.

Foram coletadas amostras de cada espécie para obter uma quantidade consistente, como recomendado pelo "Joint Monitoring Group of the Oslo and Paris Conventions". Todas as amostras consistiram em um número suficiente de indivíduos para minimizar erros devido a variação individual (n > 40 para gastrópodes e n > 15 para bivalve)^{41,46}.

De acordo com PASTOR et alii⁴⁷, os níveis de metais acumulados em alguns organismos marinhos podem ter a ordem de magnitude maior que a concentração mínima, demonstrando o potencial de certas espécies de serem bioindicadores de poluição de metais pesados. Neste papel, os níveis de Hg, Cd, e Pb em organismos marinhos (peixes, moluscos e crustáceos) de orlas mediterrâneas espanholas, foram comparadas com as concentrações de metais em organismos marinhos diferentes, para discernir o potencial deles como bioindicadores⁴⁸.

De acordo com BEBIANNO⁴⁹ moluscos bivalvos acumulam e concentram metais do ambiente, em várias ordens de magnitude sobre os níveis mínimos. Porém, mudanças fisiológicas, como o ciclo de vida, podem representar um papel regulador nos mecanismos destes elementos em bivalvos⁵⁰.

Espécie bivalvas que crescem e se criam nas áreas intersticiais da Laguna "Rio Formosa" inclui: a "concha de tapete" *Ruditapes decussata*, o "berbigão" *Cerastodernta edule*, o mexilhão *Mytilus galloprovincialis* e a ostra *Crassostrea angulata*, e é influenciado diretamente pela introdução de esgotos e efluentes industriais que entram na laguna em locais diferentes.

Concentrações de metais (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em espécie bivalvas (a concha de tapete *Ruditapes decussata*, o "berbigão" *Cerastodernta edule*, o mexilhão *Mytilus galloprovincialis* e a ostra *Crassostrea angulata*) varia em relação a estação do ano, a proximidade da introdução de dejetos industriais, como também das mudanças fisiológicas relacionadas ao ciclo sexual das espécies.

Nos moluscos *R. decussata* são relacionados Fe, Mn, Zn e concentrações de Cu inversamente ao conteúdo glicogênico. Fe, Mn, Pb e

concentrações de Zn são independentes do tamanho dos moluscos, não obstante, concentrações de cádmio aumentam com o tamanho.

Variação sazonais de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e concentrações de Zn no molusco *R. decussata* não foram relacionados a mudança de peso. Foram descobertas concentrações altas de todos os metais, com a exceção de Cd, no inverno e em áreas onde desembocam águas de esgoto. Porém, cádmio é o metal que mostra a variação sazonal mais evidente comparado com os níveis de zinco. O “berbigão” *Cerastoderma edule* não mostrou nenhuma flutuação sazonal ou geográfica. Estas duas espécies de moluscos bivalve parecem regular zinco, quando são coletados amostras de moluscos em áreas com concentrações diferentes de zinco no sedimento, ou mesmo, quando presente nos tecidos internos dos moluscos, não apresentam nenhuma diferença significativa⁵¹.

2.3 - Componentes Vegetais da Biota Aquática

2.3.1 - *Spartina alterniflora*

De acordo com LIMA et alii⁵², informações sobre a drenagem de metais pesados em águas litorâneas, e contaminação subsequente de comunidades de plantas em pântanos salgados, e manguezais são mundialmente conhecidas. É importante identificar os mecanismos pelos quais podem ser introduzidos contaminantes na cadeia alimentar, e avaliar melhor o grau de impacto no ecossistema. Baseado nestes dados, deveria ser possível suggestionar as quantidades de contaminantes possíveis de ser lançados no ambiente, sem se

tornar um perigo a ambos: sobrevivência dos organismos mais sensíveis e para a utilização do ecossistema pelo homem.

Spartina alterniflora acontece na forma de bancos, descontínuos junto do manguezal onde alguns estudos mostraram que organismos marinhos (essencialmente detritívoros), utilizam os detritos de *Spartina* em quantias disponíveis no hábitat. Assim, a importância do estudo foi informar a habilidade de *Spartina alterniflora* para remover: Cd, Zn, Cr, Fe e Mn do sistema e quantificar as concentrações de metais, que podem se tornar uma fonte de metais pesados na cadeia alimentar.

2.3.2 - *Avicennia schaueriana*

De acordo com SADIQ & ZAIDI⁵³ foram coletadas amostras de sedimento e folhas do mangue de Tarut Bay e Ilha de Gurmah na costa da Arábia Saudita no Golfo Árabe.

A história nos mostra que uma vez a costa inteira do Golfo Árabe Ocidental era coberto por *Avicennia* e *Rhizophora*, espécies de mangue. Hoje em dia, só cem mangues sobrevivem com árvores de *Avicennia* na costa do Golfo na Arábia Saudita e estes são ameaçados devido a destruição de terras e poluição. Aterros e dejetos sólidos são colocados nestas áreas soterrando vários manguezais. Poluição por óleo é outro fator que pode afetar os mangues e seus ecossistemas. Um derramamento de óleo na Baía de Tarut desfolhou muitas árvores do mangue, sendo que apenas algumas sobreviveram. O mesmo ocorreu durante a Guerra do Golfo em 1991, em que um derramamento de óleo devastou o mangue na Ilha de Gurmah. Como outras árvores, as de mangue absorvem nutrientes e contaminantes das águas intersticiais ou em solução no sedimento, através das raízes. No caso de plantas de mangue, a química do

sedimento pode influenciar a composição elementar das folhas. Informações sobre a correlação entre as concentrações de Fe, Mn e Zn no sedimento e as concentrações deles nas folhas de mangue foram verificadas. O estudo mostra que a correlação das concentrações de Na, K, Mg, Cu e Pb no sedimento, são pouco relacionadas com essas nas folhas⁵⁴.

CAPÍTULO - 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Equipamentos e Acessórios

Foram usados os seguintes equipamentos:

- Chapa de Aquecimento com Agitador Magnético; Marca: MicroQuímica; Modelo: MQMA 301;
- Frasco Coletor de Amostra de Água; Tipo: Van Dorn 3,5 Litros;
- Espátula Coletora de Sedimento; Marca: Biomatic;
- Liofilizador para Sedimento; Marca: Edwards; Modelo: Micro Modulyo;
- Vidraria Utilizada em Laboratório de Química Analítica;

- Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS); Marca: ELAN 6000;

- Espectrofotômetro; Marca: FENTO; Modelo: 432

3.1.2 - Soluções

Neste trabalho foram usadas as seguintes soluções:

- **Ácido Nítrico Concentrado**: utilizado na mineralização das amostras de componentes vegetais e animais da biota aquática;

- **Solução de Ácido Nítrico 0,3 mol dm⁻³** : preparada através da diluição de 4,68 mL de ácido nítrico concentrado em um volume de 250 mL;

- **Solução de Cloridrato de Hidroxilamina 10%**: preparada através da diluição de 10 gramas de NH₂OH.HCl em um volume de 100 mL acrescentando 2 a 3 mL de ácido clorídrico concentrado;

- **Solução de Acetato de Sódio 10%**: preparado a partir da diluição de 10 gramas de acetato de sódio P.A. em um volume de 100 mL;

- **Solução de 1,10 Fenantrolina 0,2%:** preparada a partir da diluição de 0,2 gramas de 1,10 fenantrolina em uma solução de ácido clorídrico 0,1M em um volume de 100 mL;

- **Solução Padrão de Sulfato Férrico Amoniacal:** preparado a partir de 0,0702 gramas em 1 L acrescentado 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado;

-Foi utilizada água deseionizada (MilliQ)

3.2 - AMOSTRAGENS

As amostras utilizadas fazem parte de um projeto de estudo e preservação de manguezais. Os experimentos foram realizados com amostras de sedimento, água, componentes animais e vegetais da biota aquática, coletadas no manguezal de Ratonés na Ilha de Santa Catarina, no período de julho de 1997 a outubro de 1997.

As amostras de sedimento foram coletadas nos primeiros 10 mm por uma raspagem suave com espátula de Teflon e polietileno limpas. Após a coleta, do sedimento, componentes animais e vegetais da biota aquática, as amostras foram colocadas em sacos plásticos anteriormente limpos com ácidos, selados e refrigerados até a análise. As amostras de água foram coletadas no jarro amostrador em profundidades diferentes, correspondendo a superfície, o meio e ao fundo conforme a coluna de água, as amostras foram colocadas em frascos de polietileno anteriormente limpos com ácidos, acidificados a um pH em torno de 2 a 3, selados e refrigerados até a análise.

3.2.1 - Área de Estudo

A Ilha de Santa Catarina ($27^{\circ}37'S$ - $48^{\circ}27'W$), está localizada na costa atlântica sul do Brasil (431 Km^2 de superfície total). Com um clima subtropical e adjacente ao continente, a Ilha de Santa Catarina é caracterizada por um vigoroso relevo de inselbergs graníticos. A distribuição da superfície nesta ilha mostra que as dunas cobrem aproximadamente 11% da superfície total, os mangues 14,7 %, os lagos e as lagoas em conexão com o mar 6,5%. A costa tem 98 Km de praias. A Ilha de Santa Catarina é separada do continente por duas baías, a norte e a sul, e sobre a linha que divide as duas baías está localizada a cidade de Florianópolis. O lado continental é ocupado por uma parte da cidade de Florianópolis e outros importantes centros urbanos. No total, existem aproximadamente 455.000 habitantes em volta das duas baías. A principal atividade econômica é o turismo (na ilha) e a indústria (no continente).

O manguezal de Ratores ($27^{\circ}28'S$ - $48^{\circ}31'W$) ocupa uma área de $6,25 \text{ Km}^2$ dentro da bacia hidrográfica de mesmo nome formada entre os morros da Barra do Sambaqui, morro do Forte, morro Jurerê-Canasvieiras e a dorsal norte da Ilha de Santa Catarina^{1,8}.

Sua superfície é drenada por diversos rios e córregos, sendo o Rio Ratores o principal da bacia hidrográfica, desaguando num estuário - a enseada do Ratores - delimitada pelo Pontal da Luz (Figura 1).

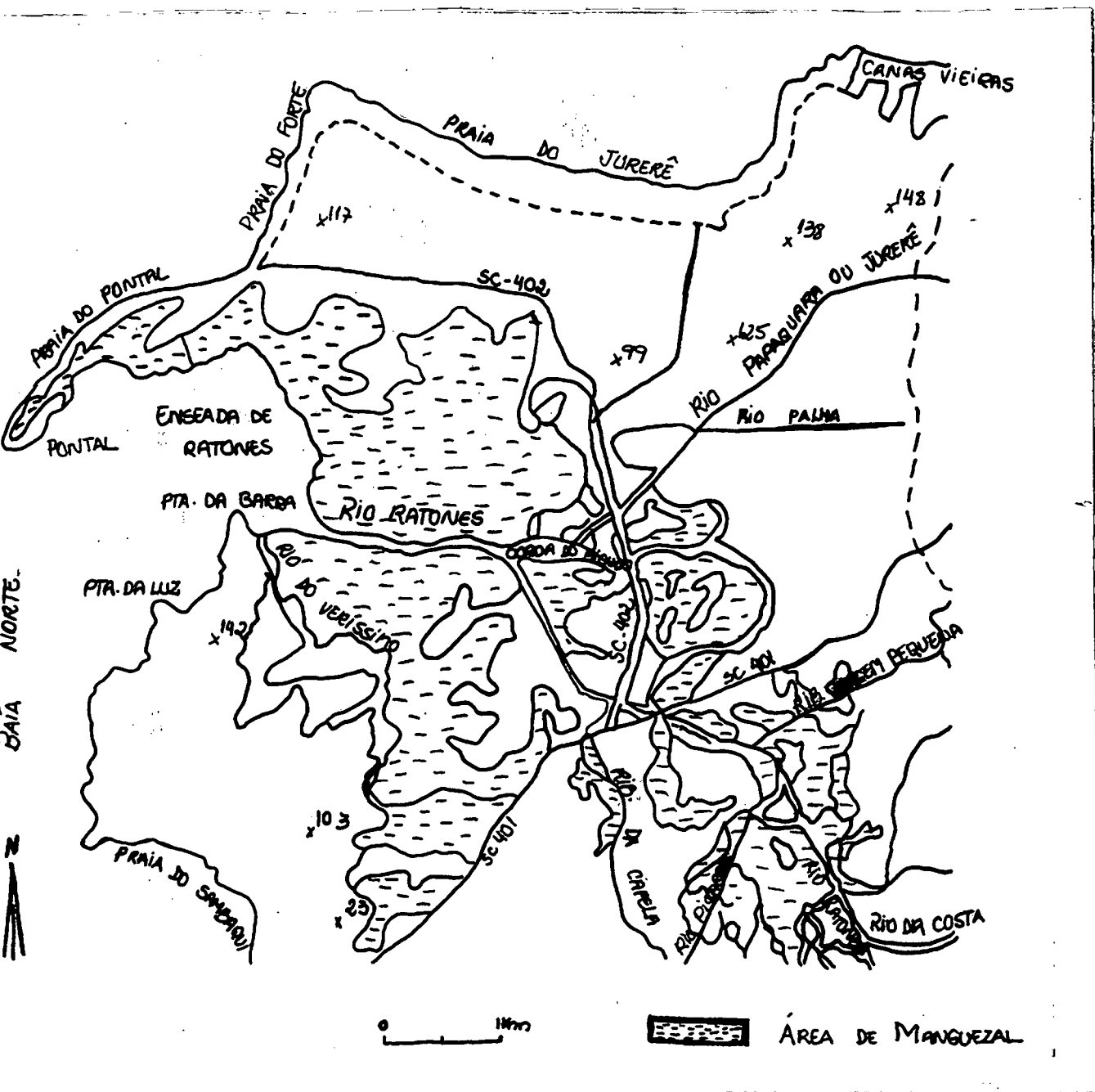


FIGURA 1: Manguezal de Ratores (Ilha de Santa Catarina, Brasil) e localização da estação de amostragem a ponto fixo.

Foram realizadas amostragens em dois pontos, um às margens do Rio Ratores (Figura 2), ponto I (Figura 3), e na desembocadura do Rio Ratores e do Rio Veríssimo, ponto II, (Figura 4).



FIGURA 2: Rio Ratonés, local de amostragens.



FIGURA 3: Ponto de amostragem I, no meio e às margens do Rio Ratonés.



Figura 4: Desenbocadura do Rio Raton e do Rio Veríssimo (ponto II).

A vegetação ocorrente é típica do ambiente, onde predominam *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* (Figura 5). Na parte frontal do ecossistema, as margens dos rios e canais que o drenam observam-se densas formações da *Spartina alterniflora* (Figuras 6, 6.a), constituindo densos bancos de marismas, e em outras áreas, porém com menor frequência e densidade, ocorrem pequenas formações de outra espécie de gramínea a *Spartina densiflora*. Estas vegetações são altamente produtivas em matéria orgânica, sendo que dentro do ecossistema, pelo seu próprio

funcionamento, é particulada e enriquecida com proteínas de origem bacteriana, o que a torna um item alimentar essencial para teias tróficas baseadas nos biodetritos^{1,55}.



FIGURA 5: *Avicennia schaueriana*



FIGURA 6: *Spartina alterniflora* às margens do Rio Ratonés.



FIGURA 6.a: *Spartina alterniflora* visão mais próxima.

3.2.2 - Preparo das Amostras

As amostras dos componentes vegetais e animais da biota aquática foram lavadas, trituradas e homogeneizadas “in natura”.

As amostras de sedimento (Figuras 7, 7.a) foram liofilizadas sob uma atmosfera de 0,5 atm e a temperatura aproximada de -17°C , para evitar perdas de íons metálicos, trituradas, homogeneizadas e peneiradas em 80 mesh.

Para as amostras de água o único procedimento realizado, foi a filtragem, em papel Whattmam (0,45mm) para retirada de material particulado em suspensão, e acidificadas com ácido nítrico concentrado no instante da coleta mantendo um pH em torno de 2 a 3.



FIGURA 7: Sedimento, no ponto I



FIGURA 7.a: Sedimento, no ponto II.

Preparadas as amostras e as soluções analíticas partiu-se para as determinações de: V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Cd e Pb com um Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS), com padrão interno de Rutênio. Para a determinação de Fe foi utilizado um Espectrofotômetro calibrado (Figura 8) com solução padrão de concentração em g/dm^3 : $1,0 \cdot 10^{-4}$, $2,0 \cdot 10^{-4}$, $5,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $2,0 \cdot 10^{-3}$, e comprimento de onda de 512 nm, pois para este elemento os dados obtidos por Espectrômetro de Massas com Fonte de Plasma Induzido não foram satisfatórios. Para a

obtenção dos resultados, subtraiu-se o branco, constituído de água Milli-Q, sendo tratado da mesma forma que as amostras para se obter um resultado com o mínimo de erro possível⁵⁶.

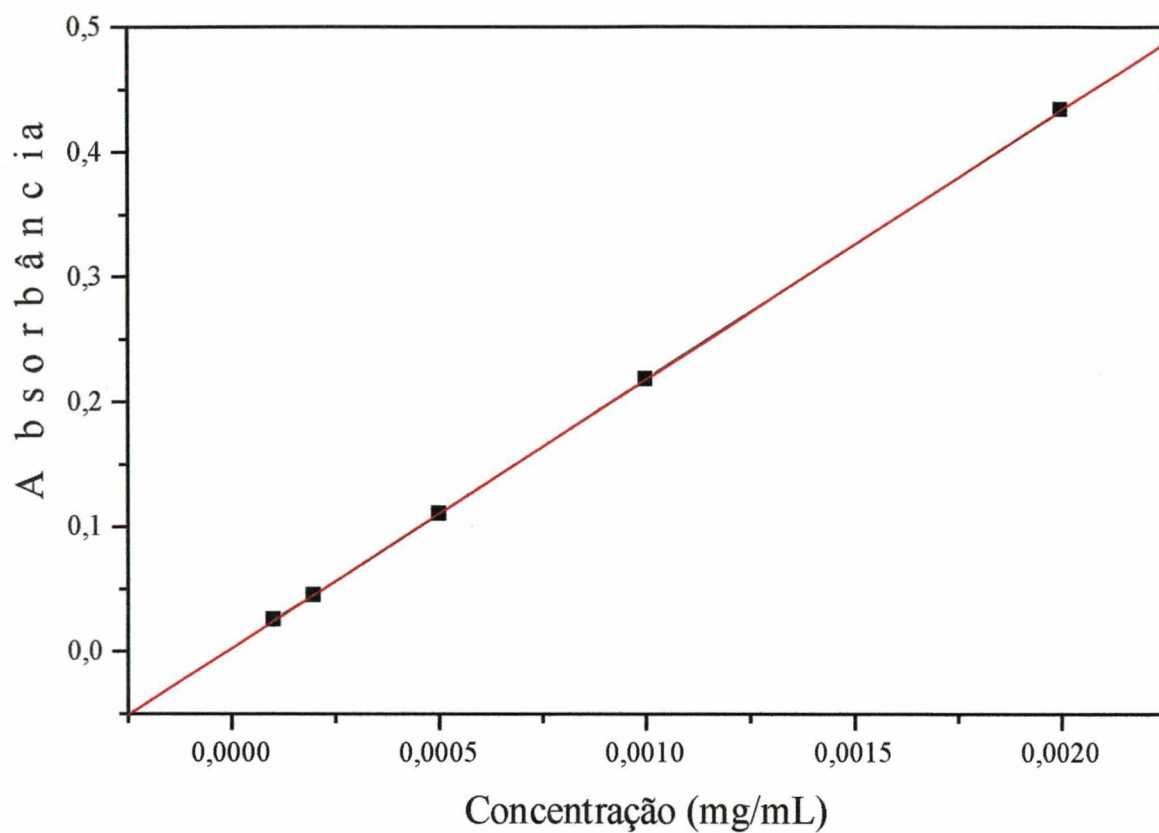


Figura 8: Curva de Calibração para Ferro. Equação da reta $Y = A + BX$

$$A = 0,00269 \pm 0,00043; B = 215,14925 \pm 0,41501; R = 0,99999$$

3.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1 - Componentes animais da biota aquática

Para determinar os íons metálicos desejados, foram utilizadas as normas da FAO/SIDA⁵⁷, onde se coleta de 15 a 20 espécimes adultos, sendo o tamanho ideal para peixes de 30-50 cm de comprimento. Dessas amostras foram retiradas a musculatura do dorso de cada espécime e o fígado. Para as amostras de crustáceos e moluscos segue-se a mesma norma, porém utilizando apenas a musculatura.

Na determinação dos íons metálicos, as amostras de músculos foram trituradas e homogeneizadas, foram pesadas quantidades em torno de $15 \pm 0,1$ g das de músculos, e as de fígado foram utilizadas massas totais das amostras coletadas.

Após a pesagem das amostras foram transferidas as massas para béquer de 250 mL 'in natura', adicionando-se parcelas de 10 em 10 mL de ácido nítrico concentrado até um volume total de 40 mL, com agitação e um aquecimento brando até um ataque total do ácido na amostra. O ácido nítrico foi utilizado por determinação do fabricante do equipamento de detecção.

Depois do ácido atacar a amostra, aumenta-se a temperatura até 80°C, para evitar uma possível perda de algum íon, para que no final se obtenha a secura do ácido.

Logo após a secura do ácido, adiciona-se uma quantidade de 40 mL de água deionizada, filtra-se em papel Whatman (0,45mm) e eleva-se até a marca do balão volumétrico de 100 mL.

3.3.2 - Componentes vegetais da biota aquática

As amostras dos componentes vegetais da biota aquática coletadas, foram trituradas e homogeneizadas, utilizando uma parte significativa da planta, que inclui desde a raiz até as folhas, para *Spartina alterniflora*. Para *Avicennia schauriana* foram utilizadas somente as folhas da planta. Seguindo o mesmo processo de mineralização 'in natura' dos componentes animais da biota aquática.

3.3.3 - Sedimento

Na determinação de íons metálicos no sedimento liofilizado, foram pesadas quantidades em torno de $1 \pm 0,1\text{g}$ e granulometria de 80 mesh. Essas massas foram colocadas em um erlemmeyer de 250 mL com rolha, juntamente com um volume de 50 mL da solução de ácido nítrico $0,3 \text{ moldm}^{-3}$. Após duas horas em agitador magnético, filtra-se o sobrenadante em papel Whattman (0,45mm) e eleva-se até a marca do balão volumétrico de 100 mL com a solução de ácido nítrico $0,3 \text{ moldm}^{-3}$ ⁵⁸.

CAPÍTULO - 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Água

As concentrações determinadas para os metais em águas constam na tabela 1. Quando comparamos nossos resultados com outros, compreendendo águas de várias baías e estuários apresentando diversos níveis de contaminação^{27,59,60}, verificamos que a concentração dos metais são muito variáveis conforme sua localização e seu conteúdo.

Todas as concentrações determinadas para os metais no manguezal de Ratoles foram comparadas com a composição média elementar de diferentes locais de coleta^{61,62,63,64}. Os resultados mostrados, na tabela 1, mostram que para metais como: V, Cr, Co, Zn, As, Cd e Pb, as concentrações encontradas são maiores que a determinada pela resolução CONAMA⁶⁵, enquanto que para metais como: Fe e Ni as concentrações são menores, e somente para Mn as concentrações são iguais. O pH destas amostras em média foi 7,5 e a salinidade em torno de 35‰, esses resultados foram os observados e ficaram dentro das normas da resolução CONAMA⁶⁵.

Tabela 1 - Concentração dos metais encontrados na água

Analito	água de superfície	água de meio	Água de fundo	Conama ⁶⁵ µg/dm ³
Vanádio	22,58	25,06	26,70	0,1
Cromo	0,66	0,64	0,64	0,05
Manganês	11,53	10,50	8,91	0,1
Ferro	nd	nd	nd	0,3
Cobalto	4,16	2,93	2,55	0,2
Níquel	nd	nd	nd	0,1
Zinco	67,90	47,15	73,45	0,17
Arsênio	11,05	11,03	11,02	0,05
Cádmio	0,20	0,46	0,48	0,005
Chumbo	6,92	8,64	10,31	0,01

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em µg/dm³;
desvio ≤ 10%; n = 3; nd: não detectado;

4.2 - Sedimentos

As concentrações, que foram determinadas para os metais nos sedimentos constam na tabela 2. Quando comparamos nossos resultados com outros compreendendo sedimentos de várias baías e estuários apresentando vários níveis de contaminação^{66,67}, como para a água, verificamos que a concentração dos metais são muito variáveis conforme sua localização e seu conteúdo.

Todas as concentrações determinadas para os metais foram comparadas com a composição média elementar de diferentes tipos de sedimentos^{6,7,8,67,68,69,71}. Os resultados obtidos, na tabela 2, mostram que para metais como: Cr, Co, Fe, Ni, Zn, Pb e V, as concentrações encontradas são maiores que a composição média elementar dos sedimentos, enquanto que para outros metais tais como: Mn, As e Cd, as concentrações que foram encontradas são equivalentes ou ligeiramente menores.

Tabela 2 - Concentração dos metais encontrados no sedimento.

Analito	Sedimento (I)	Sedimento (II)	Ref. 68, Ref. 71*
Vanádio	7,45	7,32	-
Cromo	nd	nd	61*
Manganês	740,33	709,67	863*
Ferro	746,6	724,85	4.215
Cobalto	6,45	6,03	11,9*
Níquel	14,35	11,24	11
Zinco	68,66	58,51	98*
Arsênio	2,51	2,10	6*
Cádmio	0,12	0,11	1,95
Chumbo	17,62	15,73	26*

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em mg/kg;
desvio $\leq 10\%$; n = 3; nd: não detectado;

4.3 - Componentes Animais da Biota Aquática

4.3.1 - Camarão, Siri, Caranguejo e Marisco

As médias das concentrações que foram determinadas estão presentes na tabela abaixo, esses resultados foram comparados com resultados que compreendem: camarões, siris, caranguejos (*Aratus pinsonii*) e mariscos de várias regiões^{38,44,45,70,71} e todos apresentaram concentrações iguais ou equivalentes em relação aos resultados obtidos.

Tabela 3 - Concentração dos metais encontrados em Camarões, Siris, Caranguejos e Mariscos.

Analito	Camarão	Siri	Caranguejo	Marisco	Ref. 71
Vanádio	4,19	1,28	0,64	2,22	-
Cromo	1,23	2,15	1,27	2,87	4,2
Manganês	6,55	8,18	1,34	7,00	17,3
Ferro	61,12	154,33	784,11	177,72	890,2
Cobalto	5,42	1,55	Nd	2,54	4,8
Níquel	2,65	1,93	1,25	4,48	5,7
Zinco	22,71	92,00	87,36	48,91	863,3
Arsênio	1,02	5,54	2,06	4,73	-
Cádmio	nd	2,07	nd	0,17	2,3
Chumbo	2,74	6,17	5,08	12,54	18,5

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em mg/kg;
desvio $\leq 10\%$; n = 3; nd: não detectado;

4.3.2 - Peixes

As médias das concentrações determinadas estão presentes na tabela 3, esses resultados foram comparados com resultados que compreendem peixes das mais variadas espécies encontradas em baías e estuários⁴⁶. As amostras presentes na tabela, compreendem: peixe I (*Eucinostomus melanopterus*) vulgo carapicú, peixe II (*Cetengraulis edentulus*) vulgo manjuba, fígado II (manjuba), peixe III (*Sphoeroides testudineus*) vulgo baiacú, fígado III (baiacú) e peixe IV vulgo linguado, para a amostra de fígado de manjuba as concentrações de: V, Co, Ni, Cd e Pb apresentaram valores mais altos, do que nas amostras de tecido, ocorrendo uma pré-concentração no fígado desta espécie. Já para os metais: Cr e Fe a concentração no fígado fica bem abaixo do que a amostra de tecido, indicando que esses elementos não são pré-concentrados. Os metais: Zn, Mn e As permanecem em concentrações iguais tanto no fígado e nos músculos. Para as amostras de fígado de baiacú os metais: V, Fe, Co, Ni, Zn e Pb, apresentam-se em maior concentração do que no tecido, ocorrendo uma pré-concentração, para os metais: Cr, Mn, As e Cd as concentrações no tecido apresentam-se em maior quantidade ou igual as do fígado, nos mostrando que não ocorre uma pré-concentração. Sendo o baiacú um peixe de fundo, localizando-se geralmente na interface sedimento-água fica exposto a todas variações da interface sedimento-água. Para o Linguado as características são as mesmas, pois também se trata de um peixe de fundo estando sujeito a interface sedimento-água⁷².

Para as amostras de peixes os níveis de metais são equivalentes ou ligeiramente menores do que observado na Literatura Revisada^{47,49,50,66}.

Tabela 4 - Concentração dos metais encontrados nos peixes

Analito	Peixe (I)	Peixe(II)	Fígado(II)	Peixe(III)	Fígado(III)	Peixe(IV)
Vanádio	0,65	0,67	31,30	0,64	1,10	0,51
Cromo	1,09	1,14	nd	1,26	nd	1,19
Manganês	0,43	7,94	6,12	0,70	0,23	0,55
Ferro	90,81	29,02	28,42	13,03	57,92	35,61
Cobalto	0,73	nd	36,60	0,30	2,10	nd
Níquel	1,77	0,57	24,34	1,29	2,80	0,83
Zinco	28,79	24,09	29,54	24,73	38,84	46,67
Arsênio	0,99	1,34	1,77	1,20	1,34	1,23
Cádmio	nd	nd	0,52	nd	nd	Nd
Chumbo	3,01	0,11	17,20	0,41	1,44	2,76

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em mg/kg;
desvio $\leq 10\%$; n = 3; nd: não detectado;

4.4 - Componentes Vegetais da Biota Aquática

4.4.1 - *Avicennia schaueriana*

Foram feitas análises e se observou os valores de certos metais conforme tabela 5, em comparação com dados obtidos nos estudos de Sadiq et alii.⁵³ onde todos os valores que estão demonstrados na tabela ficaram abaixo do esperado, porém o Arsênio não foi analisado no estudo, mas foi detectado^{54,73}.

Tabela 5 - Concentração dos metais encontrados em *Avicennia schaueriana*

Analito	<i>Avicennia schaueriana</i> (I)	<i>Avicennia schaueriana</i> (II)
Vanádio	nd	nd
Cromo	0,50	0,49
Manganês	49,46	46,33
Ferro	99,45	66,35
Cobalto	1,06	0,92
Níquel	2,86	2,39
Zinco	8,75	9,26
Arsênio	0,12	0,14
Cádmio	nd	nd
Chumbo	1,11	1,21

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em mg/kg; desvio $\leq 10\%$; n = 3; nd: não detectado;

4.4.2 - *Spartina alterniflora*

Conforme estudos de Lima et alii⁵² as concentrações de: Cd, Cr, Zn, Mn e Fe foram maiores que os resultados obtidos, apresentados na tabela 6, os demais metais não foram analisados na literatura e não podemos fazer comparações em relação a outros estudos⁷⁴.

Tabela 6 - Concentração dos metais encontrados em *Spartina alterniflora*

Analito	<i>Spartina alterniflora</i> (I)	<i>Spartina alterniflora</i> (II)
Vanádio	0,98	0,11
Cromo	0,94	0,45
Manganês	29,91	15,11
Ferro	92,51	83,92
Cobalto	1,00	0,90
Níquel	2,93	2,93
Zinco	22,55	16,55
Arsênio	0,62	0,44
Cádmio	nd	nd
Chumbo	2,20	1,81

Obs: as concentrações dos analitos estão expressas em mg/kg; desvio $\leq 10\%$; n = 3; nd: não detectado;

CAPÍTULO - 5

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos mostram que as concentrações de metais: V, Cr, Mn, Zn, As, Pb, Fe, Co, Ni e Cd encontradas na água, encontram-se em menores quantidades que no sedimento. O que ocorre com o sedimento é exatamente o contrário que ocorre com a água, isso vem confirmar que existe uma interface sedimento-água com trocas constantes de elementos entre o sedimento e a água, nos levando a crer que a base da cadeia alimentar e a fonte dos metais pesados no mangue se encontram na água e principalmente no sedimento.

Para as concentrações de metais nos componentes animais da biota aquática, camarão, siri, caranguejo e marisco, todos apresentaram valores menores que na água e no sedimento, porém para animais como: o caranguejo(*Aratus pinsonii*) a concentração de ferro apresenta-se com um valor próximo das amostras de sedimento. No camarão a concentração de cobalto fica próximo dos valores da água e do sedimento. No camarão e no caranguejo(*Aratus pinsonii*) as concentrações de cádmio não foram detectada pela metodologia utilizada, mostrando que esses dois animais da biota aquática não concentram esse metal.

Para os peixes, todos os valores ficaram abaixo das concentrações do sedimento e da água, porém para o peixe I (*Eucinostomus melanopterus*) vulgo carapicú, os valores de ferro foram altos em relação aos outros valores, por se tratar de um peixe que vive em toda coluna de água e se alimenta de partículas em suspensão.

Para os componentes vegetais da biota aquática: *Avicennia schaueriana* apresenta valores muito menores para todos os metais em relação a água e o sedimento, porém para: V e Cd os valores não foram detectados, não concentrando esses metais.

Na *Spartina alterniflora* as concentrações dos metais apresentam-se em baixos valores, porém para o ferro a gramínea se apresenta como um excelente concentrador desse metal, com valores muito altos. Para o cádmio ocorre o contrário, não foi detectado.

Com esses resultados podemos observar e deduzir algumas hipóteses em relação a esse ambiente. Devido a que o manguezal, não apresenta contaminação antropogênica, provavelmente as concentrações encontradas são de origem natural devido a diferenças de pH, erosão e solubilidade de componentes existentes nas rochas que compõem a região. Foi observado que a base da cadeia alimentar é constituída de partículas orgânicas em suspensão na água e no sedimento, transferindo metais dentro da cadeia alimentar para os componentes vegetais da biota aquática, sendo que esses por sua vez, servem de alimento para outros componentes animais da biota aquática transferindo essas concentrações através da teia trófica. E todas as amostras apresentaram concentrações de íons metálicos, abaixo do esperado e menores que as encontradas na literatura.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. SIMONASSI, J. C., DE LA CORTE, F. S. & SORIANO-SIERRA, E. J.,
Variação Temporal das Concentrações de Matéria Orgânica e
Inorgânica Circundantes entre o Manguezal de Ratonés e a Baía Norte,
Ilha de Santa Catarina. **Atas Colóquio Franco- Brasileiro,**
Florianópolis, p. 229 - 234. 1997.
2. LEDO, B. S. & SORIANO-SIERRA, E. J., Trace Metals in Sediments of
The Southern Coast of Brazil. **Proc. Int. Symp. Perspect. Environ.
Geochem. Trop. Countries,** Niterói, p. 1 - 4. 1993.
3. OCHIAI, E-I., Toxicity of Heavy Metals and Biological Defense. **Journal
of Chemical Education,** v. 72, n. 6, p. 479 - 484. 1995.
4. OCHIAI, E-I., Uniqueness of Zinc as a Bioelement. **Journal of Chemical
Education,** v. 65, n. 11, p. 943 - 946. 1988.
5. LONG, E. R., Ranges in Chemical Concentrations in Sediments Associated
with Adverse Biological Effects. **Marine Pollution Bulletin,** v. 24, n. 1,
p. 38 - 45. 1992.

6. QUEIRÓZ, R. R. U., LEDO, B. S., SORIANO-SIERRA, E. J., DUTRA, S. J. & HASS, P., Observations of Metallic Elements Transportation in Estuarine Environment. **Proc. Int. Symp. Perspect. Environ. Geochem. Trop. Countries**, Niterói, p. 127 - 130. 1993.
7. QUEIRÓZ, R. R. U., STADLER E., LEDO, B. S., SORIANO-SIERRA E.J. & HASS P. Heavy Metal Pollution of Santa Catarina Island, Brazil. **Pro. VIII Symp. Costal and Ocean. Manag.**, v. 3, p. 3326 - 3333. 1993.
8. SILVA, M. R., LAMOTTE, M., DONARD, O. F. X., SORIANO-SIERRA, E. J. & ROBERT, M., Metal Contamination in Surface Sediments of Mangroves, Lagoons and Southern Bay in Florianópolis Island. **Environmental Technology**, v. 17, p. 1035 - 1046. 1996.
9. SHINE, J. P., IKA, R. V. & FORD, T. E., Multivariate Statistical Examination of Spatial and Temporal Patterns of Heavy Metal Contamination in New Bedford Harbor Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 1781 - 1788. 1995.
10. FLORENCE, T. M., The Speciation of Trace Elements in Water. **Talanta**, v. 29, p. 345 - 364. 1982.
11. FLORENCE, T. M., Electrochemical Approaches to Trace Element Speciation in Waters A Review. **Analyst**, v. 111, p. 489 - 505. 1986.

12. ALLOWAY, B. J. & AYRES, D. C., **Chemical Principles of Environmental Pollution**. Blackie Academic & Professional. London. 1993.
13. SANTSCI, P. H., Particle Flux and Trace Metal Residence Time in Natural Waters. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 5, p. 1100 - 1108. 1984.
14. BATLEY, G. E., **Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems**. CRC Press. Florida. 1980.
15. WINDOM, H. L., SCHROPP, S. J., CALDER, F. D., RYAN, J. D., SMITH Jr., R. G., BRUNEY, L.C., LEWIS, F. G. & RAWLINSON, C. H., Natural Trace Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments of the Southeastern United States. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 3, p. 314 - 320. 1989.
16. RENDELL, P. S., BATLEY, G. E. & CAMERON, A. J., Adsorption as a Control of Metal Concentrations in Sediments Extracts. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 314 - 318. 1980.
17. CHEN, K. Y. & LU, J. C. S., Migration of Trace Metals in Interfaces of Seawater and Polluted Surficial Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 2, p. 174 - 182. 1977.

18. BUFFLE, J., ZALI, O., ZUMSTEIN, J. & DE VITRE, R., Analytical Methods for the Direct determination of Inorganic and Organic Species: Seasonal Changes of Iron, Sulfur, and Pedogenic and Aquagenic Organic Constituents in the Eutrophic Laker Bret, Switzerland. **The Science of the Total Environment**, v. 64, p. 41 - 59. 1987.
19. SHAW, T. J., GIESKES, J. M. & JAHNKE, R. A., Early Diagenesis in Differing Depositional Environments: The Response of Transition Metals in Pore Water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 1233 - 1246. 1990.
20. AGEMIAN, H. & CHAU, A. S. Y., Evaluation of Extraction Techniques for the Determination of Metals in Aquatic Sediments. **Analyst**, v. 101, n.1207, p. 761 - 767. 1976.
21. ALLEN, E. S., HALL, R.H. & BRISBIN, T. D., Metal Speciation. Effects on Aquatic Toxicity. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 4, p. 441 - 446. 1980.
22. LORING, D. H. & RANTALA, R. T. T., Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. **Earth-Science Reviews**, v. 32, p. 235 - 283. 1992.
23. DASKALAKIS, K. D. & O'CONNOR, T. P., Normalization and Elemental Sediments Contamination in the Coastal United States. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 2, p. 470 - 477. 1995.

24. BRICK, C. M. & MOORE, J. N., Diel Variation of Trace Metals in the Upper Clarck Fork River, Montana. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 6, p. 1953 - 1960. 1996.
25. BOURG, A. C. M. & BERTIN , C., Diurnal Variations in the Water Chemistry of a River Contaminated by Heavy Metals: Natural Biological Cycling and Anthropic Influence. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 86, n. 1 - 4, p. 101 - 116. 1996.
26. HUNT, C. D., Variability in the Benthic Mn Flux in Coastal Marine Ecosystems Resulting from Temperature and Primary Production. **Limnology and Oceanography**, v. 28, n. 5, p. 913 - 923. 1983.
27. KITHEKA, J. U., Water Circulation and Coastal Trapping of Brackish Water in a Tropical Mangrove-Dominated Bay in Kenya. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 1, p. 169 - 176. 1996.
28. BATLEY, G. E. & MATOUSEK, J. P. Determination of Chromiun Speciation in Natural Waters by Electrodeposition on Graphite Tubes for Electrothermal Atomization. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 1570 - 1574. 1980.
29. BLOOM, H. & AYLING, G. M., Heavy Metals in the Derwent Estuary. **Environmental Geology**, v. 2, p. 3 - 22. 1977.

30. KREMLING, K., TOKOS, J. J. S., BRÜGMANN, L. & HANSEN, H. P., Variability of Dissolved and Particulate Trace Metals in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990 - 1992. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 2, p. 112 - 122. 1997.
31. CAIRNS, JR. J. & MOUNT, D. I., Aquatic Toxicology. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 154 - 161. 1990.
32. FLORENCE, T. M. & BATLEY, G. E., Exchange of Comments on Scheme for Classification of Heavy Metal Species in Natural Waters. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 1963 - 1965. 1980.
33. MIZUIKE, A., **Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis**. Springer-Verlag. Berlin. 1983.
34. PAULSON, A. J., HERBERT Jr., H. C. & FEELY, R. A., Estimates of Trace Metal Inputs from Non-point Sources Discharged into Estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 20, n. 11, p. 549 - 555. 1989.
35. REUTER, J. H. & PERDUE, E. M., Importance of Heavy Metal-Organic Matter Interactions in Natural Waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 325 - 334. 1977.
36. SKOGERBOE, R. K., WILSON, S. S. & OSTERYOUNG, J. G. Exchange of Comments on Scheme for Classification of Heavy Metal Species in Natural Waters. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 1960 - 1962. 1980.

37. VIARENGO, A., Biochemical Effects of Trace Metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 16, n. 4, p. 153 - 158. 1985.
38. SANDERS, M., Metals in Crag, Oyster and Sediments in Two South Carolina Estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 15, n. 4, p. 159 - 161. 1984.
39. McLAREN, J. W., BERMAN, S. S., BOYKO, V. J. & RUSSELL, D. S., Simultaneous Determination of Major, Minor, and Trace Elements in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Analytical Chemical**, v. 53, n. 12, p. 1802 - 1806. 1981.
40. LOUIE, H. W., Determination of Total Mercury in Fish: An Improved Method. **Analyst**, v. 108, p. 1313 - 1317. 1983.
41. HORNING, H. & RAMELOW, G. J., Distribution of Cd, Cr, Cu, and Zn in Eastern Mediterranean Fishes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 1, p. 45 - 49. 1987.
42. HOLMES, C. W., SLADE, E. A. & McLERRAN, C. J., Migration and Redistribution of Zinc and Cadmium in Marine Estuarine System. **Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 3, p. 255 - 259. 1974.
43. CHAKOUMAKOS, C., RUSSO, R. C. & THURSTON, R. V., Toxicity of Copper to Cutthroat Trout (*Salmo clarki*) under Different

conditions of Alkalinity, pH, and Hardness. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 2, p. 213 - 219. 1979.

44. MITRA, A. & CHOUDHURY, A., Trace Metals in Macrobenthic Mollusc of the Hooghly Estuary, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 9, p. 521 - 522. 1993.
45. CHAPMAN, D. V., WHITE, S. L., RAINBOW, P. S. & TAYLOR, M., Interactions Between Marine Crustaceans and Digested Sewage Sludge. **Marine Pollution Bulletin**, v. 19, n. 3, p. 115 - 119. 1988.
46. ROMÉO, M., Trace Metals in Fish Roe from the Mauritania Coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 9, p. 507 - 508. 1987.
47. PASTOR, A., HERNANDEZ, F., PERIS, M. A., BELTRÁN, J., SANCHO, J. V. & CASTILLO, M. T., Levels of Heavy Metals in some Marine Organisms from the Western Mediterranean Area (Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 1, p. 50 - 53. 1994.
48. CHAN, H. M., Temporal and Spatial Fluctuations in Trace Metal Concentration in Transplanted Mussels in Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 20, p. 82 - 86. 1989.
49. BEBIANNO, M. J., Effects of Polutants in the Ria Formosa Lagoon, Portugal. **The Science of the Total Environment**, v. 171, n. 1 - 3, p. 107 - 115. 1995.

50. WALDICHUK, M., JAMIESON, W. D. & BERMAN, S. S., Reference Materials as Assurance of Quality in Analysis of Seawater, Marine Sediements, and Biological Tissues. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 9, p. 477 - 481. 1987.
51. BAKER, B. J., CHANG, C. W. J., CIMINO, G., GERWICK, W. H., KERR, R. G., NAGLE, D. G., PROTEAN, P. J., SCHEUER, P. J. & SODANO, G., **Topics in Current Chemistry. Part 167. Marine Natural Products-Diversity and Biosynthesis**. Springer-Verlag. London. 1993.
52. LIMA, N. R. W., PFEIFFER, W. C. & FISZMAN, M., *Spartina alterniflora* as a Potential Source of Heavy Metals to the Food Chain of the Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Technology Letters**, v. 10, n. 10, p. 909 - 920. 1989.
53. SADIQ, M. & ZAIDI, T. M., Sediment Composition and Metal Concentrations in Mangrove Leaves from the Saudi Coast of the Arabian Gulf. **The Science of the Total Environment**, v. 155, n. 1, p. 1 - 8. 1994.
54. LACERDA, L. D., REZENDE, C. E., ARAGON, G. T. & OVALLE, A. R., Iron and Chromium Transport and Accumulation in a Mangrove Ecosystem. **Water, Air Soil Pollution**, v. 57, n. 58, p. 513 - 520. 1991.

55. SILVA, A. D., Estudos Geo-Estrutural do Manguezal de Ratoes na Ilha de Santa Catarina. **Tese de Mestrado em Geografia**. UFSC. 126 p. 1990.
56. **Standard Methods of Chemical Analysis**, v. 1 the Elements, Sixth Edition. New York: N. Howell, ph.D, 1975.
57. FAO/SIDA, Manual of Methods in Aquatic Environment Reserch. Part 9. Analyses of Metals and Organochlorines in Fish. **FAO Fisheries Technical Paper**, n. 212, 33p. 1983.
58. MALO, B. A., Partial Extraction of Metals from Aquatic Sediments. **Environmetal Science & Technology**, v. 11, n. 3, p. 277 - 282. 1977.
59. LUOMA, S. N. & PHILLIPS, D. J. H., Distribution, Variability, and Impacts of Trace Elements in San Francisco Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 19, n. 9, p. 413 - 425. 1988.
60. OCHIAI, E-I., Iron versus Copper. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 11, p. 942 - 944. 1986.
61. SRNA, R. F., GARRETT, K. S., MILLER, S. M. & THUM, A. B. Copper Complexation Capacity of Marine Water Samples from Southern California. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 12, p. 1482 - 1486. 1980.

62. STURGEON, R. E., BERMAN, S. S., DESULNIERS, A. & RUSSEL, D. S., Pre-Concentration of Trace Metals from Sea-Water for Determination by Graphite-Furnace Atomic-Absorption Spectrometry. **Talanta**, v. 27, p. 85 - 94. 1980.
63. STURGEON, R. E., BERMAN, S. S., DESAULNIERS, J. A. H., MYKYTIUK, A. P., MCLAREN, J. W. & RUSSELL, D. S., Comparison of Methods for the Determination of Trace Elements in Seawater. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 1585 - 1588. 1980.
64. TREFRY, J. H., NAITO, K. L., TROCINE, R. P. & METZ, S., Distribution and Bioaccumulation of Heavy Metals from Produced Water Discharges to the Gulf of Mexico. **Water Science Technology**, v. 32, n. 2, p. 31 - 36. 1995.
65. RESOLUÇÃO/CONAMA/No 020/86, **Diário Oficial da União**, 30 de Julho de 1986. Seção 1, p. 11134 - 1135.
66. SORENSEN, J. A., GLASS, G. E., SCHMIDT, K. W., HUBER, J. K. & RAPP Jr., G. R., Airbone Mercury Deposition and Watershed Characteristics in Relation to Mercury Concentrations in Water, Sediments, Plankton, and Fish of Eighty Northern Minnesota Lakes. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 11, p. 1716 - 1727. 1990.

67. PILKINGTON, E. S. & WARREN, L. J., Determination of Heavy-Metal Distribution in Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 3, p. 295 - 299. 1979.
68. QUEIRÓZ, R. R. U., LEDO, B. S. & SORIANO-SIERRA E. J., Ocorrência e Ciclagem de Metais Pesados no Manguezal de Itacorubi, SC, Brasil. **ACIESP**, v. 1, p. 371 - 375. 1994.
69. MORAES, C. M., QUEIRÓZ, R. R. U., SOUZA, I. G., SIERRA de LEDO, B. & SORIANO SIERRA, E. J., O Manguezal do Itacorubi: Estudo da Distribuição das Espécies de Ferro. **Atas Colóquio Franco-Brasileiro**, Florianópolis, p. 179 - 186. 1997.
70. AYAS, Z. & KOLANKAYA, D., Accumulation of Some heavy Metals in Various Environments and Organisms at Göksu Delta, Türkiye, 1991 - 1993. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, n. 1, p. 65 - 72. 1996.
71. SAIZ-SALINAS, J. I., RUIZ, J. M. & FRANCES-ZUBILLAGA, G., Heavy Metal Levels in Intertidal Sediments and Biota from the Bidasoa Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 1, p. 69 - 71. 1996.
72. HAMZA-CHAFFAI, A., ROMÉO, M. & EL ABED, A., Heavy Metals in Different Fishes from the Midle Eastern Coast of Tunisia. **Bulletin Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, n. 5, p. 766 - 773. 1996.

73. LACERDA, L. D., ITTEKKOT, V. & PATCHINEELAM, S. R.,
Biogeochemistry of Mangrove soil Organic Matter: a Comparison
Between Rhizophora and Avicennia soils in South-eastern Brazil.
Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 40, n. 6, p. 713 - 720.
1995.