Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Bioacumulação e biomagnificação de metais pesados em teias tróficas de estuários do sul-sudeste do Brasil

Tailisi Hoppe Trevizani

VERSÃO CORRIGIDA

Tese de doutorado apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Julgada em ____/____/____

_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito
_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito
_____	_____
Prof(a). Dr(a).	Conceito

Dedico este trabalho aos meus pais,
Celso (in memoriam) e Soeli.

"Le donne che hanno cambiato il
mondo non hanno mai avuto
bisogno di mostrare nulla, se non la
loro intelligenza."
(Rita Levi-Montalcini)

SUMARIO

Índice de Figuras.....v
Índice de Tabelas.....viii
Índice de Abreviações e Siglas.....ix
Agradecimentos.....xi
Resumo.....xii
Abstract.....xiii
1. Introdução.....14
2. Objetivos.....21
3. Materiais e métodos.....22
3.1. Área de estudo e amostragem.....22
3.2. Análises biológicas.....26
3.3. Análises químicas.....27
3.3.1. Análise de metais pesados.....27
3.3.2. Análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio e Granulometria....29
3.4. Análise dos resultados.....32
4. Resultados e Discussão.....36
4.1. Controle de qualidade.....36
4.2. Isótopos estáveis de carbono e nitrogênio nas teias tróficas.....39
4.3. Metais pesados e Isótopos estáveis em sedimentos.....54
4.4. Bioacumulação e Biomagnificação.....66
4.4.1. Fator de Bioacumulação (FB).....66
4.4.1.1. CEP.....67
4.4.1.2. SELCI.....69
4.4.1.3. CESSV.....71
4.4.2. Análises integradas entre metais pesados e razões isotópicas.....73
4.4.2.1. CEP.....73
4.4.2.2. SELCI.....76
4.4.2.3. CESSV.....79
4.4.3. Fator de Biomagnificação (FBM).....82
4.4.4. Fator de Biotransferência (FBT).....83
4.4.5. Bioacumulação e Biomagnificação nas teias trófica.....87
4.4.6. Comparação entre as teias tróficas do CEP, CELCI e CESSV.....98

4.5. Fatores biológicos e tecidos influenciando a bioacumulação.....105
4.5.1. Bioacumulação de metais pesados em invertebrados bentônicos.....105
4.5.2. Bioacumulação de metais pesados em peixes.....108
4.5.3. Bioacumulação de metais pesados em cetáceos.....119
5. Considerações Finais.....128
6. Conclusão.....132
7. Referências bibliográficas.....133
APÊNDICES.....156

Índice de Figuras

Figura 1. Áreas de estudo (p) Complexo Estuarino de Paranaguá, (c) Sistema Estuarino lagunar de Cananéia-Iguape e (s) Complexo Estuarino de Santos-São Vicente e pontos de amostragem no CEP (P1, P2 e P3), SELCI (C1, C2 e C3) e CESSV (S1, S2 e S3).....24
Figura 2. Fluxograma de digestão das amostras de material biológico para análise de metais pesados.....28
Figura 3. Fluxograma de digestão das amostras de sedimentos para análise de metais pesados.....28
Figura 4. Fluxograma de digestão das amostras de biota e de sedimentos para análise de mercúrio.....29
Figura 5. Método utilizado para extração de $CaCO_3$ nas amostras de sedimentos.....30
Figura 6. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CEP, durante o verão e o inverno.....44
Figura 7. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do SELCI, durante o verão e o inverno.....45
Figura 8. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CESSV, durante o verão e o inverno.....46
Figura 9. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CEP, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta CP= Poliqueta carnívoro, DP= Poliqueta depositívoro, OP= Poliqueta onívoro, LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*, SG= *S. guianensis*).....47
Figura 10. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do SELCI, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta CP= Poliqueta carnívoro, DP= Poliqueta depositívoro, OP= Poliqueta onívoro, FP= Poliqueta depositívoro e suspensívoro, NEM= Nemertineo; LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*, SG= *S. guianensis*, PBL= *P. blainvillei*).....48
Figura 11. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CESSV, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta, DP= Poliqueta depositívoro, FP= Poliqueta depositívoro e suspensívoros, OP= Poliqueta onívoro, ANT= Anthozoa, ANF= Anfioxo, LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*).....49
Figura 12. Concentração de metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Mn, Sc e Hg) nos sedimentos (mg kg^{-1}) em diferentes pontos de amostragem no CEP (P1, P2 e P3), SELCI (C1, C2 e C2) e CESSV (S1, S2 e S3) e estação do ano.....55
Figura 13. Análise de componentes principais para os sedimentos do CEP, SELCI e CESSV, com base em informações e variáveis geoquímicas.....63
Figura 14. Fator de Bioacumulação para a biota do CEP, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; CNI Cnidários; SIP Sipuncula; LB

Lolliguncula brevis; SR *Stellifer rastrifer*; IP *Isopisthus parvipinnis*; PB *Paralonchurus brasiliensis*; SG *Sotalia guianensis*).....68
Figura 15. Fator de Bioacumulação para a biota do SELCI, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; LB *Lolliguncula brevis;* SR *Stellifer rastrifer*; PB *Paralonchurus brasiliensis*; IP *Isopisthus parvipinnis*; SG *Sotalia guianensis;* PBL *Pontoporia blainvillei*).....70
Figura 16. Fator de Bioacumulação para a biota do CESSV, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; CNI Cnidários; ANF Anfioxo; SIP Sipuncula; SR *Stellifer rastrifer*; IP *Isopisthus parvipinnis*; PB *Paralonchurus brasiliensis*)...72
Figura 17. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CEP, durante o verão.....74
Figura 18. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CEP, durante o inverno.....75
Figura 19. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do SELCI, durante o verão.....77
Figura 20. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do SELCI, durante o inverno.....78
Figura 21. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CESSV, durante o verão.....80
Figura 22. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CESSV, durante o inverno.....81
Figura 23. Fator de Biotransferência do Se, nas teias tróficas do CEP no verão, e do SELCI no verão e no inverno.....85
Figura 24. Fator de Biotransferência do Zn, nas teias tróficas do CEP no verão, e do SELCI no inverno.....86
Figura 25. Fator de Biotransferência do Hg na teia trófica do CEP no inverno.....87
Figura 26. Análise de componentes principais para metais pesados em invertebrados bentônicos do CEP (preto), SELCI (azul) e CESSV (vermelho).....100
Figura 27. Análise de componentes principais para metais pesados em peixes do CEP (preto), SELCI (azul) e CESSV (vermelho).....101
Figura 18. Análise de componentes principais para metais pesados em cetáceos do CEP (preto) e do SELCI (azul).....102
Figura 29. Concentração de metais pesados em invertebrados bentônicos: moluscos, crustáceos e poliquetas.....107
Figura 30. Concentração de As (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....108
Figura 31. Concentração de Cr (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....109
Figura 32. Concentração de Cu (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....110

Figura 33. Concentração de Ni (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....111
Figura 34. Concentração de Pb (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....112
Figura 35. Concentração de Se (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....113
Figura 36. Concentração de Zn (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....114
Figura 37. Concentração de Hg (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.....115
Figura 38. Concentração de As (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....120
Figura 39. Concentração de Cd (mg kg^{-1}) em fígado de cetáceos, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....120
Figura 40. Concentração de Cr (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....121
Figura 41. Concentração de Cu (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....122
Figura 42. Concentração de Pb (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado...122
Figura 43. Concentração de Se (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....123
Figura 44. Concentração de Zn (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....124
Figura 45. Concentração de Hg (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.....125

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comprimento de onda, limites de detecção do método e limite de quantificação do método (somente para Hg), para sedimentos e para biota.....37
Tabela 2. Valor certificado e valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para os materiais de referência certificados SRM-2976 e DORM-2 (somente para Hg) em ICP OES.....38
Tabela 3. Valor certificado e valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para o material de referência certificado SRM-2976 em ICP-MS.....38
Tabela 4. Valor certificado e valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para o material de referência certificado SS-2.....38
Tabela 5. Valor certificado e valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para os materiais de referência certificados USGS-40 e IAEA-600.....39
Tabela 6. Amostras obtidas no CEP, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral (n), nível trófico calculado (NTC) e razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).....40
Tabela 7. Amostras obtidas no SELCI, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral (n), nível trófico calculado (NTC) e razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).....41
Tabela 8. Amostras obtidas no CESSV, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral, nível trófico calculado (NTC) e razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).....42
Tabela 9. Local, pontos de coleta, porcentagem de sedimentos finos, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, razão isotópica de carbono, nitrogênio total, razão isotópica de nitrogênio e razão carbono/nitrogênio nos sedimentos.....58
Tabela 10. Local, ano de coleta, concentrações (mínimas – máximas, em mg kg^{-1}) de As, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn e Hg em sedimentos no presente estudo e em estudos pretéritos no CEP, SELCI e CESSV, e níveis de metais em sedimentos estabelecidos pela agência ambiental canadense (TEL e PEL).....61
Tabela 11. Fator de Biomagnificação para os metais pesados em cada local (CEP, SELCI e CESSV) e estação do ano (verão e inverno).....82
Tabela 12. Concentrações de metais pesados (mínimas – máximas; mg kg^{-1}) obtidas no tecido muscular dorsal de peixes, e os limites toleráveis de metais em pescado para o consumo humano de acordo com a legislação da FAO (1983) e da ANVISA (1965).....119

Índice de Abreviações e Siglas

ACP Análise de Componentes Principais.

Al Alumínio.

ANOVA Análises de Variâncias

As Arsênio.

$CaCO_3$ Carbonato de Cálcio.

CEP Complexo Estuarino de Paranaguá.

CESSV Complexo estuarino de Santos-São Vicente.

Cd Cádmio.

cm Centímetros.

CMO Concentração do metal no organismo.

CMS Concentração do metal nos sedimentos.

C/N Razão Carbono por Nitrogênio.

Co Cobalto.

COT Carbono Orgânico Total.

CP Consumidor primário.

Cr Cromo.

CS Consumidor secundário.

CT Comprimento total.

Cu Cobre.

DORM Dogfish muscle certified reference material for trace metals.

Dp Desvio padrão.

DPR Desvio padrão relativo.

EA-IRMS Analisador Elementar – Espectrômetro de massas de razão isotópica.

FB Fator de bioacumulação.

FBM Fator de Biomagnificação.

FBT Fator de Biotransferência.

Fe Ferro.

HCl Ácido clorídrico.

Hg Mercúrio.

HNO_3 Ácido nítrico.

H_2O_2 Peróxido de hidrogênio.

IAEA Internacional Atomic Energy Agency.

ICP-MS Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.

ICP OES Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado.

INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

km^2 Quilômetros quadrados.

$KMnO_4$ Permanganato de potássio.

LDE Limite de detecção do equipamento.

LDM Limite de detecção do método.

LQ Limite de Quantificação.

$mg\ kg^{-1}$ Miligrama por quilograma

Mn Manganês.

MRC Material de Referência Certificado.

NTC Nível trófico calculado.

NT Nitrogênio total.

Pb Chumbo.

PEL Probable Effect Level.

POPs Poluentes Orgânicos Persistentes.

PR Paraná.

RJ Rio de Janeiro.

Sc Escândio.

Se Selênio.

SELCI Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape.

SP São Paulo.

TEL Threshold effect level.

UICN União Internacional para a Conservação da Natureza

UNESCO Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura.

USGS United States Geological Survey.

VGA Acessório de Geração de Vapor Frio.

Zn Zinco.

$\delta^{13}C$ Razão de isótopos estáveis de carbono.

$\delta^{15}N$ Razão de isótopos estáveis de nitrogênio.

$\mu g\ kg^{-1}$ Micrograma por quilograma.

Agradecimentos

À Deus, por esta vida e por estar iluminando meu caminho.

Ao Prof.° Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, pela confiança e apoio, durante os anos de orientação e em especial nas dificuldades. Por possibilitar a realização deste estudo e acrescentar sua experiência.

À Prof.ª Dr.ª Camila Domit, pela coorientação, por acrescentar sua experiência, ceder amostras de cetáceos e a estrutura do CEM-UFPR durante as coletas.

Ao Prof.° Dr. Marcos Cesar de Oliveira Santos, pela parceria e por ceder amostras de cetáceos.

À Dr.ª Mônica Petti e à Prof.ª Dr.ª Thais Corbisier, por cederem materiais de coleta, auxiliarem nas dúvidas e enriquecerem meu trabalho com seu conhecimento. A Dr.ª Paula F. Gheller, pela triagem da macrofauna bentônica. Ao Dr. Felipe Póstuma, pelo auxilio na identificação dos cefalópodes. Ao Prof. Dr. Henry Spach, ao Dr. Riguel Contente e à Prof.ª June Dias, pelas contribuições sobre a ictiofauna, no início do projeto.

Às Prof.ª Dr.ª Márcia Bícego e Prof.ª Dr.ª Elisabete Braga, pelas contribuições durante a entrevista para entrada no doutorado.

À Prof.ª Dr.ª Rosalinda Montone, ao Prof. Dr. Denis Abessa e ao Prof. Dr. Edson Moreira, pelas contribuições durante o exame de qualificação.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Celso (in memoriam) e Soeli. Ao meu pai, que sempre foi meu maior incentivador, agradeço pelo amor e ensinamentos, que me acompanharão por toda a vida. À minha mãe, minha companheira de vida, pela compreensão, amor e apoio. Por ajudar ativamente na realização deste trabalho e por possibilitar esta conquista em minha vida!

Aos meus familiares e amigos, especialmente aos meus irmãos e aos meus sobrinhos, pelo carinho e momentos de alegria.

Ao Raphael, pelos anos de parceria, compreensão e amor.

Aos colegas de LaQIMar, pela companhia e troca de conhecimentos, e ao técnico Alexandre Salaroli, pelo auxílio nas coletas e leituras no ICP.

Aos barqueiros e pescadores, que auxiliaram nas coletas.

Ao Instituto Oceanográfico e em especial aos funcionários da secretaria da pós.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 162446/2014-4), pelo apoio financeiro e institucional.

Resumo

A região costeira do Brasil é historicamente impactada por atividades antrópicas, que liberam contaminantes, como os metais pesados. Nos estuários de Paranaguá (PR), Cananéia e Santos (SP), tais atividades estão presentes em diferentes níveis. Neste estudo foram investigadas as concentrações de arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, selênio, zinco e mercúrio, além de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, em sedimentos, fragmentos vegetais e organismos marinhos, como invertebrados bentônicos, peixes bentívoros e mamíferos marinhos, coletados nos três estuários. As amostragens foram realizadas em 2015, sendo as análises de isótopos realizadas por EA-IRMS e as análises de metais pesados realizadas por ICP OES-VGA e ICP-MS. As razões isotópicas permitiram a distinção entre fontes de matéria orgânica e nível trófico. Exemplares da ictiofauna e de cetáceos analisados não apresentaram distinção entre os níveis tróficos 3 e 4, indicando uma dieta generalista para estes animais e potencial compartilhamento de nicho trófico. Os metais apresentaram maiores concentrações nos sedimentos do estuário de Santos, coincidindo com o local com maior intensidade de atividades antrópicas. Comparando os estuários há maior acumulação de: Cr, Cu, Zn e Hg em Paranaguá, As e Pb em Cananéia, e Cd, Ni e Se em Santos, resultados justificados por atividades antrópicas, fontes naturais e características geoquímicas de cada região. A tendência de biomagnificação de Se foi observada nas teias tróficas de todos os estuários, e de Zn e Hg nas teias de Paranaguá e Cananéia. Entretanto, As, Cr, Cu, Ni e Pb demostraram tendência a biodiluição nas teias tróficas estudadas, com maior bioacumulação em invertebrados bentônicos. Portanto, este estudo traz um panorama atual da distribuição espacial e trófica de metais pesados nos estuários, colaborando com o monitoramento e ações de gestão costeira.

Palavras chave: Metais; Isótopos estáveis de carbono e nitrogênio; Biodisponibilidade; Complexo Estuarino de Paranaguá; Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia Iguape; Complexo Estuarino de Santos e São Vicente.

Abstract

The coastal region of Brazil is historically impacted by anthropic activities, which release contaminants such as heavy metals. In the estuaries of Paranaguá (PR), Cananéia and Santos (SP), these activities are present in different levels. In the present study, concentrations of arsenic, cadmium, lead, copper, chromium, nickel, selenium, zinc and mercury were investigated, as well as stable carbon and nitrogen isotopes in sediments, plant fragments and marine organisms such as benthic invertebrates, benthivorous fish and marine mammals, collected in the three estuaries. Samples were collected in 2015, with isotope analysis performed by EA-IRMS and heavy metal analysis performed by ICP OES-VGA and ICP-MS. Isotopic ratios allowed the distinction between organic matter sources and trophic level. The specimens of the ichthyofauna and cetaceans analyzed did not present distinction between trophic levels 3 and 4, indicating a generalist diet for these animals and a potential sharing of trophic niche. The metals have presented higher concentrations in the sediments from Santos estuary, what coincides with the place with greater intensity of anthropic activities. Comparing the estuaries, there is more bioaccumulation of Cr, Cu, Zn and Hg in Paranaguá, As and Pb in Cananéia, and Cd, Ni and Se in Santos; results which are justified by anthropic activities, natural sources and geochemical characteristics of each region. A biomagnification tendency of Se was observed in the trophic webs of all estuaries, and Zn and Hg in the Paranaguá's and Cananéia's webs. However, As, Cr, Cu, Ni and Pb displayed a tendency to biodilution in the studied trophic webs; with a higher bioaccumulation in benthic invertebrates. Therefore this study provides a current overview of the spatial and trophic distribution of heavy metals in the estuaries. Thus, it is collaborating with the monitoring and actions of coastal management.

Keywords: Metals; Stable isotopes of carbon and nitrogen; Biodisponibility; Paranaguá Estuarine Complex; Cananéia-Iguape Estuarine/Lagoon System; Santos-São Vicente Estuarine Complex.

1. Introdução

Estuários e baías constituem os únicos sistemas costeiros semifechados, com ligação com o oceano adjacente, onde ocorrem interações dinâmicas entre a água doce derivada da drenagem continental, a água marinha, o sistema terrestre e a atmosfera (Day Jr. et al., 1987). Têm grande importância ecológica, e devido sua localização, se tornaram essenciais para o desenvolvimento econômico, social e urbano. Portanto, estes ambientes são suscetíveis à contaminação por metais, pois retém e são um caminho de transporte dos contaminantes que entram pela via fluvial e pela zona costeira para os oceanos (Clark, 2001; Ekpo e Ibok, 1999; Niencheski et al., 1999; Montavanelli, 1999).

Considerando que no Brasil os estuários foram as primeiras áreas costeiras ocupadas por assentamentos urbanos, portos e indústrias, estes locais são historicamente atingidos pela contaminação por metais provenientes de fontes antrópicas. Apesar dos esforços para a conservação das regiões costeiras e estuarinas, tais ambientes são continuamente degradados, especialmente aqueles que se localizam próximos a centros de alta densidade populacional e com portos e indústrias, por receberem maior aporte de contaminantes químicos devido à proximidade com a fonte (Kehrig et al., 2006). Como nas regiões dos complexos estuarinos de Paranaguá (PR), Cananéia (SP) e Santos (SP), áreas investigadas neste estudo, nas quais tais fontes estão presentes em diferentes intensidades (Azevedo et al., 2009; Marone et al., 2005). Dessa forma, a caracterização e avaliação dos impactos que afetam esses ambientes são fundamentais para a conservação dessas regiões, sendo o desenvolvimento sustentável um dos maiores desafios atuais à pesquisadores e gestores (Chapman e Wang, 2001).

Os metais são elementos químicos presentes na água do mar em quantidades reduzidas (da ordem de µg kg^{-1} e mg kg^{-1}) e muito reativos, sendo rapidamente removidos para o sedimento ou assimilados por organismos marinhos. Eles representam um problema devido a sua toxicidade, capacidade de acumulação na biota, persistência e estabilidade no ambiente, ou seja, não são destruídos por nenhum processo químico ou biológico (Islam e Tanaka, 2004). Os metais podem entrar no ambiente estuarino por diversas fontes

naturais e antropogênicas, tais como escoamento de tempestades, precipitação atmosférica, intemperismo das rochas, erosão dos solos, efluentes e resíduos domésticos, industriais e agroindustriais, lixiviação de aterros, atividades portuárias como dragagens, despejo de resíduos de navios, aporte de material solúvel e particulado proveniente de rios (Azevedo et al., 2009; Clark, 2001; Dehn et al., 2006; Laws, 1993).

Metais ocorrem naturalmente na crosta terrestre e apresentam papel fundamental para o funcionamento da vida no planeta, alguns destes elementos são considerados micronutrientes essenciais como zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), cobalto (Co), ferro (Fe), alumínio (Al), escândio (Sc) manganês (Mn) e níquel (Ni), pois são essenciais às atividades metabólicas dos organismos, e se encontram no limite entre sua essencialidade e toxicidade. Outros como cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) não possuem função biológica conhecida e apresentam extrema toxicidade, tornando necessário o monitoramento destes em regiões estuarinas sensíveis a contaminação. O arsênio (As) e o selênio (Se) são metalóides, pois apresentam características de metais e não metais, sendo considerados de forma geral metais devido à toxicidade, mesmo o Se sendo essencial ao metabolismo de organismos (Feroci et al., 2005; Karadede-Akin e Unlu, 2007). Atenção especial é dispensada ao Hg, que possui alta mobilidade e afinidade com matéria orgânica, além de grande capacidade de biomagnificação, sendo um dos metais mais nocivos à biota principalmente em sua forma metilada (Bearhop et al., 2000; Seixas et al., 2009). Há controvérsias na utilização do termo “metais pesados”, porém este tem sido utilizado por diversos estudos com enfoque em meio ambiente, toxicológicos e biológicos ao longo do tempo, sendo aceito internacionalmente e respaldando a utilização do termo para abordar metais e metalóides sem distinção (Duffus, 2002; Tchounwou et al., 2012).

A forma como o metal pesado se apresenta no ambiente, ou seja, sua especiação, determina a biodisponibilidade e está diretamente relacionada com a toxicidade. Em ambientes estuarinos o comportamento destes elementos oscila entre a fase dissolvida e a fase particulada, em uma dinâmica complexa, interagindo com material em suspensão, sedimentos e complexantes orgânicos e inorgânicos, e sendo alterados em função de características como salinidade, temperatura e pH que variam com a mistura de água doce e marinha. Além disso,

durante a mistura estuarina, podem ocorrer processos de adição ou remoção de diferentes elementos, a adição ocorre através da ressuspensão do sedimento pela maré, dessorção das partículas em suspensão ou fontes antropogênicas; a remoção ocorre através da adsorção em partículas sólidas, floculação de material coloidal e de interações biológicas. Sendo a dinâmica dos metais pesados em estuários extremamente complexa e influenciada por diversos processos biológicos, físico e químicos dependentes também da hidrodinâmica estuarina (Baird, 2002; Cabelo-García et al., 2003; Waeles et al., 2004).

Assim, a avaliação da presença de metais pesados em estuários deve considerar os processos que governam sua biodisponibilidade e especiação, fatores importantes e de difícil compreensão, visto que o ambiente é extremamente dinâmico e altera o comportamento destes elementos (Laws, 1993; Waeles et al., 2004). A biota e os sedimentos são as matrizes mais utilizadas em monitoramentos ambientais (Lana org. [et al.], 2006). Os sedimentos, particularmente de estuários, são reconhecidos como repositórios de contaminantes (Chen et al., 2009). Os organismos são capazes de integrar as variações das concentrações de poluentes ao longo do tempo, acumular metais em seus tecidos mesmo quando a água possui níveis abaixo do estabelecido pela legislação, acompanhar o aumento causado pela bioacumulação, e consequente biomagnificação. Portanto, a determinação de metais na biota deve integrar programas de monitoramento e avaliação do ambiente marinho e costeiro (Lana org. [et al.], 2006; Marcovecchio, 2004).

A bioacumulação é definida como a transferência de metais a partir de uma fonte, como a água, os sedimentos ou os alimentos, para um organismo. Estes elementos se acumulam e as concentrações obtidas nos organismos refletem a quantidade dos elementos que foi ingerida e retida em seus tecidos. A biomagnificação ocorre quando há um aumento na concentração de metais, ao longo de ao menos duas posições tróficas em uma teia alimentar (Barwick e Maher, 2003; Santana et al., 2017).

Desta forma, a concentração de metais pesados em organismos marinhos depende tanto da contaminação do ambiente, como de fatores ecológicos como a dieta e a posição trófica que ocupam (Das et al., 2004). Compreender as relações tróficas complexas, que envolvem energia e fluxo de nutrientes, através de avaliações quantitativas dos níveis tróficos, e as vias de

contaminação destes ambientes são de grande importância para a gestão costeira e para compreender a estrutura do ecossistema (Lindeman, 1942).

As contribuições de diferentes fontes primárias de matéria orgânica para a teia trófica e a posição trófica das espécies podem ser determinadas através da razão de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$), e nitrogênio ($\delta^{15}N$), respectivamente. A avaliação da razão isotópica de nitrogênio é utilizada para rastrear a transferência de matéria orgânica de diferentes origens ao longo de teias tróficas (Cheung e Wang, 2008). Os valores de isótopos estáveis de nitrogênio obtidos para um consumidor estão relacionados com os obtidos para sua presa, aumentando em média 3,4 ‰ por nível trófico (De Niro e Epstein, 1981; Peterson e Fry, 1987). Este incremento contínuo, permite testar a relação entre níveis tróficos e concentração de metais nos tecidos dos organismos marinhos, além de determinar a posição trófica do organismo mesmo quando sua dieta não é previamente determinada (Cabana e Rasmussen, 1994; De Niro e Epstein, 1981).

Diversos estudos têm utilizado isótopos estáveis de nitrogênio como indicadores de nível trófico para investigar a transferência, bioacumulação e biomagnificação de contaminantes em teias tróficas marinhas (Chen et al., 2009; Das et al., 2004; Dehn et al., 2006; Fisk et al., 2001; Senn et al., 2010). Porém, poucos estudos utilizaram esta ferramenta analítica para verificar a biomagnificação de metais em teias tróficas marinhas na costa brasileira (Bisi et al., 2012; Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013). Apesar da complexidade das relações tróficas em regiões tropicais, que envolve diversas espécies e alternativas de presas, o conhecimento destas relações é essencial para compreensão das vias de contaminação no ecossistema marinho, a biomagnificação e a bioacumulação de metais pesados (Jarman et al., 1996).

Neste estudo os níveis de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Se, Zn e Hg foram estimados na biota e em sedimentos coletados no estuário de Paranaguá, no estado do Paraná, e nos estuários de Cananéia e Santos, no estado de São Paulo. Com o objetivo de conhecer o comportamento destes contaminantes ao longo da teia trófica, e detectar o processo de biomagnificação. A fim de caracterizarmos as teias tróficas das três regiões estuarinas estudadas, expostas a diferentes níveis de pressões antrópicas, foram selecionadas espécies para a avaliação com base na dieta e hábitos de mamíferos marinhos.

Dentre os mamíferos marinhos, os cetáceos costeiros são predadores de topo de teia trófica, com longo período de vida, sensíveis às mudanças ambientais e suscetíveis à impactos antrópicos (Moore, 2008). Ainda, por serem mamíferos e se alimentarem de espécies consideradas recursos pesqueiros pelos seres humanos, as informações obtidas quanto a biomagnificação e bioacumulação nestes animais podem refletir potenciais impactos negativos à saúde humana (Bossart, 2006; Wells et al., 2004). Devido a estas características são considerados sentinelas ambientais (Moore, 2008; O'shea e Odell, 2008). Atualmente as espécies costeiras estão expostas à diversas fontes de estresse antrópicas, e pesquisas com enfoque na ecologia, habitat preferencial e relações tróficas destes animais são necessárias para avaliar os impactos cumulativos que os afetam e monitorizar as potenciais ameaças à conservação das espécies e do ecossistema (Baptista et al., 2016; Barros et al., 2010; Bisi et al., 2013; Botta et al., 2012).

Entre os cetáceos costeiros sob maior ameaça na costa brasileira estão o boto-cinza (*Sotalia guianensis*, Van Beneden, 1864) e a toninha (*Pontoporia blainvillei,* Gervais & D'Orbigny, 1844) (Azevedo et al., 2017; Danilewicz et al., 2010; Secchi et al., 2003). Atualmente as populações brasileiras de *S. guianensis* são consideradas como "vulneráveis" e de *P. blainvillei* como "criticamente em perigo" (MMA 444/2014). Entre as ameaças estão a captura acidental em redes de pesca, os efeitos da poluição, as atividades de sísmica na plataforma continental e o intenso tráfego de embarcações nas regiões costeiras e estuarinas (Rocha-Campos et al., 2011). Devido a esta vulnerabilidade, ambas as espécies estão incluídas em planos nacionais de ação para a conservação de espécies ameaçadas (Rocha-Campos et al., 2011).

O *S. guianensis* e a *P. blainvillei* apresentam dieta generalista que inclui peixes, crustáceos e moluscos (Di Beneditto et al., 2011; Di Beneditto e Ramos, 2004; Kehrig et al., 2009; Lopes et al., 2012). Entre os itens que compõe a dieta estão as espécies de peixe bentívoros Scianidae: *Stellifer rastrifer* (Cangoá, Bloch, 1790), *Paralonchurus brasiliensis* (Maria-luiza, Steindachner, 1875) e *Isopisthus parvipinnis* (Pescada tortinha, Cuvier, 1830), os quais são registrados em regiões estuarinas do sul e sudeste do Brasil (Almeida e Branco, 2002; Branco et al., 2005; Camargo e Isaac, 2004; Giannini e Paiva Filho, 1990; Muto et al., 2014a; Robert et al., 2007; Romero et al., 2008; Soares, 1989). Além do

cefalópode *Lolliguncula brevis* (Blainville, 1823), item alimentar de ambas as espécies em diversas regiões da costa brasileira (Baptista et al., 2016; Coelho et al., 2010; Di Beneditto e Siciliano, 2007; Hardt et al., 2013; Lopes et al., 2012).

Seguindo a estrutura trófica, as espécies predadas por cetáceos se alimentam de espécies que compõe a macrofauna bentônica, incluindo os crustáceos, moluscos e poliquetas, dando ênfase aos principais grupos presentes na dieta dos peixes e do cefalópode citados acima e registrados em estuários (Camargo e Isaac, 2004; Coelho et al., 2010; Kehrig et al., 2009; Muto et al., 2014a; Soares, 1989). Para a avaliação da complexa teia dos cetáceos é importante incluir a análise de fragmentos vegetais, que são considerados como base das teias tróficas estuarinas, visto que a alta produção de matéria orgânica pela vegetação contribui para a acumulação de detritos que servem de alimento. Além disso, em analises tróficas e de bioacumulação, os sedimentos são indicadores de fonte de matéria orgânica para a teia trófica estudada (Claudino et al., 2015; Corbisier et al., 2006).

A avaliação das concentrações de metais, sua influência sobre a biota e os possíveis efeitos ao longo da estrutura e dinâmica trófica, são de grande interesse dos órgãos ambientais em todo o mundo. Em razão de suas características como persistência no ambiente, perturbação aos processos biológicos em função de sua acumulação e alta toxicidade, bem como em função de outros efeitos adversos que podem causar sobre os ecossistemas aquáticos, seu estudo e monitoramento no ambiente são de extrema importância. Além disso, a avaliação das condições de saúde da biota se faz necessária por razões ecológicas, socioeconômicas e de saúde pública (Azevedo et al., 2009; Ekpo e Ibok, 1999).

Diversos estudos focam na quantificação de metais em diferentes organismos marinhos e locais da costa brasileira, como no Complexo Estuarino de Paranaguá, Paraná (Angeli et al., 2013), na costa do Rio de Janeiro (Kehrig et al., 2006, 2009; Seixas et al., 2009, 2012), no estuário do Rio Sal, Sergipe (Barbieri et al., 2010), na baía de Vitória, Espírito Santo (Joyeux et al., 2004), no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo (Azevedo et al., 2011; Fernandez et al., 2014; Salgado et al., 2015) e na Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul (Niencheski et al., 2001). Outros trabalhos tratam das relações tróficas nos estuários e teias alimentares marinhas no Brasil, utilizando medições de

isótopos de nitrogênio, como: Petti et al. (1997) e Corbisier et al. (2006) em Ubatuba (SP); Claudino et al. (2015) no estuário do Rio Mamanguape (PB); Corbisier et al. (2014), Di Beneditto (2011), Soares et al. (2014) no estado do Rio de Janeiro; Muto et al. (2014a) na baía de Santos (SP) e Nagata et al. (2015) no estuário de Cananéia.

Porém, são raros os estudos que abordam a quantificação de metais e de isótopos, a fim de delinear as relações tróficas e a biomagnificação destes compostos, realizados no Brasil somente na costa norte do Rio de Janeiro (Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013, 2016), nas Baías de Guanabara, Sepetiba e Ilha Grande (Bisi et al., 2012), e no Complexo estuarino de Santos-São Vicente (Muto et al., 2014b), onde foram analisados somente o Hg e Se. Desta forma, o presente estudo é o primeiro a utilizar razões isotópicas para caracterizar uma teia trófica baseada em mamíferos marinhos nos estuários de Paranaguá, Cananéia e Santos e investigar a bioacumulação e biomagnificação de diversos metais. Sendo de grande importância por seu ineditismo nas áreas, por possibilitar a comparação dos níveis de metais pesados de teias tróficas de estuário com diferentes níveis de pressão antrópica, estabelecer a relação existente entre as espécies escolhidas para compor a teia trófica e a origem da matéria orgânica, resultados que auxiliam na compreensão das vias de contaminação e na gestão adequada destes ecossistemas.

Com base no que foi exposto, a hipótese deste trabalho consiste em verificar o comportamento distinto dos metais pesados em organismos de diferentes níveis tróficos, pertencentes a uma teia trófica pré-estabelecida para cada região. Desta forma, foram estabelecidos o objetivo e as etapas a serem cumpridas no presente estudo.

2. Objetivos

Avaliar o comportamento dos metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn e Hg) ao longo de uma teia trófica pré-estabelecida nos sistemas estuarinos de Paranaguá, Cananéia e Santos.

Para alcançar o objetivo proposto foram realizadas as seguintes etapas:

- Estabelecer a relação existente entre as espécies escolhidas para compor a teia trófica, avaliando o nível trófico a que pertencem e as fontes de matéria orgânica nestes ecossistemas, através da quantificação de isótopos estáveis de nitrogênio ($\delta^{15}N$) e de carbono ($\delta^{13}C$).
- Verificar a distribuição espacial de metais pesados e caracterizar os sedimentos dos estuários de Paranaguá, Cananéia e Santos.
- Avaliar a biacomulação e biomagnificação de metais pesados em organismos de diferentes níveis tróficos nos estuários de Paranaguá, Cananéia e Santos.
- Verificar como a bioacumulação de metais pesados é influenciada por fatores biológicos e diferentes tecidos analisados em peixes e cetáceos.
- Comparar os níveis de metais pesados encontrados nos sedimentos e na biota entre os estuários de Paranaguá, Cananéia e Santos e avaliar a potencial relação com o grau de impactos destas regiões.

3. Materiais e métodos

3.1. Área de estudo e amostragem

As áreas de estudo (Figura 1) compreendem três estuários localizados nos estados do Paraná e de São Paulo, os quais fazem parte da costa sul e sudeste do litoral brasileiro: Paranaguá, Cananéia e Santos.

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, compreende uma área de 612 Km² (Bigarella, 1978). O CEP é composto por dois embaiamentos: a baía das Laranjeiras, e a baía de Paranaguá propriamente dita, com 56 km de extensão, correspondendo ao eixo principal Leste-Oeste, incluindo a baía de Antonina (Marone et al., 2005). Nas margens do CEP, encontra-se a maior fixação humana da costa paranaense com aproximadamente 197.231 pessoas (IBGE, 2010), distribuídas entre os municípios de Guaraqueçaba, Antonina e Paranaguá. O CEP é um sistema ambiental de extrema importância ecológica, devido à área remanescente de Mata Atlântica, a qual conferiu à região, o título de patrimônio da humanidade e Reserva da biosfera (UNESCO, 1999). Além disso, tem grande importância econômica no estado do Paraná, pois abriga os Portos de Paranaguá e de Antonina, sendo o primeiro considerado o maior porto graneleiro da América Latina (Choueri et al., 2009; Soares e Barcelos, 1995).

O sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SELCI) situa-se no extremo sul da costa paulista, é limitado ao sul pelo canal do Ararapira e ao norte com a Barra do Icapara, totalizando 110 km de extensão, seu canal principal (Mar de Cananéia) corre paralelo a Ilha Comprida (Besnard, 1950). A população da região totaliza 50.092 habitantes, nas cidades de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida (IBGE, 2010). Apesar de estar entre dois estuários considerados poluídos (CETESB, 2008), no SELCI há predomínio de manguezais e a principal atividade realizada é a pesca, sendo considerado uma área pouco poluída, em estudos de biomonitorização (Azevedo et al., 2009). Além disso, é uma área protegida e reconhecida como Patrimônio Natural da Humanidade pela UNESCO, desde 1999 (Amorim et al., 2008), e recentemente foi considerada como área de proteção ambiental de Cananéia-Iguape-Peruíbe e incluída como

sítio RAMSAR, na Lista de Zonas Húmidas de Importância Internacional (MMA, 2017).

Desta forma, o CEP e o SELCI compõem a região com maior remanescente do ecossistema Mata Atlântica, com alta produtividade pesqueira e biodiversidade, o que confere as áreas os títulos de *World Heritage site and hot spot* de biodiversidade (UNESCO, 1999).

O Complexo estuarino de Santos-São Vicente (CESSV) é composto pela baía de Santos e de São Vicente, localiza-se no litoral central do estado de São Paulo, com uma área total de 2.372 km^2 e 40 km de extensão. Margeado pelas cidades de Santos, São Vicente, Cubatão, Guarujá e Praia Grande, tem uma população de 1.423.368 habitantes (IBGE, 2010). A região costeira da baía de Santos é altamente urbanizada, além de ser um polo industrial petroquímico e metalúrgico (complexo industrial de Cubatão), comercial e portuário, neste estuário está instalado o Porto de Santos, maior porto comercial da América Latina (Azevedo et al., 2009; CETESB, 2008; Virga et al., 2007).

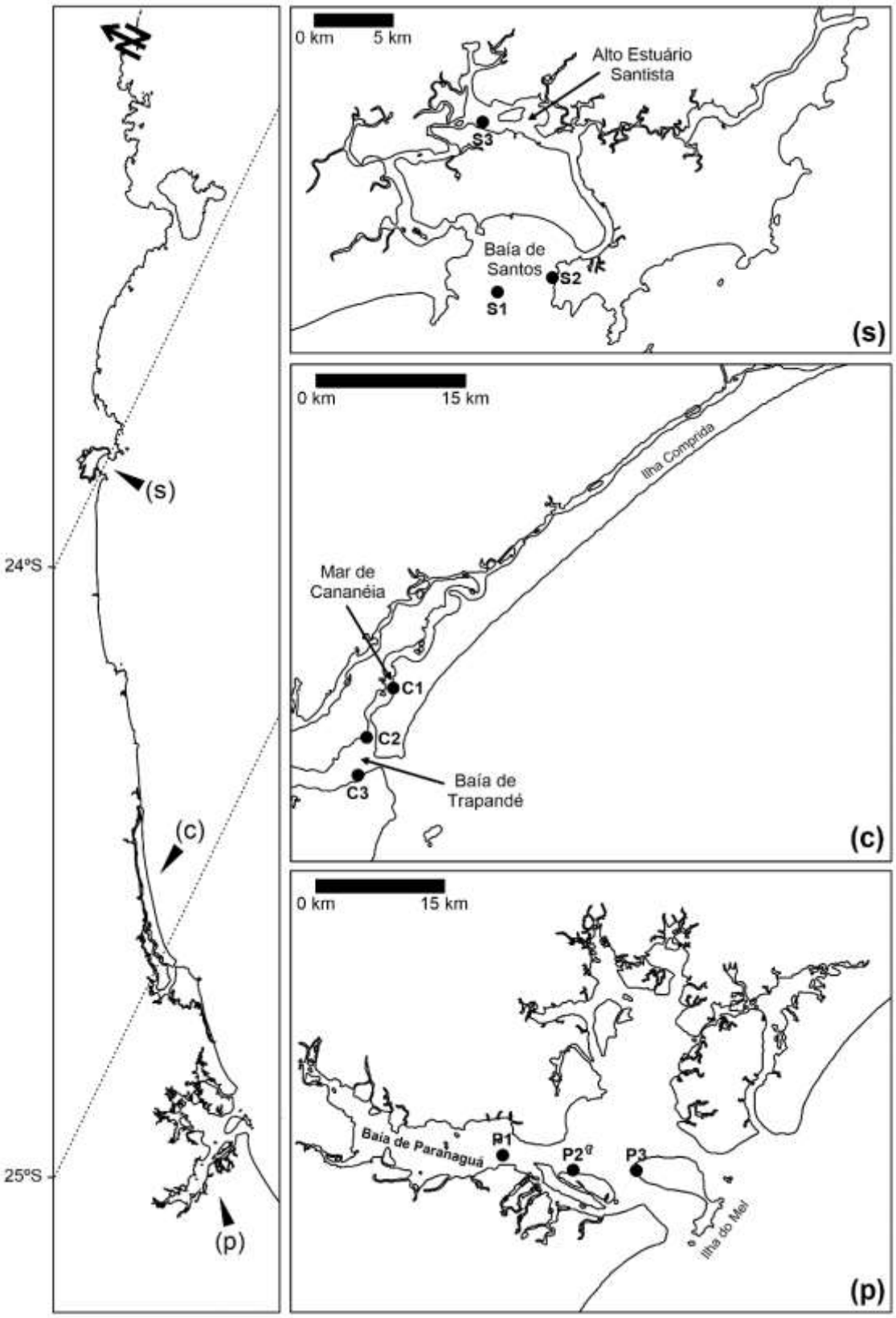


Figura 1. Áreas de estudo (p) Complexo Estuarino de Paranaguá, (c) Sistema Estuarino lagunar de Cananéia-Iguape e (s) Complexo Estuarino de Santos-São Vicente e pontos de amostragem no CEP (P1, P2 e P3), SELCI (C1, C2 e C3) e CESSV (S1, S2 e S3).

As amostragens foram realizadas em todos os estuários no verão e no inverno de 2015, para que a sazonalidade fosse representada. O período de amostragem foi concentrado entre 29 de janeiro a 5 de fevereiro e entre 25 a 28 de agosto, respectivamente verão e inverno, para evitar variações climáticas extremas entre as áreas durante as amostragens de mesma estação. Com a autorização para atividades com finalidade científica do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) número 47513-1.

A amostragem no CEP foi restrita à Baía de Paranaguá (eixo Leste-Oeste, Figura 1), com um ponto interno (P1) próximo ao porto de Paranaguá e a um terminal portuário de fertilizantes (Terminal Fospar), um ponto intermediário próximo à Ilha Rasa da Cotinga (P2) e um ponto próximo a ponta oeste da Ilha do Mel (P3).

A amostragem no SELCI foi realizada em três pontos, um no Mar de Cananéia (C1), próximo a ilha Comprida e a Ilha do Pai Mato, e dois na Baía de Trapandé, um próximo a Ponta do Arrozal e de baixios (C2), e outro próximo à Ilha do Cardoso (C3).

Na região do CESSV a amostragem foi realizada em um ponto interno, no alto estuário santista, região entre o Porto Alemoa e uma área de manguezal (S3), onde desembocam os Rios Cubatão, Cascalho, Casqueiro e Piaçaguera, e em dois pontos na Baía de Santos, um ao sul, em frente a barra de São Vicente e o Morro Itaipu (S1) e outro próximo à Ilha das Palmas, ao Morro dos Limões e em frente a ponta da Praia de Santos (S2).

Em cada ponto foram obtidas amostras de sedimento superficial e macrofauna bentônica através de amostradores do tipo van Veen. As amostras da macrofauna bentônica foram lavadas em peneiras (1 mm), os organismos foram separados ainda com vida e congelados para posterior identificação em laboratório. Durante a amostragem da macrofauna bentônica, foram coletadas amostras de fragmentos vegetais, os quais foram separados e posteriormente analisados, pois contribuem com informações sobre a influência continental nas teias estudadas.

A amostragem de peixes (*Stellifer rastrifer, Paralonchurus brasiliensis* e *Isopisthus parvipinnis*) e cefalópodes (*Lolliguncula brevis)* foi realizada com barcos de pesca alugados, utilizando redes de arrasto de portas, com arrastos padronizados de 5 minutos de duração no período diurno. Considerando a

diversidade de itens obtidos pela amostragem, sempre que possível, somente as espécies alvo do presente estudo foram coletadas, sendo estas separadas em sacos plásticos de polietileno ainda em campo, e mantidas congeladas em caixas térmicas para posterior medição e extração das amostras em laboratório.

As amostras de tecidos de exemplares de *S. guianensis* são provenientes de carcaças encontradas mortas ou oriundas de captura acidental na região do CEP, fornecidas pelo LEC (Laboratório de Ecologia e Conservação - mamíferos e tartarugas marinhas do Centro de Estudos do Mar – Universidade Federal do Paraná). No SELCI, as amostras de tecidos de *S. guianensis* e *P. blainvillei* foram fornecidas pelo Laboratório de Biologia e Conservação de Mamíferos aquáticos (Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo), e são provenientes de captura acidental. Para o CESSV não foram obtidas amostras de cetáceos para inclusão no presente estudo.

3.2. Análises biológicas

Em laboratório, as amostras da macrofauna bentônica foram triadas por características morfológicas, e com o auxílio de especialista foram identificadas ao nível de Família e separadas de acordo com o hábito alimentar, totalizando 92 exemplares (dados disponíveis em Apêndices). Foram priorizados crustáceos bentônicos, moluscos e poliquetas, por serem as principais presas dos peixes selecionados para este estudo, e analisados organismos inteiros, sem concha ou carapaça.

Os exemplares da ictiofauna foram mensurados quanto ao comprimento total (em milímetros - da ponta do focinho até a parte posterior da nadadeira caudal) e a massa corpórea (em gramas), e identificados seguindo Menezes e Figueiredo (1980). Os 775 exemplares coletados foram separados conforme a classe ontogenética, por meio do exame das gônadas e da classe de tamanho (dados disponíveis em Apêndices). Foram analisados o tecido muscular dorsal e o fígado dos peixes, em amostras compostas, as quais foram extraídas considerando todos os cuidados necessários para evitar a contaminação, sendo que na sequência foram liofilizadas e maceradas (Lana org. [et al.], 2006). O único local em que não foram capturados peixes foi o ponto S3, localizado no

alto estuário santista, local com elevado impacto antrópico e com fauna pobre, possivelmente consequência das atividades humanas.

Os mesmos procedimentos adotados para o processamento dos tecidos dos peixes foram adotados para as 26 amostras individuais de tecido muscular e de fígado dos *S. guianensis* e *P. blainvillei* (dados disponíveis em Apêndices). As amostras foram obtidas de animais em diferentes estágios de decomposição e mantidas congeladas até o processamento.

As concentrações de metais pesados no músculo são geralmente menos variáveis e refletem a exposição ao metal em um maior período de tempo com relação a outros tecidos (Chouvelon et al., 2017; Wang e Rainbow, 2010). Por este motivo, o músculo foi eleito o tecido analisado em peixes e mamíferos marinhos, a fim de analisar os processos de bioacumulação e biomagnificação nas teias tróficas.

3.3. Análises químicas

Para garantir a qualidade das análises, foram adotadas medidas preventivas à contaminação, entre elas a limpeza dos materiais utilizados. Toda a vidraria utilizada foi descontaminada por imersão durante 24 horas em solução de extran (5%), em seguida durante o mesmo período em solução de HNO_3 (7,5%), e por fim lavada com água destilada. Além disso, foi realizado o controle analítico por meio de análises de materiais de referência certificados específicos para cada tipo de amostra, que garantem a rastreabilidade e controle dos métodos adotados.

3.3.1. Análise de metais pesados

Para a digestão das amostras da biota, nas quais foram analisados todos os elementos de interesse, exceto o Hg, a metodologia utilizada foi adaptada de Moreira (2010), e descrita detalhadamente em Trevizani et al. (2016) (Figura 2). Esta metodologia também foi utilizada para a extração de metais pesados em exemplares da macrofauna bentônica, mas neste caso incluindo o Hg, sendo adaptada para um volume final de 10 mL, e aquecimento do bloco digestor à 40°C.

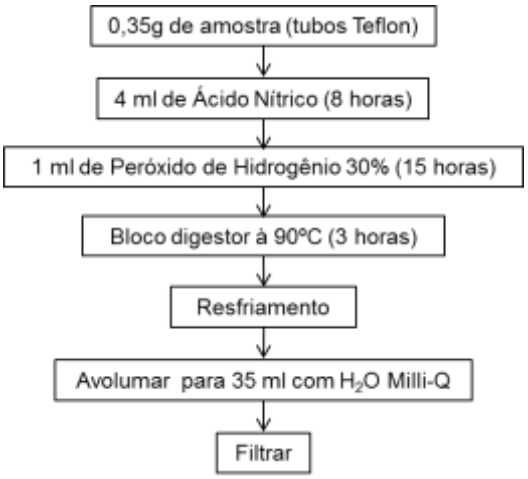


Figura 2. Fluxograma de digestão das amostras da biota para análise de metais pesados.

A digestão das amostras de sedimentos, em que foram quantificados os metais (Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Mn, Pb, Sc, Se e Zn) foi baseada no método 3050B de digestão ácida para sedimentos (USEPA,1996), e segue a sequência de procedimentos expostas na Figura 3.

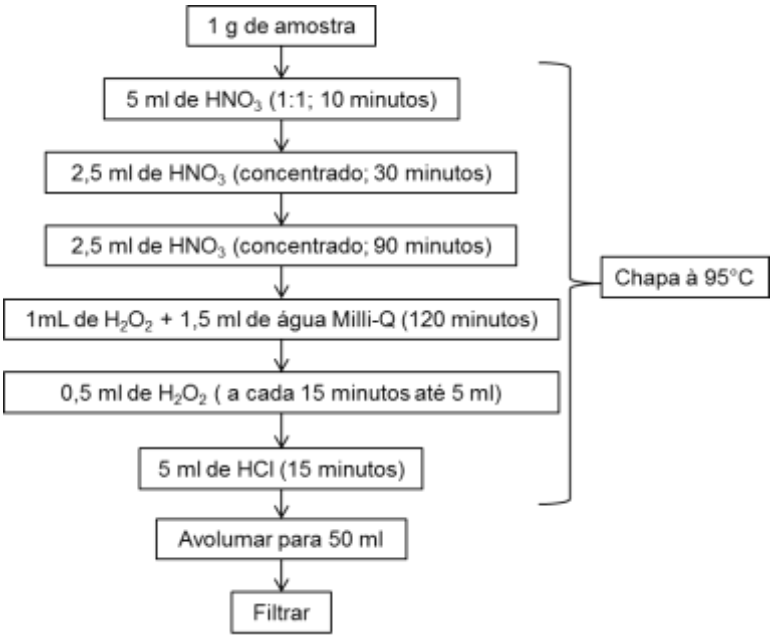


Figura 3. Fluxograma de digestão das amostras de sedimentos para análise de metais pesados.

Para o Hg a metodologia de digestão foi a adaptada do método 7471A (USEPA, 1994), utilizada para digestão das amostras biológicas e de sedimentos, descrita na Figura 4.

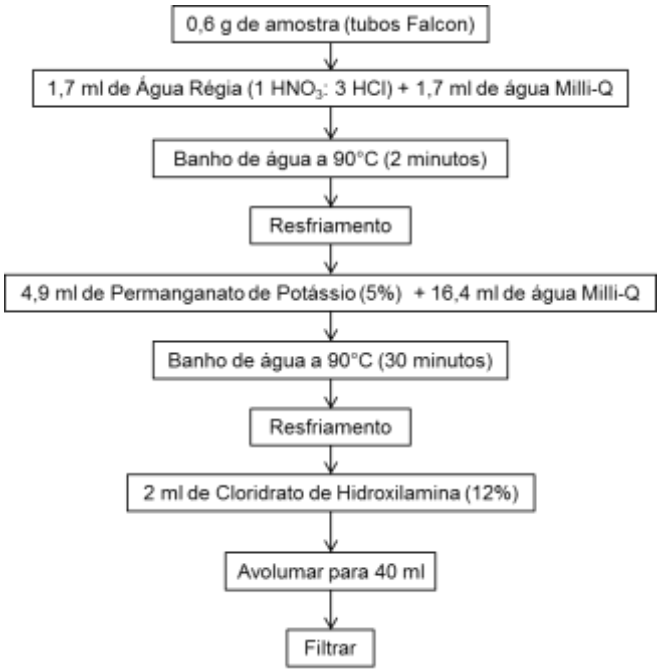


Figura 4. Fluxograma de digestão das amostras de biota e de sedimentos para análise de mercúrio.

Para análise dos metais pesados na biota e nos sedimentos, utilizou-se a técnica analítica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES - equipamento Varian, modelo 710ES). Para a análise de Hg, a técnica de ICP OES foi associada ao VGA (Geração de Vapor Frio), a fim de aumentar os limites de detecção do equipamento. Com exceção dos exemplares da macrofauna bentônica, nos quais os metais pesados, incluindo o Hg, foram analisados através da técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS – equipamento iCAP Q – Thermo Scientific), devido à baixa massa disponível para a análise.

3.3.2. Análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio e Granulometria

A metodologia aplicada para determinação dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}C$) e de nitrogênio ($\delta^{15}N$) na biota e nos sedimentos foi baseada no método de Hobson e Welch (1992), na qual as amostras são liofilizadas e maceradas.

Para as amostras de sedimentos, o teor carbonato de cálcio (%$CaCO_3$) foi determinado, seguindo as etapas expostas na figura 5.

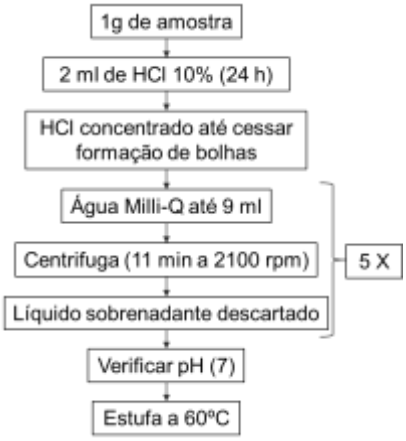


Figura 5. Método utilizado para extração de $CaCO_3$ nas amostras de sedimentos.

As amostras de sedimentos sem $CaCO_3$ foram utilizadas na determinação de carbono orgânico total (COT) e da razão isotópica de carbono ($\delta^{13}C$), enquanto nas amostras de sedimentos sem tratamento prévio foram determinados o teor de nitrogênio total (NT) e a razão isotópica de nitrogênio ($\delta^{15}N$). Entre 6 e 8 mg de amostra de sedimentos foram acondicionadas em cápsulas de estanho e submetidas ao analisador elementar *Costech Instruments Elemental Combustion System* acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica *Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS* (EA-IRMS).

As amostras da biota não passaram por tratamento prévio, foram pesadas 0,5 mg de amostra, acondicionadas em cápsula de estanho e submetidas à análise de teor de nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT), razão isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) e a razão isotópica de nitrogênio ($\delta^{15}N$) no Espectrômetro de massas EA-IRMS (*Elemental analyser – Isotope Ratio Mass Spectrometer*).

Os conteúdos de COT e NT foram apresentados em porcentagem (%) e as razões isotópicas ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) foram expressas em notação δ como partes por mil (‰) (Hobson e Welch, 1992; Peterson e Fry, 1987), de acordo com a seguinte equação:

$$\delta = \left(\frac{R_{amostra}}{R_{referência}} \text{ X } 1000\right) \qquad \text{Equação 1}$$

Sendo:

$R_{amostra}$: razão isotópica determinada na amostra

$R_{referência}$: razão isotópica determinada no padrão de referência (gás CO_2 para $\delta^{13}C$ e N_2 para $\delta^{15}N$).

As porcentagens em massa de COT e NT foram obtidas através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes dos picos obtidos do padrão e da amostra:

$$\% = \left(\frac{\%_{padrão} \text{ X } m_{padrão}}{A_{padrão}}\right) \text{ X } A_{amostra} \qquad \text{Equação 2}$$

Sendo:

$m_{padrão}$: massa do padrão utilizada;

$A_{padrão}$: área do pico do padrão;

$A_{amostra}$: área do pico da amostra.

O padrão utilizado foi o Solo LECO (502 – 309 – LECO Corporation), para a quantificação das porcentagens, cujo teor de carbono é 13,77% e de nitrogênio 0,81%.

A quantidade de lipídeos nos tecidos utilizados para a análise de isótopos estáveis pode alterar os valores de $\delta^{13}C$, porém não há um consenso na literatura sobre a extração lipídica (Hardt et al., 2013; Tieszen et al., 1983). No presente estudo a $\delta^{13}C$ (‰) foi corrigida quando a razão C: N foi superior a 3,5, valor que indica que não há lipídeos extraíveis (Kiljunen et al., 2006; Post et al., 2007). A correção foi realizada através da equação aritmética proposta por Kiljunen et al. (2006), modelo dividido em duas equações: a primeira para o cálculo da quantidade de lipídeos (L) na amostra, e a segunda, para o cálculo do $\delta^{13}C$ corrigido:

$$L = 93/[1 + \left(0{,}246 * \frac{C}{N} - 0{,}775\right)^{-1}] \qquad \text{Equação 3}$$

$$\delta^{13}C\ cor = \delta^{13}C + D[0{,}048 + \frac{3{,}90}{(1+\frac{287}{L})}]$$ Equação 4

Na qual, D= 7,018 ± 0,263 (valor da diferença isotópica entre proteína e lipídeo).

A análise granulométrica permite quantificar a medida do tamanho dos grãos, neste estudo apenas a porcentagem da fração fina dos sedimentos (silte e argila) foi determinada, através de peneiramento úmido, em peneira de 63µm. O enfoque do estudo na fração menor do que 63µm, se justifica porque a maior parte dos contaminantes são adsorvidos nos grãos finos, nos quais a superfície de contato é maior (Förstner e Salomons, 1980).

3.4. Análise dos resultados

Os resultados foram avaliados por meio de análises estatísticas utilizando os softwares Statistica 8.0 portable (Statsoft), Microsoft Excel e Past 3. O intervalo de confiança seguido para as análises estatísticas foi de 95%, portanto o nível de significância (p valor) adotado foi de 0,05. Foi analisada a presença de valores atípicos (*outliers)*, através do teste de Grubbs, estes valores quando considerados extremos foram retirados das análises. Antes da realização das análises multivariadas, foram verificadas as premissas: normalidade, através do teste de Shapiro-Wilk, e a homogeneidade dos dados, através do teste de Bartlett. Quando os dados não apresentaram normalidade e homogeneidade, foram realizadas em sequência as transformações: raiz quadrada, transformação logarítmica e raiz da raiz quadrada. Mesmo quando a normalização dos dados não foi alcançada por meio destas transformações, continuamos com as análises, com os dados iniciais (Underwood, 1997).

Foram realizadas Análises de Variâncias (ANOVA) acompanhadas do Teste de Tukey HSD para verificar a influência do local e da estação do ano na concentração de metais pesados nos sedimentos. Para uma análise integrada da concentração de metais pesados e de variáveis (%$CaCO_3$, % finos e COT) que caracterizam os sedimentos, bem como a distribuição espacial destes, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (ACP). Os dados utilizados para a ACP foram padronizados através do *z-score.*

Foram realizadas ANOVA (análise de variância) para verificar a diferença entre as assinaturas isotópicas dos estuários estudados e para avaliar alterações sazonais nestes resultados. Análises de Agrupamento foram realizadas para verificar a similaridade entre as assinaturas isotópicas de todos os grupos tróficos analisados, utilizando a distância euclidiana e o método de Ward. Além disso, as $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, foram analisadas através de regressões lineares, que possibilitam verificar as correlações entre fontes de recursos e as relações tróficas.

O nível trófico calculado (NTC) para os consumidores, foi calculado seguindo a equação proposta por Post (2002):

$$NTC = [\frac{(\delta^{15}\mathrm{N\ CS} - \delta^{15}\mathrm{N\ CP})}{3{,}4}] + 2 \qquad \text{Equação 5}$$

Na qual $\delta^{15}N$ CS é razão isotópica de nitrogênio para o consumidor secundário e $\delta^{15}N$ CP razão isotópica de nitrogênio para o consumidor primário. Devido a grande dificuldade de selecionar um organismo de base para a estimativa do nível trófico, os consumidores primários têm sido utilizados (Post, 2002). Para teias tróficas marinhas, os moluscos bivalves têm sido adotados como consumidores primários, visto que estes processam grande quantidade de alimento, apresentam longevidade maior que do fitoplâncton, e por serem suspensívoros ou depositívoros, se alimentando de fitoplâncton, zooplâncton e detritos, expressam valores isotópicos assimilados de organismos de base da teia trófica do ecossistema estudado (Hobson e Welch,1992; Jennings e Warr, 2003; Post, 2002) Desta forma, foram utilizados exemplares de moluscos bivalves como consumidores primários no presente estudo, para o cálculo NTC.

O Fator de Bioacumulação, adaptado por Trevizani et al. (2016) foi calculado, seguindo a fórmula:

$$FB = \frac{CMO}{CMS} \qquad \text{Equação 6}$$

O *FB* para cada exemplar da biota foi calculado considerando a razão entre a concentração do metal no organismo (*CMO*) e a concentração do metal

nos sedimentos (*CMS*) de cada local de amostragem, sendo considerada a existência de bioacumulação quando FB >1.

Foram realizadas regressões lineares entre os valores obtidos para os metais pesados na biota e nos sedimentos, e os valores obtidos para isótopos de nitrogênio ($\delta^{15}N$), a fim de testar a influência da posição trófica das espécies analisadas na concentração dos elementos, possibilitando diagnosticar a biomagnificação.

Além disso, foi utilizado o Fator de Biomagnificação na teia trófica (FBM), baseado no cálculo de Fisk et al. (2001), seguindo as equações:

$$\log[metal] = \beta * (NTC) + a \qquad \text{Equação 7}$$

$$FBM = \mathbf{10}^{\boldsymbol{\beta}} \qquad \text{Equação 8}$$

O FBM é representado pela potência 10 elevada a inclinação da reta ($\boldsymbol{\beta}$) obtida na regressão linear entre a concentração do metal e o nível trófico calculado de acordo com a equação 5 (NTC). Quando o FBM é maior que 1 indica a ocorrência de biomagnificação.

Outro cálculo utilizado foi o Fator de Biotransferência (FBT), o qual é a resposta da taxa de transferência de metais de uma fonte de alimento (presa) para um consumidor (predador), e é calculado com base na razão:

$$FBT = \frac{[metal]consumidor}{[metal]fonte} \qquad \text{Equação 9}$$

A biotransferência é positiva entre os níveis tróficos quando FBT é maior que um (Barwick e Maher, 2003; Kehrig et al., 2013). Neste estudo, este cálculo foi realizado somente para os metais que apresentaram correlações positivas nas regressões lineares entre $\delta^{15}N$ e metais.

A fim de comparar o CEP, o SELCI e o CESSV através dos níveis de metais pesados encontrados na biota, foram realizadas ACP para três grandes grupos: invertebrados bentônicos, peixes e cetáceos.

Para verificar a influência de fatores biológicos como: local de captura, da estação do ano, do tecido analisado (fígado e músculo), da espécie estudada (*Stellifer rastrifer*, *Paralonchurus brasiliensis* e *Isopisthus parvipinnis*), sexo (fêmea e macho) e estágio de maturação (1 a 4) dos peixes na acumulação de metais pesados foram realizadas ANOVA, seguidas do Teste de Tukey HSD. A mesma análise foi utilizada para verificar se a acumulação de metais pesados em cetáceos (*S. guianensis e P. blainvillei*) está sendo influenciada por fatores como o sexo (fêmea e macho) e o tecido analisado (fígado e músculo). Ainda, foram realizadas correlações de Pearson para verificar se a acumulação de metais pesados em cetáceos é influenciada pelo comprimento total (CT) dos exemplares.

Por fim, os resultados foram comparados com outros ecossistemas de trabalhos pretéritos disponíveis na literatura, a fim de avaliar o nível de contaminação por metais pesados na biota e nos sedimentos, e inferir sobre as condições em que se encontram as teias tróficas analisadas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Controle de qualidade

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados obtidos neste estudo, foram considerados alguns limites, expostos a seguir.

Segundo o INMETRO (2007), Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. O limite de detecção do equipamento (LDE) é considerado a concentração do analito capaz de produzir um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento (INMETRO, 2007). Enquanto que o limite de detecção do método (LDM) é a concentração mínima do elemento que pode ser medida e reportada com 99% de confiança de que sua concentração é maior que zero, sendo determinada através da análise de uma amostra de uma dada matriz que contenha o analito (US CRF, 2011).

No presente estudo, o LDE foi avaliado seguindo US CRF (2011), na qual se realiza a leitura de sete soluções de concentrações conhecidas, obtidas a partir de soluções estoque, e com tais resultados foi calculado o LDE, que é a multiplicação do desvio padrão obtido, pelo de t-Student considerando um intervalo de confiança de 99%. Além disso, considerou-se que o LDM, resulta da multiplicação do LDE pela massa dividida pelo volume final do método. Com base nos LDM, que se exclui ou mantém resultados muito baixos na análise dos elementos neste trabalho, tais valores foram considerados não detectados e chamados de abaixo do limite de detecção do método (<LDM). Hg foi a única exceção, na qual foi utilizado o limite de quantificação do método (LQM), que é o cálculo do LDM multiplicado por três, pois foram considerados resultados em um intervalo de 30% de incerteza (Tabela 1).

Foram utilizados diferentes métodos de extração de metais pesados para biota (macrofauna bentônica e demais) e para sedimentos, portanto os limites de detecção do método variaram para cada matriz. Considerando que na análise da concentração de metais pesados utilizando técnica de ICP OES é o comprimento de onda escolhido para cada elemento que nos permite identificá-los, foi estabelecido para cada um dos elementos o comprimento de onda que

proporciona uma melhor resposta na matriz biológica e nos sedimentos (Tabela 1).

Tabela 1. Comprimento de onda, limites de detecção do método e limite de quantificação do método (somente para Hg), para sedimentos e para biota.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LDM para sedimentos (mg kg $^{-1}$)	LDM para biota (mg kg $^{-1}$)
Al	396,152	0,31	_
As	188,98	0,44	0,89
Cd	214,439	0,08	0,17
Cr	267,716	0,10	0,20
Cu	327,395	0,16	0,32
Fe	238,204	0,07	_
Mn	257,61	0,10	_
Ni	231,604	0,20	0,40
Pb	220,353	0,52	0,66
Sc	361,383	0,08	_
Se	196,026	0,36	0,64
Zn	213,857	0,32	0,71
Hg*	194,164	0,0177	0,0177

*LQM (mg kg $^{-1}$).

Além disso, os materiais de referência certificados utilizados também são distintos para cada matriz, foram utilizados o SRM-2976 (*Mussel tissue – Trace elements and methylmercury – freeze/dried do National Institute of Standards and Technology*) e DORM – 2 (*Fish protein CRM certified for trace metals - National Research Council* Canadá), para biota, e o SS-2 (EnvironMat SS0-2 matriz solo), para sedimentos. A porcentagem de recuperação do método utilizado para a biota variou de 85 a 110% (Tabela 2). Para as amostras de macrofauna bentônica, que foram analisadas por ICP-MS, através de massas isotópicas especificas, a recuperação de método foi de 74% a 119%, sendo que os elementos Cr e Se não foram recuperados, portanto seus resultados não foram considerados (Tabela 3). O método utilizado para sedimentos apresentou recuperação de 48% a 126% (Tabela 4).

Tabela 2. Valor certificado, valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para os materiais de referência certificados SRM-2976 e DORM-2 (somente para Hg) em ICP OES.

Elemento	N	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação (%)
As	27	13,3 ± 1,8	12,8 ± 1,2	96
Cd	27	0,82 ± 0,16	0,70 ± 0,07	85
Cr	27	0,50 ± 0,16	0,35 ± 0,07	70
Cu	27	4,02 ± 0,33	4,16 ± 0,28	103
Ni	27	0,93 ± 12	0,88 ± 0,16	95
Pb	27	1,19 ± 0,18	1,03 ± 0,34	86
Se	27	1,80 ± 0,15	1,99 ± 0,46	110
Zn	27	137 ± 13	120 ± 8	85
Hg	12	4,64 ± 0,26	4,88 ± 1,73	105

Tabela 3. Valor certificado, valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para os materiais de referência certificados SRM-2976 e DORM-2 (somente para Hg) em ICP-MS.

Elemento	Massa isotópica	N	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação (%)
As	75	5	13,3 ± 1,8	15,8 ± 1,8	119
Cd	114	5	0,82 ± 0,16	0,61 ± 0,01	75
Cu	63	5	4,02 ± 0,33	4,02 ± 2,58	100
Ni	58	5	0,93 ± 0,12	1,09 ± 0,53	118
Pb	208	5	1,19 ± 0,18	0,88 ± 0,12	74
Zn	66	5	137 ± 13	119 ± 17	87
Hg	202	4	4,64 ± 0,26	4,23 ± 3,01	91

Tabela 4. Valor certificado, valor obtido (mg kg^{-1}) e recuperação do método (%) para o material de referência certificado SS-2 em ICP OES.

Elemento	n	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação (%)
Al	3	13265 ± 1151	14260 ± 2392	108
As	3	75 ± 10	73 ± 6	98
Cd	3	2	1,9	94
Cr	3	34 ± 4	24 ± 0,5	70
Cu	3	191 ± 9	163 ± 16	85
Fe	3	21046 ± 1449	26484 ± 4426	126
Mn	3	457 ± 24	221 ± 1	48
Ni	3	54 ± 4	42 ± 1	77
Pb	3	126 ± 10	93 ± 4	74
Sc	3	_	1,88	_
Se	3	0,8	_	_
Zn	3	467 ± 23	409 ± 12	88
Hg	3	3,4 ± 0,5	3,8 ± 0,3	113

Para a análise de isótopos estáveis e dos teores de carbono e nitrogênio, a cada 40 amostras analisadas foram injetados dois materiais de referência certificados, para avaliar a calibração do equipamento, o USGS-40, que apresentou recuperação de 96% para $\delta^{15}N$ e 100% para $\delta^{13}C$, e o IAEA-600, com recuperação de 97% para $\delta^{15}N$ e 100% para $\delta^{13}C$ (Tabela 5). Para a avaliação da repetibilidade das medidas a cada dez amostras foi injetada uma amostra de sedimento utilizada como padrão secundário.

Tabela 5. Valor certificado e valor obtido (‰) e recuperação do método (%) para os materiais de referência certificados USGS-40 e IAEA-600.

MRC	n	Razão	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação (%)
USGS 40	5	$\delta^{13}C$	-26,388	-26,479 ± 0,053	100
	5	$\delta^{15}N$	-4,50	-4,30 ± 0,18	96
IAEA 600	4	$\delta^{13}C$	-27,777	-27,887 ± 0,023	100
	4	$\delta^{15}N$	1,00	0,97 ± 0,11	97

4.2. Isótopos estáveis de carbono e nitrogênio nas teias tróficas

As razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}C$) e nitrogênio ($\delta^{15}N$) estão expostas nas tabelas 6 a 8, juntamente com o nível trófico calculado (NTC) para cada grupo estudado.

Tabela 6. Amostras obtidas no CEP, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral (n), nível trófico calculado (NTC) e valores mínimos/máximos das razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).

Estação	Pontos de coleta	Código	Grupo	Classe, Família ou Espécie	N	NTC	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
Verão	P1 P2 P3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-28,4 / -25,8	4,1 / 5,8
	P1 P2 P3	SED	Sedimentos	_	3	_	-25,5 / -24,0	4,6 / 5,7
	P2	MOL	Molusco	Bivalve	6	2,0	-15,7	6,5
	P1, P2	DP	Poliqueta depositívoro	Magelonidae, Oweniidae e Spionidae	*	2,6 - 3,9	-16,2 / -14,8	8,5 / 12,8
	P2	CP	Poliqueta carnívoro	Sigalonidae e Polinoidae	*	2,7	-16,1	8,9
	P1	CRU	Crustáceo	Paguroidea	1	3,2	-15,5	10,5
	P1 P2 P3	IP	Peixe	*I. parvipinnis*	35	3,6 - 4,1	-14,8 / -12,1	12,1 / 13,7
	P1 P2 P3	SR	Peixe	*S. rastrifer*	46	3,7 - 4,3	-15,1 / -13,4	11,9 / 14,3
	P1 P2 P3	PB	Peixe	*P. brasiliensis*	1	3,7	-14,4	12,4
		SG	Mamífero	*S. guianensis*	9	3,4 - 4,1	-16,6 / -14,3	11,3 / 13,8
Inverno	P1 P2 P3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-28,1 / -26,7	3,6 / 4,7
	P1 P2 P3	SED	Sedimentos	_	3	_	-25,3 / -23,1	4,5 / 6,4
	P1 P2 P3	MOL	Molusco	Bivalve	9	2,0 - 2,2	-17,5 / -16,1	6,5/ 7,1
	P2	DP	Poliqueta depositívoro	Oweniidae, Ampharetidae e Terebellidae	*	2,2	-16,5	7,2
	P1 P2 P3	CRU	Crustáceo	Brachyura, Amphipoda, Paguroidea	*	2,5 - 3,0	-15,2 / -14,5	8,1 / 9,9
	P1 P2	CP	Poliqueta carnívoro	Gliceridae e Goniadidae	*	2,6 - 3,6	-16,5 / -15,2	8,5 / 11,9
	P3	P	Poliqueta	n.i.	*	3,1	-16,1	10,4
	P2	OP	Poliqueta onívoro	Syllidae, Lumbrineridae e Spionidae	*	3,3	-15,7	10,8
	P1 P2 P3	LB	Molusco	*L. brevis*	193	3,3 - 3,8	-15,2 / -13,6	11,1 / 12,6
	P1 P2 P3	IP	Peixe	*I. parvipinnis*	52	3,8 - 4,0	-15,1 / -14,5	12,7 / 13,4
	P1 P2 P3	SR	Peixe	*S. rastrifer*	135	3,7 - 3,8	-15,1 / -14,4	12,3 / 12,6
	P1 P2 P3	PB	Peixe	*P. brasiliensis*	1	3,8	-14,9	12,4
		SG	Mamífero	*S. guianensis*	7	3,3 - 4,3	-16,3 / -14,4	11,1 / 14,5

*número amostral não calculado, devido a impossibilidade de contagem de organismos fragmentados.

Tabela 7. Amostras obtidas no SELCI, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral (n), nível trófico calculado (NTC) e valores mínimos/máximos das razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).

Estação	Pontos de coleta	Código	Grupo	Classe, Família ou Espécie	N	NTC	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
Verão	C1 C2 C3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-28,2 / -27,2	3,3 / 5,3
	C1 C2 C3	SED	Sedimentos	_	3	_	-25,3 / -24,7	3,9 / 6,7
	C1 C2 C3	CRU	Crustáceo	Brachyura, Tanaidacea, Amphipoda e Paguroidea	9	1,6 - 2,8	-16,5 / -12,8	6,4 / 9,5
	C1 C2 C3	MOL	Molusco	Bivalve, Gastropode e Nudibranquia	21	2,0 - 2,8	-16,1 / -15,3	6,6 / 7,7
	C2	POL	Poliqueta	n.i.	4	2,3	-13,7	7,6
	C3	DFP	Poliqueta depositívoro e suspensívoro	Magelonidae e Chaetopteridae	*	2,4 - 2,6	-17	7,9
	C1 C3	OP	Poliqueta onívoro	Syllidae, Onuphidae e Nereidae	*	2,5 - 2,6	-16,8 / -16,0	8,3 / 8,7
	C1 C2 C3	LB	Molusco	L. brevis	25	2,9 - 3,0	-15,9 / -15,6	9,9 / 10,0
	C1 C2 C3	IP	Peixe	I. parvipinnis	57	3,3 - 4,0	-15,6/ -12,6	11,1 / 13,5
	C1 C2 C3	SR	Peixe	S. rastrifer	91	3,9 - 4,0	-18,5 / -15,8	12,9 / 13,3
	C1 C2 C3	PB	Peixe	P. brasiliensis	2	3,5 - 3,8	-14,4 / -13,9	11,7 / 12,9
		SG	Mamífero	S. guianensis	1	3	-16,3	10
		PBL	Mamífero	P. blainvillei	4	4,0 - 4,3	-16,4 / -15,4	13,4 / 14,4
Inverno	C1 C2 C3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-27,8 / -25,9	3,1 / 4,1
	C1 C2 C3	SED	Sedimentos	_	3	_	-25,1 / -24,0	4,4 / 4,6
	C2	DP	Poliqueta depositívoro	Oweniidae	*	1,9	-15,2	**6,3**
	C2 C3	MOL	Molusco	Bivalve	4	2,0 - 3,0	-17,0/ -12,8	6,5 / 9,8
	C1 C2 C3	CRU	Crustáceo	Decapoda, Amphipoda, Brachyura e Paguroidea	*	2,1 - 3,0	-15,8 / -14,4	6,7 / 9,8
	C1 C2	OP	Poliqueta onívoro	Nereidae	3	2,7 -3,0	-17,2/ -16,0	8,8 / 9,7
	C2	CP	Poliqueta carnívoro	Pilargidae		2,7	-15,2	9
	C1 C2 C3	LB	Molusco	L. brevis	24	3,1 - 3,5	-14,4 / -14,0	10,2 / 11,5
	C1 C2 C3	IP	Peixe	I. parvipinnis	37	3,6 - 3,8	-16,3 / -14,9	11,8 / 12,5
	C1 C2 C3	SR	Peixe	S. rastrifer	164	3,6 - 3,9	-17,3 / -14,0	11,8 / 12,9
	C1 C2 C3	PB	Peixe	P. brasiliensis	7	3,4 - 3,8	-15,2 / -14,7	11,3 /12,6
		SG	Mamífero	S. guianensis	1	4,5	-12,7	15
		PBL	Mamífero	P. blainvillei	3	3,9 - 4,1	-16,2 / -15,0	12,9 / 13,7

*número amostral não calculado, devido a impossibilidade de contagem de organismos fragmentados.

Tabela 8. Amostras obtidas no CESSV, estação do ano, pontos de amostragem, código de identificação, grupo trófico, classificação: classe, família ou espécie, número amostral, nível trófico calculado (NTC) e valores mínimos/máximos das razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, ‰).

Estação	Pontos de coleta	Código	Grupo	Classe, Família ou Espécie	N	NTC	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
Verão	S1 S3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-27,2/ -26,9	2,6 /7,0
	S1 S2 S3	SED	Sedimentos	_	3	_	-26,9 / -22,6	4,5 / 5,4
	S1 S2	MOL	Molusco	Bivalve	*	2,0 - 2,5	-13,6	5,8 / 7,4
	S3	DP	Poliqueta depositívoro	Oweniidae	*	2	-14,2	5,9
	S2	CRU	Crustáceo	Amphipoda, Isopoda, Paguroidea e Brachyura	63	2,1 - 2,3	-17,5 / -16,0	6,1 / 6,9
	S2	POL	Poliqueta	Flabeligeridae e Cirratullidae	*	2,2	-14,3	6,4
	S1 S3	OP	Poliqueta onívoro	Onuphidae e Pilargidae	*	2,2 - 2,8	-16 / -14,5	6,3 / 8,4
	S2	SP	Poliqueta suspensívoro	Sabelidae	*	2,3	-12,6	6,8
	S2		Sipuncula		6	2,5	-13,5	7,4
	S2		Anthozoa	Edwarsia	30	3,4	-14,5	10,5
	S2	IP	Peixe	I. parvipinnis	1	3,4	-14,2	10,6
	S1 S2	SR	Peixe	S. rastrifer	27	3,6 - 3,9	-14,4 / -12,4	11,1 / 12,1
	S2	PB	Peixe	P. brasiliensis	4	3,7 - 4,0	-13,3 / -12,6	11,4 / 12,5
Inverno	S3	PF	Fragmentos vegetais	_	_	_	-27,4	5,8
	S1 S2 S3	SED	Sedimentos	_	3	_	-26,6 / -23,7	4,1 / 5,7
	S1 S2 S3	MOL	Molusco	Bivalve e Gastropode	*	2,0 - 2,7	-15,9 / -15,2	5,3 / 7,7
	S2 S3	CRU	Crustáceo	Amphipoda, Paguroidea e Tanaidacea	33	1,8 - 2,8	-14,8 / -9,9	4,6 / 8,0
	S2		Anfioxo		*	2,2	-15,5	6,0
	S2		Anthozoa	Edwarsia	*	2,6	-14,7	7,4
	S2	DP	Poliqueta depositívoro	Ampharetidae, Cirratulidae e Oweniidae	6	2,8	-14,7	8,2
	S1 S2 S3	OP	Poliqueta onívoro	Onuphidae, Syllidae e Maldanidae	*	2,8 -3,0	-16,6 / -14,3	8,2 /8,7
	S2	CP	Poliqueta carnívoro	Sigalionidae, Goniadidae e Eunicidae	9	3,5	-14,1	10,3
	S2	IP	Peixe	I. parvipinnis	9	4,0 - 4,2	-15,1 / -13,7	12,2 / 12,8
	S1 S2	SR	Peixe	S. rastrifer	42	3,6 - 4,1	-15,4 / -13,3	10,7 / 12,4
	S2	PB	Peixe	P. brasiliensis	6	3,1 - 3,7	-15,8 / -13,9	9,2 / 11,1

*número amostral não calculado, devido a impossibilidade de contagem de organismos fragmentados.

Através da ANOVA foi possível inferir que a estação do ano não influencia significativamente as razões isotópicas, $\delta^{13}C$ (p= 0,65 no CEP, p=0,62 no SELCI, p= 0,48 no CESSV) e $\delta^{15}N$ (p= 0,23 no CEP, p=0,59 no SELCI, p= 0,13 no CESSV), em todos os locais.

A fim de comparar os resultados obtidos nas teias tróficas dos três estuários, foi realizada ANOVA, que demonstrou que as $\delta^{13}C$ (p= 0,78), não diferiram significativamente. Porém as $\delta^{15}N$ (p= 0,00) diferiram significativamente entre os locais, com razões semelhantes para as teias tróficas do CEP e SELCI, e razões menores no CESSV.

Através da regressão linear entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ (Figuras 6 a 8), foi verificado que as razões se correlacionam significativamente e positivamente, portanto aumentam ao longo das teias tróficas estudadas e possibilitam a interpretação das relações tróficas existentes e as fontes de matéria orgânica nos estuários sazonalmente.

A análise de agrupamento demonstrou a similaridade entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, com coeficientes de correlação de: 0,86 no CEP no verão e 0,95 no inverno; 0,89 no SELCI no verão e 0,95 no inverno; 0,93 no CESSV no verão e 0,91 no inverno (Figuras 9 a 11).

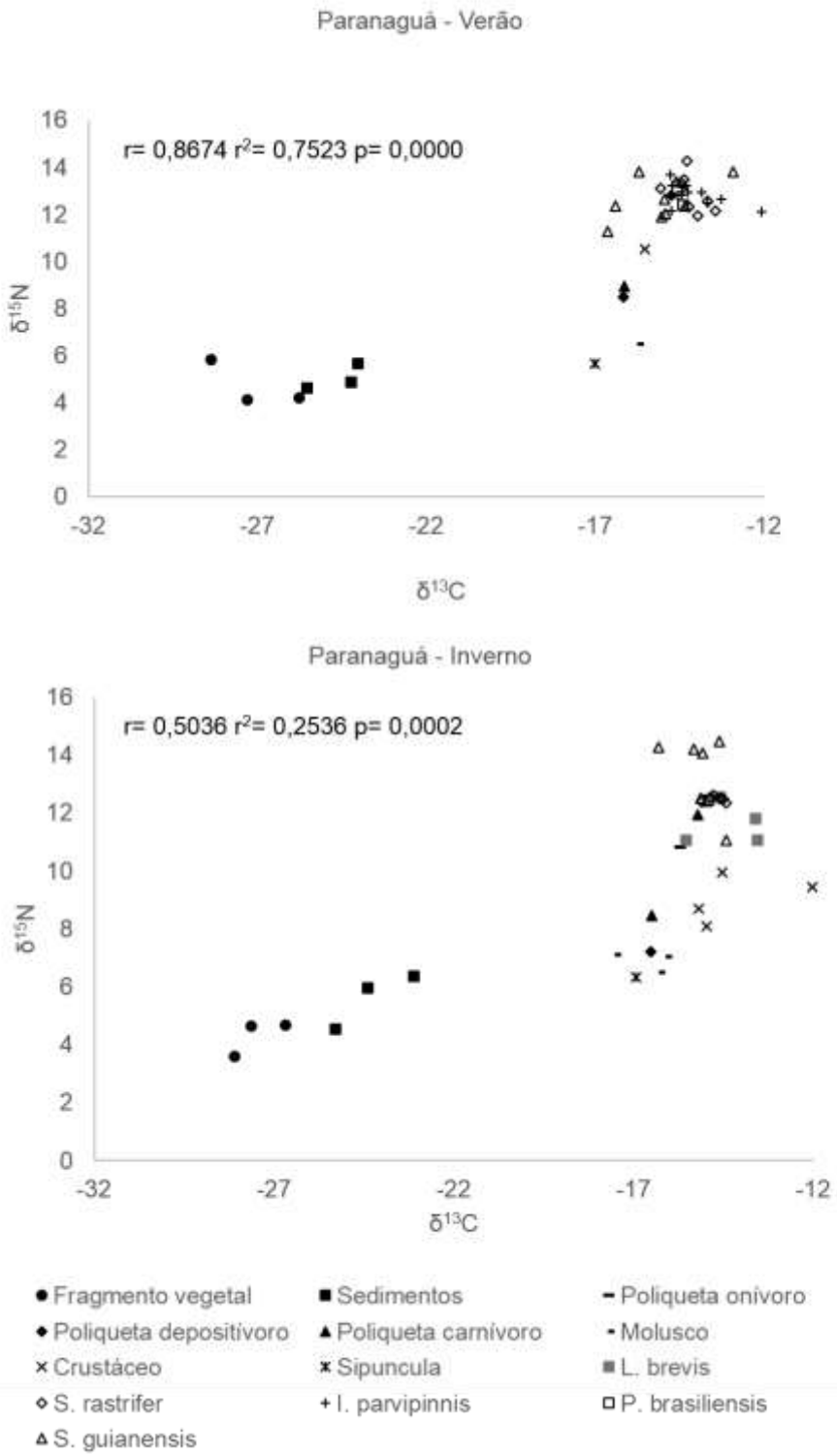


Figura 6. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CEP, durante o verão e o inverno.

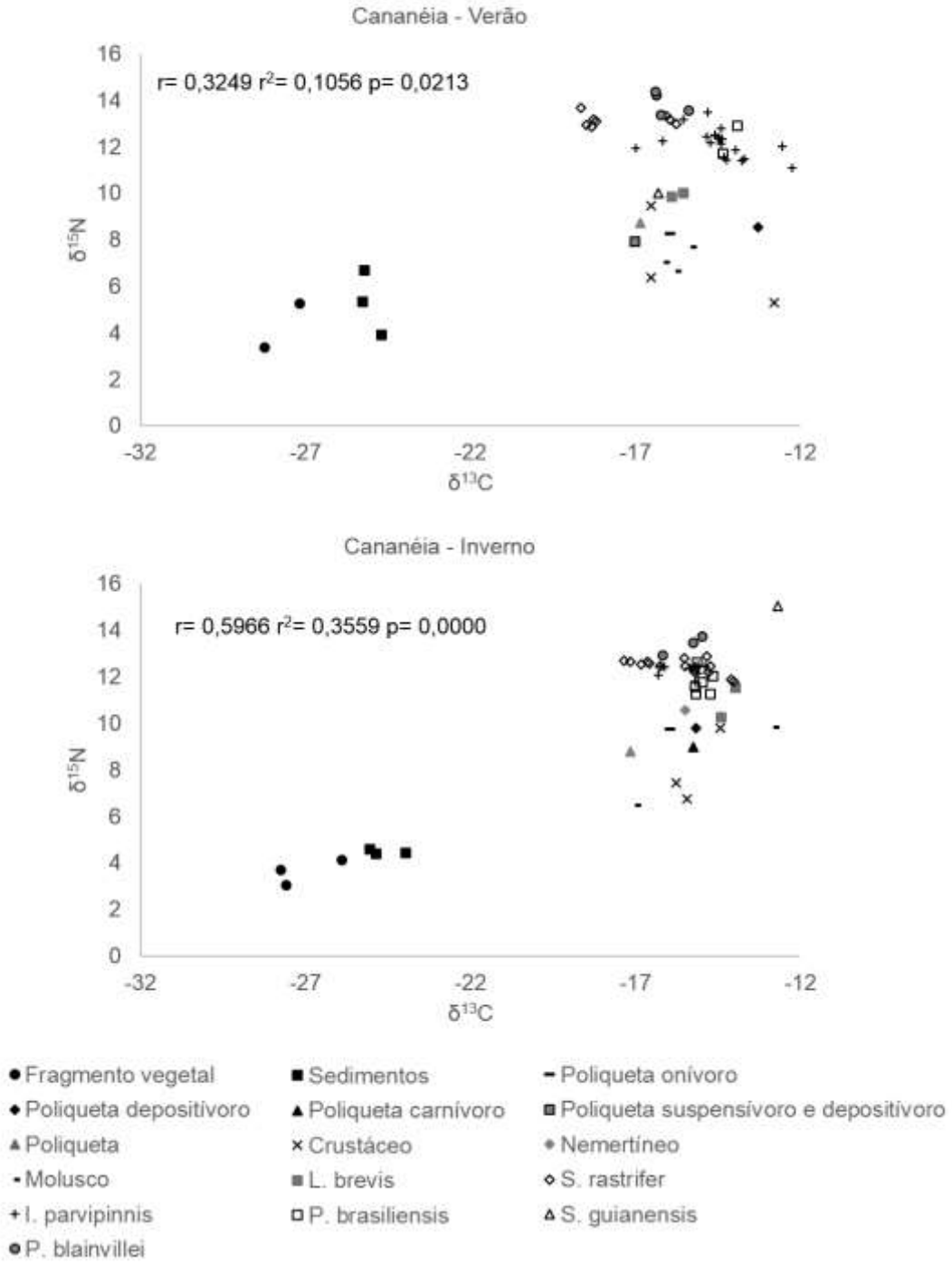


Figura 7. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do SELCI, durante o verão e o inverno.

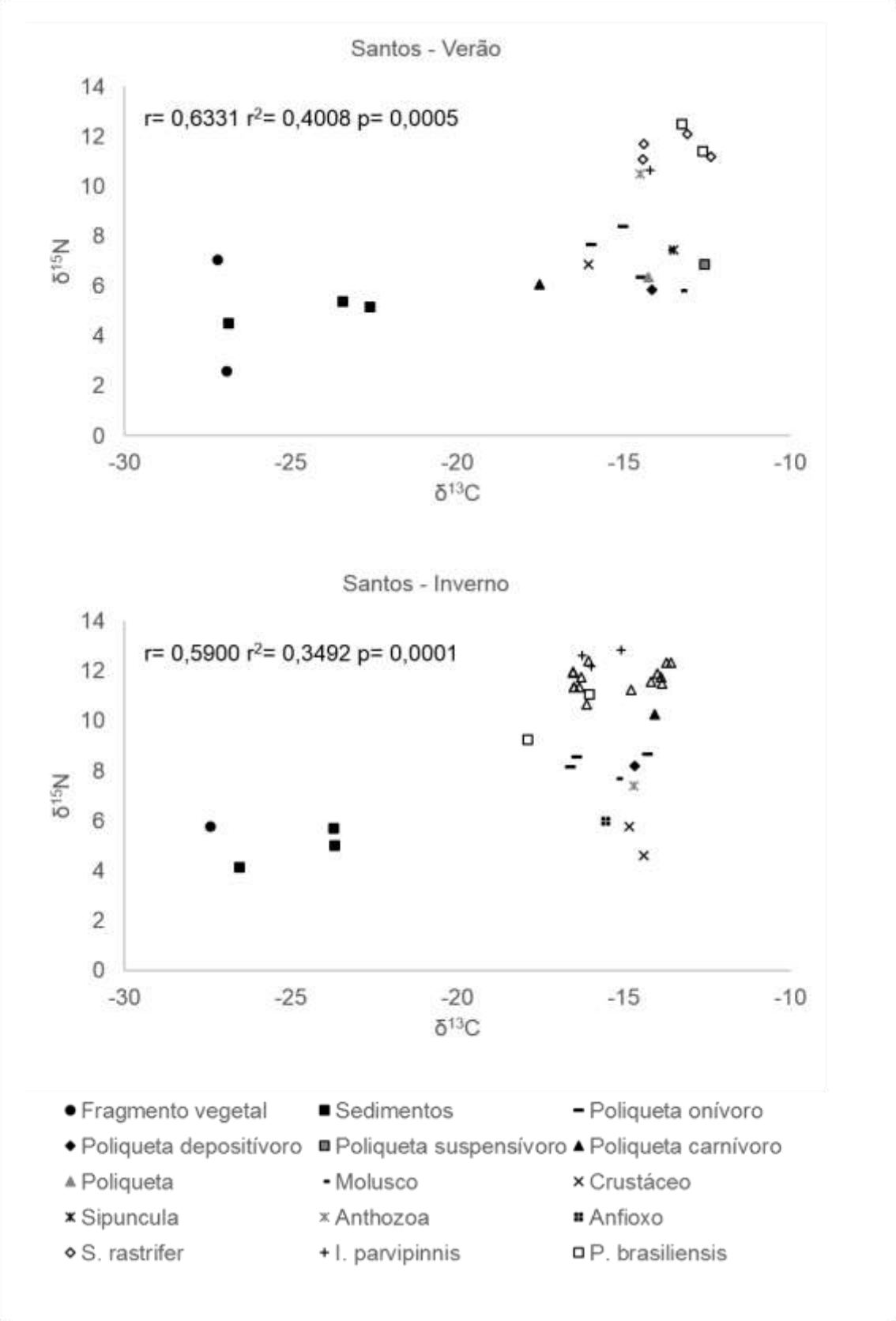


Figura 8. Regressões lineares entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CESSV, durante o verão e o inverno.

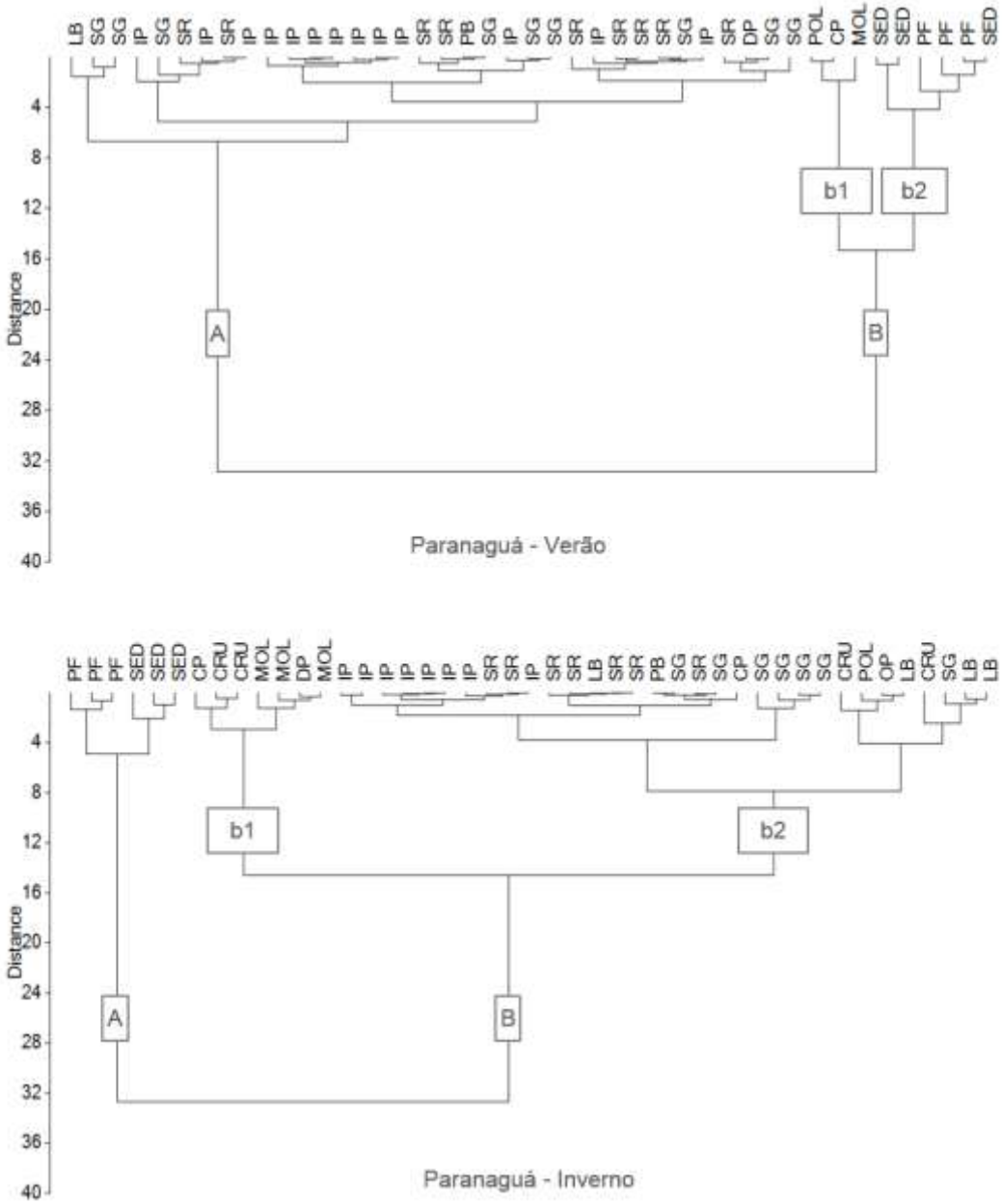
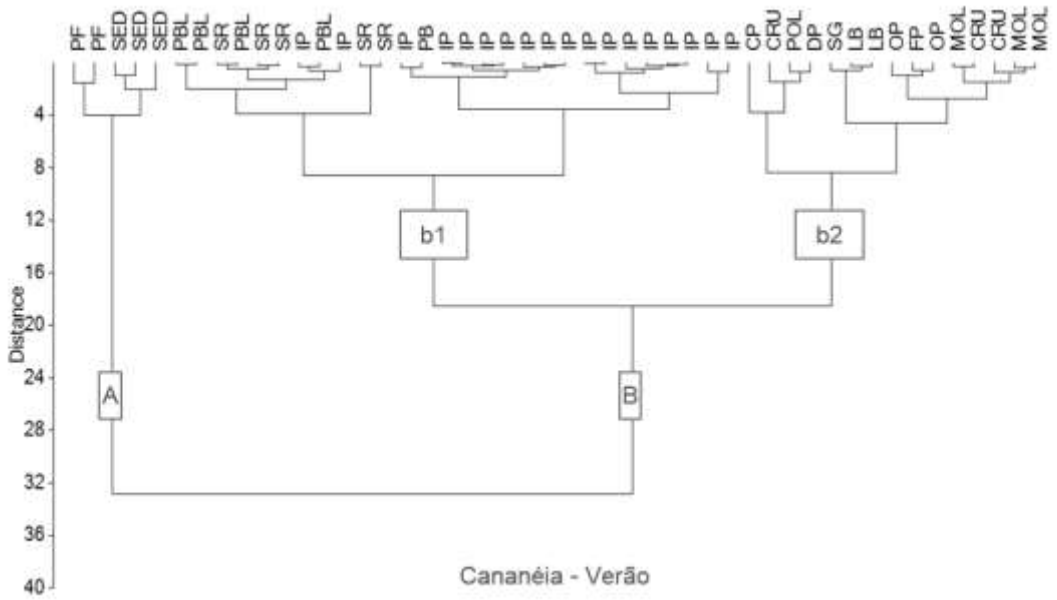


Figura 9. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CEP, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta CP= Poliqueta carnívoro, DP= Poliqueta depositívoro, OP= Poliqueta onívoro, LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*, SG= *S. guianensis*).



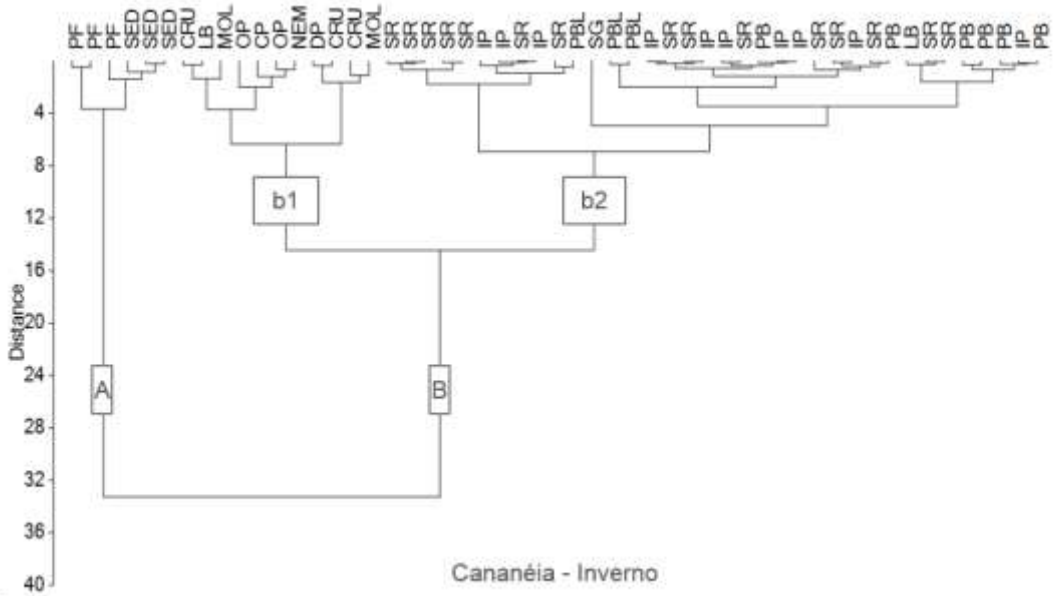


Figura 10. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do SELCI, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta CP= Poliqueta carnívoro, DP= Poliqueta depositívoro, OP= Poliqueta onívoro, FP= Poliqueta depositívoro e suspensívoro, NEM= Nemertineo; LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*, SG= *S. guianensis*, PBL= *P. blainvillei*).

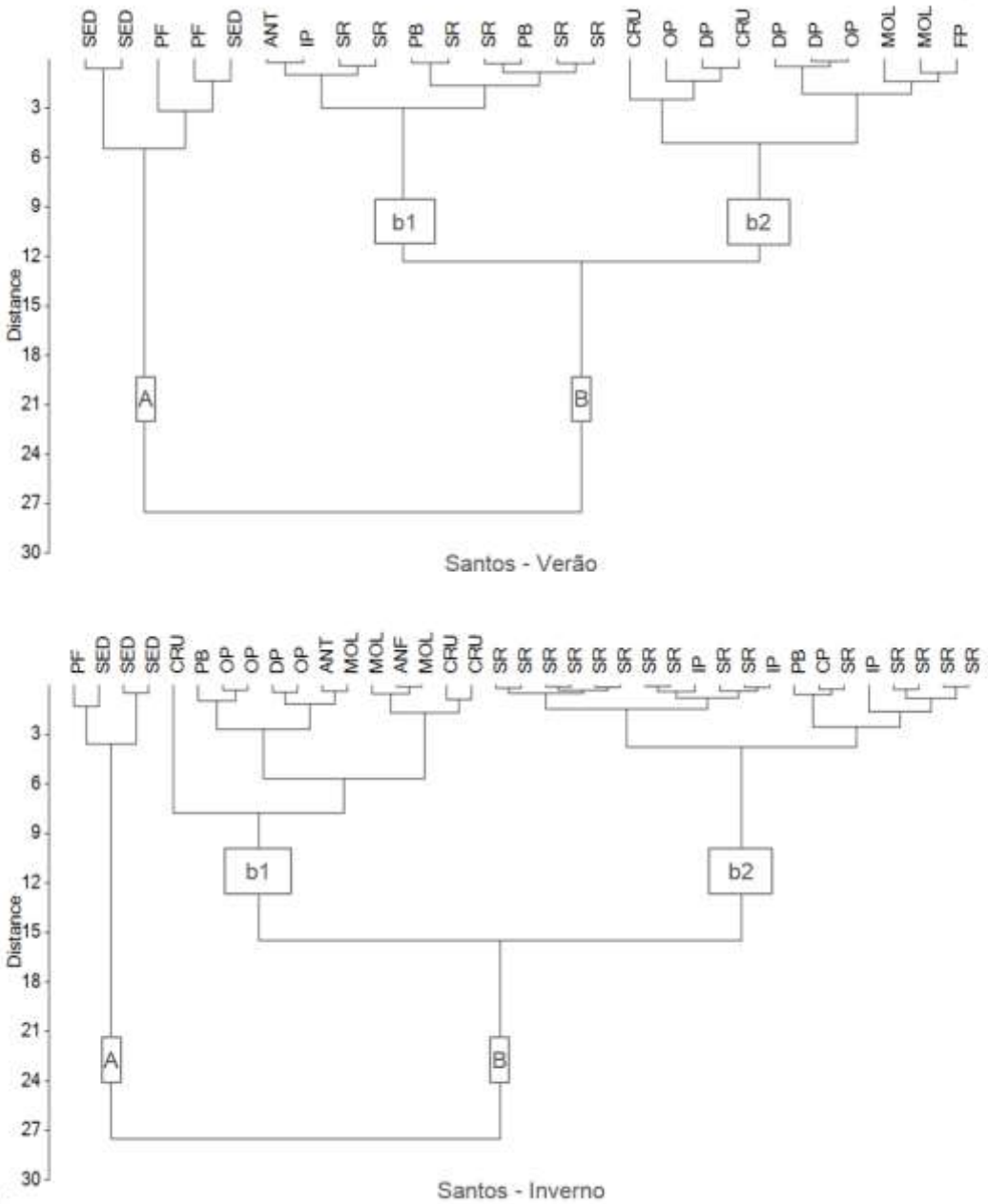


Figura 11. Análise de agrupamentos entre $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ nas teias tróficas do CESSV, durante o verão e o inverno. (PF= Fragmentos vegetal, SED=Sedimentos, MOL= Moluscos, CRU= Crustáceos, P= Poliqueta, DP= Poliqueta depositívoro, FP= Poliqueta depositívoro e suspensívoros, OP= Poliqueta onívoro, ANT= Anthozoa, ANF= Anfioxo, LB= *L. brevis*, IP= *I. parvipinnis*, SR= *S. rastrifer*, PB= *P. brasiliensis*).

A razão isotópica de carbono é utilizada em estudos de teias tróficas para identificar diferente fontes de matéria orgânica (Peterson e Fry, 1987). Os sedimentos costeiros recebem material orgânico de fonte autóctone (derivadas de fontes *in situ*, como plantas que crescem na superfície de sedimentos) e

fontes alóctones (matéria orgânica transportada para o sedimento de outro lugar, como com a maré ou um rio), e os sedimentos dos três estuários estudados apresentaram $\delta^{13}C$ que apontam para origem terrestre da matéria orgânica. As razões isotópicas de carbono obtidas nos sedimentos dos CEP, SELCI e CESSV foram maiores que as observadas na região costeira de Cabo Frio (Rio de Janeiro) e na Enseada do Flamengo (Ubatuba, SP), demonstrando a influência mais forte de matéria orgânica terrígena e a influência costeira (valores de $\delta^{13}C$ são mais elevados) nos estuários avaliados (Bisi et al., 2012; Corbisier et al., 2006, 2014; Das et al., 2000, 2003; Dauby et al., 1998; Di Beneditto e Monteiro, 2016; Hardt et al., 2013; Hobson et al.,1995; Hobson e Welch, 1992; Newsome et al., 2010; Pinela et al., 2010; Soares et al., 2014).

Como esperado, maiores $\delta^{13}C$ foram observadas em fragmentos vegetais, que evidenciam assinaturas de plantas C3, as plantas terrestres que usam a fotossíntese C3 constituem cerca de 90% de todas as plantas, e normalmente têm valores $\delta^{13}C$ entre -32‰ e -21‰ (Lamb et al., 2006). Resultados semelhantes aos do presente estudo foram verificados na Baía do Flamengo (Ubatuba – São Paulo) (Corbisier et al., 2006), e em Cananéia (Nagata et al., 2015).

Apesar de serem considerados como base das teias tróficas estuarinas, os fragmentos vegetais, têm sido relatados em ecossistemas tropicais e temperados como fontes de alimento somente para alguns invertebrados bentônicos, como caranguejos e gastrópodes (Bouillon et al., 2002a, 2002b; Corbisier et al., 2006; Claudino et al., 2015; Deegan e Garritt, 1997), o que parece estar ocorrendo nas teias tróficas estudadas, visto que há uma separação entre as assinaturas dos fragmentos vegetais e da biota estudada, tanto nas regressões lineares, como nas análises de agrupamento.

Todos os exemplares da biota apresentaram $\delta^{13}C$ com assinaturas de fontes mistas de matéria orgânica, variando entre terrestre e marinha, que se justifica também devido aos pontos de amostragem, localizados em áreas internas e intermediarias dos estuários. Tais resultados são típicos de teias tróficas bentônicas, que apresentam enriquecimento de carbono com relação a espécies pelágicas (France, 1995a, b; Fry e Sherr, 1984; Revelles et al., 2007), permitindo afirmar que diversas fontes de matéria orgânica fazem parte da base

da teia trófica e estão disponíveis aos consumidores (De Niro e Epstein, 1978; Gillies et al., 2012; Peterson e Fry, 1987; Rounick e Winterbourn, 1986).

Os valores de $\delta^{13}C$ estão diretamente relacionados à localização geográfica do organismo do ambiente marinho (Cherel e Hobson, 2007; Di Beneditto e Monteiro, 2016). Desta forma, os elevados valores obtidos em *S. guianensis*, do CEP e SELCI, sugerem que estes animais utilizam com frequência os estuários para alimentação, ou predam sobre espécies com uso direto destes ambientes. Estes resultados reforçam as informações de ocorrência de populações residentes de *S. guianensis* nos estuários amostrados (Rosas e Monteiro-Filho, 2002; Santos et al., 2010) e são semelhantes ao observado para a espécie na Baía de Guanabara (Bisi et al., 2013). Os resultados menores de carbono observados para *P. blainvillei*, podem estar associados à movimentação mais ampla da espécie pela costa (Santos et al., 2009), o que é reforçado pela origem dos exemplares, pela captura em redes de pesca na região costeira do SELCI. Entretanto, é importante destacar que ambas as espécies apresentam forte associação com ambientes costeiros e de águas rasas, o que é sugerido pelos estudos da dieta das espécies na região sudeste e sul do Brasil (Baptista et al., 2016; Di Beneditto e Monteiro, 2016; Hardt et al., 2013). Estes resultados contribuem com informações sobre a dependência destas espécies às condições ambientais e de qualidade ecossistêmica das zonas costeiras.

Em todos os estuários estudados foi observada $\delta^{15}N$ crescente na seguinte ordem: fragmentos vegetais, sedimentos, macrofauna bentônica, cefalópodes, peixes, botos-cinza e toninhas, ou seja, com o aumento da posição trófica do organismo. Com uma variação de $\delta^{15}N$: de 6,5‰ a 14,2‰ na teia trófica do CEP; de 5,3‰ a 15,1‰ na teia trófica do SELCI e de 4,6 a 12,8‰ na teia trófica do CESSV, demostrando um contínuo enriquecimento ao longo das teias tróficas, resultado coerente com estudos que avaliaram outras espécies e cadeias tróficas costeiras (Bisi et al., 2012; Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013; Muto et al., 2014b; Senn et al., 2010). Indicando o potencial uso deste marcador para as regiões em avaliações de acumulação de contaminantes químicos, assim como para estudos ecológicos aplicados (Bearhop et al., 2000; Das et al., 2004; Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013, 2016; Muto et al., 2014b).

Comparando os resultados de $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$ obtidos para a biota, foram observadas razões semelhantes para espécies de crustáceos (Bisi et al., 2012; Corbisier et al., 2006; Di Beneditto et al., 2013), poliquetas e moluscos (Muto et al., 2014b), cefalópodes (Bisi et al.,2012; Corbisier et al., 2006; Di Beneditto et al., 2012; Kehrig et al., 2013; Muto et al.,2014b), peixes (*S. rastrifer*, *P. brasiliensis* e *I. parvipinnis*; Di Beneditto et al., 2012) e mamíferos marinhos (*S. guianensis* e *P. blainvillei*; Baptista et al., 2016; Bisi et al., 2012; Di Beneditto e Monteiro, 2016; Kehrig et al., 2013) estudados na costa brasileira.

As médias $\delta^{13}C$ foram maiores durante o verão no CEP e no SELCI, e durante o inverno no CESSV, enquanto que a $\delta^{15}N$ foi maior durante o verão o CEP e durante o inverno nos SELCI e CESSV. Porém, através da ANOVA, foi possível afirmar que a sazonalidade não afeta as assinaturas isotópicas dos grupos que compõe as teias tróficas dos três estuários estudados. Ao contrário do obtido em teias tróficas das baías de Sepetiba e Ilha Grande, que apresentaram diferenças significativas de assinaturas isotópicas em peixes sazonalmente (Bisi et al., 2012).

O cálculo do nível trófico, a análise de agrupamentos e as regressões lineares permitem identificar quais grupos tróficos se relacionam quanto às assinaturas isotópicas. Esta análise demonstrou, para todos os estuários, a formação de dois grandes grupos: um incluindo fragmentos vegetais e sedimentos, grupo relacionado à base da teia trófica, e outro incluindo a biota, que se subdividiu em agrupamentos da macrofauna bentônica com assinaturas menores, que são os consumidores primários e secundários (NTC entre 1 e 2), e um grupo que inclui peixes, *S. guianensis* e *P. blainvillei*, ou seja, consumidores terciário e de topo da teia trófica (NTC entre 3 e 4; Tabelas 6 a 8; Figuras 9 a 11).

Os níveis tróficos mais elevados das teias do CEP e SELCI, ou seja, peixes e cetáceos, apresentaram valores de $\delta^{15}N$ semelhantes, o que se confirmou através do cálculo de nível trófico (NTC de 3 a 4) e da análise de agrupamentos. Este comportamento é esperado para predadores de topo de teia trófica que se alimentam de vários itens, fazendo com que as relações tróficas não sejam bem definidas (Das et al., 2003). A alta biodiversidade encontrada em sistemas estuarinos, provavelmente promove grande variedade de presas para cada predador (Bisi et al., 2012; Kehrig et al., 2013). Além disso, os isótopos

foram quantificados no tecido muscular dorsal dos peixes e dos predadores de topo, portanto, os resultados integram a dieta de longo prazo (meses a um ano), e refletem seus hábitos alimentares (Das et al., 2003; Kehrig et al., 2013; Svensson et al., 2014), sugerindo que as espécies estão assimilando diversos itens alimentares de táxons diferentes.

Estudos que envolvem as duas espécies de cetáceos, demonstraram que existem variações na quantidade e tamanho de presas entre elas, *P. blainvillei* ingere presas de menor tamanho, mas em maiores quantidades que *S. guianensis*, sendo a quantidade ingerida equivalente, estas variações em quantidade e tamanho podem levar a assinaturas isotópicas semelhantes nos consumidores, levando a afirmar que estas espécies têm nichos tróficos semelhantes (Di Beneditto e Monteiro, 2016; Di Beneditto e Ramos, 2004, Di Beneditto e Siciliano, 2007; Lassalle et al., 2014).

Espécies que co-ocorrem e tem nichos tróficos semelhantes geralmente minimizam a competição e sobreposição de dieta utilizando áreas ou presas diferentes, o que parece estar ocorrendo no CEP e SELCI entre os predadores de topo, que tem uma alimentação generalista, mas com características de presas distintas (Di Beneditto et al., 2011, 2013; Di Beneditto e Monteiro, 2016; Hobson e Welch, 1992).

Estudos envolvendo *S. guianensis* e *P. blainvillei* sugerem que a posição trófica destas espécies é semelhante e que compartilham dos mesmos recursos alimentares (Di Beneditto e Monteiro, 2016; Hardt et al., 2013). Com destaque a algumas espécies, entre elas: *L. brevis* e *S. rastrifer* (Hardt et al., 2013). Sendo o *S. rastrifer* relatado como o principal recurso alimentar do *S. guianensis* no estuário de Cananéia (Lopes et al., 2012). Portanto, a exploração comercial dessas espécies e a pesca de arrasto de camarão sete barbas (*Xiphopenaeus kroyeri)*, da qual estas espécies são acompanhantes e principais itens descartados (Sedrez et al., 2013) podem ameaçar a sobrevivência dos cetáceos, alterar a estrutura destes ecossistemas e toda a comunidade biológica associada.

A diferença significativa na $\delta^{15}N$ do CESSV para com os demais ocorre devido à ausência de exemplares de topo de teia trófica, como *S. guianensis* e *P. blainvillei*, levando a razões menores neste estuário. Apesar de não apresentarem diferenças significativas em suas assinaturas isotópicas, é

importante ressaltar que as espécies que compõe a teia trófica do CEP estão sujeitas a maior pressão antrópica do que as do SELCI, pois atividades portuárias e potencialmente poluidoras são mais numerosas neste local. Os peixes e as *L. brevis* do SELCI apresentaram $\delta^{13}C$ pouco menores, demonstrando que o CEP tem maior influência terrígena, ou seja, além de ser mais antropizado, recebe maior aporte de matéria orgânica advinda dos locais com influência humana. Além disso, há um leve enriquecimento de $\delta^{15}N$ nos peixes do CEP, que podem estar relacionados as pressões antrópicas, pois estudos encontram enriquecimento em locais que tem fontes de nitrogênio provindas de esgotos industriais, domésticos e de fertilizantes agrícolas (Abreu et al., 2006; Bisi et al., 2012; Olsen et al., 2010). De maneira geral, o conhecimento e compreensão do habitat preferencial das espécies e das relações tróficas em que estão inseridas, especialmente dos cetáceos, são muito importantes para prever e identificar potenciais ameaças as quais estão submetidos, bem como realizar ações adequadas para a conservação de espécies e manejo de recursos pesqueiros (Bisi et al., 2013; Hardt et al., 2013; Sedrez et al., 2013).

4.3. Metais pesados e Isótopos estáveis em sedimentos

As concentrações de metais pesados em sedimentos são apresentadas na Figura 12. Foram observadas concentrações médias nos sedimentos variáveis para cada elemento, ponto e estação do ano, com maiores concentrações médias nos sedimentos do CESSV. Todos os valores de Cd nos sedimentos ficaram abaixo do LDM (0,08 mg kg^{-1}).

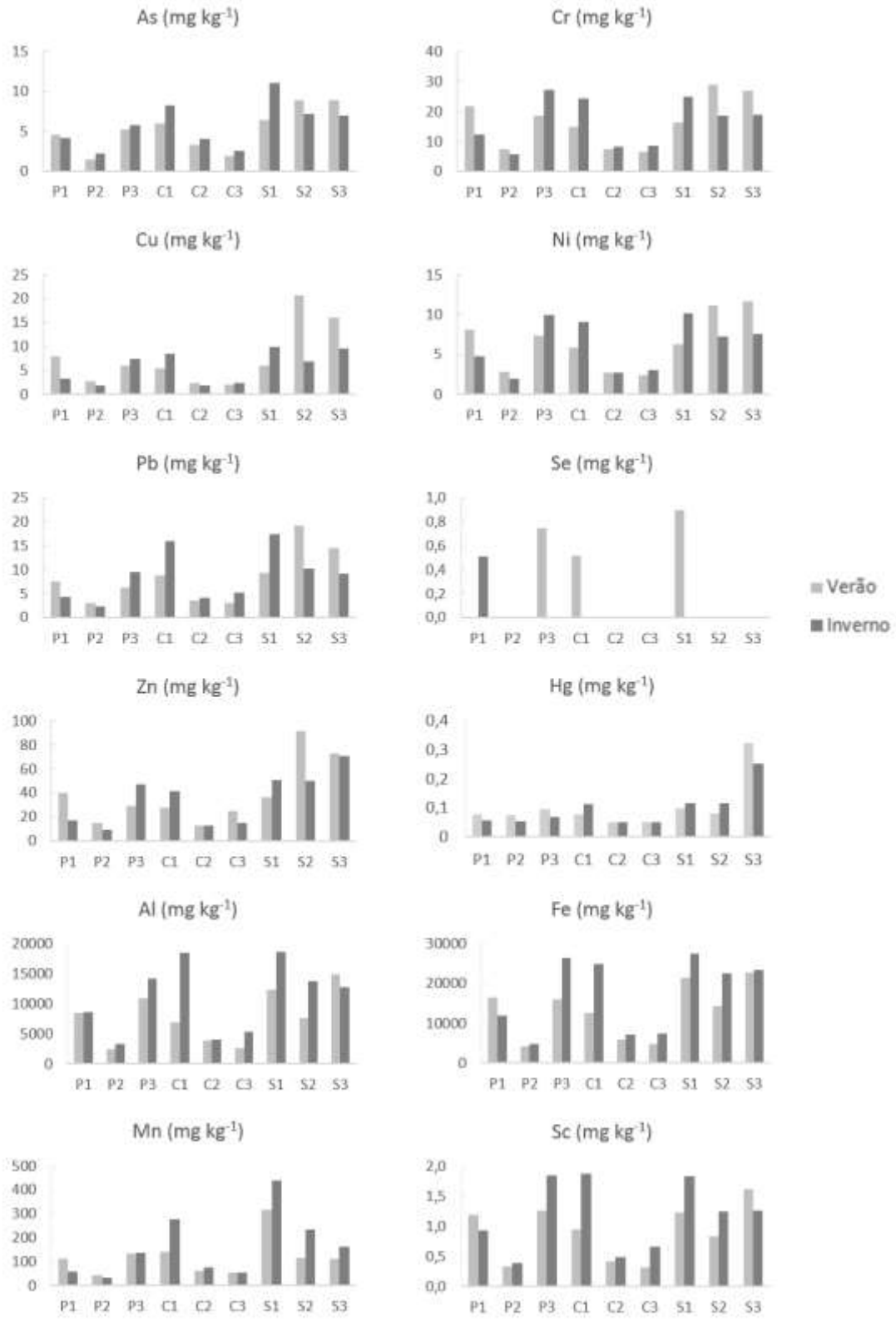


Figura 12. Concentração de metais pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, Hg, Al, Fe, Mn e Sc) nos sedimentos (mg kg^{-1}) em diferentes pontos de amostragem no CEP (P1, P2 e P3), SELCI (C1, C2 e C3) e CESSV (S1, S2 e S3) e estação do ano.

Os resultados da ANOVA mostraram que as concentrações de As nos sedimentos variaram conforme o local de amostragem (p=0,00), P2 e C3 diferiram significativamente dos pontos S1, S2 e S3, sendo que os pontos do CESSV apresentam concentrações maiores de As. A estação do ano não influenciou significativamente a concentração deste elemento.

Cobre e Pb não apresentaram diferenças significativas em suas concentrações nos sedimentos de diferentes locais e obtidos em diferentes estações.rt542

Cromo e Ni demonstraram diferenças significativas entre as concentrações nos sedimentos de diferentes locais (p=0,03 e p=0,02, respectivamente), com menores concentrações nos pontos P2, C2 e C3, mas sem variações sazonais. Selênio não foi avaliado pela ANOVA, pois a maioria das amostras apresentou concentrações abaixo do LDM (0,36 mg kg^{-1}).

Zinco apresentou menores concentrações nos pontos P2 e C2, com diferenças significativas entre os locais (p=0,01), sem alterações sazonais.

Mercúrio apresentou maiores concentrações no ponto S3, que diferiu significativamente dos demais locais (p= 0,00), mas não apresentou diferenças sazonais de concentração nos sedimentos.

Portanto, no presente estudo, a sazonalidade não afetou a concentração de metais pesados nos sedimentos. As concentrações de Cu e Pb não diferiram significativamente entre os diferentes locais estudados. Enquanto a concentração de As, Cr, Ni, Zn e Hg apresentaram diferenças significativas entre os estuários estudados, com maiores concentrações nos sedimentos do CESSV.

Os valores de porcentagem de carbonato de cálcio (%$CaCO_3$), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), razão isotópica de carbono ($\delta^{13}C$) e de nitrogênio ($\delta^{15}N$) e razão C/N nos sedimentos são utilizados como índices auxiliares para a identificação de variações ambientais (Tabela 9). Tais índices permitem interpretar a fonte de matéria orgânica, que está relacionada com a distribuição de metais, pois pode atuar no aprisionamento de metais através de reações de superfície ou disponibilizar metais em função das condições físico-químicas do meio (Lombardi et al., 2005; Soares et al., 1999).

Sedimentos contendo valores de $CaCO_3$ inferiores a 30% são considerados pobres em carbonato (Schneider et al., 2005), portanto, todas as regiões estudadas foram consideradas pobres em carbonato.

A amplitude dos valores detectados de carbono orgânico total (COT) foi de 0,20 a 1,13 para sedimentos do CEP, 0,22 a 2,57 do SELCI e de 0,34 a 3,02 do CESSV. A amplitude de valores de nitrogênio total (NT) foi de 0,05 a 0,15 no CEP, 0,05 a 0,22 no SELCI e de 0,08 a 0,25 no CESSV. Os teores de COT em sedimentos afetam a biodisponibilidade dos metais pesados para os organismos presentes na coluna d'água. Regiões próximas a costa possuem valores de COT variando entre 0,3 a 1%, e quando encontrados valores acima de 2% a região é rica em COT, como áreas de manguezais e áreas de produtividade (Rullkötter, 2006). Foram observados valores acima de 2% nos pontos C1 e S1 somente no inverno, e em ambas as estações no ponto S3, estes pontos são próximos a manguezais e ao emissário de esgoto de Santos.

A razão C/N é útil em regiões costeiras, pois a matéria orgânica nos estuários pode estar em materiais dissolvido, particulado e coloidal, originados de diversas fontes, como dos sedimentos fluviais, dos componentes marinhos, da produção primária, da vegetação costeira e de fontes antropogênicas, o balanço entre estas fontes determina a razão C/N dos sedimentos (Müller e Mathesius, 1999).

A razão C/N utiliza os valores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) para caracterizar a origem da matéria orgânica, devido as diferenças composicionais entre material marinho e terrígeno (Meyers, 1994). Diversos estudos se dedicam a interpretar o valor da razão C/N, e segundo Premuzic (1982) o material de origem marinha apresenta valores inferiores a 8 e o material com origem terrestre apresenta valores superiores a 15. Saito (1989) sugere que a razão C/N maior do que 20 indique origem terrestre, enquanto a razão entre 5 e 7 tem origem marinha. Stein (1991) sugeriu que valores de C/N abaixo de 10 indicam origem marinha, valores próximos a 10 indicariam uma mistura de contribuição marinha e terrestre. Enquanto Lamb et al. (2006) relacionou $\delta^{13}C$ e a razão C/N para verificar as entradas de matéria orgânica para os ambientes costeiros.

A razão C/N variou entre 4,09 e 13,16 para o CEP, entre 4,72 e 11,83 para o SELCI e entre 4,32 e 25,39 para o CESSV. A razão isotópica de carbono apresentou um intervalo de -25,54 a -23,13‰ no CEP, de -25,18 a -23,98‰ no SELCI e de -26,86 a -22,63‰ no CESSV.

Com base nos resultados obtidos para a razão C/N e o $\delta^{13}C$, apresentados na Tabela 9, os pontos P2, P3, C2, C3 e S2 têm sedimentos predominantemente marinhos, enquanto o ponto S3 tem sedimentos de origem terrestre. Os sedimentos dos pontos P1, C1 e S1 tiveram diferentes influências sazonais. P1 apresentou sedimentos de origem mista no verão e origem marinha no inverno. Os pontos C1 e S1 apresentaram influência marinha no verão e sedimentos com origem mista no inverno (Figura 1).

Tabela 9. Local, pontos de coleta, porcentagem de sedimentos finos, porcentagem de carbonato de cálcio, carbono orgânico total, razão isotópica de carbono, nitrogênio total, razão isotópica de nitrogênio e razão carbono/nitrogênio nos sedimentos.

Local	Ponto	Estação	% Finos	%$CaCO_3$	COT	$\delta^{13}C$	N total	$\delta^{15}N$	Razão C/N
CEP	P1	Verão	13,52	11,01	1,26	-25,54	0,10	4,63	13,16
	P1	Inverno	8,53	5,18	0,41	-23,13	0,05	6,38	7,47
	P2	Verão	7,34	5,63	0,34	-24,24	0,07	4,86	4,67
	P2	Inverno	6,39	17,54	0,20	-24,40	0,05	5,95	4,09
	P3	Verão	15,67	13,16	1,31	-24,02	0,15	5,65	8,81
	P3	Inverno	13,71	9,83	0,65	-25,30	0,09	4,53	7,21
SELCI	C1	Verão	12,83	9,33	1,15	-24,70	0,15	3,88	7,80
	C1	Inverno	19,76	15,17	2,57	-25,07	0,22	4,60	11,83
	C2	Verão	4,94	4,77	0,43	-25,22	0,05	6,67	7,94
	C2	Inverno	5,94	5,74	0,32	-24,86	0,05	4,38	6,24
	C3	Verão	4,71	4,50	0,22	-25,28	0,05	5,32	4,72
	C3	Inverno	7,61	1,96	0,29	-23,98	0,05	4,44	5,41
CESSV	S1	Verão	16,65	21,08	1,07	-23,44	0,12	5,37	8,77
	S1	Inverno	35,07	20,19	2,35	-23,70	0,25	5,00	9,56
	S2	Verão	11,85	12,01	0,52	-22,63	0,08	5,14	6,76
	S2	Inverno	27,37	21,70	0,34	-23,73	0,08	5,70	4,32
	S3	Verão	25,67	13,44	3,02	-26,86	0,12	4,49	25,39
	S3	Inverno	25,04	12,46	3,00	-26,56	0,12	4,12	24,93

O estudo da concentração de metais pesados nos sedimentos é de grande relevância, pois estes são sumidouros e repositórios de contaminantes, sendo assim fonte secundária para coluna d'água e biota (Burton Jr., 1992). Além disso, os sedimentos são substrato para espécies bentônicas e área de alimentação para espécies bentívoras, sendo um compartimento ecológico importante, e que pode ser utilizado como um indicador da saúde do ecossistema (Abessa et al., 2006).

Por este motivo, existem legislações que tratam dos níveis de metais em sedimentos que podem ser nocivos à biota. A fim de avaliar a qualidade dos sedimentos e verificar se a concentração de metais pesados obtidas nos sedimentos podem causar efeitos adversos à biota, foram utilizados os critérios da agência ambiental canadense, que estabelece dois níveis: TEL (*Threshold effect level*) - nível abaixo do qual não são esperados efeitos adversos à comunidade biológica e PEL (*Probable Effect Level*) - nível acima do qual são esperados efeitos adversos à comunidade biológica (Environment Canada, 1999. Tabela 10). No presente estudo, As apresentou concentrações acima do nível TEL em amostras do SELCI (C1) e CESSV (S1, S2 e S3), Cu e Hg ultrapassaram este nível no CESSV (S2 e S3, respectivamente), demonstrando que há possibilidade de a biota sofrer efeitos nocivos por estes elementos nestes locais (Environment Canada, 1999).

Entretanto, as concentrações de As e Cu nos sedimentos de todos os locais estudados foi menor do que a encontrada pelos estudos pretéritos apresentados na Tabela 10.

Cromo e Zn apresentaram valores menores no presente estudo, com exceção da concentração observada no SELCI, que apresentou concentrações maiores que as obtidas em 2012, no norte do estuário de Cananéia-Iguape (Campos et al.,2016).

A concentração de Ni foi menor ao longo do tempo no CEP e no CESSV. Ni não foi detectado no SELCI nos estudos pretéritos (Amorim et al., 2008; Campos et al., 2016), mas no presente estudo foi quantificado em todas as amostras.

Chumbo apresentou menores valores no presente estudo com relação aos estudos pretéritos no CEP (Choueri et al., 2009) e no SELCI (Campos et al., 2016). No CESSV, Pb apresentou oscilação ao longo do tempo, com concentrações elevadas em 1998 a 2000 (Hortellani et al., 2008), em 2007 apresentou níveis anômalos e elevados (Buruaem et al., 2012), em 2014 diminuição (Kim et al., 2016), e os menores valores foram obtidos no presente estudo.

Selênio não foi quantificado pelos estudos da literatura, e no presente estudo apresentou baixas concentrações, sendo quantificado somente em quatro amostras das dezoito coletadas.

As concentrações de Hg nos sedimentos do CEP e SELCI obtidas no presente estudo são semelhantes às encontradas nos estudos pretéritos (Choueri et al.,2009; Amorim et al., 2008). No entanto, nos sedimentos do CESSV, as concentrações máximas de Hg obtidas no pretérito foram superiores as deste estudo (Hortellani et al., 2008; Buruaem et al., 2012), apesar desta diminuição ao longo do tempo, as concentrações obtidas no alto estuário santista também ultrapassam o nível TEL.

Tabela 10. Local, ano de coleta, concentrações (mínimas – máximas, em mg kg^{-1}) de As, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn e Hg em sedimentos no presente estudo e em estudos pretéritos nos estuários do CEP, SELCI e CESSV, e níveis de metais em sedimentos estabelecidos pela agência ambiental canadense (TEL e PEL).

Local	Ano	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
CEP [a]	2015	1,43 - 5,72	5,78 - 27,26	1,77 - 7,91	1,95 - 9,93	2,25 - 9,47	0,51 - 0,75	9,16 - 47,44	0,05 - 0,10
SELCI [a]	2015	1,91 - 8,29	6,70 - 24,46	1,79 - 8,58	2,39 - 9,06	2,99 - 16,02	0,52 - 0,52	13,00 - 41,12	0,05 - 0,11
CESSV [a]	2015	6,42 - 11,06	16,19 - 29,07	5,99 - 20,74	6,28 - 11,68	9,17 - 19,24	0,90 - 0,90	36,47 - 91,75	0,08 - 0,32
Complexo Estuarino de Paranaguá [b]	2001	<0,0001 - 5,9	<0,1 - 11,90	<0,0001 - 4,47	<0,1 - 58,50	<0,0001 - 0,4	_	<0,4 - 44,1	_
Sistema Estuarino de Paranaguá [c]		3,40 - 8,33	14,5 - 58,0	<0,04 - 16,20	6,65 - 21,90	<0,30 - 29,75	<0,04	26,95 - 80,50	0,01 - 0,09
Cananéia [d]	2005	1,0 - 15,8	3,0 - 76,0	_	_	_	_	1,0 - 96,0	0,02 - 0,10
Estuário Cananéia Iguape - norte [e]	2012	_	0,31 - 9,13	0,16 - 10,95	<0,01	0,74 - 33,41	_	<0,04 - 33,57	_
Sistema Estuarino de Santos [f]	1998 - 2000	_	<5,0 - 97,5	_	1,3 - 44,2	<2,0 - 204,8	_	6,0 - 312,0	<0,03 - 0,92
Sistema Estuarino de Santos [g]	2007	_	26,31 - 42,74	9,01 - 27,28	10,88 - 22,28	7,57 - 16,7	_	509,08 - 1077,33	0,04 - 0,64
Estuário Santos - São Vicente [h]	2014	0,29 - 14,74	2,75 - 40,23	0,70 - 30,73	0,94 - 19,27	1,29 - 48,19	_	5,81 - 133,64	_
TEL*		7,24	52,3	18,77	15,9	30,2	_	124	0,13
PEL*		41,6	160	108	42,8	112	_	271	0,7

[a] Presente estudo; [b] Sá et al., 2006; [c] Choueri et al.,2009; [d] Amorim et al., 2008; [e] Campos et al.,2016; [f] Hortellani et al., 2008; [g] Buruaem et al., 2012; [h] Kim et al., 2016. *Environment Canada, 1999.

Foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP), para apreciação integrada dos dados, na qual a primeira componente corresponde a 74,89% e a segunda componente a 11,53%, somando 86,42% (Figura 13). Nesta ACP, os lábeis são os locais onde foram coletados os sedimentos e a correspondente estação do ano, com relação às concentrações dos metais pesados estudados e as porcentagens de COT e $CaCO_3$.

Observou-se relação entre os elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg, entre As e COT, e entre % $CaCO_3$ e % finos com os elementos associados aos argilominerais (Al, Fe, Mn e Sc).

Os pontos do SELCI (C1 no verão, C2 e C3 em ambas as estações) e do CEP (P1 no inverno e P2 em ambas as estações) que demonstraram comportamento oposto às variáveis, são aqueles que apresentaram menores concentrações de metais pesados.

Alguns pontos do SELCI (C1 no inverno) e do CESSV (S1 em ambas as estações e S2 no inverno) demonstraram afinidade com a % $CaCO_3$, % finos e com os metais associados aos argilominerais (Al, Fe, Mn e Sc).

Um ponto do CEP (P3 no verão), apresentou associação com As e COT. Enquanto que os pontos mais próximos da influência antrópica e especialmente os localizados nos portos, no CEP (P1 no verão, P3 no inverno) e no CESSV (S2 no verão e S3 no inverno), mostraram afinidade com os metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg).

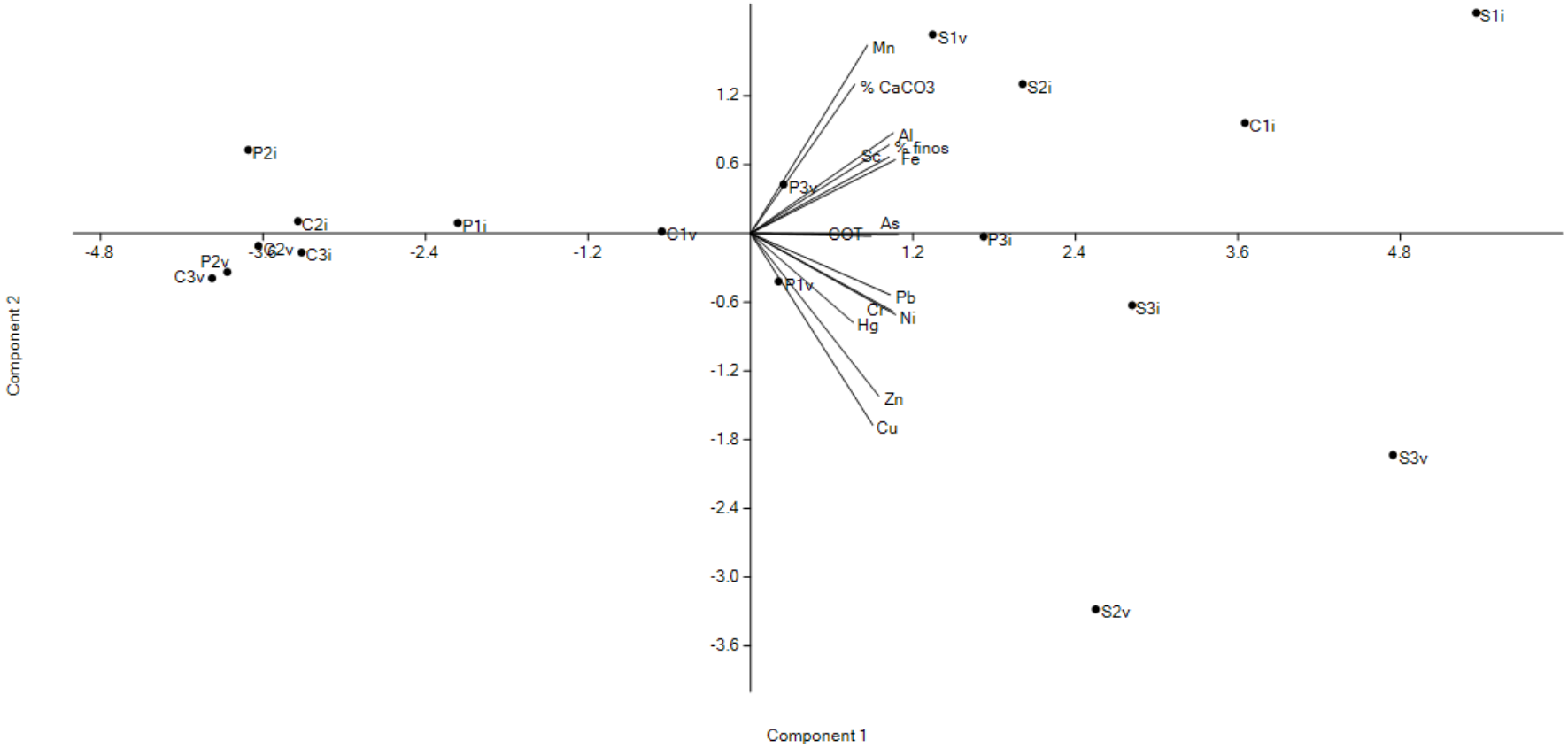


Figura 13. Análise de componentes principais para os sedimentos do CEP, SELCI e CESSV, com base em informações e variáveis geoquímicas.

A ACP possibilitou a apreciação integrada das concentrações de metais pesados e dos índices auxiliares de caracterização ambiental e de fonte de matéria orgânica (%CaCO3, COT e Razão C/N), possibilitando inferir sobre a distribuição espacial dos metais nos CEP, SELCI e CESSV.

Os sedimentos obtidos no CEP (P1 no inverno, P2 em ambas as estações) e no SELCI (C1 no verão, C2 e C3 em ambas as estações) foram agrupados por apresentarem matéria orgânica de origem marinha e baixas concentrações de metais pesados. Portanto, são os locais de estudo com melhor qualidade ambiental, em relação a presença de metais.

Os sedimentos obtidos no SELCI (C1 no inverno) e na baía de Santos (S1 em ambas as estações e S2 no inverno), foram associados ao COT, a %$CaCO_3$ e aos argilominerais (Al, Fe, Mn e Sc). Desta forma, estes locais apresentam maior enriquecimento de matéria orgânica, que tem origem mista, ou seja, influência marinha e terrestre.

O SELCI, na porção sul recebe maior influência marinha, porém apresentou aumento da deposição continental desde 1850, com abertura do canal artificial do Valo Grande, que ligou o rio Ribeira ao estuário e aumentou a taxa de sedimentação, o que justifica a matéria orgânica de origem mista (Barcellos et al., 2009). Apesar de atualmente ser protegido, este estuário sofreu com intensa mineração e atividades de refino realizadas de 1940 a 1996, no Vale do Ribeira (Mahiques et al., 2013). Estas atividades eram realizadas sem controle de impacto ambiental, o que levou a contaminação por Pb, Cu, Zn, Cr e As na região, que por ter grandes manguezais reteve estes contaminantes (Amorim et al., 2008; Guimarães e Sígolo, 2008).

O SELCI é um local com baixas concentrações de metais nos sedimentos com relação a locais com maiores impactos antrópicos, como Santos (Campos et al., 2016), e Ni foi quantificado no presente estudo, o que não ocorreu em estudos pretéritos (Tabela 6). Entretanto, este resultado pode ser reflexo da intensificação da ocupação urbana e industrialização nesta região (Fernandez et al., 2014), ou apenas estar relacionado aos diferentes métodos utilizados nos estudos.

Os sedimentos obtidos no CEP, na área interna do estuário e nas proximidades da Ilha do Mel (P1 e P3 no verão) e no CESSV, na baía (S2 no verão) e no alto estuário próximo ao porto de Santos (S3 em ambas as estações),

apresentaram afinidade com COT e com os metais estudados (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg).

No CEP, as maiores concentrações de metais pesados foram obtidas justamente no ponto próximo aos portos de Paranaguá e Antonina, local próximo à zona de máxima turbidez, onde há deposição de sedimentos (Possato et al., 2015; Krelling et al., 2017), que apresentaram matéria orgânica de origem mista (marinha e terrígena), mostrando que a possível fonte destes metais é a atividade antrópica. Elevadas concentrações de Zn também foram encontradas pelo estudo de Sá et al. (2006), especialmente no interior da baía de Paranaguá, e foram associadas ao Rio Anhaia, receptor do esgoto da cidade. Nos estudos pretéritos, os sedimentos da parte interna do CEP apresentaram contaminação por As, Cr, Cu, Ni e P (Sá et al., 2006; Choueri et al., 2009), demonstrando que apesar da diminuição da concentração da maioria dos metais pesados em sedimentos do CEP, estes estão presentes próximo às fontes poluidoras.

No CESSV, as maiores concentrações de metais pesados foram observadas no ponto próximo ao Porto de Santos, a um manguezal e ao Rio Cubatão, como esperado a matéria orgânica é de origem terrestre, há enriquecimento de COT e é possível inferir que os metais nesta região são de origem antrópica. Isso se deve às quantidades crescentes de lama em direção ao interior do estuário, a presença de manguezais, que funcionam como retentores dos sedimentos (Buruaem et al., 2012) e a proximidade com as fontes poluidoras. Estudos mostram que os contaminantes liberados para este ambiente provêm das atividades portuárias, do Complexo Industrial de Cubatão e de aterros de resíduos sólidos (Hortellani et al., 2008; Buruaem et al., 2012). Diversos estudos encontraram as maiores concentrações e enriquecimento de metais, como Cu, Ni, Pb, Cr, Zn e Hg, no interior do estuário santista (Abessa, 2002; Buruaem et al., 2012; Cesar et al., 2007; Hortellani et al., 2008; Kim et al., 2016).

A baía de Santos pode ser caracterizada por dois setores: a leste e centro, há sedimentos finos, maiores quantidades de matéria orgânica, influenciada pelo emissário; e a oeste, norte e limites ao sul da baía, áreas próximas ao litoral com areia, sedimentos de origem marinha, e onde a deposição de matéria orgânica é menos significativa (Buruaem et al., 2012), o que justifica a origem mista da matéria orgânica nos pontos amostrados na baía.

Os pontos amostrados na baía de Santos, apresentaram elevadas concentrações de argilominerais (S1 e S2), e um ponto com altas concentrações de metais pesados durante o verão (S2). Estes resultados podem estar relacionados ao fato do emissário de esgoto de Santos promover a entrada de lama, com carbonato e matéria orgânica na baía de Santos (Buruaem et al., 2012). Estudos pretéritos encontraram sedimentos contaminados na baía de Santos, com toxicidade à biota, e atribuíram as descargas do emissário submarino de esgoto de Santos, que lança detergentes, enxofre, amoníaco e metais (Abessa, 2002; Buruaem et al., 2012; Cesar et al., 2007; Fukumoto et al., 2004). A diminuição das concentrações dos metais pesados no CESSV ao longo do tempo, encontrada pela comparação com o presente estudo e também em Kim et al. (2016), podem ser consequência das severas restrições impostas desde 1984, assim como terem sido causadas por variações metodológicas e de equipamentos utilizados pelos diferentes estudos.

4.4. Bioacumulação e Biomagnificação

Para a análise do comportamento dos metais pesados nas teias tróficas estudadas, bem como sua variação sazonal, foram realizadas regressões lineares entre a concentração do metal e a razão isotópica de nitrogênio obtidas na biota (Figuras 17 a 22), além do cálculo do fator de bioacumulação (Figuras 14 a 16), do fator de biomagnificação (Tabela 11), e do fator de biotransferência (Figuras 23 a 25), para cada área de estudo. Os fragmentos vegetais apresentaram valores não detectáveis para todos os metais estudados, portanto não foram incluídos nestas análises. Todos os resultados obtidos estão expostos nos Apêndices.

4.4.1. Fator de Bioacumulação (FB)

O Fator de Bioacumulação (FB) permite avaliar a ocorrência deste processo em organismos que estão associados aos sedimentos, através da quantificação de metais pesados na matriz ambiental e biológica e tem sido utilizado por estudos como: Dehgani et al. (2017), Jonatha et al. (2017), Rumisha et al. (2017) e Trevizani et al. (2016).

Os resultados do FB apresentado nos gráficos (Figuras 14 a 16) estão com suas escalas reduzidas para o valor máximo de 10, e uma linha vermelha evidencia os valores acima de um, para melhor visualização dos resultados.

4.4.1.1. CEP

As concentrações de As na biota foram de 1 a 9,7 mg kg^{-1}, no verão, e de 1,1 a 17,3 mg kg^{-1}, no inverno, e sua bioacumulação foi verificada na macrofauna bentônica e em peixes, em ambas a estações.

Cádmio não foi detectado na biota no verão, enquanto no inverno variou de 0,3 a 1,1 mg kg^{-1}, somente em *L. brevis* e em Sipuncula.

As concentrações de Cr foram de 0,2 a 1,44 mg kg^{-1} e de 0,2 a 1,9 mg kg^{-1}, no verão e inverno, respectivamente. Este elemento não apresentou bioacumulação, e apresentou maiores concentrações nos peixes.

Cobre apresentou bioacumulação em invertebrados bentônicos e em poucos grupos de peixes no verão, com concentrações entre 2,3 a 65,5 mg kg^{-1}. Enquanto no inverno bioacumulou em todos os níveis tróficos e apresentou níveis de 0,8 a 103,2 mg kg^{-1}.

Níquel e Pb bioacumularam na macrofauna bentônica em ambas as estações, com concentrações entre 0,4 e 8,1 mg kg^{-1} e 0,7 a 17,3 mg kg^{-1}, no verão, e entre 1,1 a 14,6 mg kg^{-1} e 1,1 a 6,8 mg kg^{-1}, no inverno.

As concentrações de Se foram de 1,2 a 7,8 mg kg^{-1}, no verão, estação onde houve bioacumulação deste elemento em peixes e *S. guianensis*, e de 1,0 a 4,5 mg kg^{-1}, no inverno, estação onde não foi possível o cálculo do FB, pois este elemento não foi detectado nos sedimentos.

Elemento essencial, o Zn bioacumulou em todos os níveis tróficos em ambas as estações, e apresentou concentrações entre 3,1 a 110,8 mg kg^{-1}, no verão e 6,6 a 79,0 mg kg^{-1}, no inverno.

Mercúrio apresentou níveis entre 0,02 - 5,8 mg kg^{-1} e entre 0,02 - 2,7 mg kg^{-1}, no verão e no inverno, além disso, foi verificada a bioacumulação em todos os níveis tróficos, com maiores valores de FB em *S. guianensis*.

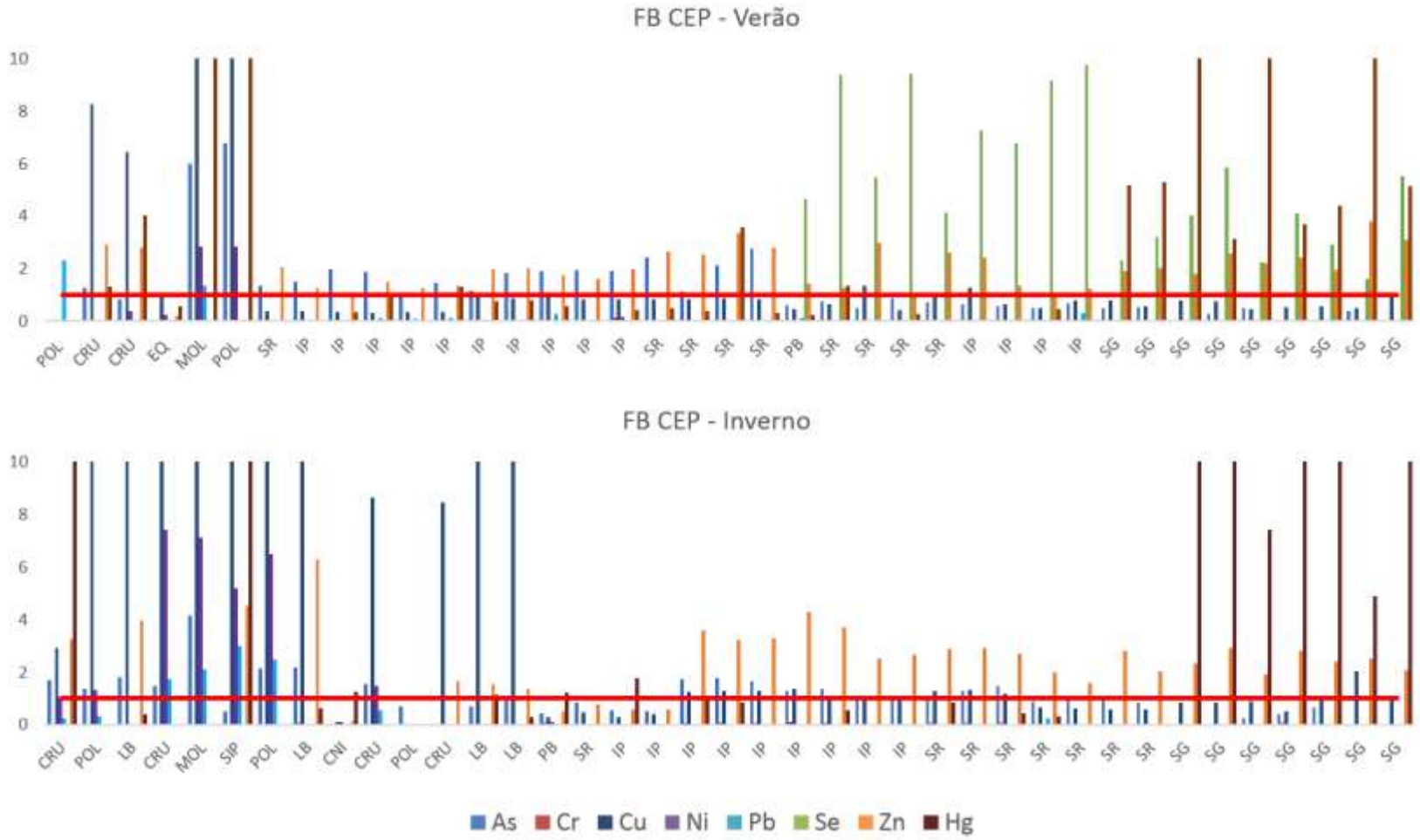


Figura 14. Fator de Bioacumulação para a biota do CEP, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; CNI Cnidários; SIP Sipuncula; LB *Lolliguncula brevis;* SR *Stellifer rastrifer*; IP *Isopisthus parvipinnis*; PB *Paralonchurus brasiliensis*; SG *Sotalia guianensis*).

4.4.1.2. SELCI

A biota do SELCI apresentou níveis de As entre 0,6 - 13,7 mg kg^{-1}, no verão, e 1,1 - 22,6 mg kg^{-1}, no inverno, bioacumulando na macrofauna bentônica e peixes em ambas as estações.

Cádmio variou de 0,1 a 0,4 mg kg^{-1} no verão e de 1,0 a 1,4 mg kg^{-1} no inverno, sendo quantificado somente em *L. brevis*.

As concentrações de Cr foram baixas e semelhantes em ambas as estações (0,2 - 0,6 mg kg^{-1} no verão e 0,2 - 0,6 mg kg^{-1} no inverno), não bioacumulando na biota.

Cu apresentou bioacumulação na macrofauna bentônica, em grupos de peixes e em *P. blainvillei* em ambas as estações, com concentrações entre 2,1 e 84,0 mg kg^{-1} e entre 1,1 e 102,9 mg kg^{-1}, durante o verão e o inverno, respectivamente.

A bioacumulação de Ni e Pb foi verificada em alguns grupos da macrofauna bentônica. As concentrações de Ni foram de 0,4 a 16,0 mg kg^{-1} no verão e de 0,4 a 7,7 mg kg^{-1} no inverno. Enquanto Pb apresentou níveis de 0,6 a 31,9 mg kg^{-1} (verão) e 1,5 a 12,4 mg kg^{-1} (inverno).

Selênio variou de 1,3 a 8,5 mg kg^{-1} e de 1,0 a 5,4 mg kg^{-1}, no verão e no inverno, sendo verificada sua bioacumulação somente no verão.

A bioacumulação de Zn foi verificada em todos os níveis tróficos, em ambas as estações, com níveis entre: 20,1 - 91,4 mg kg^{-1}, no verão e 2,7 - 120,1 mg kg^{-1}, no inverno.

Mercúrio apresentou bioacumulação em alguns exemplares da macrofauna bentônica, de peixes, *S. guianensis* e *P. blainvillei*, e concentrações entre 0,02 a 0,9 mg kg^{-1}, em ambas as estações.

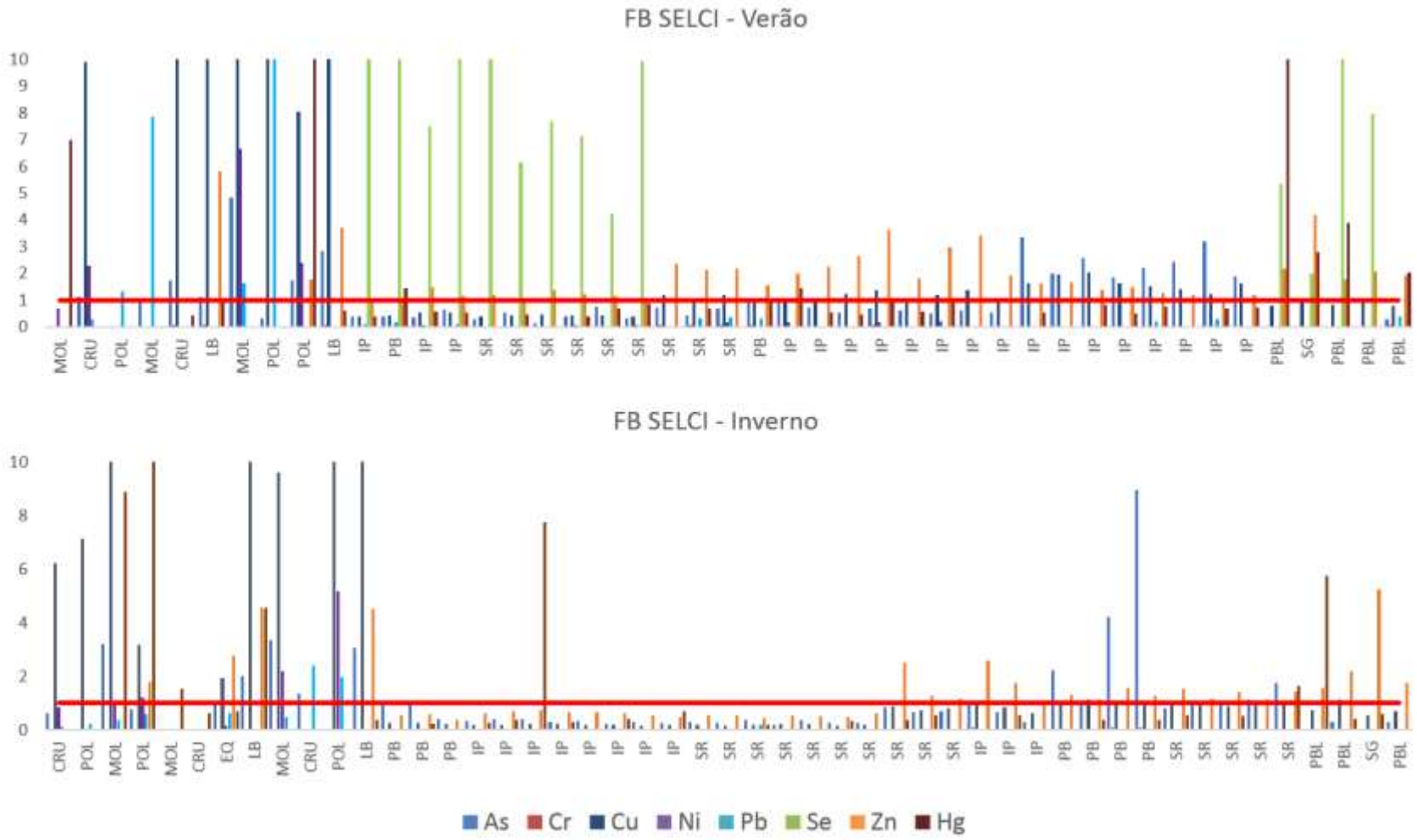


Figura 15. Fator de Bioacumulação para a biota do SELCI, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; LB *Lolliguncula brevis;* SR *Stellifer rastrifer*; PB *Paralonchurus brasiliensis*; IP *Isopisthus parvipinnis*; SG *Sotalia guianensis;* PBL *Pontoporia blainvillei*).

4.4.1.3. CESSV

No CESSV, As variou entre 0,5 - 6,8 mg kg^{-1}, no verão e entre 1,3 - 13,9 mg kg^{-1}, no inverno. Cádmio foi detectado somente em Sipuncula no verão (6,8 mg kg^{-1}) e em Cnidários e Anfioxos no inverno (0,4 a 1,8 mg kg^{-1}). Cromo apresentou baixas concentrações: 0,3 a 0,5 mg kg^{-1} (verão) e 0,2 a 0,6 mg kg^{-1} (inverno). Os níveis de Pb foram de 0,7 a 20,4 mg kg^{-1} (verão) e de 3,4 a 7,6 mg kg^{-1} (inverno).

O FB aponta para bioacumulação de Cu, Ni e Zn somente na macrofauna bentônica, em ambas as estações. Suas concentrações variaram entre: 1,4 - 27,9 mg kg^{-1} e 1,0 - 67,0 mg kg^{-1} de Cu; 0,5 - 18,9 mg kg^{-1} e 0,4 - 17,8 mg kg^{-1} de Ni; e 9,5 - 109,1 mg kg^{-1} e 0,7 a 186,1 mg kg^{-1} de Zn; durante o verão e o inverno, respectivamente.

A bioacumulação de Se foi detectada na macrofauna bentônica e em peixes, somente no verão, pois no inverno este elemento não foi detectado nos sedimentos. Os níveis de Se no verão foram de 2,0 a 9,8 mg kg^{-1} e no inverno de 0,9 a 4,2 mg kg^{-1}.

As concentrações de Hg foram de 0,02 a 1,1 mg kg^{-1}, no verão e de 0,02 a 0,7 mg kg^{-1} no inverno, sendo a bioacumulação verificada em alguns grupos de macrofauna bentônica e peixes, em ambas as estações.

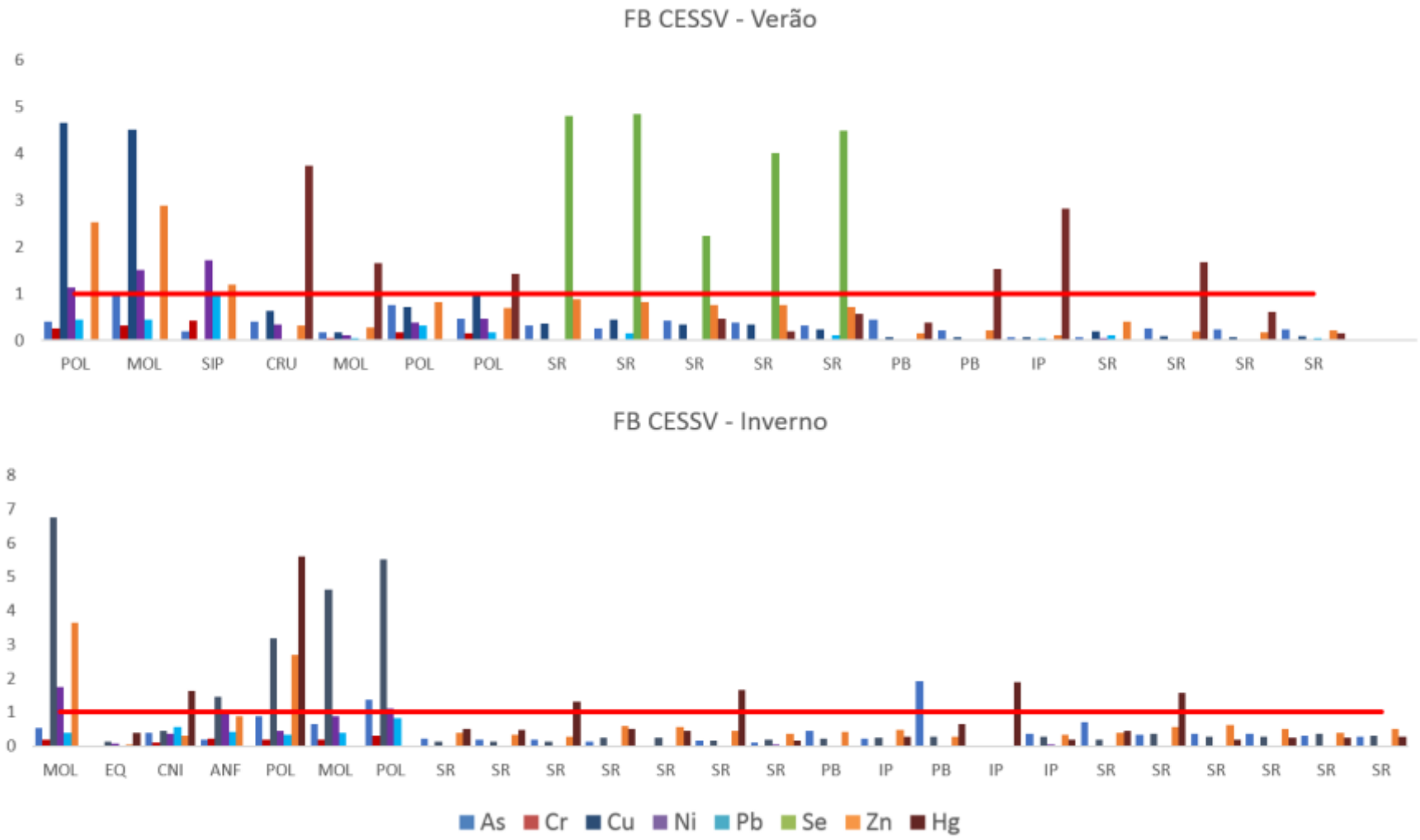


Figura 16. Fator de Bioacumulação para a biota do CESSV, no verão e no inverno (MOL Moluscos; CRU Crustáceos; POL Poliquetas; EQ Equinodermos; CNI Cnidários; ANF Anfioxo; SIP Sipuncula; SR *Stellifer rastrifer*; IP *Isopisthus parvipinnis*; PB *Paralonchurus brasiliensis*).

4.4.2. Análises integradas entre metais pesados e razões isotópicas

As relações entre as concentrações de metais pesados e razão isotópica de nitrogênio têm sido utilizadas para verificar a ocorrência de biomagnificação ou biodiluição em teias tróficas, e mesmo quando não se mostra significativa, permite verificar tendências de bioconcentração de metais em determinados grupos tróficos. Por este motivo, diversos estudos têm utilizado a análise de regressões lineares em todo o mundo, dentre eles: Azevedo-Silva et al. (2016), Bisi et al. (2012), Di Beneditto et al. (2012), Fox et al. (2017), Kehrig et al. (2013), Le et al. (2017), Signa et al. (2017), Trevizani et al. (2018) e Verburg et al. (2014).

4.4.2.1. CEP

Não foi verificada a biomagnificação de nenhum dos elementos investigados na teia trófica do CEP, em ambas as estações do ano (Figuras 17 e 18). Foram verificadas correlações positivas e não significativas entre $\delta^{15}N$ - Se, e $\delta^{15}N$ - Zn, somente no verão, e entre $\delta^{15}N$ e Hg somente no inverno, caracterizando uma tendência de biomagnificação destes elementos. Arsênio, Cr, Cu, Ni e Pb, apresentaram correlações negativas com $\delta^{15}N$, pois apresentaram maiores concentrações em exemplares da macrofauna bentônica.

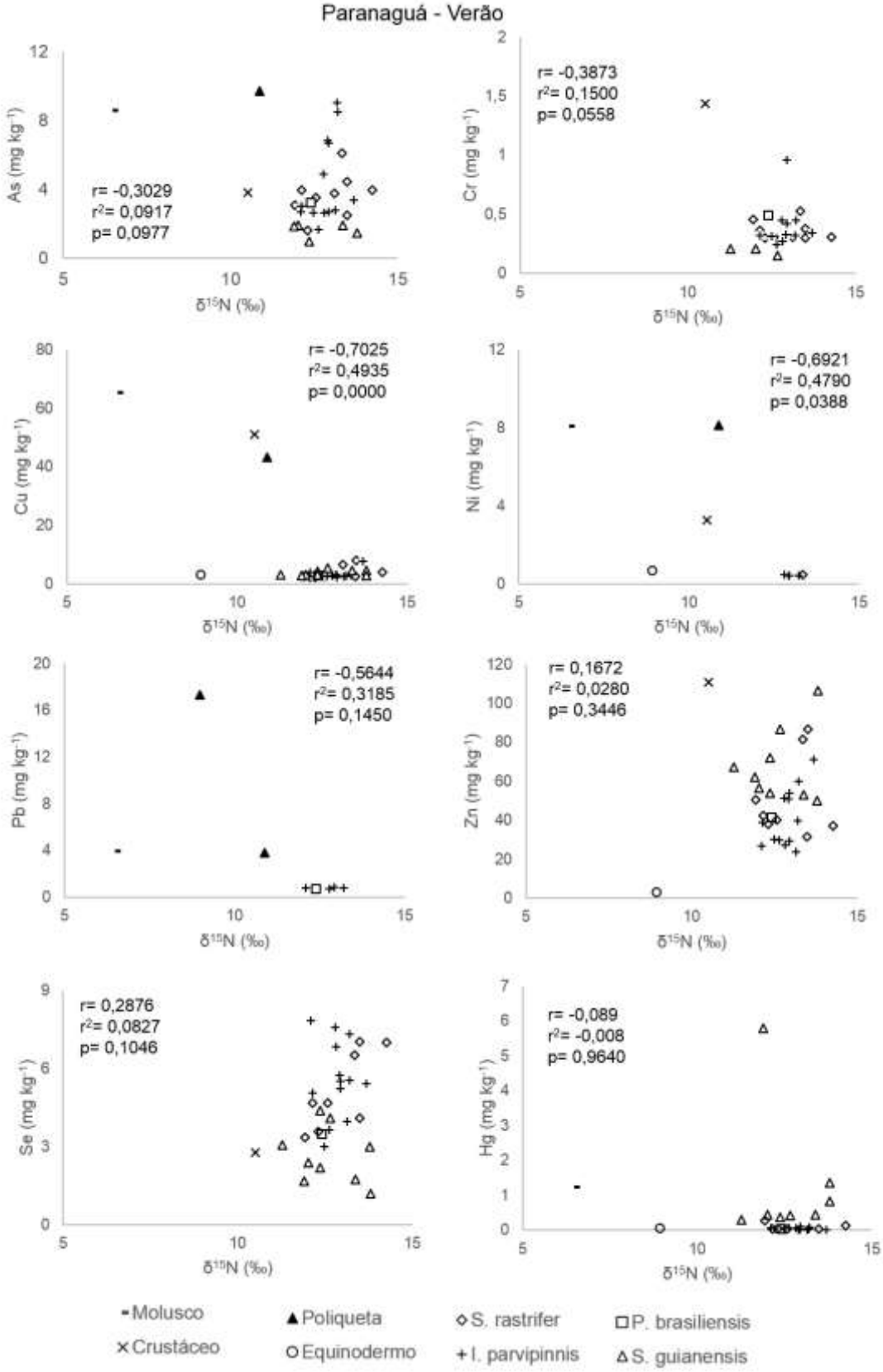


Figura 17. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CEP, durante o verão.

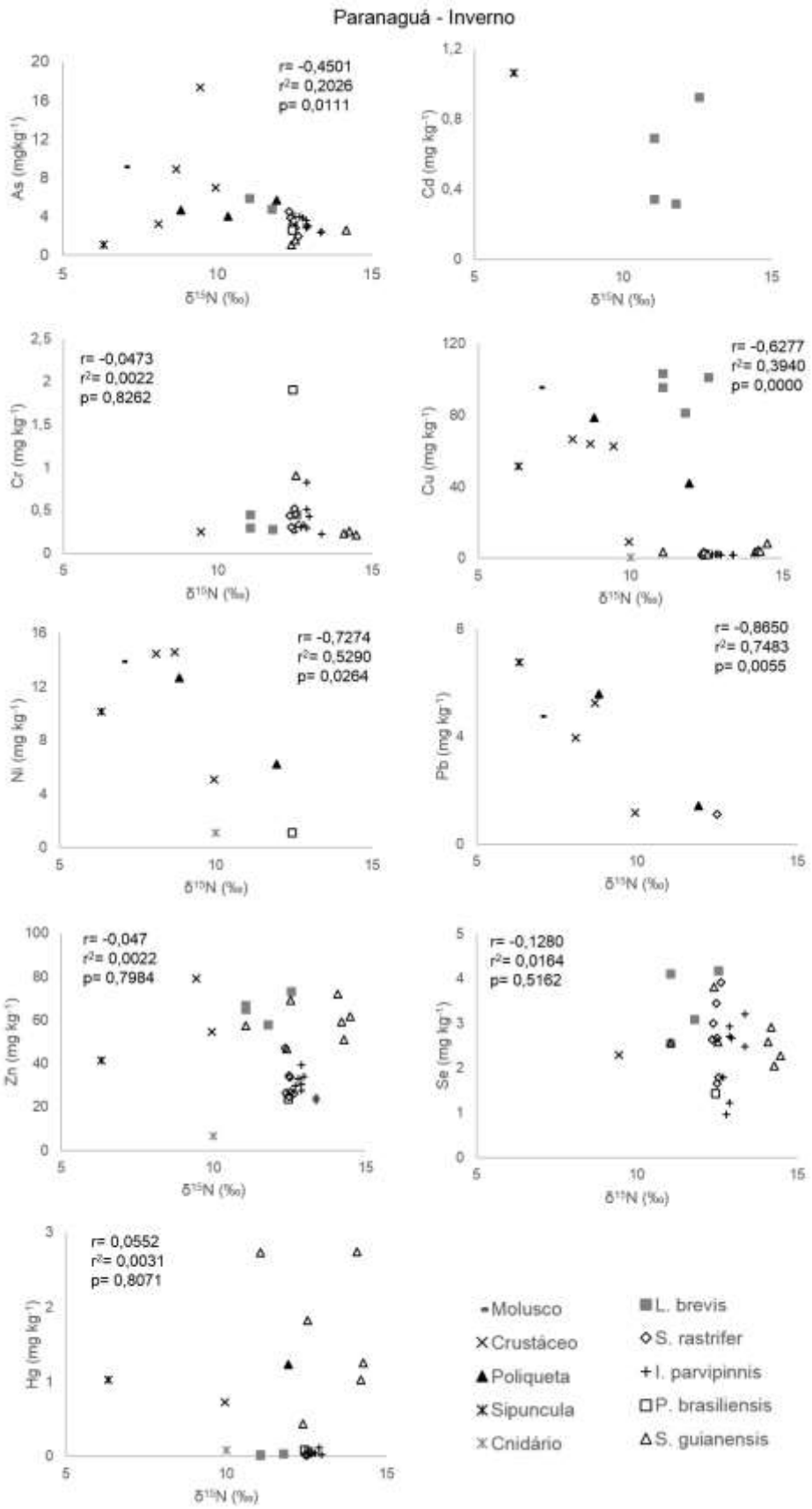


Figura 18. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CEP, durante o inverno.

4.4.2.2. SELCI

Na teia trófica do SELCI, não foi verificada a biomagnificação de nenhum dos elementos investigados, e foram verificadas correlações positivas e não significativas entre $\delta^{15}N$ e Zn somente no inverno, e entre $\delta^{15}N$ e Se em ambas as estações, caracterizando uma tendência de biomagnificação destes elementos. Arsênio, Cu, Ni, Pb e Hg, apresentaram correlações negativas com $\delta^{15}N$, pois apresentaram maiores concentrações em exemplares da macrofauna bentônica. Cromo apresentou correlação positiva e não significativa somente no inverno, apesar das baixas concentrações, teve máximo valor em peixes.

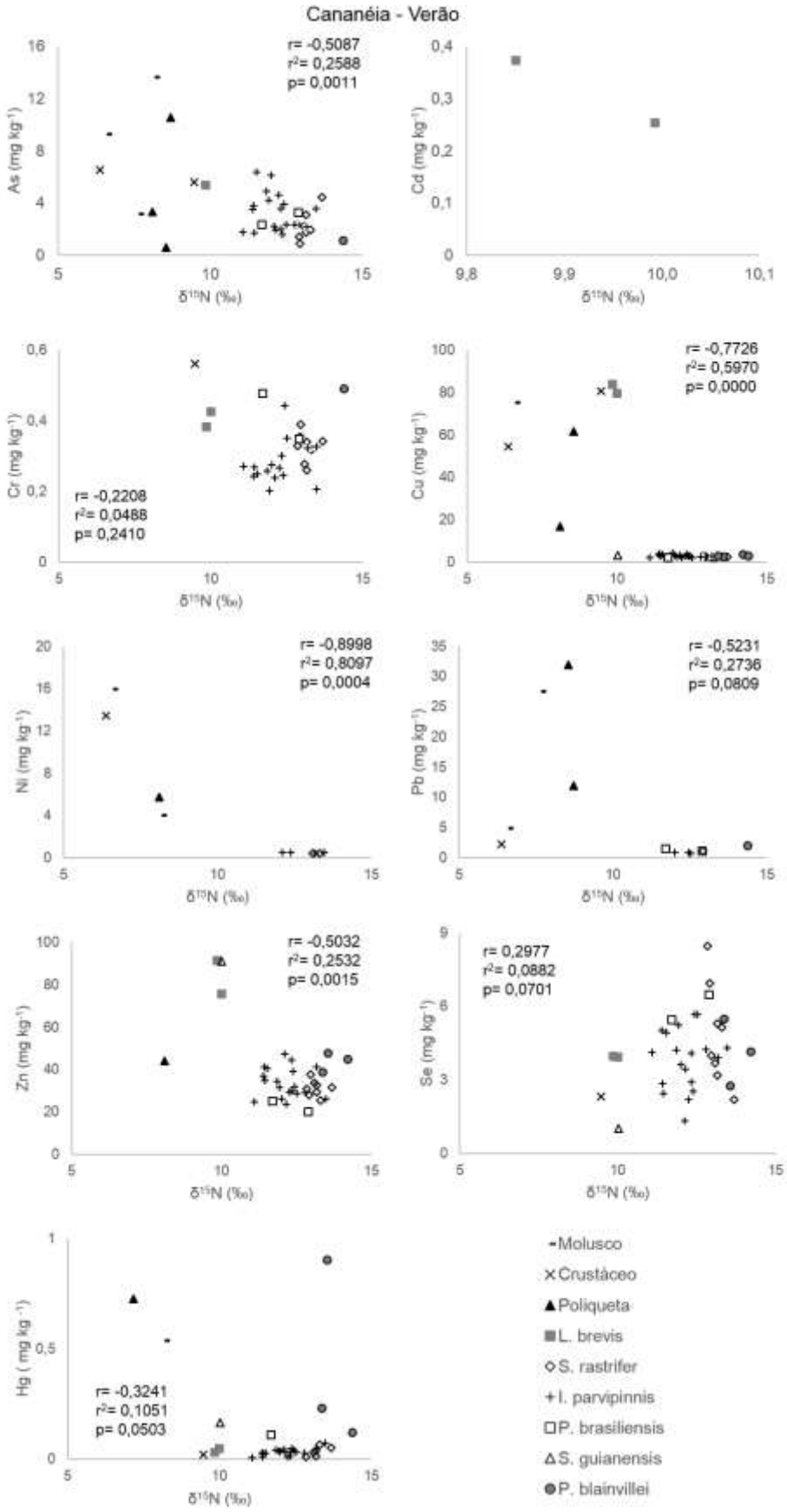


Figura 19. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do SELCI, durante o verão.

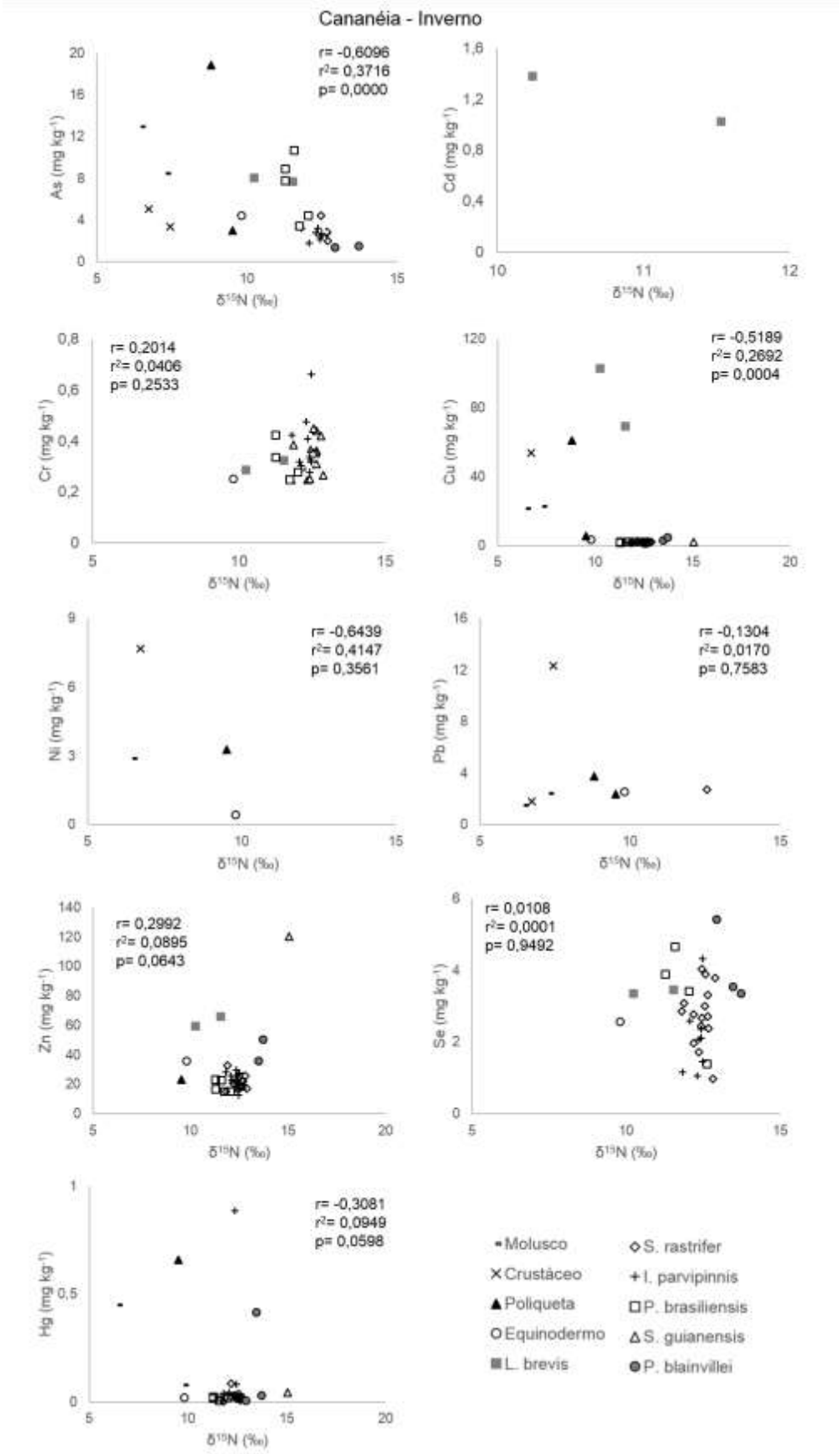


Figura 20. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do SELCI, durante o inverno.

4.4.2.3. CESSV

Na teia trófica do CESSV, foi verificada a correlação positiva e não significativa entre $\delta^{15}N$ e Se durante o verão, caracterizando uma tendência de biomagnificação deste elemento entre os peixes estudados. Arsênio, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg, apresentaram correlações negativas com $\delta^{15}N$, pois apresentaram maiores concentrações em exemplares de menores níveis tróficos, ou seja, da macrofauna bentônica.

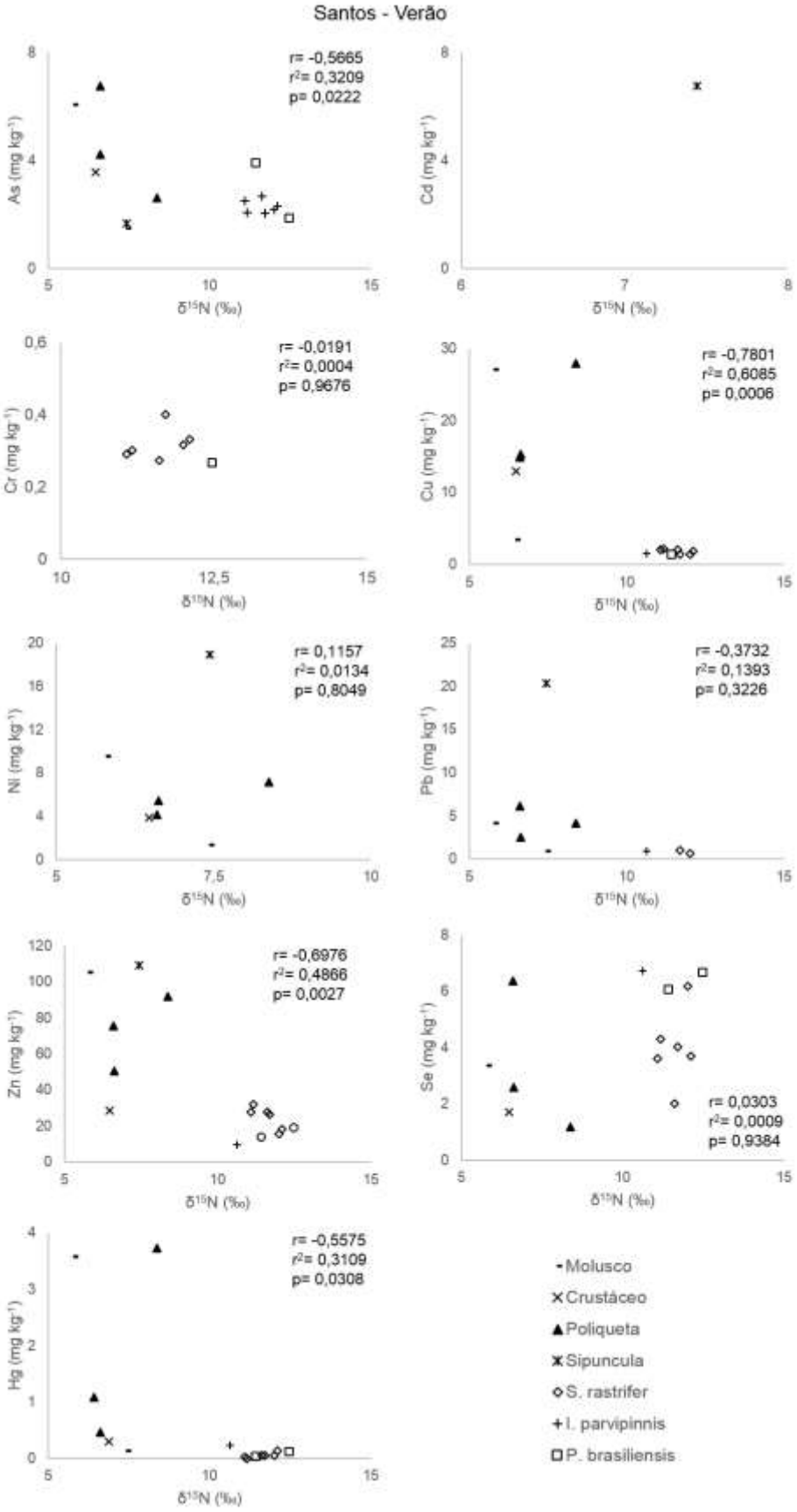


Figura 21. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CESSV, durante o verão.

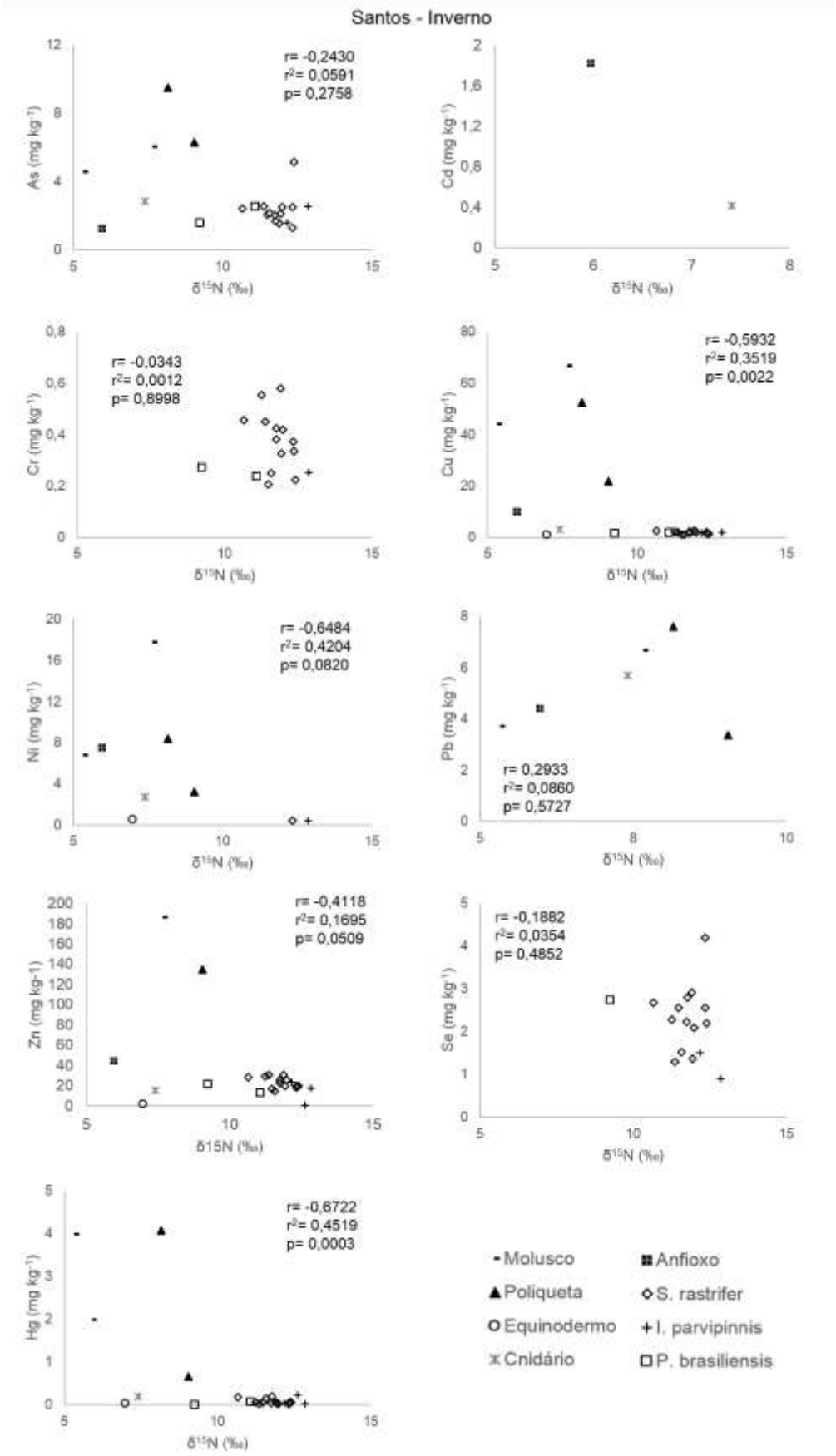


Figura 22. Regressões lineares entre a concentração de metais pesados e $\delta^{15}N$ na teia trófica do CESSV, durante o inverno.

4.4.3. Fator de Biomagnificação (FBM)

Os resultados do cálculo do Fator de Biomagnificação (FBM) estão expostos na Tabela 11. Este cálculo vem sendo utilizado por apresentar um valor único para toda a teia trófica, representando o poder de biomagnificação (Azevedo-Silva et al., 2016; Coelho et al., 2013; Fox et al., 2017; Kehrig et al., 2013; Le et al., 2017; Signa et al., 2017; Verburg et al., 2014), apesar de não considerar a significância da regressão. Desta forma, quando comparados os resultados do FBM e os resultados/gráficos de regressões lineares entre metais e $\delta^{15}N$, existem diferenças.

Este cálculo indicou a biomagnificação de Se no CEP e CESSV no verão, de Cr no SELCI no inverno, de Pb no SELCI e CESSV durante o inverno, e de Zn no CEP em ambas as estações e no SELCI no inverno.

Tabela 11. Fator de Biomagnificação para os metais pesados em cada local (CEP, SELCI e CESSV) e estação do ano (verão e inverno).

Elemento	CEP Verão	CEP Inverno	SELCI Verão	SELCI Inverno	CESSV Verão	CESSV Inverno
As	0,71	0,72	0,78	0,49	0,69	0,74
Cr	0,66	0,85	0,93	**1,31**	0,97	0,96
Cu	0,32	0,18	0,43	0,20	0,24	0,28
Ni	0,25	0,30	0,59	0,17	0,95	0,28
Pb	0,27	0,36	0,65	**1,19**	0,35	**1,21**
Se	**1,57**	0,88	0,98	0,96	**1,05**	0,65
Zn	**2,62**	**1,02**	0,93	**1,33**	0,47	0,66
Hg	0,54	0,97	0,62	0,45	0,30	0,46

Nas regressões lineares, o Zn se correlaciona positivamente e não significativamente com $\delta^{15}N$ no inverno no SELCI, no verão no CEP, e negativamente e não significativamente no inverno neste local, enquanto o FBM aponta para ocorrência do processo de biomagnificação em ambas as estações no CEP e no inverno no SELCI.

Para o Se o FBM aponta para valores maiores que 1 no CEP e CESSV, durante o verão, sendo que as regressões não foram significativas, e indicam somente uma tendência à biomagnificação.

A biomagnificação de Cr no SELCI no inverno detectada pelo FBM, não foi significativa na regressão linear. O FBM indicou biomagnificação de Pb no

SELCI e CESSV durante o inverno, porém a regressão mostra correlação negativa e não significativa de Pb no SELCI, e correlação positiva e não significativa de Pb no CESSV. Sendo que no CESSV este elemento só foi quantificado em exemplares de invertebrados bentônicos.

Como o processo de biomagnificação deve ser considerado quando há um aumento na concentração de metais, através de ao menos duas posições tróficas em uma teia alimentar (Barwick e Maher, 2003; Santana et al., 2017), o FBM se mostra um cálculo menos robusto que a regressão linear (seção 4.4.2), que possibilita conhecer a posição trófica do organismo e apresenta graficamente quais grupos tróficos estão acumulando os metais. Além disso, o FBM não considera algumas características importantes que influenciam a biomagnificação, como a biodisponibilidade dos elementos presentes na água e sedimentos, a especiação dos elementos e os fatores biológicos como hábitos alimentares, eficiência de assimilação e eliminação dos elementos por parte das espécies estudadas (Gray, 2002). Desta forma, foram discutidos e avaliados somente os resultados obtidos através das regressões lineares entre metais pesados e $\delta^{15}N$, apresentando o cálculo do FBM como uma ferramenta que é utilizada por diversos estudos (Bisi, et al., 2012; Kehrig et al., 2013; Le et al., 2017; Seixas et al., 2012; Signa et al., 2017), mas não robusta para a detecção do processo de biomagnificação.

4.4.4. Fator de Biotransferência (FBT)

O Fator de Biotransferência vem sendo usado, por diferentes estudos, para verificar qual a taxa em que os metais pesados são transferidos dentre os níveis tróficos estudados (Kehrig et al., 2013; Moreno-Sierra et al., 2016; Ordiano-Flores et al., 2012; Schmitt et al., 2011).

Considerando os resultados obtidos, o FBT foi calculado para Se (CEP verão e SELCI verão e inverno), Zn (CEP verão e SELCI inverno) e Hg (CEP inverno), ou seja, somente para os metais pesados que apresentaram correlações positivas nas regressões lineares. Com exceção do Se, que apresentou correlação positiva no CESSV no verão, porém não foi possível calcular o FBT, visto que este elemento foi quantificado somente em peixes.

O FBT de Se variou de 1,3 a 2,0 no CEP durante o verão, com biotransferência dos crustáceos para as três espécies de peixes estudadas. No SELCI o FBT variou de 1,0 a 2,6 durante o verão, e de 1,1 a 2,0 durante o inverno, ocorrendo este processo dos invertebrados bentônicos, para peixes, *L. brevis* e para as *P. blainvillei* (Figura 23).

O Zn apresentou FBT de 1,3 a 1,6 durante o verão no CEP, sendo que o processo de biotransferência ocorreu somente entre os peixes e *S. guianensis*. Enquanto no SELCI durante o inverno, houve biotransferência de Zn entre todos os níveis tróficos, com taxas de 1,0 a 6,4 (Figura 24).

A biotransferência de Hg no CEP no inverno ocorreu entre os invertebrados bentônicos e entre peixes, cefalópodes e *S. guianensis*, com taxa entre 1,2 e 50,3 (Figura 25).

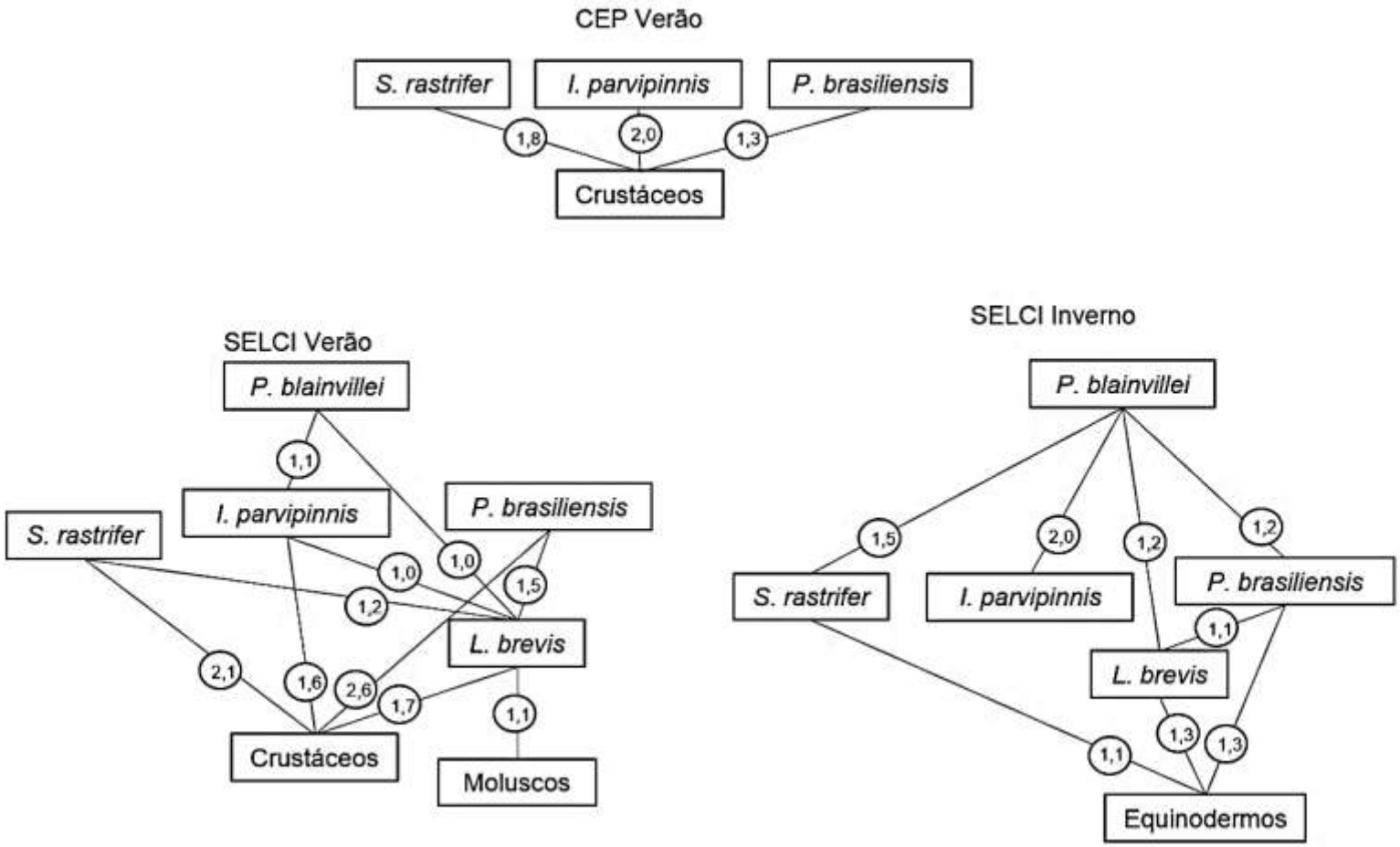


Figura 23. Fator de Biotransferência do Se, nas teias tróficas do CEP no verão, e do SELCI no verão e no inverno.

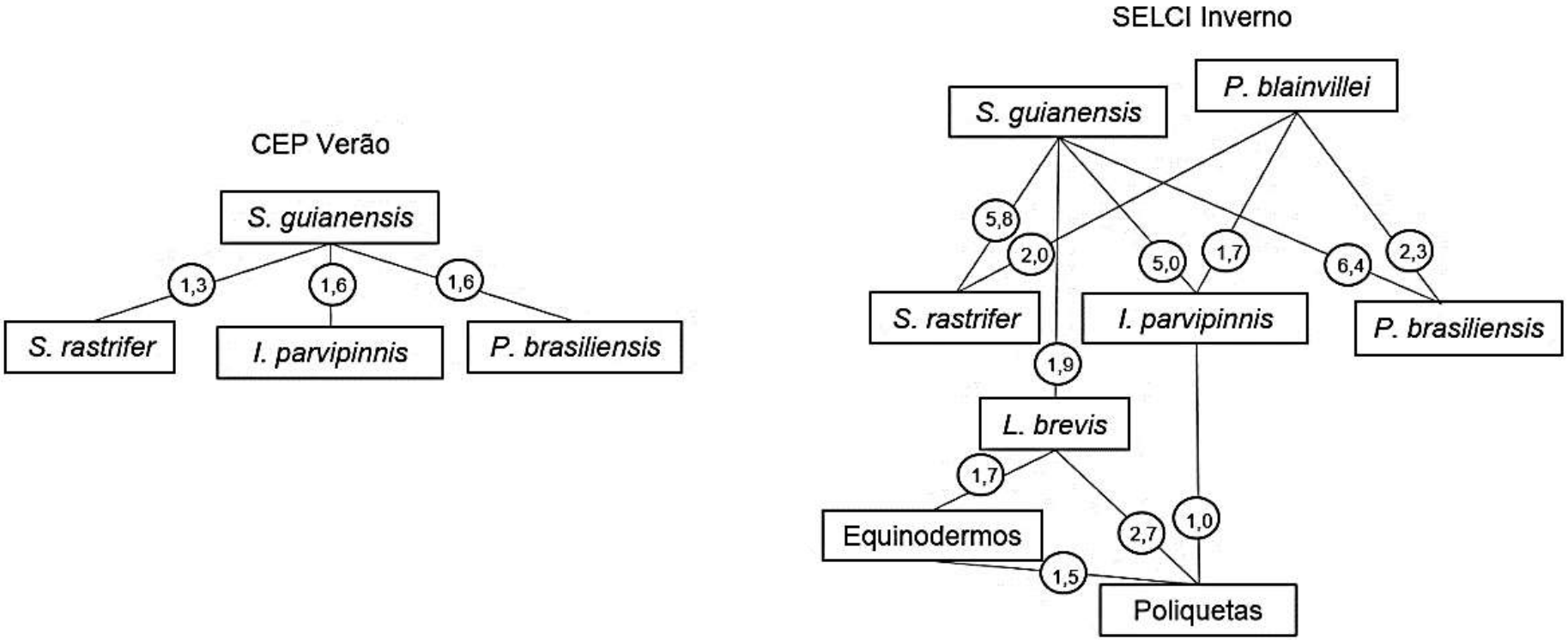


Figura 24. Fator de Biotransferência do Zn, nas teias tróficas do CEP no verão, e do SELCI no inverno.

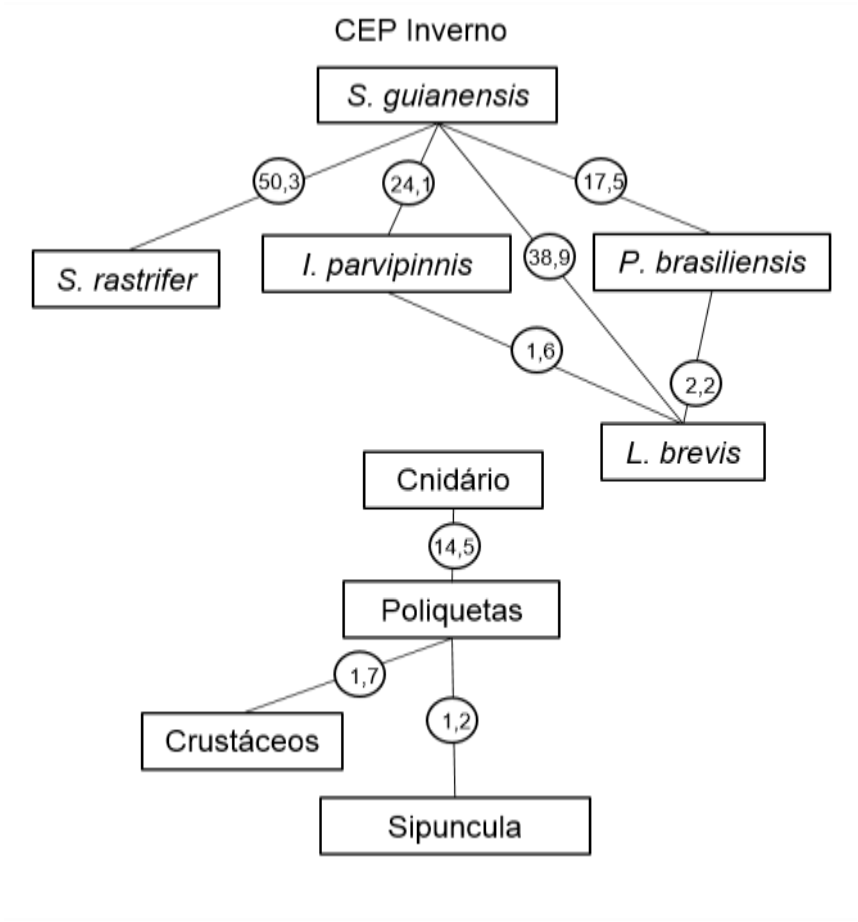


Figura 25. Fator de Biotransferência do Hg na teia trófica do CEP no inverno.

4.4.5. Bioacumulação e Biomagnificação nas teias trófica

A transferência de metais pesados entre compartimentos biogeoquímicos, sua bioacumulação em organismos e biomagnificação em teias tróficas dependem da especiação dos elementos, que determinam sua biodisponibilidade em meios abióticos (habitat) e bióticos (fontes alimentares) (Chouvelon et al., 2017; Rainbow, 2002).

Em organismos marinhos, especialmente em predadores de topo, como os mamíferos marinhos a transferência trófica representa o principal caminho de ingestão de metais pesados e poluentes orgânicos persistentes (POPs, por exemplo, Fisk et al., 2001; Wang, 2002). Além disso, a ecologia individual pode afetar as concentrações de contaminantes medidas no organismo, devido a diferentes áreas de alimentação, níveis tróficos, fases de desenvolvimento e

tipos de presa consumidas (Chouvellon et al., 2017; Lahaye et al., 2005; Teffer et al., 2014)

Desta forma, a biomagnificação depende de componentes da dieta das espécies (hábitos alimentares), comprimento da rede alimentar, características fisiológicas (existência de proteínas como a metalotioneína), taxa de assimilação e excreção de alimentos, papel biológico e especiação dos metais disponíveis para a biota marinha (Luoma e Rainbow 2005; Moreno-Sierra et al., 2016; Signa et al., 2017; Wang, 2002).

Observando os resultados obtidos é possível inferir que a bioacumulação dos metais pesados no tecido muscular dos organismos segue um padrão de bioacumulação preferencial de cada elemento em determinados níveis tróficos, independente do estuário estudado e da sazonalidade, com algumas exceções no CESSV, provavelmente devido à ausência de amostras de exemplares de cetáceos deste local.

Ocorre bioacumulação de As em invertebrados bentônicos e peixes de todos os estuários estudados, com concentração máxima em peixes do SELCI. No CEP, as concentrações obtidas nos peixes são semelhantes as obtidas em outras espécies de peixes por Angeli et al. (2013), no mesmo local. As concentrações em crustáceos no CEP foram menores que as obtidas nestes organismos no delta do Rio Amarelo (China), enquanto as concentrações de As em moluscos foram semelhantes (Yang et al., 2017). Os níveis de As nos peixes do SELCI foram próximos aos obtidos em *Achinus lineatus* na baía de Santos (Rocha et al., 2014), e superiores aos obtidos em *Cathorops spixii* no SELCI por Gusso-Choueri et al. (2018). Os níveis de As em peixes do CESSV foram menores que os obtidos por Rocha et al. (2014) no mesmo local, e semelhantes aos obtidos na espécie de peixe *L. synagris*, em La Parguera, Porto Rico (Salgado-Ramírez et al., 2017).

Arsênio é um elemento semi metálico que pode se apresentar em diversos estados de oxidação e é amplamente distribuído no ambiente, sua toxicidade varia na seguinte ordem decrescente: arsinas, arsenitos (compostos trivalentes inorgânicos), arsenóxidos (compostos trivalentes orgânicos), arsenatos (compostos pentavalentes inorgânicos), compostos orgânicos pentavalentes, compostos de arsônios e As elementar (Barra, 2000).

A presença de altos níveis de As no ambiente e na biota pode ser resultado de atividades antrópicas que utilizam este elemento, como a fabricação de vidros, pigmentos, ligas de Pb e Cu, pesticidas, herbicidas, inseticidas, desfolhantes, subproduto da metalurgia, tratamento da madeira, indústria têxtil, aditivo alimentar na pecuária e como algicida na indústria naval, além de ser eliminado na queima de combustíveis fósseis e pela atividade de mineração (Baird, 2002; Barra, 2000; Sá, 2003). Porém, o As pode ser liberado naturalmente para o ambiente através do intemperismo de rochas que contenham o elemento, existem evidências de que ocorre forte enriquecimento natural de As no CEP, SELCI e CESSV (Luiz-Silva et al., 2008; Ng et al., 2003; Sá, 2003; Sá & Machado, 2007; Quináglia, 2006).

O As é uma substância cancerígena e teratogênica para humanos e animais, e pode causar malformação e morte de fetos, sendo que os compostos inorgânicos são os que apresentam maior toxicidade (As^{3+} e As^{5+}), de forma que estudos envolvendo a especiação do elemento, e não somente o conteúdo de As total, são de grande importância para assegurar que a alimentação baseada em peixes não comprometa a saúde humana (Eisler, 1988; Ng et al., 2003).

Apesar de ultrapassar o nível TEL nos sedimentos do SELCI e CESSV, estudos reportam que em alimentos marinhos o As se apresenta predominantemente como um composto orgânico chamado arsenobetaína [$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$], que é inofensivo a estes organismos e aos seres humanos, e quando ingerido é facilmente excretado na urina (Francesconi, 2010). A arsenobetaína é assimilada e retida em organismos marinhos com facilidade por ter alta similaridade com a forma biológica de nitrogênio e fósforo chamada Glicina-betaína, utilizada como osmólito, fazendo com que estes organismos se adaptem às mudanças de salinidade (Eisler, 1988; Francesconi, 2010). Assim, a intoxicação de peixes por As é rara, por este elemento apresentar-se na forma menos tóxica nos tecidos de organismos marinhos, fato que reafirma a necessidade de se conhecer a especiação na qual o As se apresenta.

Cádmio foi quantificado somente em *L. brevis*, sipuncula, anfioxo e cnidário, sendo sua máxima concentração obtida em sipuncula, no CESSV, este é um elemento tóxico mesmo em baixas concentrações (Dadar et al., 2016). A acumulação de Cd em espécies de invertebrados, com maiores concentrações

com relação a peixes, tem sido relatada em diversos estudos (Chouvelon et al., 2017; Lahaye et al., 2005). Assim como a acumulação de Cd em cefalópodes tem sido documentada, inclusive como principal fonte para mamíferos marinhos (Bustamante et al., 1998; Chouvelon et al., 2017; Lahaye et al., 2005). Os exemplares de sipuncula, anfioxo e cnidário anthozoa têm em comum o hábito alimentar, são suspensívoros, assim como a espécie de ostra *Crassostrea gigas*, que apresentou acumulação de Cd na costa sudoeste do Golfo da Califórnia, no México (Jonatha et al., 2017).

A bioacumulação de Cr não foi verificada, pois suas concentrações na biota foram menores que nos sedimentos, sendo as concentrações máximas obtidas nos peixes do CEP. Comparando os resultados obtidos com outras espécies de peixes (*C. spixii* e *G. genidens*) neste estuário (Angeli et al., 2013), houve aumento na concentração de Cr. Níveis similares de Cr foram obtidos em diferentes espécies de peixes do oceano Índico ocidental, sudeste do Atlântico, e do sul do Mar da China (Chouvelon et al., 2017; Li et al., 2017).

Houve correlação negativa entre Cr e $\delta^{15}N$ na maioria das teias tróficas estudadas, com exceção do SELCI no inverno, onde a correlação foi positiva, porém não significativa, e este elemento foi quantificado somente em *L. brevis*, nos peixes e mamíferos.

O Cr é amplamente utilizado em processos industriais, na metalurgia, indústria química, produção de cerâmicas, tintas, explosivos, papel e curtumes, além de associado ao fosfato e ser utilizado como fertilizante (Abdallah, 2008; Eisler, 1986). Embora seja um elemento essencial, na forma Cr (III), na qual ajuda na utilização de açúcar, proteína e gordura, na forma Cr (V) possui efeitos biológicos adversos, como redução do crescimento e mortalidade, além de ser cancerígeno para os organismos (Demirezen e Uruç, 2006; Sá, 2003).

Cobre bioacumulou em todos os níveis tróficos no CEP e SELCI, enquanto no CESSV bioacumulou somente em invertebrados bentônicos. Este é um elemento essencial aos animais e plantas, por participar da formação de enzimas e de processos respiratórios (Demirezen e Uruç, 2006). A concentração máxima de Cu foi verificada no CEP, em *L. brevis,* sendo este constituinte de um pigmento respiratório (hemocianina) de cefalópodes e crustáceos (Eisler, 2010). Este fato contribui para a ingestão de Cu pelos predadores destes grupos

(Chouvelon et al., 2017), o que pode justificar a acumulação deste elemento em todos os níveis tróficos estudados.

As concentrações de Cu nos peixes coletados no CESSV foram menores do que as obtidas por estudo pretérito em diferentes espécies de peixes nesta região (Rocha et al., 2014), enquanto no CEP os níveis de Cu aumentaram com relação a estudo pretérito (Angeli et al., 2013). Além disso, as concentrações de Cu neste estudo foram superiores as obtidas em peixes em diversos estudos atuais desenvolvidos globalmente (Chouvelon et al., 2017; Dadar et al., 2016; Moreno-Sierra et al., 2016; Salgado-Ramírez et al., 2017), se assemelhando aos níveis obtidos na Ilha Spratly, na China e Rio Chenab, no Paquistão (Alamdar et al., 2017; Li et al., 2017). Enquanto nos moluscos, crustáceos e poliquetas os níveis de Cu foram superiores aos obtidos no delta do Rio Amarelo, na China (Yang et al., 2017).

Cobre pode acumular por diversos meios dependendo das condições ambientais e dos hábitos da espécie. Porém, doses elevadas causam problemas nos rins e no fígado (Demirezen e Uruç, 2006), sendo o fígado o principal órgão de armazenamento, envolvido na homeostase do Cu (Salgado-Ramírez et al., 2017). As variações nas concentrações de Cu dependem dos níveis de tolerância de cada espécie e do período de acumulação passiva (Abdallah, 2008). O Cu pode ser proveniente de fontes naturais, como o intemperismo e dissolução de minerais que contém o elemento e sulfetos de Cu. As fontes antrópicas, incluem a corrosão de tubulações de Cu por águas ácidas, drenagem de água subterrânea contaminada, usos agrícolas de pesticidas e fungicidas, despejo de efluentes industriais e urbanos e a presença de tintas anti-incrustantes, utilizadas em portos e marinas (Carvalho e Lacerda, 1992; Sá, 2003).

Há bioacumulação de Ni nos invertebrados bentônicos em todos os estuários estudados, com concentração máxima em Sipuncula do CESSV. Comparando os resultados obtidos para os grupos de invertebrados bentônicos deste estudo foram verificadas concentrações superiores às obtidas em poliquetas no delta do Rio Amarelo, China (Yang et al., 2017), em crustáceos, na costa da Tanzânia (Rumisha et al., 2017) e concentrações semelhantes em moluscos obtidos no Lago Dianshan (Wu et al., 2017) e delta do Rio Amarelo (Yang et al., 2017), ambos na China. A concentração de Ni em peixes foi superior

no CEP, com resultados maiores que os obtidos em peixes no mesmo estuário anteriormente (Angeli et al., 2013) e ao obtido por Chouvelon et al. (2017) em atuns na Índia ocidental e no sudeste do Oceano Atlântico. Níquel não foi detectado nos mamíferos marinhos.

As principais fontes antropogênicas de Ni são a mineração, a queima de combustíveis fósseis, refino de petróleo e indústrias eletrônicas (Demirezen e Uruç, 2006; Sá, 2003). A exposição de organismos aquáticos a ambientes e alimentos contaminados por Ni leva a diversos efeitos adversos, da redução no crescimento à mortalidade. Nos peixes, é possível perceber sinais da intoxicação por este elemento, que incluem perda de equilíbrio, convulsões e destruição das brânquias, levando à hipóxia sanguínea e morte (Eisler, 1998; Demirezen e Uruç, 2006).

Chumbo também bioacumulou preferencialmente nos invertebrados bentônicos em todos os locais estudados, assim como no estudo de Barwick e Maher (2003), com concentração máxima em poliquetas do SELCI. As concentrações de Pb em peixes foram maiores que as concentrações obtidas por diversos estudos internacionais em diferentes espécies de peixe (Alamdar et al., 2017; Chouvelon et al., 2017; Dadar et al., 2016; Li et al., 2017; Moreno-Sierra et al., 2016). Porém, os níveis de Pb encontrados no presente estudo são menores que os obtidos em outras espécies de peixe do CESSV (Rocha et al., 2014) e do SELCI (Gusso-Choueri et al., 2018) em estudos pretéritos. Este elemento foi detectado em somente um exemplar de cetáceo (*P. blainvillei* do SELCI).

A correlação negativa entre concentrações de As, Cu, Ni e Pb e os valores de $\delta^{15}N$ se justificam pelos baixos níveis quantificados nos predadores de topo e peixes, quando comparados com invertebrados bentônicos, levando ao processo de biodiluição, já relatado em outros estudos (Chouvelon et al., 2017; Yang et al., 2017). Em especial para As, Cd e Cu, que foram relacionadas a forte acumulação em organismos bentônicos, mesmo quando em baixas concentrações no ambiente, devem ser consideradas as diferenças na ecologia trófica de indivíduos ou populações, sendo que não há consenso sobre processos de biomagnificação ou biodiluição destes metais pesados (Chouvelon et al., 2017; Yang et al., 2017). A biomagnificação de elementos como Cd, Ni e

Pb é frequentemente evitada por mecanismos de regulação e excreção (Barwick e Maher, 2003; Campbell et al., 2005; Signa et al., 2017).

Selênio bioacumulou em todos os organismos estudados em todos os estuários. Este é um elemento essencial para atividade metabólica de todas as formas de vida que têm sistema nervoso, e atua como agente de proteção contra a toxicidade do Hg, sendo que a diferença entre sua concentração tóxica e benéfica nos organismos é muito pequena (Feroci et al., 2005).

A concentração máxima de Se foi em peixes provenientes do CESSV, comparando os resultados obtidos no mesmo estuário por Rocha et al. (2014), percebe-se a diminuição destas concentrações ao longo do tempo. Apesar disso, os resultados obtidos neste estudo são superiores aos obtidos por Kehrig et al. (2009) nas espécies *P. brasiliensis* e *I. parvipinnis* no rio Parnaíba do Sul (RJ), e por Santana et al. (2017) em diversas espécies de peixes da baía de Todos os Santos (BA). Quando comparados com estudos internacionais envolvendo diversas espécies de peixes, os níveis de Se também são superiores (Alamdar et al., 2017; Chouvelon et al., 2017; Dadar et al., 2016; Moreno- Sierra et al., 2016; Li et al., 2017). O nível de Se obtido em *P. blainvillei* no SELCI foi semelhante ao obtido na espécie *P. phocoena* no Mar Negro (Das et al., 2004), estudo que apresentou valores baixos para o hemisfério norte.

Houve correlação positiva e não significativa entre Se e $\delta^{15}N$, em todas as teias tróficas estudadas: no CEP no verão, no SELCI em ambas as estações, e no CESSV no verão. Esta tendência de biomagnificação do Se pode ocorrer devido a exposição alimentar dos peixes (Kehrig et al., 2009, 2013; Seixas et al., 2012), visto que acumula na base das teias tróficas, a partir da água, sedimentos e detritos orgânicos, sendo transferido para os organismos bentônicos e então para peixes (Kehrig et al, 2009; Seixas et al., 2012). Fato que parece estar ocorrendo no CEP e no SELCI, onde foram verificados FBT semelhantes de Se, com ocorrência de biotransferência para peixes e mamíferos marinhos, a partir de invertebrados bentônicos (crustáceos, moluscos e equinodermos). Além disso, esta tendência de biomagnificação de Se pode estar relacionada com a relação Se-Hg, na qual o Se é um agente protetor contra a toxicidade do metil Hg, através da formação de MeHg-selenocisteína no tecido muscular de organismos como os peixes (Seixas et al., 2012) e os cetáceos (Lailson-Brito et al., 2012).

Zinco foi o elemento com maiores concentrações médias na biota, este é um elemento essencial em atividades metabólicas e processos reprodutivos (Salgado-Ramírez et al., 2017). Há bioacumulação de Zn em todos os níveis tróficos estudados, e sua concentração máxima foi obtida em moluscos do CESSV. Geralmente as concentrações mais elevadas de Zn na biota marinha são observadas em moluscos filtradores (Eisler, 2000), como os bivalves do presente estudo. No estudo de Jonatha et al. (2017) em ostras *C. gigas* a elevada concentração de Zn foi atribuída à afinidade dos moluscos com este elemento, por participar de vários aspectos do metabolismo celular. Além de refletirem as concentrações de metais na água, os bivalves são potenciais biomonitores dos metais relacionados aos sedimentos, e disponibilizam estes para níveis tróficos superiores (Baltas et al., 2017; Rainbow, 1995).

Comparando com estudos internacionais foram observadas concentrações superiores de Zn em diversas espécies de moluscos amostrados no Lago Dianshan (China), no Canal La Pitahaya no Golfo da Califórnia (México), na costa sudoeste do Mediterrâneo: Mar da Argélia, e região oriental do Mar Negro (Baltas et al., 2017; Guendouzi et al., 2017; Jonatha et al., 2017; Wu et al., 2017).

Nos peixes do CEP e CESSV as concentrações de Zn se mantiveram e diminuíram ao longo do tempo, respectivamente (Angeli et al., 2013; Rocha et al., 2014). No SELCI, os peixes deste estudo apresentaram concentrações superiores de Zn, com relação aos resultados obtidos por Gusso-Choueri et al. (2018) em *C. spixii*. Considerando estudos com diversas espécies de peixes ao redor do mundo os níveis de Zn são semelhantes aos obtidos no Paquistão, México e Ilhas Spratly da China (Alamdar et al., 2017; Li et al., 2017; Moreno-Sierra et al., 2016) e superiores aos obtidos na baía Priolo, no Mar Mediterrâneo; na Ilhas Reunião e Seychelles, e na África do Sul; no Mar Cáspio; baía de Jobos e La Parguera, em Porto Rico (Chouvelon et al., 2017; Dadar et al., 2016; El-Ghazaly et al., 2016; Salgado-Ramírez et al., 2017; Signa et al., 2017). Dentre os cetáceos, o *S. guianensis* apresentou maiores níveis de Zn que a *P. blainvillei*, com valores inferiores aos obtidos em uma espécie de cetáceo no Mar Negro (Das et al., 2004).

Zinco apresentou correlação positiva com a $\delta^{15}N$ somente no CEP, no verão, e no SELCI, no inverno. As elevadas concentrações deste elemento na

biota podem ser explicadas pela essencialidade do metal para o metabolismo de organismos marinhos, sendo seu principal efeito sobre enzimas dependentes de Zn que regulam RNA e DNA (Eisler, 1993; Karadede-Akin & Unlu, 2007). O Zn é regulado pelas metalotioneínas, proteínas de baixo peso molecular que desempenham um papel importante na homeostase deste elemento e na proteção contra intoxicação dos organismos. Não há um consenso sobre a ocorrência de biomagnificação de Zn em teias tróficas, porém Cardwell et al. (2013), Cheung e Wang (2008) e Wang (2002) sugeriram que Zn têm potencial para biomagnificação em teias tróficas marinhas, corroborando os resultados do presente estudo. Além disso, através do cálculo do FBT, foi possível observar ocorrência de biotransferência de Zn entre peixes e cetáceos no CEP, e entre invertebrados bentônicos, cefalópodes, peixes e cetáceos no SELCI, confirmando a tendência de biomagnificação deste elemento.

As principais fontes de Zn para o ambiente aquático incluem efluentes de esgotos, incineração de lixo, atividades de mineração, produção de ferro e aço, combustão de madeira e emissões atmosféricas (Abdallah, 2008). A dieta é considerada a principal via de assimilação de Zn por peixes, sendo que quando ocorre intoxicação aguda por este elemento, ocorre hipóxia tecidual e morte do indivíduo (Eisler, 1993).

O processo de bioacumulação de Hg foi detectado em todos os níveis tróficos estudados, com concentração máxima em *S. guianensis* do CEP. As concentrações de Hg nesta espécie no CEP e SELCI são semelhantes às obtidas no estado do Rio de Janeiro, no Rio Parnaíba do Sul e na baía da Guanabara, sendo esta uma das baías com maiores pressões antropogênicas e degradação do país (Aguiar et al., 2016; Bisi et al., 2012; Kehrig et al., 2009, 2013).

Considerando os invertebrados bentônicos, resultados semelhantes foram obtidos nos crustáceos e moluscos no Lago Setiu, costa leste da Península Malásia (Le et al., 2017) e em moluscos do nordeste do Mar Chukchi, Ártico (Fox et al., 2017), enquanto que níveis menores de Hg foram registrados em *C. gigas* (molusco) do Canal La Pitahaya no Golfo da Califórnia, México (Jonatha et al., 2017).

As concentrações de Hg aumentaram ao longo do tempo em poliquetas e moluscos da baía de Santos (Muto et al., 2014b). As concentrações de Hg

obtidas em *L. brevis* foram inferiores as obtidas em *L. sanpaulensis* na costa do Rio de Janeiro e no Rio Parnaíba do Sul (Kehrig et al., 2009, 2013), o que pode estar relacionado com a localização geográfica dos exemplares, mas também com o comportamento e uso de área de cada espécie.

Estudos realizados na costa brasileira com as mesmas espécies de peixes investigadas apresentaram níveis semelhantes de Hg nos peixes no estuário de Santos (Muto et al., 2014b), e no Rio Parnaíba do Sul (RJ) (Kehrig et al., 2009, 2013), resultados superiores foram observados na costa do estado do Rio de Janeiro (Kehrig et al., 2013) e níveis inferiores nos peixes das baías da Sepetiba e de Ilha Grande (RJ) (Bisi et al., 2012). Estudo realizado por Azevedo et al. (2009) com a espécie de peixe *C. spixii* apresentou níveis de Hg menores nas baías do Trapandé (Cananéia) e de Santos, e níveis mais elevados que no presente estudo no Canal de Santos. A concentração de Hg obtida nos peixes do SELCI foi semelhante às registradas em diversas espécies de peixes no Lago Puruzinho, Amazônia (Azevedo-Silva et al., 2016), região que foi historicamente contaminada por Hg, utilizado na mineração de ouro.

Valores superiores de Hg foram observados em diversas espécies de peixes em estudos recentes em diversos locais como na Ilha Reunião, Seychelles, África do Sul, Nova Zelândia e Porto Rico (Chouvelon et al., 2017; Verburg et al., 2014; Salgado-Ramírez et al., 2017), nos quais há biomagnificação de Hg e seus níveis ultrapassam o permitido para consumo humano pela FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations/ World Health Organization, 1983).

Além disso, Hg apresentou tendência a biomagnificação nas teias tróficas do CEP, no inverno e do SELCI, no verão. Este é um elemento com comprovada capacidade de biomagnificação, cuja forma mais toxica à biota é a metilada (Metil-Hg), que é a mais estável e biodisponível (Bearhop et al., 2000; Chouvelon et al., 2017; Seixas et al., 2009). Esta forma orgânica é a maior parte do Hg total acumulado por peixes, e consequentemente predadores piscívoros podem estar mais expostos ao Hg, como é o caso dos cetáceos (Chouvelon et al., 2017). Teffer et al. (2014) encontrou correlações positivas entre a ocorrência de peixes na dieta de cetáceos, atuns e tubarões e as concentrações de Hg medidas no músculo destes predadores, além de relatar o aumento da

concentração de Hg com os valores de $\delta^{15}N$ nestes predadores das águas do sul da Nova Inglaterra, no Oceano Atlântico Noroeste.

O cálculo do FBT possibilitou a confirmação desta tendência de biomagnificação, demonstrando que a biotransferência de Hg na teia trófica do CEP, no inverno, ocorre em taxas elevadas, quando comparadas com as taxas de outros metais pesados (como Se e Zn, no presente estudo), assim como verificado por Kehrig et al. (2013). Reafirmando que os predadores de topo, neste caso os cetáceos, são as espécies mais sensíveis a este metal, por assimilarem e acumularem Hg em seus tecidos durante toda a vida, sendo sentinelas ambientais da contaminação por Hg (Bossart, 2006; Kehrig et al., 2013).

Este aumento das concentrações de Hg com o aumento do nível trófico também foi relatado por diversos estudos, sendo significativa a biomagnificação (Campbell et al., 2005; Di Beneditto et al., 2012; Gray, 2002; Kehrig et al., 2013; Muto et al., 2014; Signa et al., 2017). Porém, em ecossistemas marinhos tropicais, as baixas taxas de biomagnificação têm sido atribuídas à complexidade das teias alimentares, com alta diversidade de espécies, implicando em valores de $\delta^{15}N$ semelhantes e concentrações de Hg variáveis entre espécies, levando somente a uma tendência de biomagnificação (Al-Reasi et al., 2007).

Mercúrio é um elemento potencialmente tóxico, sem função bioquímica, que pode ser lançado no ambiente por fontes naturais e antrópicas, sendo que a deposição atmosférica é uma das principais rotas que levam aos ecossistemas aquáticos (Le et al., 2017; Seixas et al., 2012; USEPA, 1997). Devido ao transporte e deposição de Hg, observados até mesmo em locais remotos e habitats pristinos, sua emissão atmosférica por resíduos industriais é uma grande preocupação (Le et al., 2017; Wiedinmyer et al., 2014). Mesmo com baixas concentrações de Hg a biomagnificação vem sendo observada em teias tróficas marinhas, o que causa grandes preocupações, visto que é a via trófica o principal caminho de absorção de Hg para predadores de topo e humanos (Hall et al., 1997; Lavoie et al., 2013; Le et al., 2017; Zhang et al., 2012).

Apesar de não haver consenso sobre o comportamento dos metais pesados nas teias tróficas, diversos estudos têm descrito a biomagnificação de Se, Zn e Hg (Barwik e Maher, 2003; Cheung e Wang, 2008; Wang, 2002), elementos que apresentaram tendência à biomagnificação nas teias tróficas do

CEP, SELCI e CESSV. Selênio e Zn são metais essenciais, enquanto o Hg não desempenha nenhuma função biológica, portanto precisa ser desintoxicado ou eliminado para que não afete a biota estudada (Rainbow, 2002; Rumisha et al., 2017; Salgado-Ramírez et al., 2017).

4.4.6. Comparação entre as teias tróficas do CEP, CELCI e CESSV

A análise de componentes principais (ACP) permite a apreciação integrada dos resultados de metais pesados na biota nos três estuários estudados, e foi realizada para os seguintes grupos: invertebrados bentônicos, peixes e cetáceos, possibilitando a comparação entre as teias tróficas estudadas.

A ACP para invertebrados bentônicos explicou 45% da variância em suas duas primeiras componentes, apesar deste baixo valor, permite a apreciação integrada dos resultados (Figura 26). Na componente 1, foi verificada similaridade entre As, Cu, Ni e Zn, elementos que tem funções biológicas (Cu e Zn), e não essenciais (As e Ni), na qual os exemplares do CEP e SELCI apresentaram maior afinidade, especialmente para os moluscos, incluindo os cefalópodes (*L. brevis*) e os crustáceos. Na componente 2, ficaram os elementos Pb e Hg, potenciais contaminantes, nesta componente estão a maioria dos invertebrados bentônicos do CESSV, além de exemplares do CEP e SELCI, principalmente as poliquetas, equinodermos e sipunculas.

Para peixes, a ACP, que explicou 52% da variância em suas duas primeiras componentes, demonstrou similaridade entre Cr, As e Zn e entre Cu e Se, na componente 1, onde predominaram peixes do CEP e do SELCI. A componente 2 isolou o Hg, nesta componente ficaram a maioria dos peixes do CESSV, bem como exemplares do CEP e SELCI. Diferenciando o principal contaminante estudado (Hg), do demais elementos, inclusive daqueles essenciais como Cu, Se e Zn (Figura 27).

A análise de componentes principais para cetáceos (*S. guianensis* e *P. blainvillei*) possibilitou a explicação de 64% da variância em suas duas primeiras componentes (Figura 28). Cobre e Se foram agrupados na componente 1, e Zn e Hg na componente 2. Além disso, foi observada uma maior similaridade entre Cu e Hg com os exemplares de *S. guianensis* do CEP, e de Se com os cetáceos,

especialmente *P. blainvillei*, do SELCI, coincidindo com suas maiores concentrações médias para este grupo.

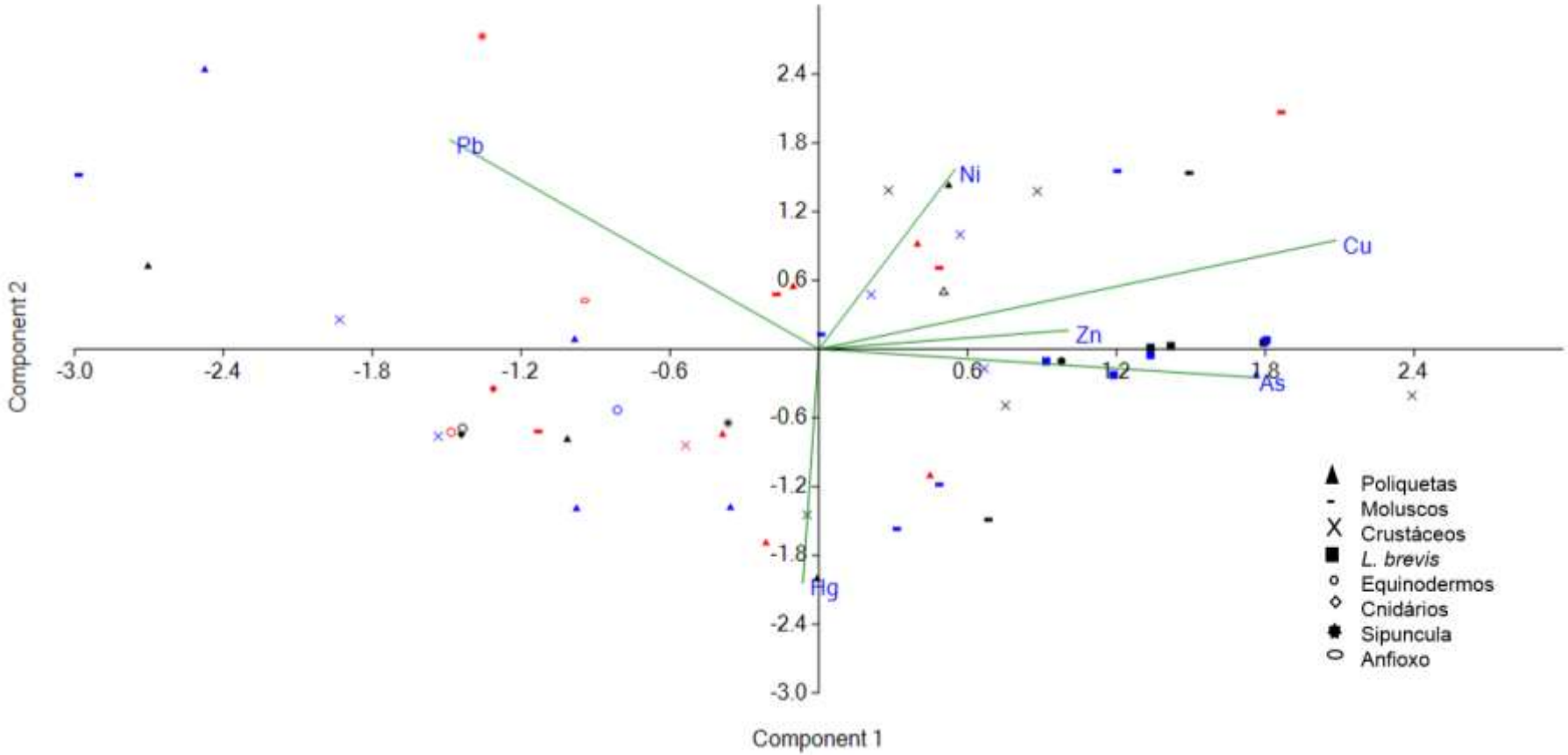


Figura 26. Análise de componentes principais para metais pesados em invertebrados bentônicos do CEP (preto), SELCI (azul) e CESSV (vermelho).

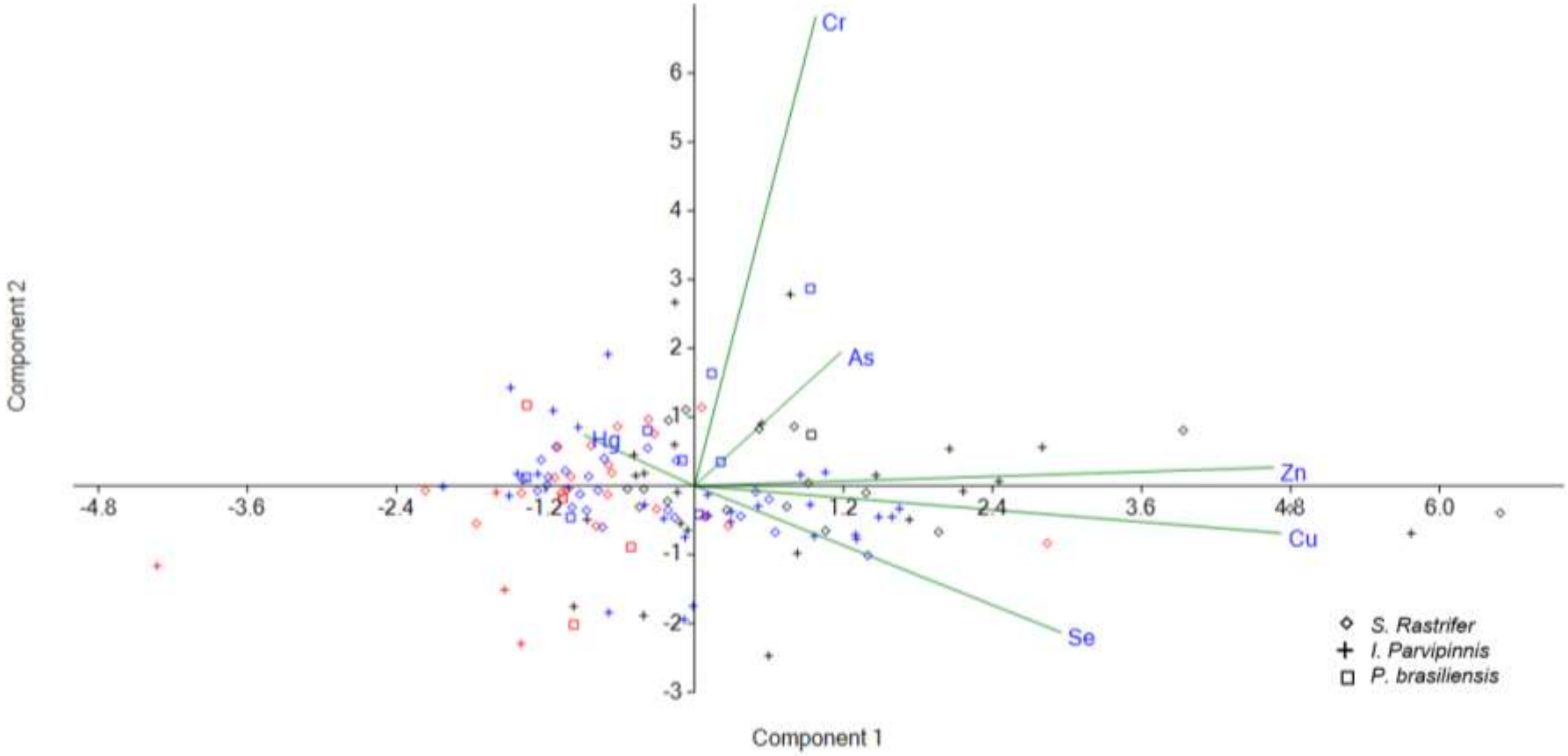


Figura 27. Análise de componentes principais para metais pesados em peixes do CEP (preto), SELCI (azul) e CESSV (vermelho).

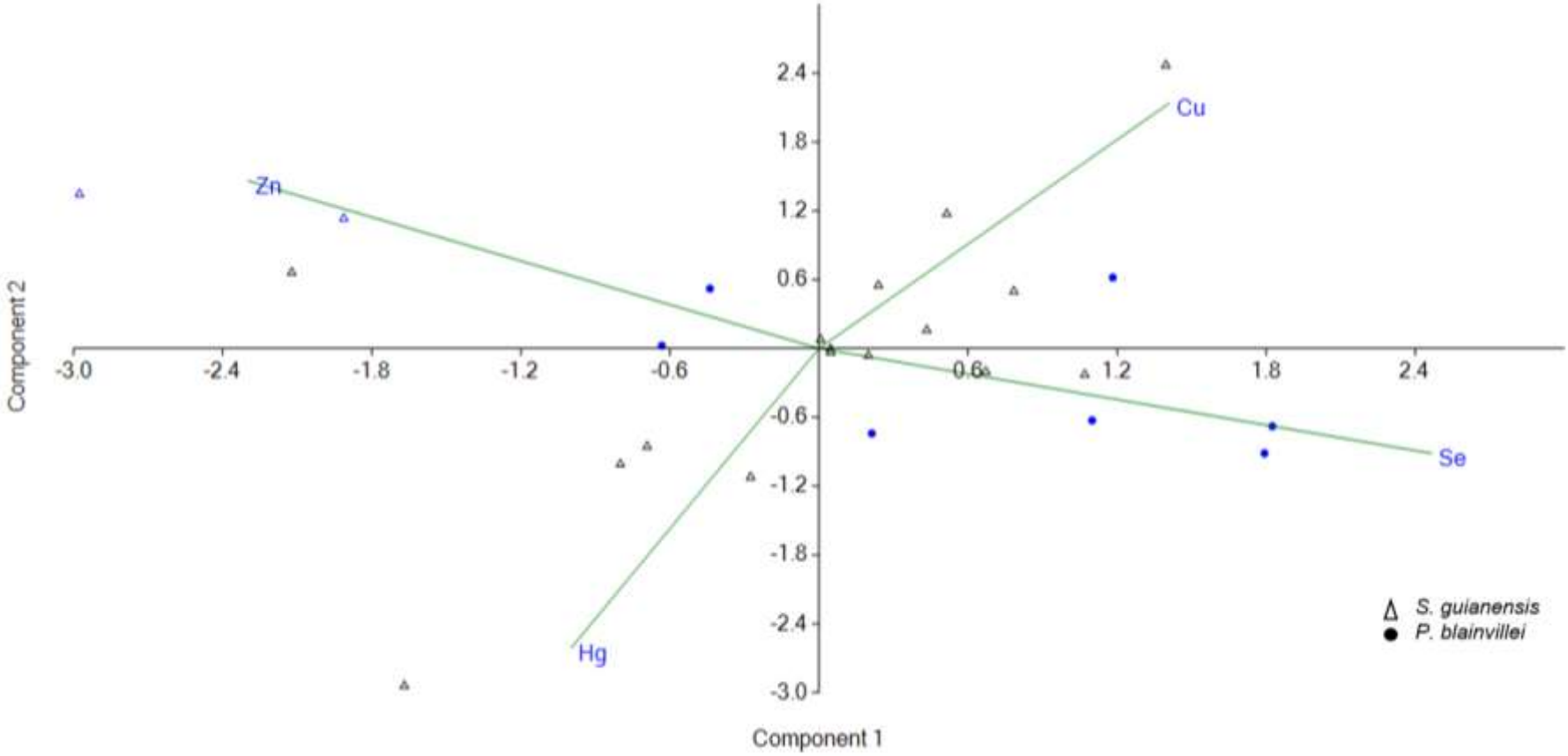


Figura 28. Análise de componentes principais para metais pesados em cetáceos do CEP (preto) e do SELCI (azul).

Os estuários de regiões tropicais e subtropicais são ecossistemas altamente produtivos, com importante papel na história de vida e desenvolvimento de organismos marinhos (Chapman e Wang, 2001), entretanto, estão sujeitos a alterações antrópicas, dentre elas a poluição por metais pesados (Salgado-Ramírez et al., 2017). Portanto, compreender a contaminação por metais é uma necessidade para a gestão e desenvolvimento destas regiões.

Neste contexto os sedimentos atuam como repositórios, e potenciais fontes secundárias de contaminantes para a coluna d'agua e os organismos (Yang et al. 2014; Wu et al., 2017). Considerando os resultados obtidos, foram observadas maiores concentrações de metais pesados (As, Cr, Ni, Zn e Hg) nos sedimentos do CESSV, destacando o local com maiores fontes potenciais de poluição de origem antrópica. Porém, analisando as concentrações de metais em teias tróficas, e em cada nível trófico, percebe-se que a resposta à contaminação ambiental não é linear, e depende de inúmeros fatores bióticos e abióticos (Chouvelon et al., 2017; Rainbow, 2002).

Apesar de ser considerado a área de estudo com maiores pressões antrópicas, o CESSV não apresentou maiores concentrações de importantes contaminantes como o Cr, Pb e Hg na biota. Este fato pode estar relacionado à baixa biodisponibilidade destes contaminantes, pois estes foram encontrados nos sedimentos em maiores concentrações. Este fato pode estar relacionado à granulometria dos sedimentos, e às condições hidrográficas da região. Em estudo realizado na mesma região com a análise de POPs em peixes (Magalhães et al., 2017), este contraste entre fontes disponibilizadoras e concentrações obtidas também ocorreu, sendo atribuído às intensas correntes inferiores de maré (Harari e Camargo, 1998) que carregam sedimentos para fora da baía de Santos, não permitindo a acumulação destes compostos na área. Porém, a presença de compostos como os POPs e os metais pesados indicam que as atividades urbanas na região afetam a qualidade da água e dos sedimentos (Lamparelli et al., 2001), e consequentemente podem afetar a biota (Azevedo et al., 2011; Magalhães et al., 2017). Apesar deste fato, metais como Cd, Ni, Se e Zn apresentaram máximas concentrações na biota do CESSV, com maiores médias de Cd e Se, demonstrando que fontes disponibilizadoras estão presentes no estuário e baía de Santos. Para Cd e Ni a acumulação nos invertebrados bentônicos, possivelmente seja de origem antrópica. Selênio que

bioacumulou em invertebrados bentônicos e peixes, possivelmente se torna disponível através do emissário submarino de esgoto na baía de Santos (Buruaem et al., 2012; Fukumoto et al., 2004).

As maiores concentrações médias de Cr, Cu, Hg e Zn foram encontradas na biota do CEP. Cromo apresentou maior acumulação nos peixes, enquanto Cu e Zn apresentaram similaridade com todos os níveis tróficos das teias do CEP. Mercúrio, apesar de apresentar valores médios semelhantes para invertebrados bentônicos e peixes dos três estuários estudados, apresentou grande similaridade e médias superiores nos cetáceos do CEP. Esta região é submetida a derramamentos de óleo, contaminação por metais, descarga de resíduos de um dos portos mais movimentados do Brasil, além de águas residuais não tratadas e contaminação agrícola (Martins et al., 2010, 2012; Sá et al., 2015), contribuindo deste modo para a contaminação química do CEP. Além disso, atividades portuárias, como a dragagem do canal do porto, podem influenciar a biodisponibilidade destes metais, visto que a ressuspensão do sedimento é um fator que contribui para liberar metais pesados na coluna de água, que podem ser transferidos para organismos filtradores e consequentemente para a teia trófica (Guendouzi et al., 2017; Rainbow 1995). Além disso, características geoquímicas, como a granulometria e deposição de sedimentos da região, também podem afetar a biodisponibilidade dos metais, visto que na mesma região do Porto de Paranaguá está a zona de máxima turbidez, e a entrada de importantes rios, que comandam processos de erosão, deposição e ressuspensão de partículas finas, ocasionando alta concentração de partículas em suspensão, levando a formação de uma camada de lama fluída na porção central do estuário e prevalência de sedimentos finos no ambiente (Cattani e Lamour, 2016; Lamour e Soares, 2007; Soares e Noernberg, 2007), possibilitando a adsorção nos sedimentos e disponibilização de metais pesados para a biota.

No SELCI as maiores contrações médias de As e Pb na biota foram detectadas com relação aos demais estuários. Estudo realizado por Tramonte et al. (2016), neste estuário, avaliou a biodisponibilidade de alguns metais, e o Pb foi o contaminante relacionado à fração redutora nos sedimentos, ou seja, quando ligado a óxidos de Fe e Mn, o Pb em condições redutoras pode ser remobilizado e dissolvido, se tornando assim disponível no ambiente para

absorção da biota. A origem deste contaminante no SELCI se deve a intensa atividade de mineração realizada na região no passado (Mahiques et al., 2013), em especial às atividades da empresa Plumbum, que realizou refino e beneficiamento de Pb, entre 1945 e 1995 (Di Giulio et al., 2008).

As maiores concentrações de As foram observadas na biota do SELCI, este elemento apresentou similaridade na ACP em invertebrados bentônicos e peixes do SELCI e do CEP. Apesar de ser considerado um contaminante o As pode ser inofensivo, visto que se apresenta em organismos marinhos na forma de arsenobetaína (Francesconi, 2010). Além disso, os níveis elevados de As em sedimentos e organismos marinhos encontrados da costa brasileira têm sido relatados como um enriquecimento natural, provindo do intemperismo de rochas que contém este elemento (Ng et al., 2003; Sá, 2003). Estudos realizados com testemunhos têm encontrados elevados valores de base/ *background* de As em diversas regiões costeiras do Brasil (Hatje et al., 2010; Kfouri et al., 2005), inclusive nos estados de Paraná e São Paulo (Luiz-Silva et al., 2008; Sá & Machado, 2007; Quináglia, 2006), confirmando que a presença deste semimetal deve ser principalmente de fonte natural.

4.5. Fatores biológicos e tecidos influenciando a bioacumulação

4.5.1. Bioacumulação de metais pesados em invertebrados bentônicos

Invertebrados bentônicos têm sido amplamente utilizados em estudos de contaminação da biota aquática, devido seu papel fundamental e status trófico nas teias alimentares (Joksimovic et al. 2011; Wu et al., 2017) e por refletirem de forma integrada a carga de contaminantes a que estão expostos na água e nos sedimentos, sendo considerados ideais para monitoramento da poluição antropogênica (Kong et al., 2016; Wu et al., 2017).

A fim de comparar a acumulação de metais pesados nos principais grupos de invertebrados bentônicos analisados: molusco, crustáceos e poliquetas, foram realizadas Análises de Variância (Figura 29). Tais análises permitiram verificar que As ($p= 0,99$), Cr ($p= 0,34$), Cu ($p= 0,12$), Ni ($p= 0,52$), Pb ($p= 0,84$), Se ($p= 0,14$) e Zn ($p= 0,93$) não apresentaram concentrações

significativamente diferentes entre os grupos de invertebrados bentônicos. Os elementos Cr e Se não foram quantificados em poliquetas, isto ocorre possivelmente devido as baixas concentrações de Se nos sedimentos e a baixa biodisponibilidade de Cr, refletida em suas baixas concentrações. O Cd foi detectado somente em moluscos, especificamente em *L. brevis*, os cefalópodes têm sido relatados como importante fonte de Cd na dieta de mamíferos marinhos (Bustamante et al., 1998; Das et al., 2004).

Mercúrio foi o único metal a apresentar diferenças significativas de acumulação entre os grupos (p=0,00), com maiores concentrações em poliquetas. Além disso, as poliquetas também apresentaram elevados fatores de bioacumulação entre os invertebrados bentônicos, tal comportamento também foi relatado por Coelho et al. (2013), com relação a espécies de moluscos bivalves, e foi atribuído ao fato das poliquetas apresentarem oportunismo dietético, desta forma maior plasticidade dietética e por consumirem sedimentos juntamente com os alimentos, agregando desta forma, diferentes fontes disponibilizadoras de Hg.

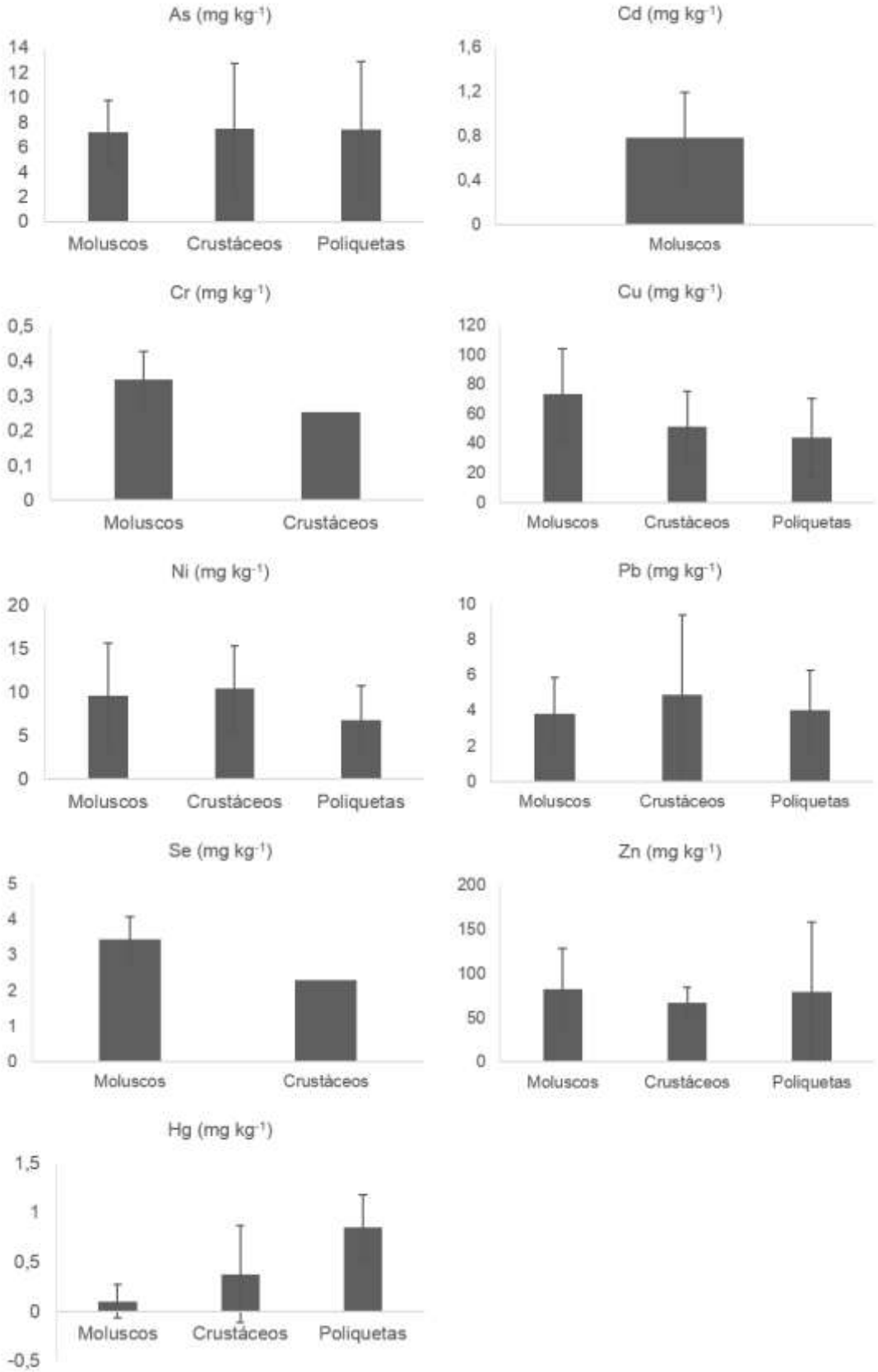


Figura 29. Concentração média de metais pesados em invertebrados bentônicos: moluscos, crustáceos e poliquetas.

4.5.2. Bioacumulação de metais pesados em peixes

A ANOVA permitiu verificar a influência do local de captura, da estação do ano, do tecido analisado (fígado e músculo), da espécie estudada (*Stellifer rastrifer*, *Paralonchurus brasiliensis* e *Isopisthus parvipinnis*), sexo (fêmea e macho) e estágio de maturação (1 a 4) dos peixes na concentração de metais pesados nestes organismos (Figuras 30 a 37).

A concentração de As variou significativamente entre as espécies estudadas (p= 0,00), com maiores concentrações em *P. brasiliensis*. O local de captura dos peixes também demonstrou ser uma variável significativa na concentração de As (p= 0,00), os pontos P1 e C3 apresentaram as maiores concentrações. As variáveis estação do ano, maturação e sexo não alteram significativamente a concentração deste elemento nos peixes. Houve diferenças significativas na acumulação de As conforme o tecido analisados (p= 0,00), com maiores concentrações no fígado.

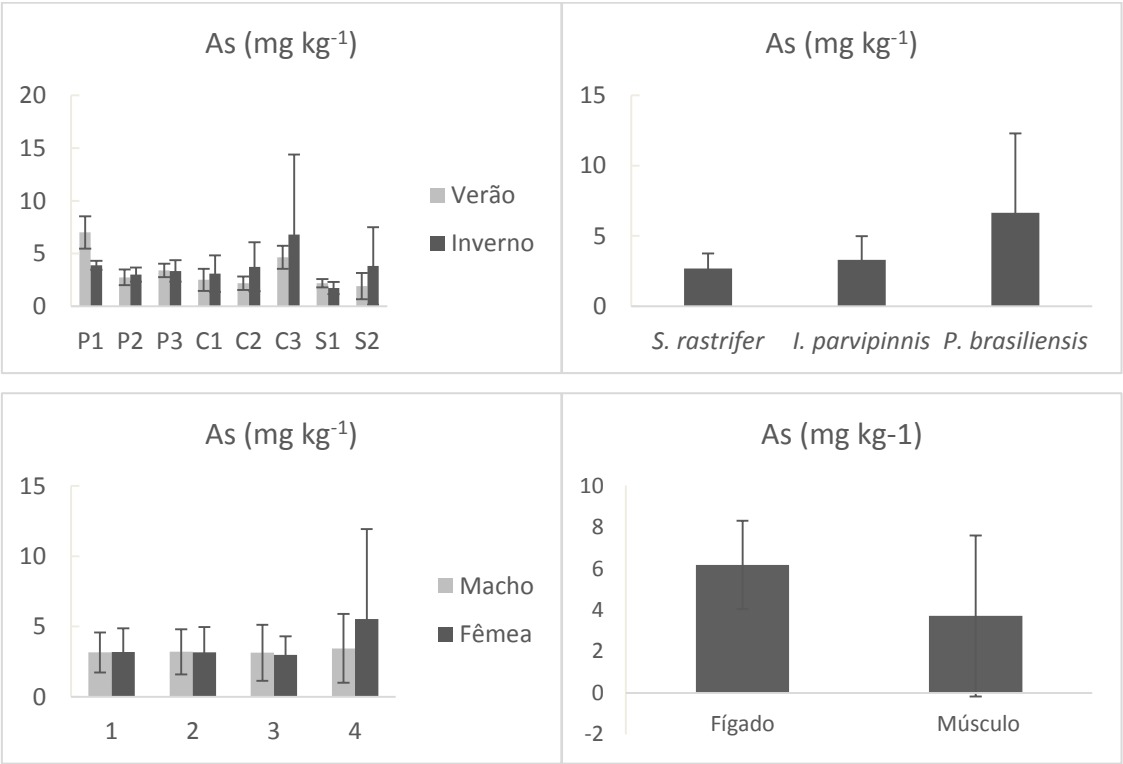


Figura 30. Concentração de As (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

A concentração de Cr diferiu significativamente entre as espécies (p= 0,04), com maiores níveis em *P. brasiliensis*. As variáveis: local, estação do ano, sexo e maturação dos exemplares não diferiram significativamente as concentrações de Cr, porém destaca-se o ponto P3 que no inverno apresentou altas concentrações deste elemento nos peixes. O tecido analisado influenciou a acumulação de Cr (p= 0,00), com maiores concentrações no fígado dos peixes.

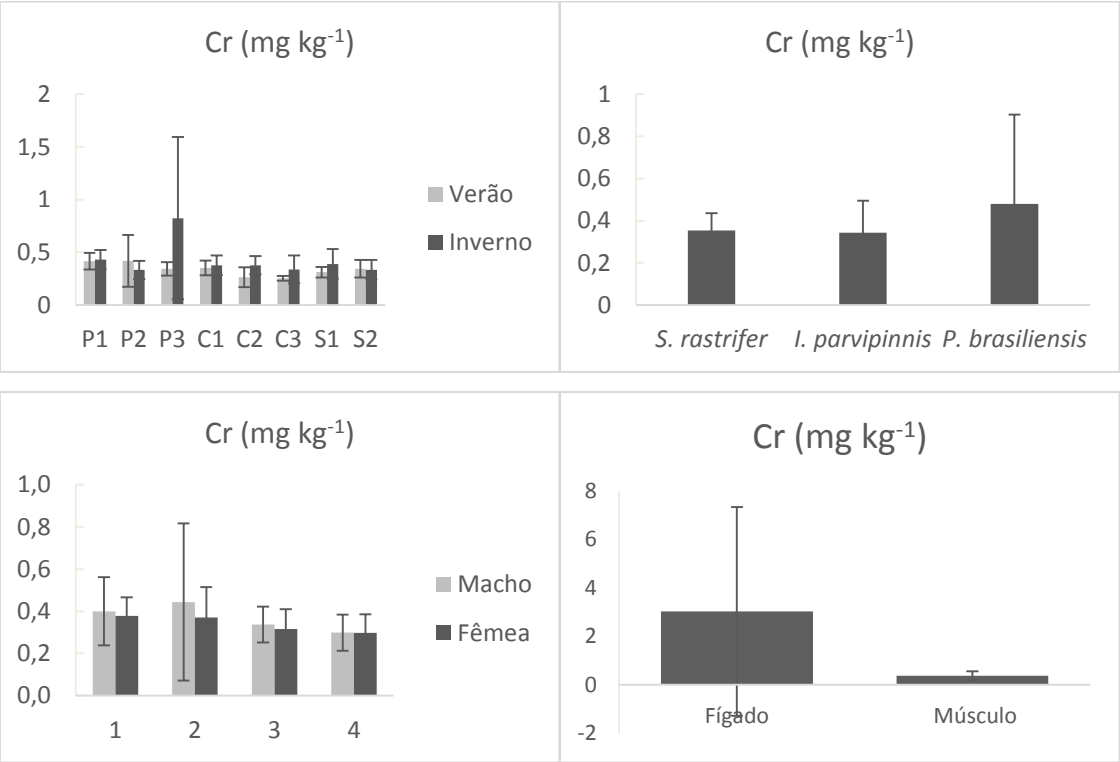


Figura 31. Concentração de Cr (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Cobre não diferiu significativamente entres as espécies de peixe estudadas e o sexo destes não influencia a concentração do elemento. As concentrações de Cu diferiram significativamente entre os locais estudados (p= 0,00) com maiores valores nos pontos P3 e C3, além disso, a estação do ano (p= 0,00) influenciou a presença deste elemento nos peixes, as maiores concentrações foram observadas no verão.

O estágio de maturação dos peixes também influencia a concentração de Cu em seus tecidos (p= 0,00), e foi decrescente, juvenis com maturação 1 apresentaram maiores níveis. O tecido também apresentou influencia na concentração de Cu (p= 0,00), com maiores valores no fígado.

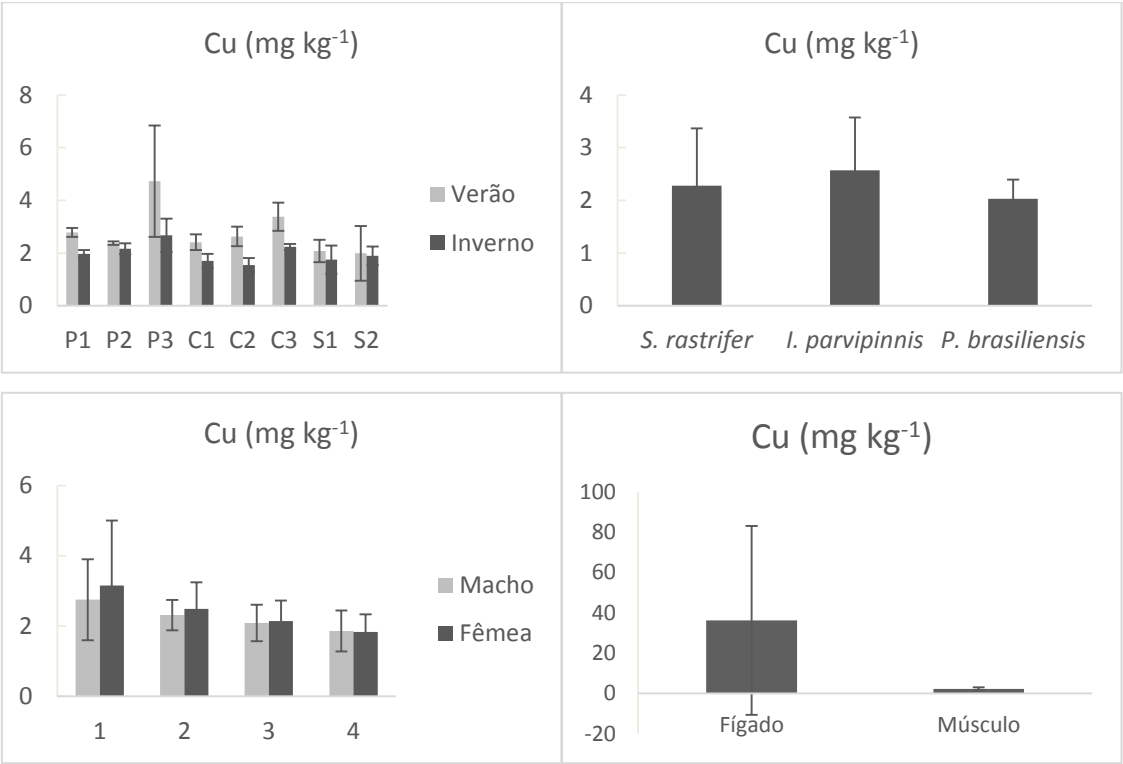


Figura 32. Concentração de Cu (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Níquel apresentou baixas concentrações nos peixes, estando abaixo do limite de detecção do método na maioria dos exemplares. A espécie *P. brasiliensis* apresentou as maiores concentrações de Ni e diferiu significativamente das demais espécies estudadas (p= 0,00). Não houve diferenças significativas na concentração de Ni com alterações nas variáveis local, estação do ano, sexo e estágio de maturação. Porém, o fígado apresentou concentrações significativamente elevadas com relação ao tecido muscular dorsal (p= 0,03).

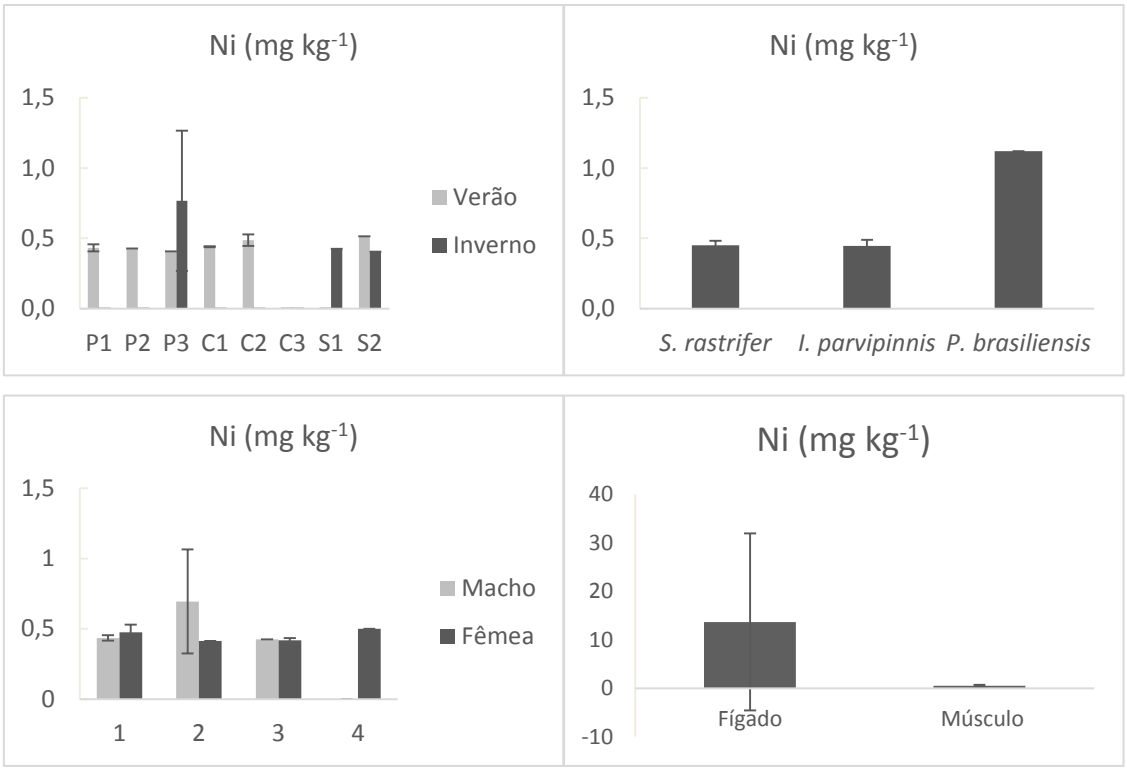


Figura 33. Concentração de Ni (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Na maioria dos exemplares de peixes analisados o Pb não foi detectado. Sua concentração não variou com mudanças de espécie de peixe, local de captura, sexo e estágio de maturação. A ANOVA demonstrou aumento significativo de Pb nos peixes obtidos no inverno ($p= 0,03$), porém este elemento foi detectado somente em peixes de três pontos nesta estação. Considerando apenas a concentração média de Pb nos tecidos, percebemos maiores valores para o fígado, mas esta diferença não foi significativa.

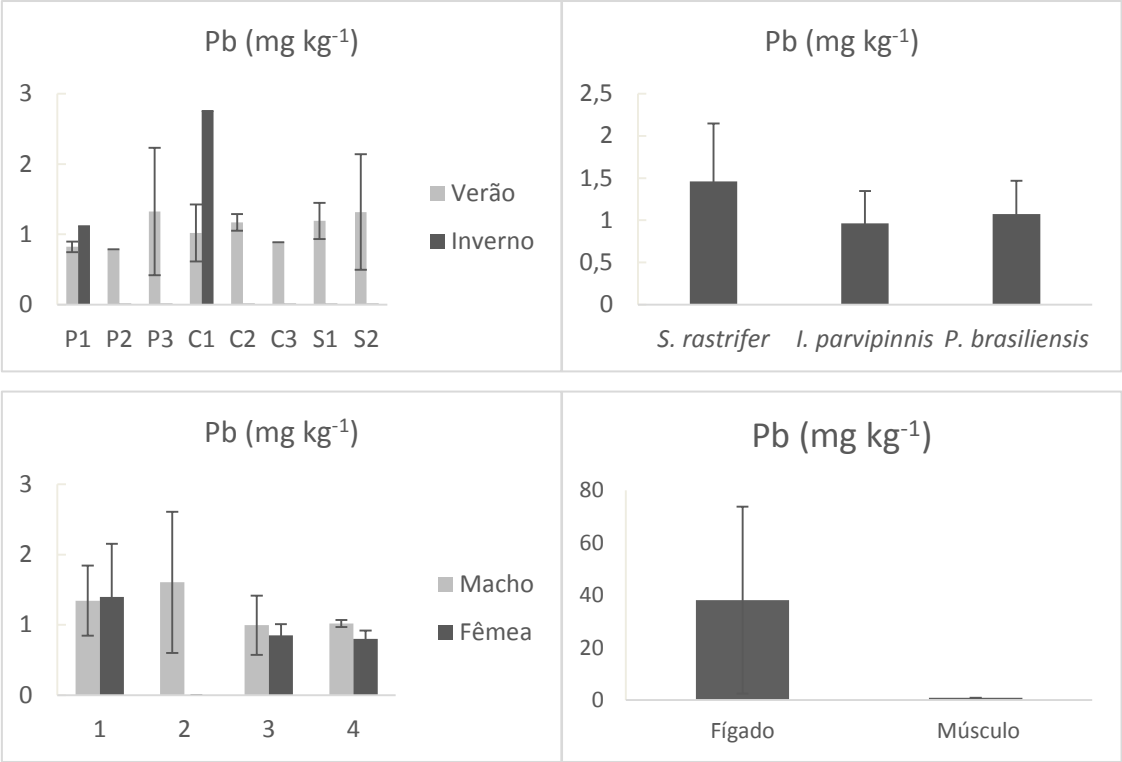


Figura 34. Concentração de Pb (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Apesar de não ter sido detectado na maioria das amostras de sedimentos, o Se foi encontrado nos exemplares de peixe, sua concentração não diferiu com a espécie de peixe, o sexo e o estágio de maturação. Porém o local e a estação do ano diferem as concentrações de Se nos peixes (p= 0,00), as maiores concentrações foram observadas nos pontos P1 e S2 durante o verão. Além disso, o tecido analisado influenciou sua acumulação (p= 0,00), com maiores concentrações no fígado.

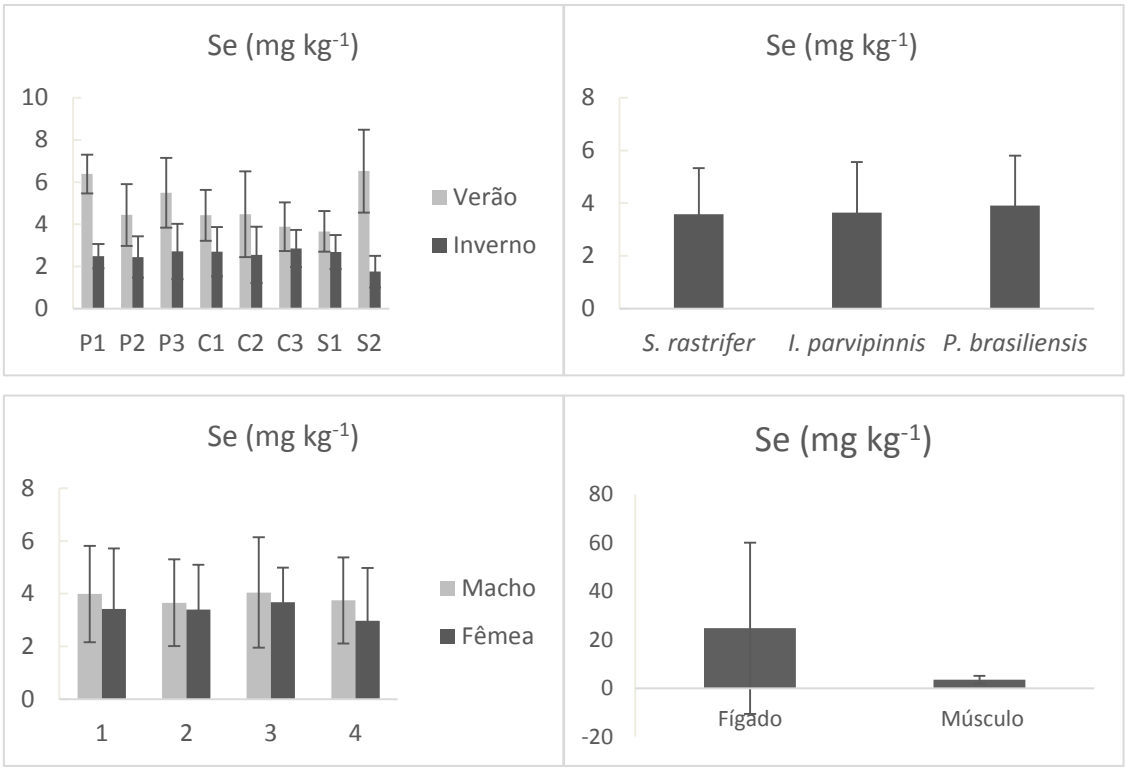


Figura 35. Concentração de Se (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Zinco foi o elemento que apresentou as maiores concentrações em peixes, tais concentrações diferiram significativamente de acordo com a espécie (p= 0,01), *I. parvipinnis e S. rastrifer* apresentaram níveis maiores que a espécie *P. brasiliensis*. Apesar do sexo não apresentar influencia na concentração de Zn, o estágio de maturação influencia (p= 0,00), com maiores concentrações em juvenis de maturação 1. O local de captura e a estação do ano (p= 0,00) também são fatores que influenciam a concentração de Zn em peixes, os maiores níveis foram encontrados durante o verão, e os pontos do CEP apresentaram maiores níveis de Zn que os do SELCI e CESSV. Os níveis de Zn obtidos nos exemplares de fígados foram significativamente maiores que os obtidos nos músculos de peixes (p= 0,00).

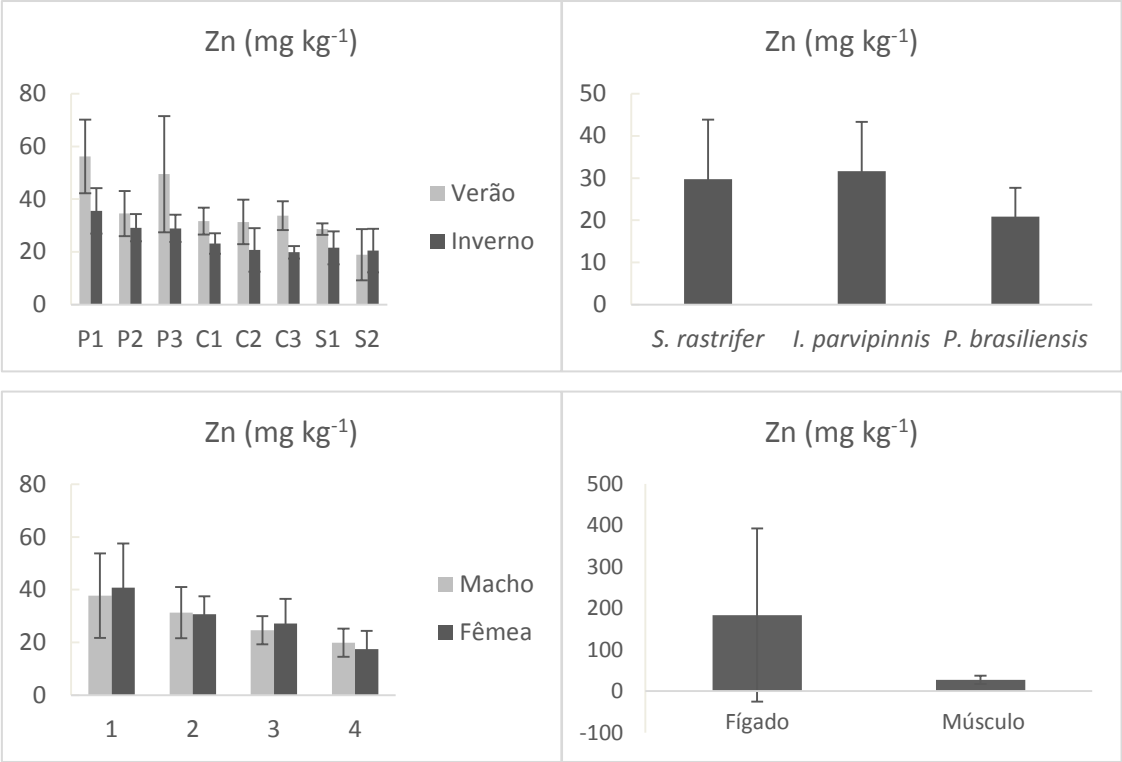


Figura 36. Concentração de Zn (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

As concentrações de Hg não foram influenciadas pelo local de captura e estação do ano, pelas diferentes espécies de peixes estudadas, e pelos fatores sexo e estágio de maturação. Porém, o tecido analisado influenciou significativamente a acumulação de Hg ($p= 0,01$), com maiores níveis no fígado dos peixes.

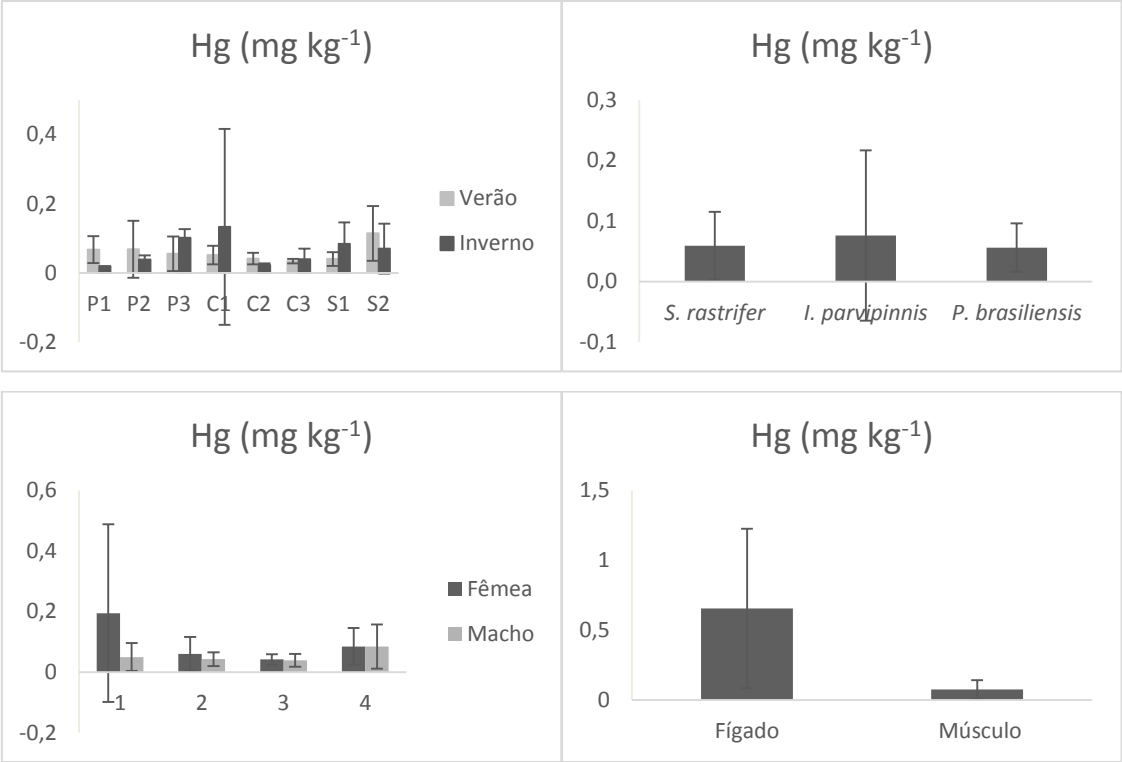


Figura 37. Concentração de Hg (mg kg^{-1}) conforme o local, pontos de coleta e estação do ano, as espécies de peixe, o estágio de maturação e sexo, e conforme o tecido analisado.

Os peixes são consumidores geralmente situados em níveis tróficos superiores, e por este motivo, podem vir a acumular grandes quantidades de metais pesados, além de estarem entre os organismos aquáticos mais suscetíveis às substâncias tóxicas presentes na água (Jaric et al., 2011). Porém, altas concentrações de metais na água e nos sedimentos não envolvem riscos toxicológicos diretos para os peixes, isto só ocorre quando tais elementos se apresentam biodisponíveis. A bioacumulação de metais pesados inclui processos complexos, que são regulados por fatores exógenos (abióticos) e endógenos (bióticos) (Moiseenko et al., 2001). Fatores exógenos são refletidos em parâmetros ambientais como a biodisponibilidade do metal, a temperatura, a salinidade e a alcalinidade do ambiente aquático. Fatores endógenos englobam idade, sexo, tamanho, estado fisiológico, hábitos alimentares, habitat e migração (Al-Yousuf et al., 2000; Angeli et al., 2013; Moiseenko et al., 2001).

As principais vias de exposição de peixes à metais pesados são através da alimentação e de vias respiratórias, pela absorção direta da coluna d' água (Rejomon et al., 2010). Espécies bentívoras, como *P. brasiliensis*, *S. Rastrifer* e *I. Parvipinnis,* geralmente são mais afetadas pela bioacumulação de metais que

as espécies pelágicas, justamente porque estão mais expostas aos sedimentos e por sua interação com organismos bentônicos, que fazem parte de sua dieta (Rejomon et al., 2010).

Arsênio apresentou bioacumulação nos peixes do CEP e SELCI, com variações significativas das concentrações entre os locais estudados, e maiores valores obtidos em peixes da parte interna da baía de Paranaguá e próximo à Ilha do Cardoso, em Cananéia. O As pode estar sendo disponibilizado naturalmente, devido à composição geológica e à área de drenagem destes ambientes (Sá et al., 2006).

Selênio apresentou bioacumulação nos peixes dos três estuários, as maiores concentrações foram verificadas naqueles obtidos na área interna da baía de Paranaguá e na baía de Santos. Como no presente estudo o Se não foi detectado na maioria das amostras dos sedimentos, ele pode estar diluído na água, e associado à presença de esgotos, provenientes da cidade de Paranaguá e do emissário de Santos.

Cobre, apesar de estar acima do nível TEL em sedimentos do CESSV, apresentou bioacumulação em peixes do CEP e SELCI, especialmente nas proximidades da Ilha do Mel e da Ilha do Cardoso. O Cu pode ser proveniente de fontes naturais, como o intemperismo e de fontes antrópicas, como corrosão de tubulações, pesticidas e despejo de efluentes (Carvalho e Lacerda, 1992).

A acumulação de Cr, Ni, Pb, e Zn nos peixes não foi influenciada pelo local de captura, bem como a maioria dos elementos estudados não apresentou variações sazonais de concentrações nos peixes, provavelmente por serem espécies de vida longa, refletindo um tempo maior de acumulação, que mascara esta variação sazonal, assim como ocorreu com o Hg no estudo de Cardoso et al. (2014). As concentrações de Cu, Se e Zn foram influenciadas pela sazonalidade, com maiores concentrações no verão, o aumento da concentração destes metais essenciais pode estar relacionado com descarga de esgotos nos estuários, que aumentam significativamente durante o verão. A variabilidade sazonal dos níveis de Hg em *C. spixii* no CESSV, foram associadas a ocorrência de diferentes aportes de atividades industriais e descargas urbanas através do emissário (Azevedo et al., 2011). Além disso, podem estar relacionadas ao aumento da disponibilidade de alimentos, levando ao aumento

da ingestão e do tamanho das presas, registradas em estudos envolvendo *P. brasiliensis* e *S. rastrifer* (Branco et al., 2005; Pombo, 2010).

Cromo, Pb e Ni não bioacumularam nos peixes. O estudo de Rocha et al. (2014) analisou a concentração de metais no tecido muscular das espécies de peixe *T. paulistanus* e *A. lineatus* na baía de Santos, e ao contrário do presente estudo Pb e Ni, apresentaram bioacumulação em ambas as espécies.

O sexo dos peixes não influenciou a concentração dos metais pesados, e o estágio de vida influenciou somente a acumulação de Cu e Zn, que foi mais intensa em juvenis (estagio de maturação 1). Estudo realizado em diferentes espécies de peixes no Mar Cáspio também não verificou diferenças na bioacumulação de metais entre os sexos (Dadar et al., 2016), apesar destas diferenças terem sido relatadas e atribuídas a processos fisiológicos e bioquímicos distintos entre os sexos (Al-Yousuf et al., 2000; El-Ghazaly et al., 2016). A variação da concentração de metais pesados com o estágio de maturação dos peixes é influenciada pela taxa metabólica e diluição destes elementos, pois a taxa de ingestão é reduzida de acordo com o desenvolvimento dos exemplares, o que justifica a diminuição da bioacumulação de metais com o crescimento dos peixes (Anan et al*.,* 2005; Farkas et al., 2003).

Estudo realizado em SELCI e CESSV comparou a concentração de Hg no tecido muscular de *C. spixii*, e através dos resultados classificou o estuário de Santos como uma área poluída, e Cananéia como uma área de referência (Azevedo et al., 2011). Em oposição, estudo realizado nos mesmos locais, com a análise de metais nos rins e fígado de Tainha branca, não apresentaram diferenças significativas entre os estuários (Fernandez et al., 2014). Demostrando que a acumulação de metais pesados pode variar conforme a espécie de peixes estudada, o tecido e o metal analisado. Neste estudo foram observadas as maiores concentrações de As, Cr e Ni na espécie *P. brasiliensis*, enquanto Zn apresentou maiores concentrações nas espécies *S. rastrifer* e *I. parvipinnis.*

Apesar das maiores concentrações de metais pesados nos sedimentos terem sido encontradas no CESSV, a maioria destes elementos não bioacumulam nos peixes deste local. Os níveis de metais pesados no tecido muscular dorsal dos peixes, permitem avaliar a biodisponibilidade dos mesmos (Suzuki et al., 1973). Portanto, os metais pesados possivelmente não estão

biodisponíveis no CESSV, e podem estar retidos nos sedimentos, especialmente em áreas de manguezal, com baixa hidrodinâmica, e sedimentos finos, tornando estes compostos menos disponíveis para biota (Azevedo et al., 2011; Marchand et al., 2011).

O tecido analisado apresentou diferenças significativas para a bioacumulação nos peixes. O fígado apresentou concentrações mais elevadas, assim como em diversos estudos realizados em diferentes espécies de peixes em todo o mundo, este é um órgão de alta atividade metabólica, com grande capacidade de assimilação e acumulação de metais pesados, sendo assim um excelente rastreador da poluição do meio ambiente (Afonso et al., 2017; Alamdar et al., 2017; Dikanovic et al., 2016; El-Ghazaly et al., 2016; Kehrig et al., 2009; Salgado-Ramírez et al., 2017).

Peixes geralmente regulam as concentrações de metais em seu tecido muscular, e os acumulam preferencialmente no fígado, devido aos diferentes conteúdos de proteínas e aminoácidos (por exemplo, metalotioneína e cistina) presente em diferentes órgãos. Estas executam funções relacionadas com a regulação de metais nos tecidos dos peixes. Metalotioneína é uma proteína encontrada em grandes quantidades no fígado, e é responsável pelo armazenamento e desintoxicação de metais, particularmente Cu, Cd e Zn (D' Costa et al., 2017; Eisler, 1993; Fernandez et al., 2014; Dikanovic et al., 2016). Desta forma, a análise do fígado de organismos marinhos seria ideal para estudos que visem verificar a exposição direta e a curto prazo de metais nas teias tróficas.

O músculo é analisado devido a seu alto consumo e por corresponder a acumulação de longo prazo, visto que a via gastrointestinal absorve mais de 90% dos metais, para então acumular em diferentes partes do organismo que atuam como reservatório final, como os músculos (Afonso et al., 2017; Alamdar et al., 2017; Moreno-Sierra et al., 2016; Salgado-Ramírez et al.,2017).

Os peixes são importantes rastreadores da contaminação em organismos marinhos, devido a seu alto consumo (Abdel-Baki et al., 2011; Afonso et al., 2017), por este motivo se fez necessária a criação de uma legislação especifica para regular as concentrações permitidas para consumo humano. Mundialmente a legislação é estabelecida pela FAO/WHO (1983) e nacionalmente pela ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 1965;

Brasil, 1998). Considerando os valores mínimos e máximos obtidos nas três espécies de peixes estudadas apresentados na Tabela 12, é possível observar que As, Cr e Se ultrapassaram os limites para consumo humano nos peixes dos três estuários estudados, Pb está acima do limite no SELCI e CESSV, Zn no CEP e Hg no SELCI, em somente um exemplar de peixe, dados que servem como alerta para o consumo de peixes destas regiões. Portanto conhecer as fontes locais destes poluentes é uma tarefa essencial para que seja possível a preservação, recuperação e remediação do ecossistema, além de proporcionar segurança à alimentação e à saúde humana.

Tabela 12. Concentrações de metais pesados (mínimas – máximas; mg kg^{-1}) obtidas no tecido muscular dorsal de peixes, e os limites toleráveis de metais em pescado para o consumo humano de acordo com a legislação da FAO (1983) e da ANVISA (1965).

Local	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
CEP	1,6 - 9,0	0,2 - 1,9	1,8 - 8,0	0,4 - 1,1	0,7 - 2,0	1,0 - 7,8	22,9 - 86,5	0,02 - 0,27
SELCI	0,9 - 22,6	0,1 - 0,7	1,1 - 4,2	0,4 - 0,5	0,7 - 2,8	1,0 - 8,5	12,7 - 47,4	0,02 - 0,89
CESSV	0,5 - 13,9	0,2 - 0,6	1,2 - 4,1	0,4 - 0,5	0,7 - 2,3	0,9 - 9,8	0,7 - 37,5	0,02 - 0,23
FAO	1	_	30	5	2	_	50	0,5
ANVISA	1	0,1	30	5	2	0,3	50	0,5

4.5.3. Bioacumulação de metais pesados em cetáceos

A fim de verificar se a acumulação de metais pesados em cetáceos (*S. guianensis e P. blainvillei*) está sendo influenciada por fatores como sexo (fêmea e macho), tecido analisado (fígado e músculo) e comprimento total (CT) do exemplar, foram realizadas ANOVA e correlações (Figuras 38 a 45). O Ni não foi incluído nestas análises, pois estava abaixo do LDM em todos os cetáceos.

A acumulação de As não apresentou diferenças significativas com relação ao tecido analisado, e não se correlacionou significativamente com o CT. Porém, fêmeas apresentaram concentrações maiores que os machos, demonstrando que o sexo influenciou a acumulação deste elemento ($p= 0,01$).

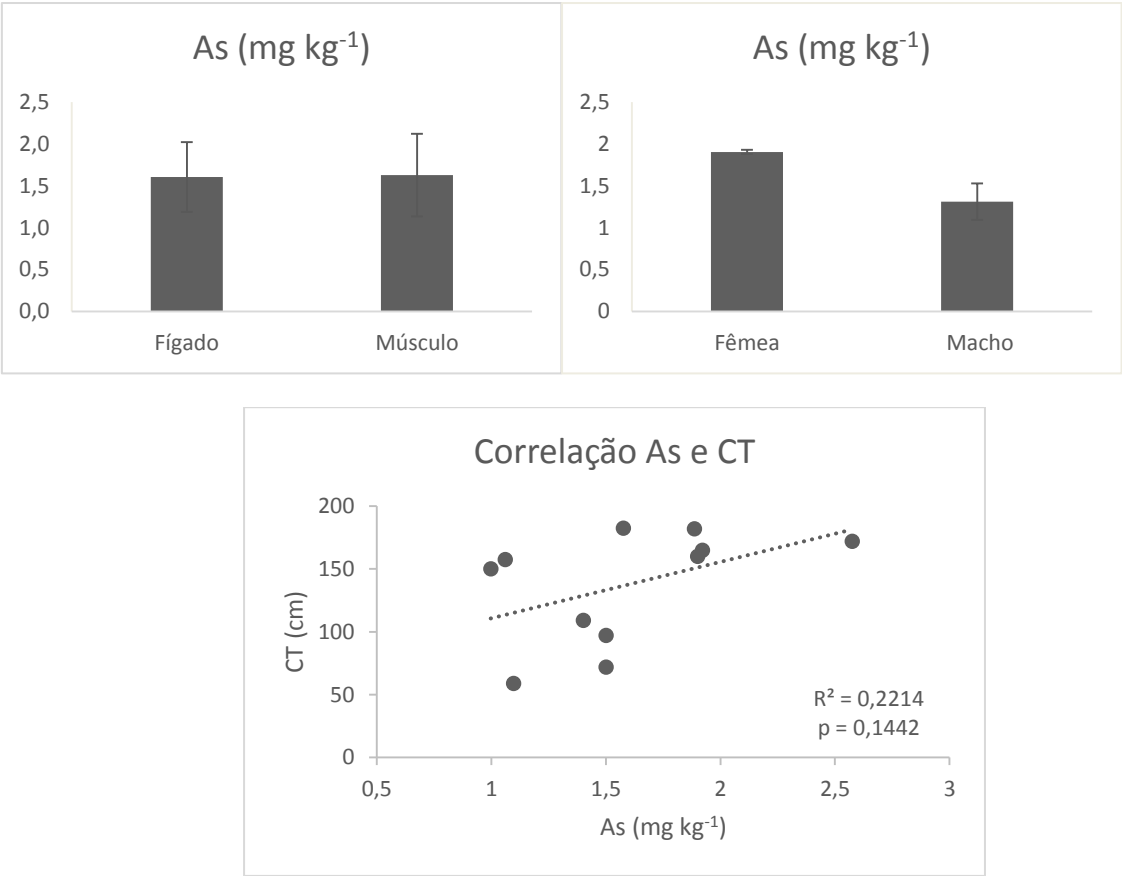


Figura 38. Concentração de As (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

O Cd apresentou valores abaixo do LDM em todos as amostras de tecido muscular dorsal de cetáceos, acumulando somente no fígado. Portanto, a correlação positiva e significativa obtida entre a concentração de Cd e o comprimento total dos exemplares de cetáceos, foram verificadas com relação aos valores obtidos no fígado.

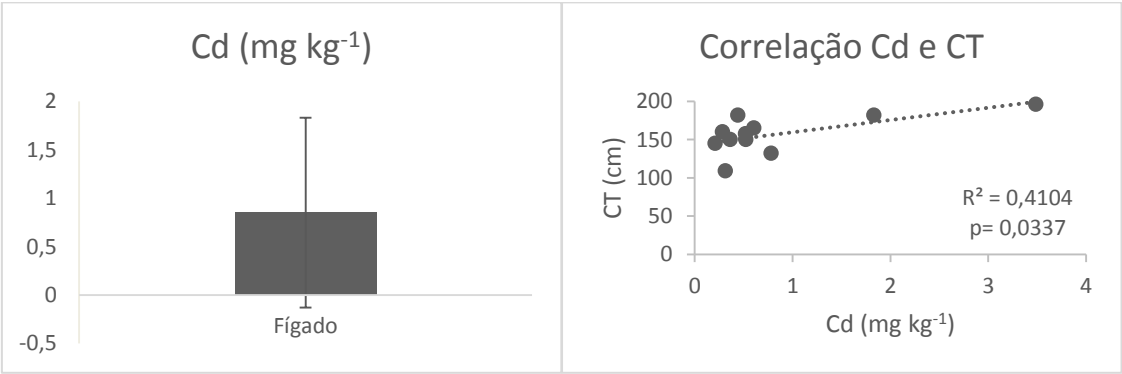


Figura 39. Concentração de Cd (mg kg^{-1}) em fígado de cetáceos, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

A acumulação de Cr em cetáceos não foi influenciada pelo sexo e pelo tecido analisado, e não se correlaciona com o tamanho do exemplar.

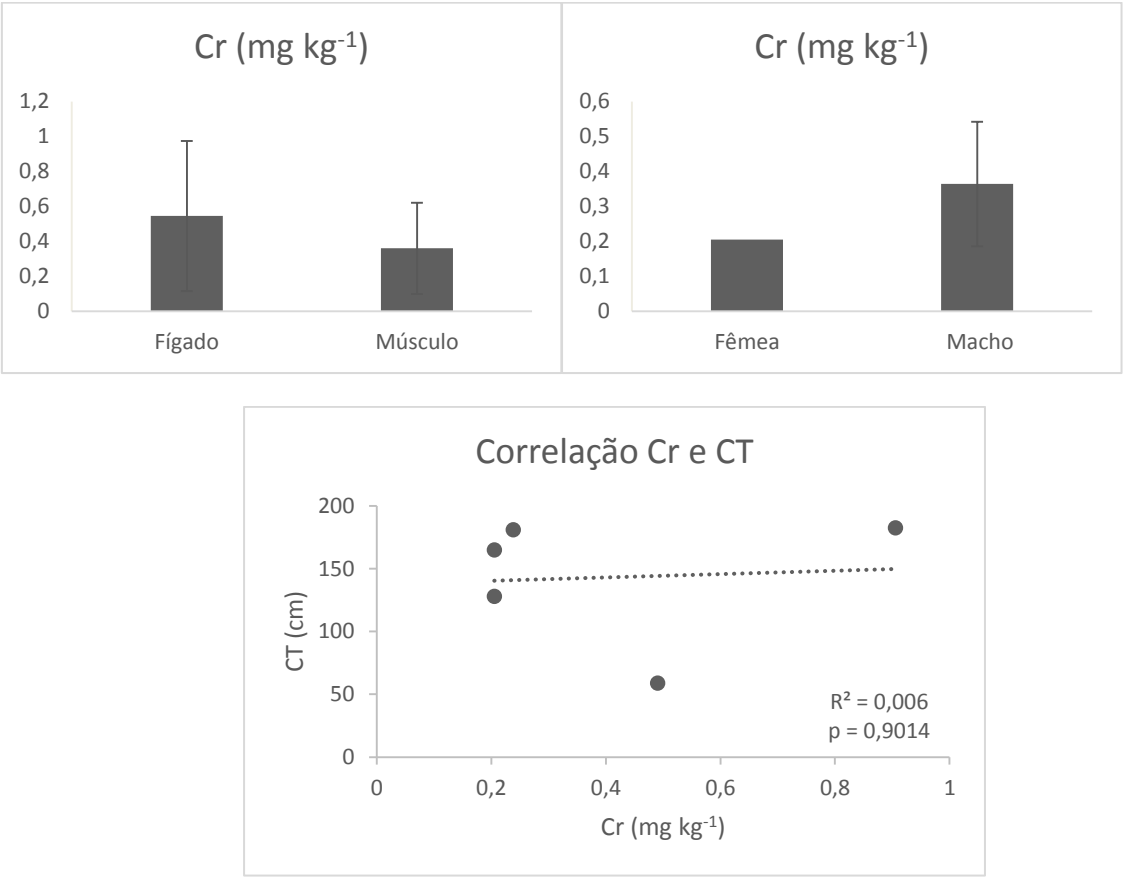


Figura 40. Concentração de Cr (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

A concentração de Cu não foi influenciada pelo sexo e comprimento dos exemplares, porém sua acumulação foi mais intensa no fígado do que no músculo dos cetáceos (p= 0,07).

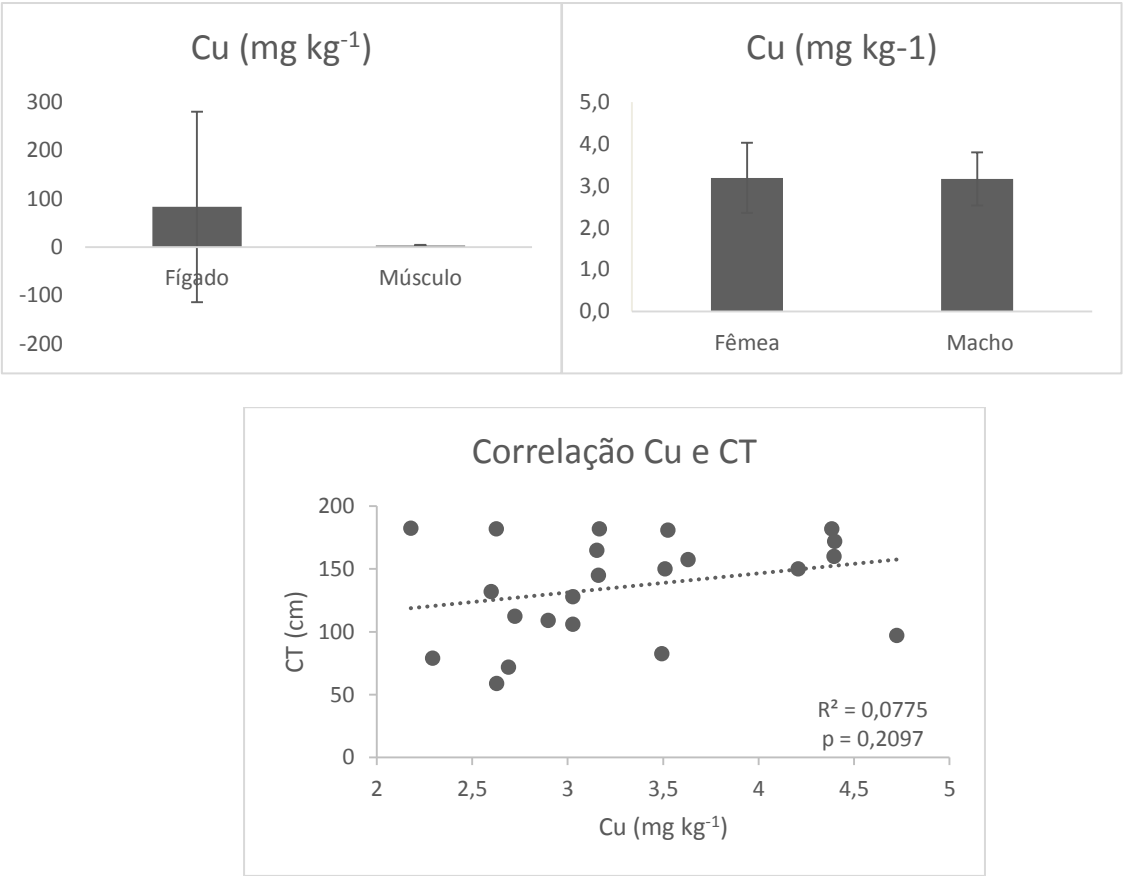


Figura 41. Concentração de Cu (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

Chumbo ficou abaixo do LDM na maioria dos exemplares, acumulando somente em dois exemplares machos, com maiores concentrações no músculo.

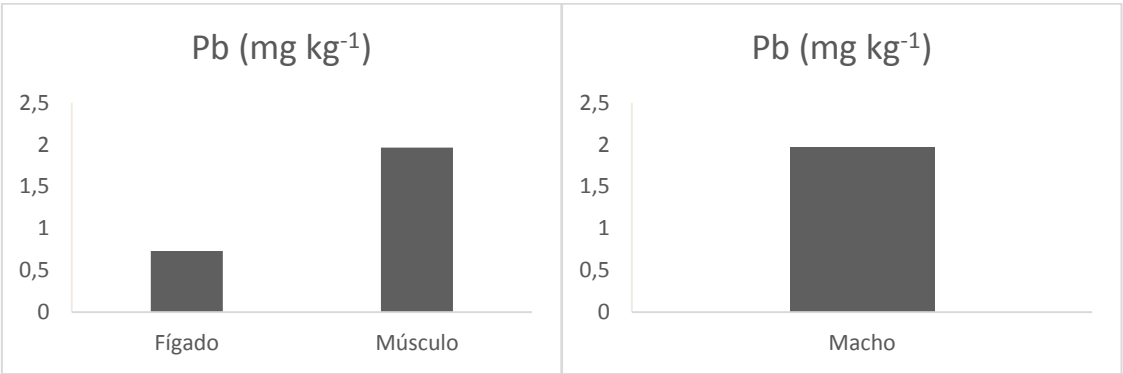


Figura 42. Concentração de Pb (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado.

As concentrações de Se variaram significativamente conforme o tecido analisado (p= 0,00), com maiores níveis no fígado. O sexo não influenciou a

acumulação deste elemento, e sua correlação com o comprimento foi negativa, porém não significativa.

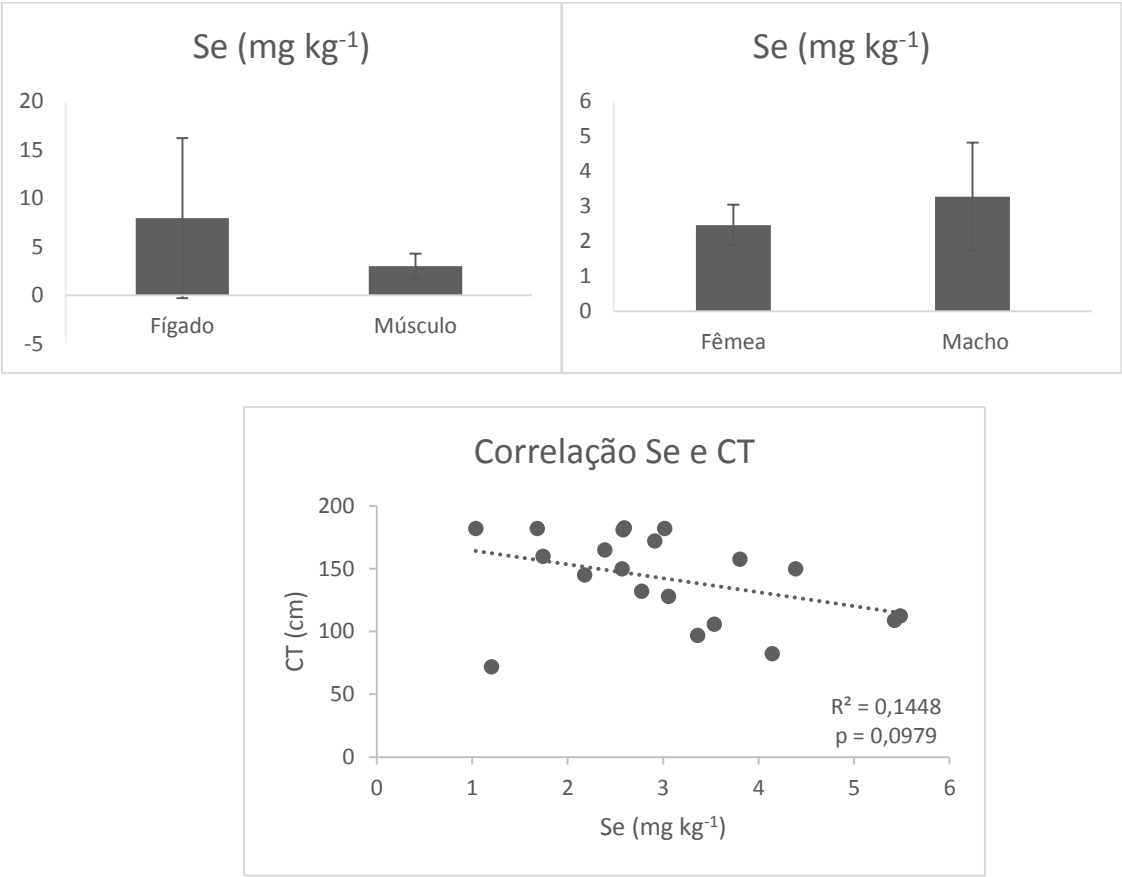


Figura 43. Concentração de Se (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

A acumulação de Zn foi significativamente mais intensa no fígado dos cetáceos (p= 0,00), porém não foi influenciada pelo sexo e o tamanho dos mesmos.

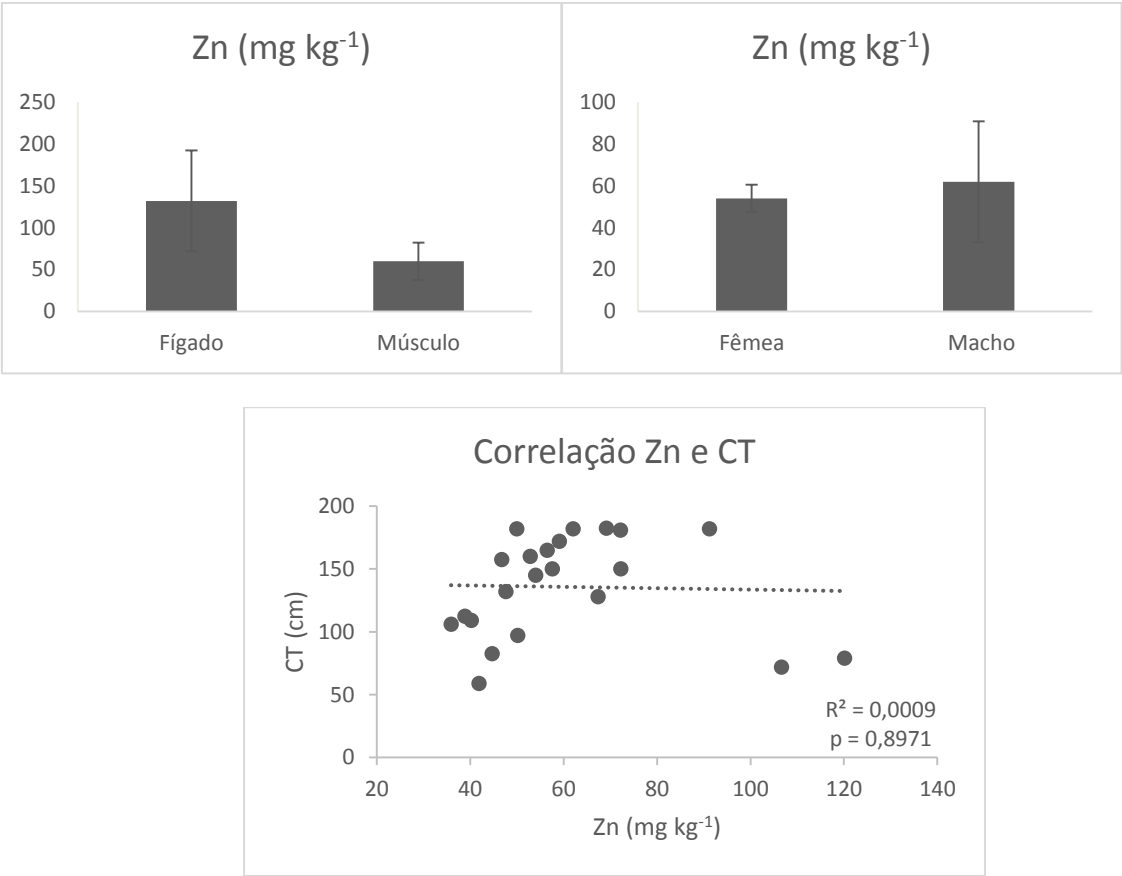


Figura 44. Concentração de Zn (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

O Hg não apresentou diferenças de acumulação entre os sexos, porém seus níveis nos fígados dos cetáceos foram maiores que no músculo (p= 0,07). Além disso, apresentou correlação positiva e significativa com o CT, portanto sua acumulação está associada ao tamanho dos cetáceos.

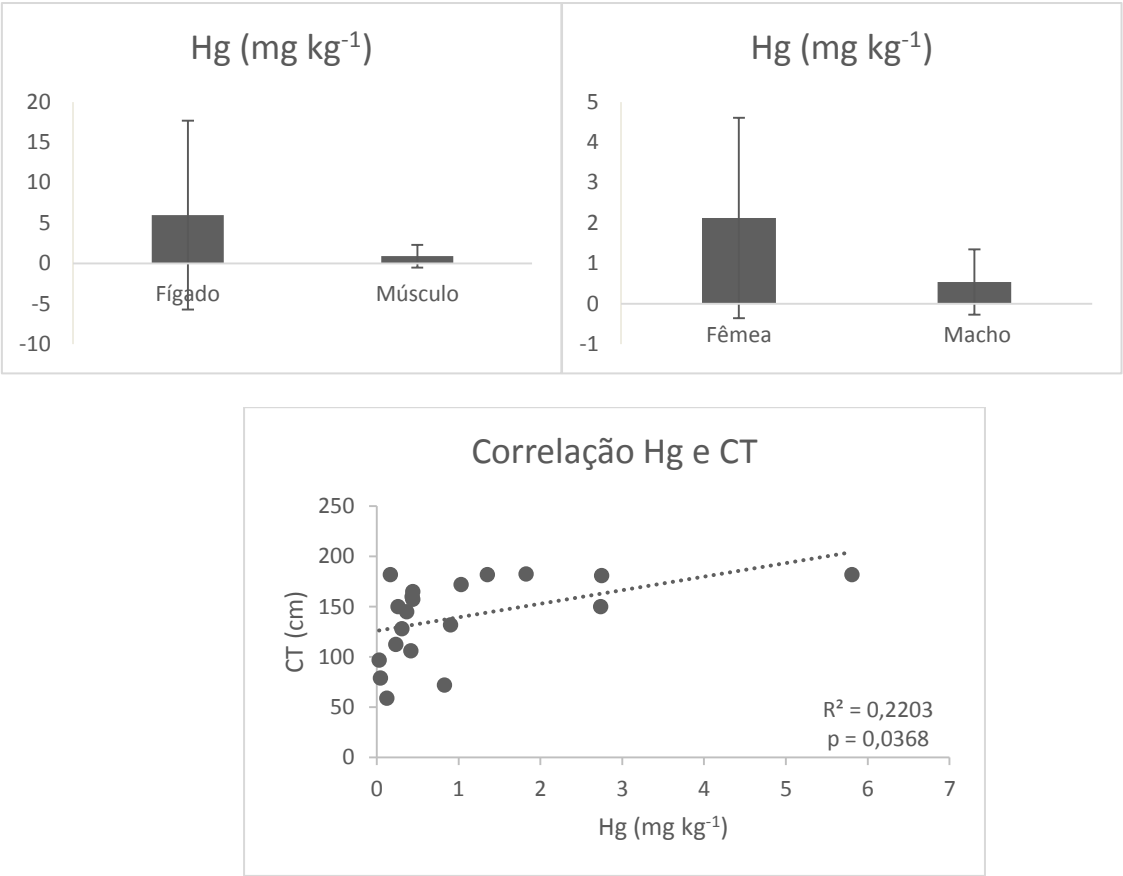


Figura 45. Concentração de Hg (mg kg^{-1}) em cetáceos conforme o sexo e o tecido analisado, e correlação com o comprimento total dos exemplares.

A bioacumulação de metais pesados nos cetáceos variou conforme o tecido analisado, com maiores concentrações de Cd, Cu, Se, Zn e Hg no fígado, assim como nos peixes, este órgão funciona como um armazenador e detoxificador de alguns metais, devido a ação da proteína metalotioneína (Das et al., 2004; Eisler, 1993; Fernandez et al., 2014).

A maior acumulação de Hg no fígado de cetáceos tem sido registrada na literatura, sendo este órgão considerado como um centro de depuração de Hg orgânico tóxico, proveniente de uma dieta dominada por peixes, que é acumulado em formas inorgânicas e menos tóxicas (Marcovecchio et al., 2004; Monteiro-Neto et al., 2003).

Cádmio foi detectado somente no fígado dos cetáceos, por ser um elemento tóxico, mesmo em baixas concentrações, este pode afetar estágios embrionários, causar deformidades morfológicas e aumento da mortalidade (Dadar et al., 2016; D' Costa et al., 2017; Witeska et al., 2014). A detecção de Cd em mamíferos marinhos tem sido relacionada à sua alimentação, sendo

atribuídos a ingestão de cefalópodes (Bustamante et al., 1998; Das et al., 2004), o que parece estar ocorrendo no presente estudo, visto que este elemento foi detectado somente nas amostras de *L. Brevis*, ao longo das teias tróficas estudadas. De fato, quando absorvido pela dieta o Cd se acumula no fígado devido aos níveis de metalotioneínas e outras proteínas de ligação (Campbell et al., 2005; Signa et al., 2017). As concentrações de Cd no fígado apresentaram correlações positivas e significativas com o tamanho dos exemplares, demostrando que sua acumulação pode acompanhar o ciclo de vida destes cetáceos, assim como ocorre com o Hg, permitindo afirmar que as espécies estudadas funcionam como sentinelas ambientais (Bossart, 2006; Kehrig et al., 2013).

A maioria dos exemplares apresentou concentrações de Pb abaixo do LDM, sendo que houve maior acumulação de Pb no músculo, somente em dois exemplares de cetáceos machos. Baixas concentrações de Pb em cetáceos vem sendo relatadas, e atribuídas a tendência do Pb a acumular no tecido ósseo, apresentando um caminho metabólico semelhante ao cálcio (Monteiro-Neto et al., 2003).

O sexo não foi um fator relevante na acumulação da maioria dos metais pesados em cetáceos, resultado que corrobora com os trabalhos de Monteiro-Neto et al. (2003) e de Das et al. (2004), sendo que influenciou somente a acumulação de As, com maiores concentrações em fêmeas.

As concentrações do Hg aumentaram significativamente com o tamanho dos cetáceos, este achado corrobora com os resultados obtidos em outros estudos envolvendo cetáceos (Das et al., 2004; Bisi et al., 2012; Kehrig et al., 2009, 2013; Seixas et al., 2009). Este aumento de Hg tem sido atribuído a longa semivida biológica deste elemento, persistência, acumulação, e a alta afinidade com a cisteína, um aminoácido com propriedades detoxificantes, que armazena este elemento no organismo ao longo do tempo (Kunito et al., 2004; Kehrig 2013). Além disso, esta correlação positiva pode ser consequência de que cetáceos maiores se alimentam de presas maiores, níveis tróficos superiores, transportando assim maiores concentrações de metais pesados nos tecidos (Monteiro-Neto et al., 2003).

Os demais metais pesados investigados apresentaram aumento de concentrações com o tamanho dos cetáceos, porém não significativo. O Se foi a

exceção, apresentando diminuição da concentração com o aumento do tamanho dos cetáceos, comportamento contrário ao obtido por Kehrig et al. (2013) em cetáceos, mas condizente com os resultados obtidos por Seixas et al. (2012), na espécie de peixe predadora de topo *Trichiurus lepturus*, e por Branco et al. (2007) em predadores de topo (espadarte e tubarão azul).

5. Considerações Finais

As razões de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio se mostraram úteis para a indicação das relações tróficas entre as espécies estudadas e para inferir quais as fontes de matéria orgânica nos estuários estudados. Não houve diferenças significativas entre as assinaturas obtidas entre as estações do ano, e entre CEP e SELCI, mesmo com diferentes níveis de pressões antrópicas, porém CESSV apresentou $\delta^{15}N$ menores, devido à ausência de exemplares de predadores de topo.

Houve distinção entre as razões isotópicas de sedimentos e fragmentos vegetais, que são a base da teia trófica e tem origem terrígena, e as razões isotópicas da biota, que apresentam assinaturas terrestres e marinhas, com invertebrados bentônicos ocupando níveis tróficos 1 a 3, cefalópodes com NT 3, peixes, *S. guianensis* NT 3 a 4 e *P. blainvillei* NT 4. Portanto, não houve distinção clara entre peixes, *S. guianensis* e *P. blainvillei*, caracterizando nichos tróficos semelhantes, entre espécies que podem sofrer ameaças pela sobrepesca e por contaminantes em ambos os estuários. Os resultados possibilitaram afirmar que as espécies *S. guianensis* e *P. blainvillei* apresentam uso de área e recursos alimentares semelhantes na região do SELCI, resultado sinérgico com as informações comportamentais conhecidas para as espécies.

Os resultados obtidos permitiram avaliar a distribuição espacial dos metais nos estuários, através dos níveis dos metais pesados nos sedimentos, e da utilização de índices auxiliares (%CaCO3, COT, Razão C/N) que nos permitem inferir sobre a origem da matéria orgânica. Os metais pesados com maiores concentrações nos sedimentos foram Zn e Cr em todas as áreas de estudo. As maiores concentrações de todos os metais pesados analisados foram obtidas nos sedimentos do CESSV, enquanto que as concentrações médias no CEP e no SELCI foram semelhantes, este comportamento é esperado visto que o CESSV é o que apresenta mais fontes potenciais de metais e maior pressão por atividades antrópicas. Todos os metais apresentaram níveis elevados em locais próximos as áreas urbanas, industrializadas e portuárias, elucidando como as pressões antrópicas estão potencialmente relacionadas à presença destes elementos no ambiente. Apesar disso, houve diminuição dos níveis de metais

pesados em todos os estuários estudados com relação a estudos pretéritos, o que pode estar relacionado as medidas de proteção ao meio ambiente.

Através da quantificação de metais pesados no tecido muscular de organismos consumidores de diferentes níveis tróficos, do cálculo de fatores de bioacumulação e biotransferência, e de regressões lineares entre a concentração de metais pesados e a razão isotópica de nitrogênio foi possível avaliar o comportamento destes elementos nas teias tróficas dos sistemas estuarinos estudados.

Arsênio apresentou bioacumulação em invertebrados bentônicos e peixes em todos os estuários. Cádmio, Ni e Pb apresentaram bioacumulação somente em níveis tróficos mais baixos, ou seja, nos invertebrados bentônicos. Cr não bioacumulou, pois apresentou concentrações superiores nos sedimentos, porém suas maiores concentrações foram verificadas em peixes do CEP. Cobre bioacumulou em todos os níveis tróficos das teias do CEP e SELCI, porém no CESSV bioacumulou somente em invertebrados bentônicos. Consequentemente, por acumularem preferencialmente em níveis tróficos menores, a correlação entre As, Cr, Cu, Ni e Pb e $\delta^{15}N$ foram negativas, mostrando tendência à biodiluição destes metais nas teias tróficas estudadas.

Selênio, Zn e Hg bioacumularam em todos os níveis tróficos dos estuários estudados, e apresentaram correlações positivas, porém não significativas com $\delta^{15}N$. Selênio apresentou tendência de biomagnificação nas teias tróficas de todos os estuários, Zn nas teias do CEP e SELCI e Hg na teia do CEP, no inverno.

Comparando os níveis de metais pesados obtidos nas teias tróficas, foi verificada maior similaridade de Cr, Cu, Zn e Hg com a biota do CEP, possivelmente devido a presença de atividades portuárias e as condições geoquímicas da região. No SELCI maiores valores médios de As e Pb, podem estar relacionadas a fontes naturais de As no embasamento rochoso e a fontes antrópicas de Pb, associadas à mineração ocorrida no pretérito na região. Os maiores valores de Cd, Ni e Se foram obtidos no CESSV, região com maiores fontes potenciais de contaminantes, que podem estar associados com atividades industriais e portuárias, bem como com o despejo de efluentes, através do emissário submarino na baía de Santos.

Como os processos de bioacumulação e biomagnificação são influenciados por diversos fatores bióticos e abióticos, foram realizadas comparações para cada nível trófico, que auxiliam na interpretação e verificação de como alguns fatores estão atuando. Com relação aos invertebrados bentônicos, houve diferença somente na acumulação do Hg, que foi mais intensa em poliquetas, devido principalmente à dieta oportunista e a assimilação de sedimentos.

Nos peixes, a acumulação de As, Se, Cu e Zn diferiram conforme o local de captura, com maiores valores no CEP e SELCI. A intoxicação de peixes por As é rara, por este elemento apresentar-se na forma menos tóxica nos tecidos de organismos marinhos, e Se, Cu e Zn são essenciais, podendo ser assimilados e excretados, não levando necessariamente a intoxicação dos peixes. A sazonalidade influenciou a acumulação de Cu, Se e Zn nos peixes, que foram maiores do verão, provavelmente devido ao aumento de fontes destes elementos, principalmente via efluentes urbanos.

O sexo não interferiu na acumulação dos metais pesados, em peixes e cetáceos. Porém o estágio de maturação apresentou influência sobre a acumulação de Cu e Zn, que foram maiores em peixes juvenis. Para a maioria dos metais pesados houve aumento da concentração com o aumento do tamanho do exemplar de cetáceo, sendo correlacionados significativamente para Cd e Hg, demonstrando que estas espécies acumulam estes elementos tóxicos ao longo da vida, através da alimentação, e são sentinelas ambientais para a contaminação por metais.

Comparando a acumulação de metais pesados em diferentes tecidos analisados, o fígado apresentou maiores concentrações que o músculo, em peixes e cetáceos, devido sua maior atividade metabólica e por ser um órgão de detoxificação.

O tecido muscular dos peixes representa a acumulação de metais pesados ao longo do tempo e é consumido pelo homem, portanto suas concentrações foram comparadas com as legislações internacionais e brasileira, e ultrapassaram o valor permitido para consumo humano de As, Cr e Se nos peixes dos três estuários estudados, de Pb em peixes do SELCI e CESSV, de Zn nos peixes do CEP e de Hg em um peixe do SELCI, sendo um alerta para o consumo destas espécies.

O presente estudo traz um alerta à demanda de melhor avaliação das atividades de impacto nas regiões estudadas, assim como à demanda de ações de desenvolvimento sustentável, principalmente para que se possa manter a qualidade ambiental destas regiões costeiras que são patrimônio da humanidade e Reserva da biosfera (UNESCO), como o CEP e SELCI. Além de colaborar com o monitoramento de regiões altamente urbanizadas, como o CESSV. Os resultados podem servir de base para a formulação de ações continuadas de monitoramento ambiental e auxiliar na conservação de espécies marinhas ameaçadas de extinção, fatores que representam um enorme desafio para pesquisadores e legisladores. Estudos que integrem assinaturas isotópicas de carbono e nitrogênio e a avaliação de metais pesados em sedimentos e organismos de diferentes níveis tróficos, possibilitam conhecer a dinâmica trófica e ambiental destes elementos, prever impactos antrópicos e auxiliar na gestão sustentável destas regiões costeiras.

6. Conclusão

O presente estudo permitiu verificar o comportamento dos metais pesados em organismos de diferentes níveis tróficos, bem como avaliar a ocorrência de bioacumulação e biomagnificação nas teias tróficas dos estuários de Paranaguá, Cananéia e Santos, através da quantificação de metais pesados e isótopos estáveis de nitrogênio ($\delta^{15}N$) e de carbono ($\delta^{13}C$). Foi observada tendência a biodiluição de As, Cr, Cu, Ni e Pb nas teias tróficas estudadas. Enquanto a tendência de biomagnificação foi verificada para Se nas teias tróficas de todos os estuários, Zn e Hg nas teias do CEP e SELCI.

Além disso, foi possível estabelecer a relação existente entre as espécies escolhidas para compor a teia trófica, conhecer o nível trófico a que pertencem e as fontes de matéria orgânica nestes ecossistemas. A distribuição espacial dos metais pesados e caracterização dos sedimentos, apontou para maiores níveis nos sedimentos do CESSV, coincidindo com o local com maior intensidade de atividades antrópicas.

Os resultados obtidos para cada estuário permitiram a comparação da acumulação nas teias tróficas, com valores médios superiores de Cr, Cu, Zn e Hg no CEP, As e Pb no SELCI, e Cd, Ni e Se no CESSV. Desta forma, este estudo apresenta um panorama atual da distribuição espacial e trófica de metais pesados nos estuários estudados, colaborando com o monitoramento e ações de gestão costeira.

7. Referências bibliográficas

Abdallah, M. A. M. 2008. Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. *J. Mar. Syst.,* 73: 114-122. (doi: 10.1016/j.jmarsys.2007.09.006).

Abdel-Baki, A.S.; Dkhil, M.A.; Al-Quraishy S. 2011. Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia. *Afr. J. Biotechnol.*, 10:2541–2547. (doi:10.5897/AJB10.1772).

Abessa, D.M.S. 2002. Avaliação da Qualidade de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo. 340p.

Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M.; Tommasi, L.R. 2006. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. *Revista de Geologia*, 19: 253-261.

Abreu, P.C.; Costa, C.S.B.; Bemvenuti, C.; Odebrecht, C.; Graneli, W.; Anesio, A.M. 2006. Eutrophication processes and trophic interactions in a shallow estuary: preliminary results based on stable isotope analysis (δ13C and δ15N). *Estuar. Coasts*., 29: 277–285. (doi: 10.1007/BF02781996).

Afonso, A.; Gutiérrez, A.J.; Lozano, G.; González-Weller, D.; Rubio, C.; Caballero, J.M.; Hardisson, A.; Revert, C. 2017. Determination of toxic metals, trace and essentials, and macronutrients in Sarpa salpa and Chelon labrosus: risk assessment for the consumers. *Environ. Sci. Pollut. R.,* 24:10557–10569. (doi:10.1007/s11356-017-8741-y).

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Decreto nº 55871 de Março de 1965. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm. Acesso em 16 de Agosto de 2016.

Aguiar, V.M.C.; Lima, M.N.; Abuchacra, R.C.; Abuchacra, P.F.F.; Baptista Neto, J.A.; Borges, H.V.; Oliveira, V.C. 2016. Ecological risks of trace metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: An index analysis approach. *Ecotox. Environ. Safe.*, 133:306–315. (doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.012).

Alamdar A.; Eqani, S.A.M.A.S.; Hanif , N.; Ali, S.M.; Fasola, M.; Bokhari, H.; Katsoyiannis, I.A.; Shen, H. 2017. Human exposure to trace metals and arsenic via consumption of fish from river Chenab, Pakistan and associated health risks. *Chemosphere*, 168: 1004-1012. (doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.110).

Almeida, L. R.; Branco, J. O. 2002. Aspectos biológicos de *Stellifer stellifer* na pesca artesanal do camarão sete-barbas, Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina, Brasil. *Rev. Bras. Zool*., 19(2):601-610. (doi: 10.1590/S0101-81752002000200016).

Al-Reasi, H.A.; Ababneh, F.A.; Lean, D.R. 2007. Evaluating mercury biomagnificationin fish from a tropical marine environment using stable isotopes (delta C-13 anddelta N-15). *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 1572–1581.

Al-Yousuf M.H.; El -Shahawi M.S.; Al-Ghais S.M. 2000. Trace metals in liver, skin and muscle of Lethrinus lentjan fish species in relation to body length and sex. *Sci. Total Environ*., 256 (2-3): 87-94. (doi: 10.1016/S0048-9697(99)00363-0).

Amorim, E. P.; Fávaro, D. I. T.; Berbel, G. B. B.; Braga, E. S. 2008. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. *Journ. of Radioan. and Nuc. Chem.,* 278 (2): 485–489. (doi: 10.1007/s10967-008-0909-y).

Anan, Y.; Kunito, T.; Tanabe, S.; Mitrofanov, I.; Aubrey, D. G. 2005. Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. *Mar. Pollut. Bull*., 51: 882-888. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2005.06.038).

Angeli, J. L. F.; Trevizani, T. H.; Ribeiro, A. P.; Machado, E. C.; Figueira, R. C. L.; Market, B.; Fraenzle, S.; Wuenschmann, S. 2013. Arsenic and other trace elements in two catfish species from Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil. *Envorin. Monit. Assess*., 185: 8333-8342. (doi: 10.1007/s10661-013-3176-5).

Azevedo, A.F.; Carvalho, R.R.; Kajinb, M.; Van Sluysb, M; Bisi, T.L.; Cunha, H.A.; Lailson-Brito Jr, J. 2017. The first confirmed decline of a delphinid population from Brazilian waters: 2000–2015 abundance of Sotalia guianensis in Guanabara Bay, South-eastern Brazil. *Ecol.Indic.*, 79: 1–10. (doi: 10.1016/j.ecolind.2017.03.045).

Azevedo, J. S.; Braga, E. S.; Favaro, D. T.; Perretti, A. R.; Rezende, C. E.; Souza, C. M. M. 2011. Total mercury in sediments and in Brazilian Ariidae catfish from two estuaries under different anthropogenic influence. *Mar. Pollut. Bull*., 62: 2724 – 2731. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.015).

Azevedo, J.S.; Fernandez, W.S.; Farias, L. A.; Fávaro, D. T. I.; Braga, E. S. 2009. Use of *Cathorops spixii* as bioindicator of pollution of trace metals in the Santos Bay, Brazil. *Ecotoxicology,* 18: 577-586. (doi: 10.1007/s10646-009-0315-4).

Azevedo-Silva, C.E.; Almeida, R.; Carvalho, D.P.; Ometto, J.P.H.B.; Camargo, P. de; Dorneles, P.R.; Azeredo, A.; Bastos, W.R.; Malm, O.;Torres, J.P.M. 2016. Mercury biomagnification and the trophic structure of the ichthyofauna from a remote lake in the Brazilian Amazon. *Environ. Res.*, 151: 286–296.(doi: 10.1016/j.envres.2016.07.035).

Baird, C. **Química Ambiental***.* 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

Baltas, H.; Sirin, M.; Dalgic, G.; Bayrak, E. Y.; Akdeniz, A. 2017. Assessment of metal concentrations (Cu, Zn, and Pb) in seawater, sediment and biota samples in the coastal area of Eastern Black Sea, Turkey. *Mar. Pollut. Bull*., 122: 475–482. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.059).

Barbieri, E.; Passos, E. A.; Aragão, K. A.S.; Santos, D. B.; Garcia, C. A. B. 2010. Assessment of trace metal levels in catfish (*Cathorops spixii*) from Sal River Estuary, Aracaju, State of Sergipe, Northeastern Brazil. *Water Environ. Res.,* 82: 2301-5. (doi: 10.2175/106143009X12465435982935).

Barcellos, R.L.; Camargo, P.B.; Galvão, A.; Weber, R.R. 2009. Sedimentary Organic Matter in Cores of the Cananéia-Iguape Lagoonal-Estuarine System,São Paulo State, Brazil. *J. Coastal Res.*, Special Issue 56 (II): 11335-1339. (doi: http://www.jstor.org/stable/25738006).

Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; La Guardia, M. 2000. Especiação de arsênio – uma revisão. *Química Nova*, 23: 58-70.

Barros, N.B.; Ostrom, P.H.; Stricker, C.A.; Wells, R.S. 2010. Stable isotopes differentiate bottlenose dolphins off west-central Florida. *Mar. Mammal Sci.*, 26(2): 324-336. (doi: 10.1111/j.1748-7692.2009.00315.x).

Barwick, M.; Maher, W. 2003. Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia*. Mar. Environ. Res*., 56: 471–502. (doi: 10.1016/s0141-1136(03)00028-x).

Baptista, G.; Kehrig, H.A.; Di Beneditto, A.P.M.; Hauser-Davis, R.A.; Almeida, M.G.; Rezende, C.E.; Siciliano, S.; Moura, J.F.; Moreira, I. 2016. Mercury, selenium and stable isotopes in four small cetaceans from the Southeastern Brazilian coast: Influence of feeding strategy. *Environ. Pollut.*, 218: 1298-1307. (doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.088).

Bearhop, S.; Phillips, R.A.; Thompson, D.R.; Waldron, S.; Furness, R.W. 2000. Variability in mercury concentrations of great skuas Chataracta skua: the influence of colony, diet and trophic status inferred from stable isotope signatures. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 195: 261–268. (doi: 10.3354/meps195261).

Besnard, W. 1950. Considerações gerais em torno da região lagunar de Cananéia e Iguape I. *Bolm. Inst. Oceanog*.,1(1): 9-26. (doi: 10.1590/S0100-42391950000200001).

Bigarella, J. J. 1978. **A Serra do Mar e a porção oriental do estado do Paraná**. Secretaria do Estado e do Planejamento/ ADEA: Curitiba. 248p.

Bisi, T.L.; Lepoint, G.; Azevedo, A.F.; Dorneles, P.R.; Flach, L.; Das, K.; Malm, O.; Lailson-Brito, J. 2012. Trophic relationships and mercury biomagnifications in Brazilian tropical coastal food webs*. Ecol. Indic.*, 18: 291–302. (doi: 10.1016/j.ecolind.2011.11.015).

Bisi, T.L.; Dorneles, P.R; Lailson-Brito, J.; Lepoint, G.; Azevedo, A.F.; Flach, L.; Malm, O.; Das, K. 2013. Trophic Relationships and Habitat Preferences of Delphinids from the Southeastern Brazilian Coast Determined by Carbon and Nitrogen Stable Isotope Composition. *Plos One*, 8 (12): 1-8. (doi: 10.1371/journal.pone.0082205).

Bossart, G.D. 2006. Marine Mammals as Sentinel Species for Oceans and Human Health. *Oceanography*, 19 (2): 134-137. (doi: 10.5670/oceanog.2006.77).

Botta, S.; Hohn, A.A.; Macko, S.A.; Secchi, E.R. 2012. Isotopic variation in dolphins from the subtropical western South Atlantic. *J. Mar. Biol. Assoc. UK.*, 92 (8): 1689-1698. (doi: 10.1017/S0025315411000610).

Bouillon S.; Raman A.V.; Dauby P.; Dehairs F. 2002a. Carbon and nitrogen stable isotope ratios of subtidal benthic invertebrates in an estuarine mangrove ecosystem (Andhra Pradesh, India). *Estuar. Coast. Shelf Sci*., 54: 901–913. (doi: 10.1006/ecss.2001.0864).

Bouillon S.; Koedan N.; Raman A.V.; Dehairs F. 2002b. Primary producers sustaining macro-invertebrate communities in intertidal mangrove forests. *Oecologia*, 130: 441–448. (doi: 10.1007/s004420100814).

Branco, J. O.; Lunardon-Branco, M. J.; Verani, J. R. 2005. Aspectos biológicos e pesqueiros de *Paralonchurus brasiliensis* Stelndachner, (Pisces, Sciaenidae) na Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina, Brasil. *Rev. Bras. Zool*., 22 (4): 1063-1071. (doi: 10.1590/S0101-81752005000400035).

Branco, V.; Vale, C.; Canário, J.; Santos, M.N. 2007. Mercury and selenium in blue shark (Prionace glauca, L. 1758) and swordfish (Xiphias gladius, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. *Environ. Pollut*., 150:373–380. (doi: 10.1016/j.envpol.2007.01.040).

Brasil (1998) Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária, Portaria nº 685, de 27 de Agosto de 1998. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/prt0685_27_08_1998_rep.html. Acesso em 28 de Março de 2017.

Buruaem, L.M; Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.; Costa-Lotufo, L.V.; Abessa, D.M.S. 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Mar. Pollut. Bull*., 64: 479-488. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.01.017).

Burton Jr., G.A., 1992. Assessing contaminated aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol*., 26: 1862–1875. (doi: 10.1021/es00034a613).

Bustamante, P.; Caurant, F.; Fowler, S.W.; Miramand, P. 1998. Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to top marine predators in the North-East Atlantic ocean. *Sci. Total Environ.*, 220: 71-80. (doi: 10.1016/S0048-9697(98)00250-2).

Cabana, G.; Rasmussen, J.B. 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*, 372: 255–373. (doi: 10.1038/372255a0).

Cabelo-García, A.; Prego, R. 2003. Land inputs, behavior and contamination levels of copper in a ria estuary (N. W. Spain). *Mar. Environ. Res.,* 56: 403-422. (doi: 10.1016/S0141-1136(03)00002-3).

Camargo, M; Isaac, V. 2004. Food categories reconstruction and feeding consumption estimates for the Sciaenid *Macrodon ancylodon* (Bloch e Schneider), and the congeneric fishes *Stellifer rastrifer* (Jordan) and *Stellifer naso* (Jordan) (Pisces, Perciformes) in the Caté Estuary, Northern Coast of Brazil. *Rev. Bras. Zool.,* 21(1):85-89. (doi: 10.1590/S0101-81752004000100015).

Campbell, L.M.; Norstrom, R.J.; Hobson, K.A.; Muir, D.C.G.; Backus, S.; Fisk, A.T. 2005. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Sci. Total Environ*., 351-352: 247-263. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.043).

Campos, B.G.; Cruz, A.C.F.; Buruaem, L.M.; Rodrigues, A.P.C.; Machado, W.T.V.; Abessa, D.M.S. 2016. Using a tiered approach based on ecotoxicological techniques to assess the ecological risks of contamination in a subtropical estuarine protected area. *Sci.Tot. Environ.,* 544: 564–573. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.124).

Cardoso, P.G.; Pereira, E.; Duarte, A.C.; Azeiteiro, U.M. 2014. Temporal characterization of mercury accumulation at different trophiclevels and implications for metal biomagnification along a coastal food web. *Mar. Pollut. Bull.,* 87: 39–47. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.013).

Cardwell, R.D.; DeForest, D.K.; Brix, K.V.; Adams, W.J. 2013. Do Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn biomagnify in aquatic ecosystems? In: Whitacre DM (ed) Reviews of environmental contamination, 226 vol. Springer, New York, pp. 101–122.

Carvalho, C. E. V.; Lacerda, L. D. 1992. Heavy Metals in the Guanabara Bay Biota: Why Such Low Concentrations? *Ciênc. e Cult.,* 44: 184-186. (doi: 10.1007/BF00282928).

Cattani, P.E.; Lamour, M.R. 2016. Considerations Regarding Sedimentation Rates along the E-W Axis of the Paranaguá Estuarine Complex, Brazil: A Bathymetric Approach. *J. Coastal Res.*, 32(3):619-628. (doi: 10.2112/JCOASTRES-D-14-00099.1).

Cesar, A.; Choueri, R.B.; Riba, I.; Morales-Caselles, C.; Pereira, C.D.S.; Santos, A.R.; Abessa, D.M.S.; DelValls, T.A. 2007. Comparative sediment quality assessment in different litoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). *Environ. Inter*., 33: 429–435. (doi: 10.1016/j.envint.2006.11.007).

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental do Estado de São Paulo). 2008. Qualidade das águas litorâneas no estado de São Paulo: relatório técnico – balneabilidade das praias. 249p.

Chapman, P.M.; Wang, F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 3-22. (doi: 10.1002/etc.5620200102).

Chen, C.Y.; Dionne, M.; Mayes, B.M.; Ward, D.M.; Sturup, S.; Jackson, B.P. 2009. Mercury bioavailability and bioaccumulation in estuarine food webs in the Gulf of Maine. *Environ. Sci. Technol*., 43: 1804–1810. (doi: 10.1021/es8017122).

Cherel, Y.; Hobson, K.A. 2007. Geographical variation in carbon stable isotope signatures of marine predators: a tool to investigate their foraging areas in the Southern Ocean. *Mar. Ecol. Progr. Ser.,* 329:281-287. (doi: 10.3354/meps329281).

Cheung, M. S.; Wang, W., 2008. Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes. *Mar. Pollut. Bull.,* 56: 2082-2105. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.09.004).

Choueri, R. B; Cesar, A.; Torres, R. J.; Abessa, D. M. S.; Morais, R. D.; Pereira, C. D. S.; Nascimento, M. R. L.; Mozeto, A. A.; Riba, I. DelValls, T. A. 2009. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotox. Environ. Safe*., 72: 1824-1831. (doi: 10.1016/j.ecoenv.2008.12.005).

Chouvelon, T.; Brach-Papa, C.; Auger, D.; Bodin, N.; Bruzac, S.; Crochet, S.; Degroote, M.; Hollanda, S. J.; Hubert, C.; Knoery, J.; Munschy, C.; Puech, A.; Rozuel, E.; Thomas, B.; West, W.; Bourjea, J.; Nikolic, N. 2017. Chemical contaminants (trace metals, persistent organic pollutants) in albacore tuna from western Indian and south-eastern Atlantic Oceans: Trophic influence and potential as tracers of populations. *Sci. Total Environ.*, 596–597: 481–495. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.048).

Clark, R. B. 2001. **Marine Pollution**. Oxford University Press: Oxford, 161p.

Claudino, M.C.; Pessanha, A.L.M.; Araújo, F.G.; Garcia, A.M. 2015. Trophic connectivity and basal food sources sustaining tropical aquatic consumers along a mangrove to ocean gradient. *Estuar. Coast. Shelf S.*, 167: 45- 55. (doi: 10.1016/j.ecss.2015.07.005).

Coelho, J.P.; Mieiro, C.L.; Pereira, E.; Duarte, A.C.; Pardal, M.A. 2013. Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: Effects of age and trophic position using stable isotope analyses. *Mar. Pollut. Bull*., 69: 110–115. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.021).

Coelho, L. I.; Muto, E.Y.; Marian, J. E. A. R.; Soares, L. S. H. 2010. Contribuição ao conhecimento da dieta, atividade alimentar e reprodução de *Lolliguncula brevis* (Blainville, 1823) na região costeira de Santos (Estado de São Paulo). *Bol. Inst. Pesca*, 36 (3): 225-236. Disponível em: https://www.pesca.sp.gov.br/36_3_225-236rev.pdf.

Corbisier, T.N.; Petti, M.A.V.; Soares, L.S.H.; Muto, E.Y.; Bromberg, S.; Valiela, I. 2014. Trophic structure of benthic communities in the Cabo Frio upwelling system (southeastern Brazilian shelf): a temporal study using stable isotope analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* 512: 23-28. (doi: 10.3354/meps10947).

Corbisier, T. N.; Soares, L.S.H.; Petti, M.A.V.; Muto, E.Y.; Silva, M.H.C.; McClelland, J.; Maliela, I. 2006. Use of isotopic signatures to assess the food web in a tropical shallow marine ecosystem of Southeastern Brazil. *Aquatic Ecol*., 40: 381-390. (doi: 10.1007/s10452-006-9033-7).

Dadar, M.; Adel, M.; Saravi, H. N.; Dadar, M. 2016. A comparative study of trace metals in male and female Caspian kutum (Rutilus frisii kutum) from the southern basin of Caspian Sea. *Environ. Sci. Pollut. Res*., 23:24540–24546. (doi: 10.1007/s11356-016-6871-2).

Danilewicz, D.; Moreno, I.B.; Ott, P.H.; Tavares, M.; Azevedo, A.F.; Secchi, E.R.; Andriolo, A.A. 2010. Abundance estimate for a threatened population of Franciscana dolphins in a southern coastal Brazil: uncertainties and management implications. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*. 90:1649-1657. (doi: 10.1017/S0025315409991482).

Das, K.; Beans, C.; Holsbeek, L.; Maugerc, G.; Berrow, S.D.; Rogand, E.; Bouquegneau, J.M. 2003. Marine mammals from northeast Atlantic: relationship between their trophic status as determined by d13C and d15N measurements and their trace metal concentrations. *Mar. Environ.Res.*, 56: 349–365. (doi: 10.1016/S0141-1136(02)00308-2).

Das, K.; Holsbeek, L.; Browning, J.; Siebert, U.; Birkun Jr, A.; Bouquegneau, J.-M. 2004. Trace metal and stable isotope measurements (d13C and d15N) in the harbor porpoise Phocoena relicta from the Black sea. *Environ. Pollut.*, 131: 197–204. (doi: 10.1016/j.envpol.2004.02.006).

Das, K.; Lepoint, G.; Loizeaua, V.; Debacker, V.; Dauby, P.; Bouquegneau, J.M. 2000. Tuna and Dolphin Associations in the North-east Atlantic: Evidence of Diferent Ecological Niches from Stable Isotope and Heavy Metal Measurements. *Mar. Pollut. Bull*., 40 (2): 102- 109. (doi: 1 0.1016/S0025-326X(99)00178-2).

Dauby, P.; Khomsi, A.; Bouquegneau, J. M. 1998. Trophic relationships within interdidal communities of the Brittany coasts: a stable carbon isotope analysis. *J. Coastal Res.*, 14:1202–1212.

Day Jr., J.W.; Hall, C.A.S.; Kemp, W.M.; Yáñez-Arancibia, A. 1987. **Estuarine ecology**. John Wiley e Sons: New York. 558p.

D' Costa, A.; Shyama, S.K.; Praveen Kumar, M.K. 2017. Bioaccumulation of trace metals and total petroleum and genotoxicity responses in an edible fish population as indicators of marine pollution. *Ecotox. Environ. Safe.*, 142: 22–28. (doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.03.049).

Deegan L.A.; Garritt R.H. 1997. Evidence for spatial variability in estuarine food webs. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 147: 31–47. (doi: 10.3354/meps147031).

Dehgani, M.; Nabipour, I.; Dobaradaran, S.; Godarzi, H. 2017. Trace metals level in sediments and bivalve Trachycardium lacunosum shell in the Persian Gulf. *Int. J. Environ. Sci. Technol.,* 1-10. (doi: 10.1007/s13762-017-1584-8).

Dehn, L. A.; Follmann, E.H.; Thomas, D.L.; Sheffield, G.G.; Rosa, C.; Duffy, L.K.; O'Hara, T.M. 2006. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer. *Sci. Total Environ.*, 362: 103–123. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.012).

Demirezen, D.; Uruç, K. 2006. Comparative study of trace elements in certain fish, meat and meat products. *Meat Sci.*, 74:255-260. (doi: 10.1016/j.meatsci.2006.03.012).

De Niro, M.J.; Epstein, S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 495–506. (doi: 10.1016/0016-7037(78)90199-0).

De Niro, M.J.; Epstein, S. 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 45: 341–351. (doi: 10.1016/0016-7037(81)90244-1).

Di Beneditto, A.P.M.; Bittar, V.T.; Camargo, P.B.; Rezende, C.E.; Kehrig, H.A. 2012. Mercury and nitrogen isotope in a marine species from a tropical coastal food web. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*., 62: 264–271. (doi: 10.1007/s00244-011-9701-z).

Di Beneditto, A.P.M.; Monteiro, L.R. 2016. Isotopic niche of two coastal dolphins in a tropical marine area: specific and age class comparisons. J. *Mar. Biol. Assoc. UK*, 96(4): 853–858. (doi: 10.1017/S0025315415001095).

Di Beneditto, A.P.M.; Ramos, R.M.A. 2004. Biology of the boto-cinza dolphin (*Sotalia fluviatilis*) in south-eastern Brazil. J. *Mar. Biol. Assoc. UK,* 84: 1245–1250.

Di Beneditto, A.P.M.; Rezende, C.E.; Camargo, P.B.; Kehrig, H.A. 2013. Trophic niche comparison between two predators in northern Rio de Janeiro State, Brazil: a stable isotopes approach. *Biota Neotropica,* 13: 29–33. (doi: 10.1590/S1676-06032013000300002).

Di Beneditto, A.P.M.; Siciliano S. 2007. Stomach contents of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia guianensis*) from Rio de Janeiro, south-eastern Brazil. *J Mar Biol Assoc U.K*., 87: 253–254. (doi: 10.1017/S0025315407053647).

Di Beneditto, A.P.M.; Souza, C.M.M.; Kehrig, H.A.; Rezende, C.E. 2011. Use of multiple tools to assess the feeding preference of coastal dolphins. *Mar. Biol.*, 158: 2209–2217. (doi: 10.1590/S1676-06032013000300002).

Di Giulio, G.M.; Pereira, N.M.; Figueiredo, B.R. 2008. O papel da mídia na construção social do risco: o caso Adrianópolis, no Vale do Ribeira. *Hist. Cienc. Saude* – Manguinhos, 15 (2): 293–311. (doi: 10.1590/S0104-59702008000200004).

Dikanovic, V.; Skorić, S.; Gačić, Z. 2016. Concentrations of metals and trace elements in different tissues of nine fish species from the Međuvršje Reservoir (West Morava River Basin, Serbia). *Arch Biol Sci*., 68(4):811-819 (doi:10.2298/ABS151104069D).

Duffus JH. 2002. Heavy metals-a meaningless term? *Pure Appl. Chem*., 74(5):793–807. (doi: 10.1351/pac200375091357).

Eisler, R. 1988. **Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant Hazard Reviews** Report No. 12. Patuxent Wildlife Research Center. 65p.

Eisler, R. 1986. **Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant Hazard Reviews** Report No. 6. Patuxent Wildlife Research Center. 38p.

Eisler, R. 2010. **Compendium of Trace Metals and Marine Biota.** Volume 1: Plants and Invertebrates. Elsevier Publishing (610 p).

Eisler, R. 1998. **Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant Hazard Reviews** Report No. 34. Patuxent Wildlife Research Center. 95p., 1998.

Eisler, R. 1993. **Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant Hazard Reviews** Report No. 26. Patuxent Wildlife Research Center. 126p.

Eisler, R., 2000. Zinc. In: **Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals**, vol. 1. Metals. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 605-714.

Ekpo, B.O.; Ibok, U.J. 1999. Temporal Variation and of trace metals in freshwater and fish from Calabar River, S.E. Nigeria. *Environ. Geochem. Hlth.,* 21: 51–66. (doi: 10.1023/A:1006544711923).

El-Ghazaly, N.A.; Wahbi, O. M.; Abou –Shabana, N.M.; Hafez, A.M.; Ghanem, S.F. 2016. Influence of Sex on Accumulation and Distribution of some Trace Metals in *Sardinella aurita* from three sites in Alexandria and North Coast of Egypt. *J. Exp. Biol.* (Zool.), 12(1): 31 – 38.

Environment Canada. 1999. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables*. Disponível em: http://www.ec.gc.ca.

FAO (Food and Agriculture Organization), Compilation of Legal Limits for Hazardous Substances in Fish and Fishery Products. FAO Fishery Circular No. 464, p. 5–100, 1983.

Farkas, A.; Salánki, J.; Specziár, A. 2003. Age and size specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish Abramis brama L. populating a low-contaminated site. *Wat. Res*., 37: 959-964. (doi: 10.1016/S0043-1354(02)00447-5).

Fernandez, W. S.; Dias, J. F.; Boufleur, L. A.; Amaral, L.; Yoneama, M. L.; Dias, J. F. 2014. Bioacumulation of trace elements in hepatic and renal tissues of the white mullet Mugil curema Valenciennes, 1836 (Actinopterygii, Mugilidae) in two coastal systems in southeastern Brazil. *Nuclear Instru. and Meth. in Phys. Res*. B, 318: 94–98.

Feroci, G.; Badiello, R.; Fini, A. 2005. Interactions between different selenium compounds and zinc, cadmium and mercury. J*. Trace-elements Med. Biol.,* 18: 227–234. (doi: 10.1016/j.jtemb.2004.09.005).

Fisk, A.T.; Hobson, K.A.; Norstrom, R.J. 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the North Water Polynya marine food web. *Environ. Sci. Technol*., 35: 732–738. (doi: 10.1021/es001459w).

Förstner, U.; Salomons, W. 1980. Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. Part I: Assessment of Sources and Intensities. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 494 – 505.

Fox, A.l.; Trefry, J.H.; Trocine, R.P.; Dunton, K.H.; Lasorsac, B.K.; Konard, B.; Ashjiane, C.J.; Cooperf, L.W. 2017. Mercury biomagnification in food webs of the northeastern Chukchi Sea, Alaskan Arctic. *Deep-Sea Res. Part II*, 144:63-77. (doi: 10.1016/j.dsr2.2017.04.020).

France, R.L. 1995a. Differentiation between littoral and pelagic food webs in lakes using stable carbon isotopes. *Limnol. Oceanogr.*, 40: 1310-1313. (doi: 10.4319/lo.1995.40.7.1310).

France, R.L. 1995b. Carbon-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae: foodweb implications. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* 124: 307-312. (doi: 10.3354/meps124307).

Francesconi, K. A. 2010. Arsenic species in seafood: Origin and human health implications. *Pure Appl. Chem.*, 82:373-381. (doi: 10.1351/PAC-CON-09-07-01).

Fry, B. and Sherr, E.B. 1984. Δ13C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contrib. Mar. Sci.*, 27: 13-47. (doi: 10.1007/978-1-4612-3498-2_12).

Fukumoto, M.M.; Mahiques, M.M.; Tessler, M.G. 2004. Bottom faciology and sediment transport in Santos Bay, Southeastern Brazil. *Jour. Coastal Res*., 39: 1737–1740.

Giannini, R.; Paiva Filho, A. M. 1990. Aspectos biológicos de *Stellifer rastrifer* (Perciformes: Sciaenidae) na baía de Santos, SP. *Bol. Inst. Oceanog*., 38 (1):57-67. (doi: 10.1590/S0373-55241990000100007).

Gillies; C. L.; Stark, J. S.; Johnstone, G.J.; Smith, S.D.A. 2012. Animal associations Carbon flow and trophic structure of an Antarctic coastal benthic community as determined by d13C and d15N. *Estuar. Coast. Shelf S.,* 97: 44 -57. (doi:10.1016/j.ecss.2011.11.003).

Gray, J.S., 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar. Pollut. Bull*., 45: 46-52. (doi: 10.1016/S0025-326X(01)00323-X).

Guimarães, V.; Sígolo, J.B. 2008. Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. Geo. USP. *Sér. Cient*. São Paulo, 8 (2): 1–10. (doi: 10.5327/Z1519-874X2008000200001).

Guendouzi, Y.; Soualili, D. L.; Boulahdid, M.; Boudjellal, B. 2017. Biological Indices and Monitoring of Trace Metals in the Mussel from the Southwestern Mediterranean (Algeria): Seasonal and Geographical Variations. *Thalassas*, 32(1):1-10 (doi:10.1007/s41208-017-0043-0).

Gusso-Choueri, P.K.; Araújo, G.S.; Cruz, A.C.F.; Stremel, T.R.O.; Campos, S.X.; Abessa, D.S.; Ribeiro, C.A.O.; Choueri, R.B. 2018. Metals and arsenic in fish from a Ramsar site under past and present human pressures: Consumption risk factors to the local population. *Sci. Total Environ.*, 628–629: 621–630 (doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.005).

Hall, B.D.; Bodaly, R.A.; Fudge, R.J.P.; Rudd, J.W.M.; Rosenberg, D.M. 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. *Water Air Soil Poll.*, 100:13–24. (doi: 10.1023/A:1018071406537).

Harari, J.; Camargo, R. 1998. Modelagem numérica da região costeira de Santos (SP): Circulação da maré. *Rev. Bras. Oceanogr*., 46: 135–156. (doi: 10.1590/S1413-77391998000200004).

Hardt, F.A.S.; Cremer, M.J.; Tonello Junior, A.J.; Bellante, A.; Buffa, G.; Buscaino, G.; Mazzola, S.; Barreto, A.S.; Martinelli, L.A.; Zuppi, G.M. 2013. Use of carbon and nitrogen stable isotopes to study the feeding ecology of small coastal cetacean populations in southern Brazil. *Biota Neotrop.,* 13 (4): 90-98*.* (doi: 10.1590/S1676-06032013000400009).

Hatje, V.; Macedo, S. M.; De Jesus, R. M.; Cotrim, G.; Garcia, K. S.; De Queiroz, A. F.; Ferreira, S. L. C. 2010. Inorganic As speciation and biavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.,* 60: 2225-2232. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.08.014).

Hobson, K. A.; Ambrose, W. G.; Renaud, P. E. 1995. Sources of primary production, benthicpelagic coupling, and trophic relationships within the Northeast water polynia: insights from d13C and d15N analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 128: 1–10. (doi: 10.3354/meps128001).

Hobson, K. A.; Welch, H. E. 1992. Determination of trophic relationships within a high Arctic marine food web using $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ analysis. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 84: 9-18. (doi: 10.3354/meps084009).

Hortellani, M. A.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Quim. Nova,* 31: 10-19. (doi: 10.1590/S0100-40422008000100003)

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2010. Conheça Cidades e Estados do Brasil. Disponível em:https://cidades.ibge.gov.br/. Acesso em 18 Jan 2017.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão 2.

Islam, M. S.; Tanaka, M. 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Mar. Pollut. Bul*., 48: 624–649. (doi:10.1016/j.marpolbul.2003.12.004).

Jarman, W.M.; Hobson, K.A.; Sydeman, W.J.; Bacon, C.E.; McLaren, E.B. 1996. Influence of trophic position and feeding location on contaminant in the Gulf of the Farallones food web revealed by stable isotope analysis. *Environ. Sci. Technol*., 30: 654–660. (doi: 10.1021/es950392n).

Jennings, S; Warr, E.K.J. 2003. Environmental correlates of large-scale spatial variation in the *d*15N of marine animals. *Mar. Biol.*, 142: 1131–1140. (doi: 10.1007/s00227-003-1020-0).

Joksimovic, D.; Tomic, I.; Stankovic, A.R.; Jovic, M.; Stankovic, S. 2011. Trace metal concentrations in Mediterranean blue mussel and surface sediments and evaluation of the mussels quality and possible risks of high human consumption. *Food Chem*., 127(2):632–637. (doi: 10.1016/j.foodchem.2011.01.057).

Jonatha, M.P.; Muñoz-Sevilla, N.P.; Góngora-Gómes, A.M.; Varela, R.G.L.; Sujitha, S.B.; Escobedo-Urías, D.C.; Rodríguez-Espinosa, P.F.; Villegas, L.E.C. 2017. Bioaccumulation of trace metals in farmed pacific oysters Crassostrea gigas from SW Gulf of California coast, Mexico. *Chemosphere*, 187: 311-319. (doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.098).

Jaric, I.; Visnjic-Jeftic, Z.; Cvijanovic, G.; Gacic, Z., Jovanovic, L.; Skoric, S.; Lenhardt, M. 2011. Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. *Microchem. Jour.,* 98: 77-81. (doi: 10.1016/j.microc.2010.11.008).

Joyeux, J. C.; Filho, E. A. C.; Jesus, H. C. 2004. Trace metal concentration in Estuary fishes from Vitoria Bay, ES, Brazil. *Braz. Arch. Biol. Technol*. 47, 765-774. (doi: 10.1590/S1516-89132004000500012).

Karadede-Akin, H.; Unlu, E. 2007. Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River, Turkey. *Environ. Monit. Assess*., 131: 323–337. (doi: 10.1007/s10661-006-9478-0).

Kehrig, H.A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O. 2006. Total and methyl mercury in different species of mollusks from two estuaries in Rio de Janeiro State. *J. Braz. Chem. Soc*., 17: 1409–1418. (doi: 10.1590/S0103-50532006000700031).

Kehrig, H.A.; Hauser-Davis, R.A.; Seixas, T.G.; Pinheiro, A.B.; Di Beneditto, A.P.M. 2016. Mercury species, selenium, metallothioneins and glutathione in two dolphins from the southeastern Brazilian coast: Mercury detoxification and physiological differences in diving capacity*. Environ. Pollut.*, 213: 785-792. (doi: 10.1016/j.envpol.2016.03.041).

Kehrig, H. A.; Seixas, T. G.; Malm, O.; Di Beneditto, A.P.M.; Rezende, C. E. 2013. Mercury and selenium biomagnification in a Brazilian coastal Food web using nitrogen stable isotope analysis: A case study in an area under the influence of the Paraiba do Sul River plume. *Mar. Pollut. Bull*., 75: 283-290. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.06.046).

Kehrig, H.A.; Seixas, T.G.; Palermo, E.A.; Baeta, A.P.; Branco, C.W.C.; Malm, O.; Moreira, I. 2009. The relationships between mercury and selenium in plankton and fish from a tropical food web. *Environ. Sci. Pollut.* Res., 16: 10–24. (doi: 10.1007/s11356-008-0038-8).

Kfouri, P. B. P.; Figueira, R. C. L.; Figueiredo, A. M. G.; Souza, S. H. M.; Eichler, B. B. 2005. Metal levels and foraminifera occurrence in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 265 (3): 459-466. (doi: 10.1007/s10967-005-0849-8).

Kiljunen, M.; GRrey, J.; Sinisalo, T.; Harrod, C.; Immonen, H.; Jones, R.I. 2006. A revised model for lipid-normalising δ13C values from aquatic organisms, with implications for isotope mixing models. *J. Appl. Ecol.,* 43: 1213-1222. (doi: 10.1111/j.1365-2664.2006.01224.x).

Kim, B.S.M; Salaroli, A. B.; Ferreira, P.A.L.; Sartoretto, J.R.; Mahiques, M.M.; Figueira, R.C.L. 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull*., 103: 333-338. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.041).

Kong, M.; Hang, X.; Wang, L.; Yin, H.; Zhang, Y. 2016. Accumulation and risk assessment of heavy metals in sediments and zoobenthos (Bellamya aeruginosa and Corbicula fluminea) from Lake Taihu. *Water Sci. Technol.,* 73(1):203–214. (doi: 10.2166/wst.2015.483).

Krelling, A.P.; Souza, M.M.; Williams, A.T.; Turra, A. 2017. Transboundary movement of marine litter in an estuarine gradient: Evaluating sources and sinks using hydrodynamic modelling and ground truthing estimates. *Mar. Pollut. Bull*., 119: 48–63. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.034).

Kunito, T.; Nakamura, S.; Ikemoto, T.; Anan, Y.; Kubota, R.; Tanabe, S.; Rosas, F.C.W.; Fillman, G.; Readman, J.W. 2004. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. *Mar.Poll. Bull*., 49: 574–587. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.03.009).

Lahaye, V.; Bustamante, P.; Spitz, J.; Dabin,W.; Das, K.; Pierce, G.J.; Caurant, F. 2005. Longterm dietary segregation of short-beaked common dolphins (Delphinus delphis) in the Bay of Biscay determined using cadmium as an ecological tracer*. Mar. Ecol. Prog. Ser*., 305: 275–285. (doi: 10.3354/meps305275).

Lailson-Brito, J.; Cruz, R.; Dorneles, P.R.; Andrade, L.; Azevedo, A.F.; Fragoso, A.B.; Vidal, L.G.; Costa, M.B.; Bisi, T.L.; Almeida, R.; Carvalho, D.P.; Bastos, W.R.; Malm, O. 2012. Mercury-Selenium Relationships in Liver of Guiana Dolphin: The Possible Role of Kupffer Cells in the Detoxification Process by Tiemannite Formation. *Plos One*, 7(7): e42162. (doi: 10.1371/journal.pone.0042162).

Lamb, A.L.; Wilson, G.P.; Leng, M.J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using d13C and C/N ratios in organic material. *Earth-Scien. Rev*., 75: 29– 57. (doi: 10.1016/j.earscirev.2005.10.003).

Lamour, M.R.; Soares, C.R. 2007. Variação das características granulométricas dos sedimentos de fundo do canal navegável aos Portos da Baía de Paranaguá. In: Boldrini,

E.B.; Soares, C.R., and Paula, E.V. (eds.), **Dragagens Portuárias no Brasil: Licenciamento e Monitoramento Ambiental.** Antonina, Brazil: ADEMADAN/UNIBEM/ SEMA/Governo do Estado do Paraná, pp. 244–252.

Lamparelli, M.C.; Costa, M.P.; Prósperi, V.A.; Bevilacqua, J.E.; Araujo, R.P.A.; Eysink, G.G.J.; Pompeia, S. 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. In: Relatório Técnico CETESB, Vol. 183. São Paulo.

Lana, P. C.; Bianchini, A.; Ribeiro, C. A. O.; Niencheski, L. F. H.; Fillmann, G.; Santos, C. S. G. 2006. **Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas.**1. ed. v. 1. 156 p. cap. 4 e 7. Rio de Janeiro: Museu Nacional.

Lassalle G.; Chouvelon T.; Bustamante P.; Niquil N. 2014. An assessment of the trophic structure of the Bay of Biscay continental shelf food web: comparing estimates derived from an ecosystem model and isotopic data. *Prog. Oceanog.* ,120: 205–215. (doi: 10.1016/j.pocean.2013.09.002).

Lavoie, R.A.; Jardine, T.D.; Matthew, M.C.; Kidd, K.A.; Campbell, L.M. 2013. Biomagnification of mercury in aquatic food webs: a worldwide meta-analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 47:13385–13394. (doi: 10.1021/es403103t).

Laws, E.A. 1993. **Aquatic Pollution: An introductory text**. In: John Wiley e Sons (ed), New York.

Le, D.Q.; Tanaka, K.; Dung, L.V.; Siau, Y.F.; Lachs, L.; Kadir, S.T.S.A.; Sano, Y.; Shirai, K. 2017. Biomagnification of total mercury in the mangrove lagoon foodweb in east coast of Peninsula, Malaysia. *Regional Studies Mar. Sci.*, 16:49–55. (doi: 10.1016/j.rsma.2017.08.006).

Li, J.; Suna, C.; Zheng, L.; Jiang, F.; Wang, S.; Zhuang, Z.; Wang., X. 2017. Determination of trace metals and analysis of arsenic species in tropical marine fishes from Spratly islands. *Mar. Pollut. Bull*., 122:464-469. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.017).

Lindeman, R., 1942. The trophic-dynamic aspect of ecology. *Ecology*, 23: 399–418. (doi: 10.2307/1930126).

Lombardi, A. T.; Hidalgo, T.M.R.; Vieira, A.A.H. 2005. Copper complexing properties of dissolved organic matter exuded by freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae).*Chemosphere*, 60: 453 – 459. (doi:10.1016/j.chemosphere.2004.12.071).

Lopes, X. M.; Silva, E.; Bassoi, M.; Santos, R.A.; Santos, M.C.O. 2012. Feeding habits of Guiana dolphins, Sotalia guianensis, from south-eastern Brazil: new items and a knowledge review. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*., 92(8): 1723–1733. (doi: :10.1017/S0025315412000495).

Luiz-Silva, W.; Machado, W.; Matos, R. H. R. 2008. Multi-elemental contamination and historical record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc*., 19(18): 1490-1500. (doi: 10.1590/S0103-50532008000800008).

Luoma, S.N.; Rainbow, P.S. 2005. Why ismetal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environ. Sci. Technol*., 39: 1921–1931. (doi: 10.1021/es048947e).

Magalhães, C.A.; Taniguchi, S.; Lourenço, R.A.; Montone, R.C. 2017. Organochlorine pesticides, PCBs, and PBDEs in liver and muscle tissues of Paralonchurus brasiliensis, Trichiurus lepturus and Cathorops spixii in Santos Bay and surrounding area, São Paulo, Brazil. *Regional Studies in Mar. Sci.,* 16:42–48. (doi: 10.1016/j.rsma.2017.08.010).

Mahiques, M.M.; Figueira, R.C.L.; Salaroli, A.B.; Alves, D.P.V.; Gonçalves, C. 2013. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environ. Earth Sci*., 68: 1073–1087. (doi: 10.1007/s12665-012-1809-6).

Marchand, C.; Allenbach, M.; Lattier-Vergès, E. 2011. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledônia). *Geoderma*, 160: 444–456. (doi: 10.1016/j.geoderma.2010.10.015).

Marcovecchio, J.E. 2004.The use of Micropogonias furnieri and Mugil liza as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Sci. Total. Environ*., 323: 219–226. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.029).

Marone, E.; Machado, E. C.; Lopes, R. M.; Da Silva, E. T. 2005. Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay estuarine system, southern Brazil. *Braz. J. Oceanog.*, 53: 169-181. (doi: 10.1590/S1679-87592005000200007).

Martins, C.C.; Bícego, M.C.; Figueira, R.C.L.; Angelli, J.L.F.; Combi, T.; Gallice, W.C.; Mansur, A.V.; Nardes, E.; Rocha, M.L.; Wisnieski, E.; Ceschim, L.M.M.; Ribeiro, A.P. 2012. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). *Sci. Total Environ*., 417–418: 158–168. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.086).

Martins, C.C.; Braun, J.A.F.; Seyffert, B.H.; Machado, E.C.; Fillmann, G. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Mar. Pollut. Bull*., 60:2137- 2143. (doi: 10.1590/S0103-50532011000800023).

Menezes, N. A.; Figueiredo, J. L. 1980. **Manual de Peixes Marinhos do sudeste do Brasil**: IV Teleostei (3). Museu de Zoologia – Universidade de São Paulo: São Paulo.

Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Mar. Geol*., 160: 251 – 270. (doi: 10.1016/0009-2541(94)90059-0).

MMA. 2014. Ministério do Meio Ambiente - Portaria Nº- 444, de 17 de Dezembro de 2014. Disponível em:

http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=121&data=18/12/2014.

MMA. 2017. Ministério do Meio Ambiente – Sítios Ramsar. Disponível em: http://www.mma.gov.br/areas-protegidas/instrumentos-de-gestao/s%C3%ADtios ramsar.

Montavanelli, A. 1999. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem.** 150 p. Dissertação (Pós-graduação em Geologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Monteiro-Neto, C.; Itavob, R.V.; Moraes, L.E.S. 2003. Concentrations of heavy metals in Sotalia fluviatilis (Cetacea:Delphinidae) off the coast of Ceará , northeast Brazil. *Environ. Pollut.*, 123: 319–324. (doi: 10.1016/S0269-7491(02)00371-8).

Moore, S.E. 2008. Marine Mammals as Ecosystem sentinels. *J. Mammal.*, 89 (3): 534-540. (doi: 10.1644/07-MAMM-S-312R1.1).

Moreira, E. G. 2010. **Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo. 283p.

Moreno-Sierra, D.; Bergés-Tiznado, M.E.; Márquez-Farías, F.; Torres-Rojas, Y.E.; Ruelas-Inzunza, J.R.; Páez-Osuna, F. 2016. Trace metals in target tissues and stomach contents of the top predator sailfish Istiophorus platypterus from the Eastern Pacific: concentrations and contrasting behavior of biomagnification. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 23:23791–23803. (doi:10.1007/s11356-016-7551-y).

Moiseenko, T.I.; Kudryavtseva, L.P. 2001. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environ. Pollut*., 114: 285-297. (doi: 10.1016/S0269-7491(00)00197-4).

Müller, A.; Mathesius, U. 1999. The paleornvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea. The application of sedimentary Corg/N ratios as source indicators of organic matter. *Paleogeog. Paleoclimatol. Paleoecol*., 145: 1-16. (doi: 10.1016/S0031-0182(98)00094-7).

Muto, E.Y.; Corbisier, T.N.; Coelho, L.I.; Arantes, L.P.L; Chalom, A.; Soares, L.S.H. 2014a. Trophic groups of demersal fish of Santos Bay and adjacent temporal and spatial comparisons. *Braz. J. Oceanog.*, 62(2):89-102. (doi: 10.1590/S1679-87592014045906202).

Muto, E.Y.; Soares, L.S.H.; Sarkis, J.E.S.; Hortellani, M.A.; Petti, M.A.V.; Corbisier, T.N. 2014b. Biomagnification of mercury through the food web of the Santos continental shelf, subtropical Brasil. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 512: 55 – 69. (doi: 10.3354/meps10892).

Nagata, R.M.; Moreira, M.Z.; Pimentel, C.R.; Morandini, A. C. 2015. Food web characterization based on δ15N and δ13C reveals isotopic niche partitioning between fish and jellyfish in

a relatively pristine ecosystem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* 519: 13–27. (doi: 10.3354/meps11071).

Newsome, S.D.; Clementz, M.T.; Koch, P.L. 2010. Using stable isotope biogeochemistry to study marine mammal ecology. *Mar. Mamm. Sci*., 26:509-572. (doi: 10.1111/j.1748-7692.2009.00354.x).

Niencheski, L.F.; Baumgarten, M.G.Z.; Fillmann, G.; Windom, H. 1999. **Nutrients and suspended matter behavior in the Patos Lagoon Estuary (Brazil)**. In "Estuaries of South America". Ed. Perillo, G., Piccolo, M.C., Pino-Quivira, M. Published by Springer Verlag**,** 4, 67-81.

Niencheski, L.F.; Windom, H.L.; Baraj, B.; Wells, D.; Smith, R. 2001. Mercury in Fishes from Patos and Mirim Lagoons, Southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull*., 42:1403-1406. (doi: 10.1016/S0025-326X(01)00219-3).

Ng, J. C.; Wang, J.; Shraim, A. 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52: 1353-1359. (doi: 10.1016/S0045-6535(03)00470-3).

Olsen, Y.S.; Fox, S.E.; Kinney, E.L.; Teichberg, M.; Valiela, I. 2010. Differences in urbanization and degree of marine influence are reflected in δ13C and δ15N of producers and consumers in seagrass habitats of Puerto Rico. *Mar. Environ. Res*., 69: 198–206. (doi: 10.1016/j.marenvres.2009.10.005).

Ordiano-Flores, A.; Rosíles-Martínez, R.; Galván-Magaña, F. 2012. Biomagnification of mercury and its antagonistic interaction with selenium in yellowfin tuna Thunnus albacares in the trophic web of Baja California Sur, Mexico. *Ecotox. Environ. Safe.,* 86:182–187. (doi:10.1016/j.ecoenv.2012.09.014).

O'shea, T.J.; Odell, D.K. 2008. Large-scale marine ecosystem change and the conservation of marine mammals. *J. Mammal.*, 89(3): 529-533. (doi: 10.1644/07-MAMM-S-416R.1).

Peterson, B.J.; Fry, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Ann. Rev. Ecol. System*., 18: 293-320. (doi: 10.1146/annurev.es.18.110187.001453).

Petti, M.A.V. 1997. Papel dos crustáceos braquiúros na rede trófica da plataforma interna de Ubatuba, São Paulo (Brasil). *Nerítica,* 11: 123–137.

Pinela, A.; Borrell, A.; Cardona, L.; Aguilar, A. 2010. Stable isotope analysis reveals habitat partitioning among marine mammals off the NW African coast and unique trophic niches for two globally threatened species. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 416: 295-306. http:// dx.doi.org/10.3354/meps08790. (doi: 10.3354/meps08790).

Pombo, M. **Biologia populacional e dieta de *Stellifer rastrifer* (Jordan, 1889), *S. stellifer* (Boch, 1970) e *S. brasiliensis* (Schultz, 1945) (Perciformes, Sciaenidae) na Enseada de Caraguatatuba (SP).** Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 123p.

Possatto, F.E.; Spach, H.L.; Cattani, A.P.; Lamour, M.R.; Santos, L.O.; Cordeiro, N.M.A.; Broadhurst, M.K. 2015. Marine debris in a world heritage listed Brazilian estuary. *Mar. Pollut. Bull.*; 91:548–553. (10.1016/j.marpolbul.2014.09.032).

Post, D.M.; Layman, C.A.; Arrington, D.A.; Takimoto, G.; Quattrochi, J.; Montaña, C.G. 2007. Getting to the fat of the matter: models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses. *Oecologia*, 152(2):179-189. (doi: 10.1007/s00442-006-0630-x).

Post, D.M. 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods and assumptions. *Ecology*, 83:703–718. (doi: 10.2307/3071875).

Premuzic, E. T.; Benkovitz, C. M.; Gafiney, J.S.; Walsh, J.J. 1982. The nature and distribution of organic matter in surface sediments of world oceans and seas. *Org. Geochem.*, 4 (2): 63 – 77. (doi: 10.1016/0146-6380(82)90009-2).

Quináglia, G.A. 2006. Caracterização dos níveis basais de metais dos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP), 269p.

Rainbow, P.S. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.*, 31: 183–192. (doi: 10.1016/0025-326X(95)00116-5).

Rainbow, P.S. 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environ. Pollut.*, 120: 497–507. (doi: 10.1016/S0269-7491(02)00238-5).

Rejomon, G.; Mair, M.; Joseph, T. 2010. Trace metal dynamics in fishes from the southwest coast of India. *Environ. Monit. Assess.*, 167: 243-255. (doi: 10.1007/s10661-009-1046-y).

Revelles, M.; Cardona, L.; Aguilar, A.; Borrel, A.; Fernández, G.; Félix, M.S. 2007. Stable C and N isotope concentration in several tissues of the loggerhead sea turtle Caretta caretta from the western Mediterranean and dietary implications. *Sci. Mar.*, 71(1):87-93.

Robert, M. C.; Michels-Souza, M. A.; Chaves, P. T. 2007. Biologia de *Paralonchurus brasiliensis* (Steindachner) (Teleostei, Sciaenidae) no litoral sul do Estado do Paraná, Brasil. *Rev. Bras. Zool.*, 24(1):191-198. (doi: 10.1590/S0101-81752007000100024).

Rocha-Campos, C. C.; Câmara, I. G.; Pretto, D. J. 2011. Plano de ação nacional para a conservação dos mamíferos aquáticos: pequenos cetáceos. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, Icmbio. 132 p.

Rocha, M.L.F.; Dias, J.F.; Boufleur, L.A.; Santos, C.E.I.; Dias, J.F. 2014. Metal concentration in muscle of two species of flatfish from Santos Bay, Southeastern Brazilian coast. *Nuc.Inst. and Met. in Phys. Res.*, 318: 88–93. (doi: 10.1016/j.nimb.2013.05.107).

Romero, R. M.; Moraes, L. E.; Santos, M. N.; Rocha, G. R. A.; Cetra, M. 2008. Biology of *Isopisthus parvipinnis*: an abundant sciaenid species captured bycatch during sea-bob

shrimp fishery in Brazil. *Neotrop. Ichthyol.*, 6 (1): 67-74. (doi: 10.1590/S1679-62252008000100008).

Rosas, F.C.W.; Monteiro-Filho, E.L.A. 2002. Reproduction of the estuarine dolphin (Sotalia guianensis) on the coast of Paraná, southern Brazil. *J. Mammal.* , 83 (2): 507-515. (doi: 10.1644/1545-1542(2002)083<0507:ROTEDS> 2.0.CO;2).

Rounick, J.S.; Winterbourn, M.J. 1986. Stable carbon isotopes and carbon flow in ecosystems. *Bioscience*, 36: 171 - 177. (doi: 10.2307/1310304).

Rullkötter, J. 2006. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: Schulz, D.D.; Zabel, M. (Ed.). **Marine Geochemistry**. 2.ed. Berlin: Springer, p. 125 – 146.

Rumisha, C.; Leermakers, M.; Mdegela, R.H.; Kochzius, M.; Elskens, M. 2017. Bioaccumulation and public health implications of trace metals in edible tissues of the crustaceans Scylla serrata and Penaeus monodon from the Tanzanian coast. *Environ. Monit. Assess.,* 189: 529. (doi: 10.1007/s10661-017-6248-0).

Sá, F. 2003. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. 106 f. Dissertação (Pós- graduação em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Sá, F.; Machado, E. C.; Angulo, R. J.; Veiga, F. A.; Brandini, N. 2006. Arsenic and Heavy metals in Sediments near Paranaguá Port, Southern Brazil*. Journ. of Coast. Res.,* 39: 1066-1068.

Sá, F.; Machado, E.C. 2007. Metais pesados e arsênio em sedimentos do canal de acesso aos portos do Estado do Paraná (PR). In: Boldrini, E.B.; Soares, C.R.; Paula, E.V. (org.). **Dragagens portuárias no Brasil: Licenciamento e monitoramento ambiental**. SEMA/PR; ADEMADAN; UNIBEM. p 253-263.

Sá, F.; Sanders, C.J.; Patchineelam, S.R.; Machado, E.C.; Lombardi, A.T. 2015. Arsenic fractionation in estuarine sediments: Does coastal eutrophication influence As behavior? *Mar. Pollut. Bull.*, 96:496–501. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.04.037).

Saito, Y.; Nishimura, A.; Matsumoto, E. 1989. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off Sendai, Northeast Japan. *Mar. Geol.*, 89: 245 – 258. (doi: 10.1016/0025-3227(89)90078-9).

Salgado, L. D.; Carvalho-Neto, F. S.; Filla, G. F. 2015. Cadmium concentrations in Sotalia guianensis (Van Bénéden, 1864) in a tropical estuary, Southeast of Brazil. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.,* 19 (1): 39-45. (doi: 10.14210/bjast.v19n1.p39-45).

Salgado-Ramírez, C.A.; Mansilla-Rivera, I; Rodríguez-Sierra, C.J. 2017.Comparison of trace metals in different fish tissues of Scomberomorus spp. (‘‘sierra’’) and Lutjanus synagris (‘‘arrayado’’) from Jobos Bay and La Parguera coastal areas in Southern Puerto Rico. *Regional Studies in Mar.Sci.*, 13 :1–11. (doi: 10.1016/j.rsma.2017.03.006).

Santana, C.O.; Jesus, T. B. de; Aguiar, W.M.; Franca-Rocha, W. de J.S.; Soares, C.A.C. 2017. Assessment of health risk related to the ingestion of trace metals through fish consumption in Todos os Santos Bay. *Environ. Monit. Assess*., 189: 204. (doi: 10.1007/s10661-017-5913-7).

Santos, M.C.O.; Oshima, J.E. de F.; Pacífico, E. dos S.; Silva, E.da. 2010. Guiana dolphins, Sotalia guianensis (Cetacea: Delphinidae), in the Paranaguá Estuarine Complex: insights on the use of area based on the photo-identification technique. *Zoologia*, 27 (3): 324-330. (doi: 10.1590/S1984-46702010000300002).

Santos, M.C.O.; Oshima, J.E.de F.; Silva, E. da. 2009. Sightings of Franciscana Dolphins (Pontoporia blainvillei): The discovery of a population in the Paranaguá Estuarine Complex, Southern Brazil. *Braz. J. Oceanog.*, 57(1): 57-63. (doi: 10.1590/S1679-87592009000100006).

Schmitt, C.J.; Stricker, C.A.; Brumbaugh, W.G. 2011. Mercury bioaccumulation and biomagnification in Ozark stream ecosystems. *Ecotox. Environ. Safe.*, 74:2215–2224. (doi:10.1016/j.ecoenv.2011.08.008).

Schneider, R. R.; Schulz, H. D.; Hensen, C. 2005. Marine carbonates: their formation ans destruction. In: Schulz, H. D.; Zobel, M. **Marine geochemistry**. 2.ed. Alemanha: Spring. p. 311-338.

Secchi, E.R.; Danilewicz, D.; Ott, P.H. 2003. Applying the phylogeographic concept to identify franciscana dolphin stocks: implications to meet management objectives. *J. Cetacean Res. Manage.*, 5: 61–68.

Sedrez, M.C.; Branco, J.O.; Freitas Junior, F.; Moteiro, S.; Baibieri, E. 2013. Ictiofauna acompanhante na pesca artesanal do camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri)* no litoral sul do Brasil. *Biota Neotrop.,* 13 (1): 165-175. (doi: 10.1590/S1676-06032013000100019).

Seixas, T.G.; Kehrig, H.A.; Di Beneditto, A.P.M.; Souza, C.M.M.; Malm, O.; Moreira, I. 2009. Trace-elements in different species of cetacean from Rio de Janeiro coast. *J. Braz. Chem. Soc*., 20 (2): 243–251. (doi: 10.1590/S0103-50532009000200008).

Seixas, T.G.; Moreira, I.; Malm, O.; Kehrig, H.A. 2012. Mercury and selenium in a toppredator fish, *Trichiurus lepturus* (Lanjosinnaeus, 1758), from the Tropical Brazilian Coast, Rio de Janeiro. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*., 89: 434–438. (doi: 10.1007/s00128-012-0680-1).

Senn, D.B.; Chesney, E.J.; Blum, J.D.; Bank, M.S.; Maage, A.; Shine, J.P. 2010. Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the Northern Gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol*., 44: 1630–1637. (doi: 10.1021/es902361j).

Signa, G.; Mazzola, A.; Tramati, C.D.; Vizzini, S. 2017. Diet and habitat use influence Hg and Cd transfer to fish and consequent biomagnification in a highly contaminated area:

Augusta Bay (Mediterranean Sea). *Environ. Pollut.*, 230: 394-404. (doi: 10.1016/j.envpol.2017.06.027).

Soares, C. R.; Barcelos, J. H. 1995. Considerações sobre os sedimentos de fundo das baías de Laranjeiras e de Guaraqueçaba, Complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná, Brasil). *Boletim Paranaense de Geociências*, 43:41-60.

Soares, C.R.; Noernberg, M.A. 2007. A presença de lama fluída e navegabilidade no canal de acesso à região portuária de Antonina (PR). In: Boldrini, E.B.; Soares, C.R., and Paula, E.V. (eds.), **Dragagens Portuárias no Brasil: Licenciamento e Monitoramento Ambiental**. Antonina, Brazil: Governo do Estado do Paraná, SEMA/ PR, ADEMADAM, UNIBEM, pp. 192–203.

Soares, H. M. V.; Boaventura, R. A. R.; Machado, A. A. S. C.; Esteves da Silva, J. C. G. 1999. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analisys of data. *Environ. Pollut*., 105: 311-323. (doi: 10.1016/S0269-7491(99)00048-2).

Soares, L. S. H. 1989. Alimentação de *Isopisthus parvipinnis* (Teleostei: Sciaenidae) na Baía de Santos, São Paulo. *Bolm Inst. Oceanog*., 37 (2): 95-105. (doi: 10.1590/S0373-55241989000200002).

Soares, L.S.H.; Muto, E.Y.; Lopez, J.P; Clauzet, G.R.V; Valiela, I. 2014. Seasonal variability of δ13C and δ15N of fish and squid in the Cabo Frio upwelling system of the southwestern Atlantic. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* 512: 9-21. (doi: 10.3354/meps10948).

Stein, R. 1991. **Accumulation of organic carbon in marine sediments**. Results from the deep sea drilling Project/ Ocean Drilling Program. Lectures notes in Earth Science. V. 34. 217p.

Suzuki, T.; Miyama, T.; Toyama, C. 1973. The chemical form and bodily distribution of mercury in marine fish. *B. Environ. Contam. Tox.*, 10: 347–355. (doi: 10.1007/BF01721001).

Svensson, E.; Freitas, V.; Schouten, S.; Middelburg, J.J.; van der Veer, H.W.; Damsté, J.S.S. 2014. Comparison of the stable carbon and nitrogen isotopic values of gill and white muscle tissue of fish. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.,* 457: 173–179. (doi: 10.1016/j.jembe.2014.04.014).

Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. 2012. Heavy metals Toxicity and the Environment. Capítulo 3: Environmental Toxicology in **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology**. Springer Basel EXS, 101:133-164.

Teffer, A.K.; Staudinger, M.D.; Taylor, D.L.; Juanes, F. 2014. Trophic influences on mercury accumulation in top pelgaic predators from offshore New England waters of the northwest Atlantic Ocean. *Mar. Environ. Res.*, 101: 124–134. (doi: 10.1016/j.marenvres.2014.09.008).

Tieszen, L. L.; Bouttonk, T.L.; Tesdahanld, G.; Slade, N.A. 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal tissues: Implications for δ13C analysis of diet. *Oecologia*, 57:32-37. (doi: 10.1007/BF00379558).

Tramonte, K.M.; Figueria, R.C.L.; Ferreira, P.A.de L.; Ribeiro, A.P.; Batista, M.F.; Mahiques, M.M.de. 2016 Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.,* 103: 260–269. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.011).

Trevizani, T.H.; Figueira, R.C.L.; Ribeiro, A. P.; Theophilo, C.Y.S.; Majer, A.P.; Petti, M.A.V.; Corbisier, T.N.; Montone, R.C. 2016. Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms and sediments from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.,* 106: 366-371. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.02.056).

Trevizani, T.H.; Petti, M.A.V.; Ribeiro, A. P.; Corbisier, T.N.; Figueira, R.C.L. 2018. Heavy metal concentrations in the benthic trophic web of Martel Inlet, Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Mar. Pollut. Bull.,* 130: 198-205. (doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.03.031).

Underwood, A.J. 1997 **Experiments in Ecology: Their Logical Design and Interpretation Using Analysis of Variance.** Cambridge: Cambridge Univ. Press.

UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1999. Atlantic Forest South-East Reserves. World Heritage List. Disponível em: http://whc.unesco.org/en/list/893.

US CRF. Code of Federal Regulations Title 40: Protection of Environment, Part 136 – Guidelines establishing test procedures for the analyses of pollutants, Appendix B to Part 136 – definition and procedure for the determination of Method Detection Limit rev. 1.11. 2011. Disponível em: http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2011-title40-vol23/pdf/CFR-2011-title40-vol23-part136-appB.pdf . Acesso em 07/08/2013.

USEPA (Unitec States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050b Acid digestion of sediments, sludges and soils. Revision 2.

USEPA (Unitec States Environmental Protection Agency). 1994. Method 7471A Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 1.

USEPA (Unitec States Environmental Protection Agency). 1997. Mercury Study Report to Congress, vols. 1–8. Washington (DC), Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Report no. EPA-452/R-97–005.

Verburg, P.; Hickey, C.W.; Phillips, N. 2014. Mercury biomagnification in three geothermally-influenced lakes differing in chemistry and algal biomass. *Sci. Total Environ.*, 493: 342–354. (doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.097).

Virga, R.H.P.; Geraldo, L.P.; Santos, F.H. 2007. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. *Ciência e Tecnologia de Alimento*, 27(4): 779-785. (doi: 10.1590/S0101-20612007000400017).

Waeles, M.; Riso, R. D.; Maguer, J. F.; Le Corre, P. 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire Estuary and North Biscay continental shelf, France. *Estuar. Coast. Shelf Sci*., 59: 49-57. (doi: 10.1016/j.ecss.2003.07.009).

Wang, W-X. 2002. Interaction of trace metal and different marine food chains. *Mar. Ecol. Prog. Ser*., 243: 295-309. (doi:10.1016/0045-6535(89)90501-8).

Wang, W.X.; Rainbow, P.S. 2010. Significance of metallothioneins in metal accumulation kinetics in marine animals. *Comp. Biochem. Physiol. Part C: Toxicol. & Pharmacol*., 152: 1–8. (doi: 10.1016/j.cbpc.2010.02.015).

Wells, R.S.; Rhinehart, H.L.; Hansen, L.J.; Sweeney, J.C.; Townsend, F.I.; Stone, R.; Casper, D.R.; Scott, M.D.; Hohn, A.A.; Rowles, T.K. 2004. Bottlenose dolphins as marine ecosystem sentinels: developing a health monitoring system. *EcoHealth*, 1:246–254. (doi: 10.1007/s10393-004-0094-6).

Wiedinmyer, C.; Yokelson, R.J.; Gullett, B.K. 2014. Global emissions of trace gases, particulate matter, and hazardous air pollutants from open burning of domestic waste. *Environ. Sci. Technol.,* 48:9523–9530. (doi: 10.1021/es502250z).

Witeska, M.; Sarnowski, P.; Ługowska, K.; Kowal, E. 2014. The effects of cadmium and copper on embryonic and larval development of ide Leuciscus idus L. *Fish. Physiol. Biochem*. 40, 151–163. (doi: 10.1007/s10695-013-9832-4).

Wu, Y.; Zhou, Y.; Qiu, Y.; Chen, D.; Zhu, Z.; Zhao, J.; Bergman, A. 2017. Occurrence and risk assessment of trace metals and metalloids in sediments and benthic invertebrates from Dianshan Lake, China. *Environ. Sci. Pollut. R*., 24:14847–14856. (doi:10.1007/s11356-017-9069-3).

Yang, J.; Chen, L.; Liu, L.Z.; Shi, W.L.; Meng, X.Z. 2014. Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. *Ecotox. Environ. Safe.*, 102:129–135. (doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.01.010).

Yang, W.; Li, X.; Pei, J.; Sun, T.; Shao, D.; Bai,J.; Li, Y. 2017. Bioavailability of trace metals in sediments of a recovering freshwater coastal wetland in China's Yellow River Delta, and risk assessment for the macrobenthic community. *Chemosphere*, 189:661-671. (doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.103).

Zhang, L.; Campbell, L.M.; Johnson, T.B. 2012. Seasonal variation in mercury and food web biomagnification in Lake Ontario, Canada. *Environ. Pollut.*, 161:178-184. (doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.023).

APÊNDICES

Tabela 1. Nome atribuído ao grupo trófico, classe, família ou espécie, e nome comum das espécies estudadas.

Grupo	Classe, Família ou Espécie	Nome comum
Molusco	Bivalve, Gastropode e Nudibranquia	_
Molusco	*Lolliguncula brevis*	Lula
Crustáceo	Decapoda, Amphipoda, Brachyura, Isopoda, Paguroidea e Tanaidacea	–
Poliqueta onívoro	Syllidae, Lumbrineridae, Nereidae, Maldanidae, Onuphidae e Spionidae	–
Poliqueta depositívoro	Cirratulidae, Magelonidae, Spionidae, Oweniidae, Ampharetidae e Terebellidae	_
Poliqueta depositívoro e suspensívoro	Magelonidae e Chaetopteridae	_
Poliqueta suspensívoro	Sabelidae	_
Poliqueta carnívoro	Eunicidae, Gliceridae, Goniadidae, Sigalonidae, Polinoidae e Pilargidae	–
Sipuncula	Sipunculidea	_
Anfioxo	Cefalocordado	_
Anthozoa	Edwardsiidae	Edwarsia
Peixe	*Isopisthus parvipinnis*	Pescada tortinha
Peixe	*Stellifer rastrifer*	Cangoá
Peixe	*Paralonchurus brasiliensis*	Maria-luiza
Mamífero	*Sotalia guianensis*	Boto-cinza
Mamífero	*Pontoporia blainvillei*	Toninha

Tabela 2. Ponto de coleta, estação, *n* amostral, grupo e família da macrofauna bentônica amostrada no CEP.

Ponto	Estação	*n* amostral	Grupo	Família
P1	Verão		Fragmento vegetal	
			Poliqueta depositívoro	
P1	Inverno		Fragmento vegetal	
			Equinodermo ofiuróide	Ophiuroidea
			Crustáceo	Braquiúro
				Anfípode
		4	Molusco	Bivalve
			Poliqueta carnívoro	Gliceridae
				Goniadidae
P2	Verão		Fragmento vegetal	
			Equinodermo ofiuróide	Ophiuroidea
		6	Molusco	Bivalve
		3	Sipuncula	
			Poliqueta carnívoro	Sigalonidae
				Polinoidae
			Poliqueta depositívoro	Magelonidae
				Owenidae
				Spionidae
P2	Inverno		Fragmento vegetal	
		4	Molusco	Bivalve
		3	Equinodermo ofiuróide	Ophiuroidea
		2	Sipuncula	
			Crustáceo	Braquiúro
				Anfípode
			Poliqueta depositívoro	Owenidae
				Ampharetidae
				Terebellidae
			Poliqueta carnívoro	
			Poliqueta onívoro	Syliidae
				Lumbrineridae
				Spionidae
P3	Verão		Fragmento vegetal	
P3	Inverno		Fragmento vegetal	
			Anthozoário	Renilla
			Molusco	Bivalve
			Crustáceo	
			Poliqueta	

Tabela 3. Ponto de coleta, estação, *n* amostral, grupo e família da macrofauna bentônica amostrada no SELCI.

Ponto	Estação	*n* amostral	Grupo	Família
C1	Verão		Fragmento vegetal	
			Molusco	Gastrópode
			Poliqueta onívoro	
			Crustáceo	Tanaidacea
				Amphipoda
			Molusco gastrópode	Heliobia
C1	Inverno		Fragmento vegetal	
			Crustáceo	Decápode
		3	Poliquetas onívoros	
C2	Verão		Fragmento vegetal	
		4	Poliqueta	
		1	Equinodermo ofiuroide	Ophiuroidea
			Crustáceo	Tanaidacea
				Amphipoda
			Molusco	Bivalve
				Nudibranquia
C2	Inverno		Fragmento vegetal	
		3	Equinodermo ofiuroide	Ophiuroidea
		3	Molusco	Bivalve
			Poliqueta depositívoro	Oweniidae
			Poliqueta carnívoro	Pilargidae
			Poliqueta onívoro	Nereidae
		1	Nemertineo	Nemertea
C3	Verão		Fragmento vegetal	
		2	Equinodermo ofiuroide	Ophiuroidea
		6	Molusco	Bivalve
		4	Crustáceo	Braquiúro
			Poliqueta filtrador e depositívoro	Magelonidae
				Chaetopteridae
			Poliqueta onívoro	Syllidae
				Onuphidae
				Nereidae
C3	Inverno		Fragmento vegetal	
			Molusco	Bivalve
			Equinodermo ofiuroide	Ophiuroidea
			Crustáceo	Braquiúro
				Anfípode
			Poliquetas	Magelonidae
				Pectinaria
				Oweniidae
				Onuphidae

Tabela 4. Ponto de coleta, estação, *n* amostral, grupo e família da macrofauna bentônica amostrada no CESSV.

Ponto	Estação	*n* amostral	Grupo	Família
S1	Verão		Fragmento vegetal	
			Poliqueta onívoro	
		4	Molusco	Bivalve
S1	Inverno		Fragmento vegetal	
			Poliqueta onívoro	
			Molusco	Bivalve
S2	Verão	5	Equinodermo ofiuróide	Ophiuroidea
		6	Sipuncula	
		6	Crustáceo	Braquiúro
		57	Crustáceo	Paguros
				Amphipoda
				Isopoda
		30	Anthozoa	Edwardsia
		4	Molusco	Bivalve
		20	Molusco	Bivalve
			Poliqueta depositívoro	Flabelligeridae
				Cirratulidae
			Poliqueta filtrador	Sabellidae
			Poliqueta depositívoro	Oweniidae
S2	Inverno	7	Equinodermo ofiuróide	Ophiuroidea
		2	Paguro	
			Anthozoa	
		30	Crustáceo	Amphipoda
			Crustáceo	Gastrópode
			Anfioxo	
		2	Poliqueta filtrador	Sabellidae
				Spionidae
		9	Poliqueta carnívoro	Sigalionidae
				Goniadidae
				Eunicidae
			Poliqueta depositívoro	Ampharetidae
				Cirratulidae
				Oweniidae
			Poliqueta onívoro	Onuphidae
				Syllidae
S3	Verão		Poliqueta onívoro	Onuphidae
				Pilargidae
			Poliqueta depositívoro	Magelonidae/ Oweniidae
S3	Inverno		Fragmento vegetal	
			Crustáceo	Tanaidacea
			Molusco	Bivalve
			Poliqueta onívoro	Onuphidae
				Maldanidae

Tabela 5. Locais e pontos de coleta, espécies de peixes amostradas no Verão, *n* amostral, sexo, estagio de maturação, comprimento médio (cm) e peso médio (g).

Local	Ponto	Espécie	*n* amostral total	*n* machos	*n* fêmeas	*n* maturos	*n* imaturos	Comprimento médio	Peso médio
CEP	P1	*S. rastrifer*	2	2	0	0	2	7,95	4,35
		I. parvipinnis	11	4	7	9	2	8,89	5,64
	P2	*S. rastrifer*	29	17	12	0	29	7,72	5,54
		I. parvipinnis	16	9	7	6	10	10,05	10,89
	P3	*P. brasiliensis*	1	0	1	0	1	9,50	10,70
		S. rastrifer	15	8	7	0	15	6,45	3,19
		I. parvipinnis	8	2	6	1	7	7,00	4,33
SELCI	C1	*P. brasiliensis*	1	0	1	0	1	12,40	17,84
		S. rastrifer	85	47	38	6	79	8,27	6,13
		I. parvipinnis	4	3	1	2	2	9,80	7,70
	C2	*P. brasiliensis*	1	1	0	1	0	15,00	24,31
		S. rastrifer	6	6	0	3	3	10,13	8,70
		I. parvipinnis	61	28	33	16	45	9,05	7,50
	C3	*I. parvipinnis*	50	26	24	10	40	8,10	4,76
CESSV	S1	*S. rastrifer*	22	8	14	1	21	6,85	4,25
	S2	*P. brasiliensis*	4	2	2	4	0	20,05	88,10
		S. rastrifer	5	1	4	4	1	15,88	71,77
		I. parvipinnis	1	1	0	1	0	26,70	135,54

Tabela 6. Locais e pontos de coleta, espécies de peixes amostradas no Inverno, *n* amostral, sexo, estagio de maturação, comprimento médio (cm) e peso médio (g).

Local	**Ponto**	**Espécie**	***n* amostral total**	***n* machos**	***n* fêmeas**	***n* maturos**	***n* imaturos**	**Comprimento médio**	**Peso médio**
CEP	P1	*S. rastrifer*	35	25	10	0	35	7,29	5,31
	P2	*S. rastrifer*	99	47	52	0	99	6,39	3,73
		I. parvipinnis	50	30	20	11	39	8,66	7,87
	P3	*P. brasiliensis*	1	1	0	0	1	10,20	8,04
		S. rastrifer	1	0	1	0	1	6,70	2,81
		I. parvipinnis	2	0	2	0	2	7,70	4,51
SELCI	C1	*P. brasiliensis*	3	3	0	2	1	11,93	17,56
		S. rastrifer	90	33	57	40	50	9,51	11,15
		I. parvipinnis	31	15	16	12	19	10,36	12,30
	C2	*P. brasiliensis*	2	1	1	2	0	13,90	28,78
		S. rastrifer	21	16	5	20	1	11,07	18,60
		I. parvipinnis	6	3	3	2	4	9,20	8,76
	C3	*P. brasiliensis*	2	1	1	2	0	16,95	51,96
		S. rastrifer	53	17	36	32	21	11,27	19,02
CESSV	S1	*S. rastrifer*	12	9	3	4	8	10,98	21,53
	S2	*P. brasiliensis*	6	5	1	6	0	21,73	108,68
		S. rastrifer	30	19	11	7	23	8,26	8,04
		I. parvipinnis	9	1	8	9	0	16,80	54,02

Tabela 7. Local, espécies, data e evento de captura, comprimento total (C.T.) e sexo de cetáceos.

Local	Família	Espécie	Evento	C.T. (cm)	Sexo	Tecido analisado
CEP	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	172	n.d.	Músculo
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	n.d.	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	181	M	Músculo
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	196	M	Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	160	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	157,5	M	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	150	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	182,5	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	150	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	n.d.	n.d.	Músculo
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	128	n.d.	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	182	F	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	72	M	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	n.d.	n.d.	Músculo
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	145	M	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	182	F	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Monitoramento	165	F	Músculo e Fígado
SELCI	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	79	M	Músculo e Fígado
	Delphinidae	*Sotalia guianensis*	Captura acidental	182	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	97	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	106	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	59	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	132	F	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	82,5	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	112,5	M	Músculo e Fígado
	Pontoporiidae	*Pontoporia blainvillei*	Captura acidental	109	M	Músculo e Fígado

Tabela 8. Ponto de coleta, estação do ano, grupo e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) em invertebrados bentônicos do CEP.

Ponto	Estação	Grupo	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
P1	Verão	Poliqueta	<LDM	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*	17,35	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Crustáceo	3,84	<LDM	1,44	51,12	3,26	<LDM	2,78	110,83	0,31
P2	Verão	Equinodermo	<LDM	<LDM	<LDM	3,01	0,69	<LDM	<LDM	3,13	0,04
		Molusco	8,58	<LDM	*Outlier*	65,46	8,10	3,98	<LDM	*Outlier*	1,24
		Poliqueta	9,70	<LDM	*Outlier*	43,32	8,15	3,79	*Outlier*	Outlier	Outlier
P1	Inverno	Crustáceo	6,98	<LDM	<LDM	9,44	5,07	1,17	<LDM	54,64	0,72
		Poliqueta	5,67	<LDM	<LDM	41,95	6,26	1,42	*Outlier*	Outlier	1,23
		L. brevis	7,54	0,69	0,45	103,18	<LDM	<LDM	2,55	66,53	0,02
P2	Inverno	Crustáceo	3,21	<LDM	<LDM	66,60	14,48	3,94	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*
		Molusco	9,10	<LDM	<LDM	95,32	13,91	4,75	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Sipuncula	1,09	1,06	<LDM	51,39	10,13	6,77	<LDM	41,36	1,03
		Poliqueta	4,67	<LDM	<LDM	78,58	12,67	5,58	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*
		L. brevis	4,77	0,32	0,28	81,46	<LDM	<LDM	3,09	57,92	0,03
P3	Inverno	Cnidário	<LDM	<LDM	<LDM	0,81	1,14	<LDM	<LDM	6,61	0,09
		Crustáceo	8,92	<LDM	<LDM	63,93	14,58	5,23	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	4,03	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Crustáceo	17,30	<LDM	0,25	62,65	<LDM	<LDM	2,29	79,02	<LDM
		L. brevis	3,98	0,92	0,45	100,91	<LDM	<LDM	4,18	73,12	0,08
		L. brevis	5,84	0,34	0,30	95,34	<LDM	<LDM	4,11	64,78	0,02

Tabela 9. Ponto de coleta, estação do ano, grupo e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) em invertebrados bentônicos do SELCI.

Ponto	Estação	Grupo	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
C1	Verão	Molusco	13,66	0,13	<LDM	*Outlier*	3,98	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	0,54
		Crustáceo	6,56	<LDM	<LDM	54,59	13,45	2,31	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	10,53	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*	11,93	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
C2	Verão	Molusco	3,18	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*	27,52	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Crustáceo	5,60	<LDM	0,56	80,59	<LDM	<LDM	2,33	*Outlier*	0,02
		L. brevis	3,60	0,25	0,43	79,64	<LDM	<LDM	3,93	75,74	0,05
C3	Verão	Molusco	9,25	<LDM	<LDM	75,38	15,96	4,84	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	0,62	*Outlier*	*Outlier*	61,78	*Outlier*	31,94	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	3,32	<LDM	<LDM	16,72	5,72	<LDM	<LDM	44,14	0,73
		L. brevis	5,38	0,37	0,38	84,02	<LDM	<LDM	3,98	91,44	0,03
C1	Inverno	Crustáceo	5,03	<LDM	<LDM	53,62	7,68	1,83	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	18,87	<LDM	<LDM	61,32	*Outlier*	3,79	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*
C2	Inverno	Molusco	12,92	<LDM	<LDM	21,67	2,90	1,54	*Outlier*	*Outlier*	0,45
		Poliqueta	3,01	<LDM	<LDM	5,65	3,29	2,39	<LDM	23,33	0,66
		Equinodermo	4,43	<LDM	0,25	3,45	0,42	2,56	2,56	36,01	0,04
		L. brevis	8,04	1,38	0,28	102,88	<LDM	<LDM	3,35	59,39	<LDM
		Crustáceo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
C3	Inverno	Molusco	8,44	<LDM	<LDM	22,57	6,79	2,45	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Crustáceo	3,38	<LDM	<LDM	*Outlier*	*Outlier*	12,35	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		L. brevis	7,72	1,03	0,32	69,19	<LDM	<LDM	3,46	65,94	0,02

Tabela 10. Ponto de coleta, estação do ano, grupo e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) em invertebrados bentônicos do CESSV.

Ponto	Estação	Grupo	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
S1	Verão	Poliqueta	2,63	<LDM	<LDM	27,92	7,14	4,16	<LDM	92,13	*Outlier*
		Molusco	6,07	<LDM	<LDM	27,04	9,51	4,19	<LDM	105,41	*Outlier*
S2	Verão	Sipuncula	1,66	6,76	<LDM	*Outlier*	18,92	20,37	<LDM	109,14	*Outlier*
		Crustáceo	3,58	<LDM	<LDM	12,92	3,85		<LDM	28,46	0,30
		Molusco	1,48	<LDM	<LDM	3,47	1,33	0,94	<LDM	25,58	0,13
		Poliquetas	6,75	<LDM	<LDM	14,93	4,13	6,13	<LDM	75,57	1,08
S3	Verão	Poliqueta	4,21	<LDM	<LDM	15,36	5,40	2,54	<LDM	50,76	0,46
S1	Inverno	Molusco	6,06	<LDM	<LDM	67,02	17,80	6,69	<LDM	186,12	*Outlier*
S2	Inverno	Equinodermo		<LDM	<LDM	0,96	0,57		<LDM	2,39	0,04
		Cnidário	2,86	0,41	<LDM	3,16	2,70	5,70	<LDM	15,37	0,19
		Anfioxo	1,29	1,82	<LDM	9,94	7,48	4,42	<LDM	44,60	*Outlier*
		Poliqueta	6,31	<LDM	<LDM	21,74	3,22	3,36	*Outlier*	134,56	0,65
S3	Inverno	Molusco	4,61	<LDM	<LDM	44,22	6,76	3,71	<LDM	*Outlier*	*Outlier*
		Poliqueta	9,48	<LDM	<LDM	52,66	8,38	7,60	*Outlier*	*Outlier*	*Outlier*

Tabela 11. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, número amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no tecido muscular dorsal de peixes do CEP.

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
P01	Verão	*S. rastrifer*	M	1	2	6,13	<LDM	0,53	3,02	0,46	<LDM	6,54	81,32	<LDM
		I. parvipinnis	F	1	2	8,48	<LDM	0,45	2,58	0,41	0,82	7,34	59,83	0,08
			M	1	2	4,87	<LDM	0,45	2,79	0,45	0,74	7,60	51,45	<LDM
			F	2	3	9,04	<LDM	0,32	2,63	<LDM	<LDM	5,55	39,62	0,03
			M	2	2	6,69	<LDM	0,42	2,74	<LDM	0,90	5,51	53,98	0,10
			F	3	2	6,86	<LDM	0,33	2,95	0,41	<LDM	5,75	51,02	<LDM
P02	Verão	*S. rastrifer*	F	1	6	3,08	<LDM	0,45	2,43	<LDM	<LDM	3,34	50,25	0,27
			M	1	12	1,64	<LDM	0,30	2,29	<LDM	<LDM	3,57	38,08	0,03
			F	2	6	3,94	<LDM	0,37	2,31	<LDM	<LDM	4,68	42,25	0,02
			M	2	4	3,50	<LDM	0,31	2,35	<LDM	<LDM	4,69	39,91	0,04
		I. parvipinnis	M	1	2	2,71	<LDM	0,96	2,32	0,43	<LDM	5,22	29,51	0,03
			F	2	3	2,65	<LDM	0,31	2,39	<LDM	<LDM	3,00	30,36	0,06
			M	2	5	2,78	<LDM	<LDM	2,34	<LDM	<LDM	3,98	23,92	<LDM
			F	3	4	1,68	<LDM	0,25	2,49	<LDM	<LDM	3,64	29,97	0,06
			M	3	2	2,71	<LDM	<LDM	2,46	<LDM	0,79	7,84	26,65	0,04
P03	Verão	*P. brasiliensis*	F	3	1	3,25	<LDM	0,49	2,77	<LDM	0,69	3,48	41,29	0,02
		S. rastrifer	F	1	6	2,49	<LDM	0,38	8,03	<LDM	<LDM	4,10	86,50	<LDM
			M	1	7	3,79	<LDM	0,31	6,46	<LDM	<LDM	3,09	76,01	<LDM
			F	2	1	3,96	<LDM	0,31	3,79	<LDM	<LDM	7,02	37,22	0,13
			M	2	1	4,45	<LDM	0,30	2,55	<LDM	<LDM	7,05	31,59	0,03
		I. parvipinnis	F	1	5	3,36	<LDM	0,34	7,56	<LDM	<LDM	5,43	71,03	<LDM
			M	1	1	3,61	<LDM	0,37	4,72	0,41	1,97	7,30	35,66	<LDM
			F	2	1	3,02	<LDM	0,32	3,82	<LDM	<LDM	5,05	38,79	<LDM
			M	3	1	2,65	<LDM	0,27	2,83	<LDM	<LDM	6,86	27,18	0,04

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
P01	Inverno	*S. rastrifer*	F	1	6	3,61	<LDM	0,46	2,15	<LDM	1,11	1,65	33,81	0,02
			M	1	12	3,88	<LDM	0,30	2,02	<LDM	<LDM	3,00	26,70	<LDM
			F	2	4	3,55	<LDM	0,52	1,87	<LDM	<LDM	2,67	34,38	<LDM
			M	2	13	4,48	<LDM	0,44	1,84	<LDM	<LDM	2,63	47,34	<LDM
P02	Inverno	*S. rastrifer*	F	1	52	2,86	<LDM	0,29	2,33	<LDM	<LDM	1,80	26,94	<LDM
			M	1	41	1,98	<LDM	0,33	2,27	<LDM	<LDM	3,92	26,32	0,05
			M	2	6	3,23	<LDM	0,28	2,09	<LDM	<LDM	3,45	24,82	0,02
		I. parvipinnis	F	1	9	3,92	<LDM	0,31	2,31	<LDM	<LDM	1,80	29,60	0,04
			M	1	12	3,82	<LDM	0,33	2,19	<LDM	<LDM	0,97	33,10	0,05
			F	2	8	3,66	<LDM	0,29	2,29	<LDM	<LDM	1,23	30,37	<LDM
			M	2	10	2,80	<LDM	0,51	2,45	<LDM	<LDM	2,93	39,38	<LDM
			F	3	3	2,39	<LDM	<LDM	1,84	<LDM	<LDM	3,20	22,91	<LDM
			M	3	7	3,02	<LDM	0,43	1,97	<LDM	<LDM	2,68	33,95	0,03
			M	4	2	2,33	<LDM	0,23	1,90	<LDM	<LDM	2,48	24,35	<LDM
P03	Inverno	*P. brasiliensis*	M	2	1	2,59	<LDM	1,91	2,20	1,12	<LDM	1,44	23,84	0,08
		S. rastrifer	F	1	1	4,83	<LDM	0,34	3,47	<LDM	<LDM	4,50	36,09	<LDM
		I. parvipinnis	F	1	1	2,85	<LDM	0,21	2,88	<LDM	<LDM	2,18	27,96	<LDM
			F	2	1	3,13	<LDM	0,83	2,14	0,41	<LDM	2,71	27,74	0,12

Tabela 12. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, número amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no tecido muscular dorsal de peixes do SELCI.

Ponto	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
C01	Verão	*P. brasiliensis*	M	3	1	2,34	<LDM	0,48	2,43	<LDM	1,48	5,46	24,97	0,11
		S. rastrifer	F	1	18	0,89	<LDM	0,39	2,46	<LDM	<LDM	3,99	37,66	<LDM
			M	1	20	2,24	<LDM	0,28	2,30	0,44	<LDM	3,70	33,57	0,03
			F	2	17	1,75	<LDM	0,34	2,17	<LDM	<LDM	5,30	32,55	<LDM
			M	2	24	3,11	<LDM	0,26	2,25	<LDM	<LDM	3,18	29,46	0,04
			F	3	3	1,95	<LDM	0,32	2,05	0,44	<LDM	5,16	25,44	0,07
			M	3	3	4,44	<LDM	0,34	2,35	<LDM	<LDM	2,19	31,63	0,05
		I. parvipinnis	M	2	2	2,17	<LDM	0,32	2,94	0,44	<LDM	3,89	41,33	0,04
			F	3	1	3,89	<LDM	0,44	2,91	<LDM	0,86	5,69	31,97	0,04
			M	3	1	2,34	<LDM	0,35	2,22	<LDM	0,72	5,69	28,47	0,03
C02	Verão	*P. brasiliensis*	M	4	1	3,26	<LDM	0,35	2,12	<LDM	1,05	6,47	20,08	0,05
		S. rastrifer	M	1	5	2,22	<LDM	0,39	2,75	0,43	1,29	5,26	28,50	<LDM
			M	2	2	1,42	<LDM	0,36	2,48	<LDM	1,16	6,94	27,79	0,03
			M	3	3	2,32	<LDM	0,33	2,79	<LDM	<LDM	8,47	30,67	<LDM
		I. parvipinnis	F	1	18	2,24	<LDM	0,33	3,24	0,50	<LDM	1,34	47,39	0,05
			M	1	13	2,01	<LDM	0,25	3,24	<LDM	<LDM	4,10	44,53	<LDM
			F	2	6	1,68	<LDM	0,20	2,83	<LDM	<LDM	2,46	34,66	0,02
			M	2	8	1,58	<LDM	0,24	2,74	0,52	<LDM	2,55	38,91	0,05
			F	3	5	2,33	<LDM	0,13	2,47	<LDM	<LDM	4,25	29,02	0,03
			M	3	6	1,96	<LDM	0,10	2,24	<LDM	<LDM	3,44	23,69	0,03
			F	4	4	3,54	<LDM	0,21	2,42	0,50	<LDM	4,31	25,99	0,07
			M	4	1	1,74	<LDM	0,30	2,25	<LDM	<LDM	4,11	24,74	<LDM
C03	Verão	*I. parvipinnis*	F	1	11	3,78	<LDM	0,25	4,04	<LDM	<LDM	2,84	41,16	<LDM
			M	1	16	6,36	<LDM	0,27	3,38	<LDM	<LDM	4,93	40,62	0,03
			F	2	8	4,89	<LDM	0,27	4,19	<LDM	<LDM	4,22	34,25	0,04
			M	2	5	3,53	<LDM	0,26	3,36	<LDM	<LDM	5,04	37,00	0,03
			F	3	4	4,63	<LDM	0,20	2,96	<LDM	<LDM	2,19	29,50	<LDM
			M	3	2	4,23	<LDM	0,24	3,15	<LDM	<LDM	5,23	31,52	0,04
			F	4	1	6,12	<LDM	0,27	2,55	<LDM	0,89	3,64	26,13	0,03

Ponto	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
			M	4	3	3,58	<LDM	0,28	3,42	<LDM	<LDM	2,92	29,56	0,04
C01	Inverno	*P. brasiliensis*	M	2	1	7,54	<LDM	0,37	2,26	<LDM	<LDM	5,20	22,60	<LDM
			M	3	1	7,77	<LDM	0,34	2,08	<LDM	<LDM	3,89	23,46	0,02
			M	4	1	3,44	<LDM	0,25	1,93	<LDM	<LDM	3,41	15,19	<LDM
		S. rastrifer	F	1	7	2,18	<LDM	0,44	1,36	<LDM	<LDM	2,72	22,21	<LDM
			M	1	9	2,51	<LDM	0,36	1,66	<LDM	<LDM	2,39	22,05	<LDM
			F	2	20	1,53	<LDM	0,45	1,78	<LDM	<LDM	3,32	22,72	<LDM
			M	2	14	2,95	<LDM	0,31	1,48	<LDM	2,76	2,99	17,79	0,02
			F	3	26	2,89	<LDM	0,35	1,95	<LDM	<LDM	2,67	20,47	<LDM
			M	3	10	2,01	<LDM	0,36	1,26	<LDM	<LDM	3,88	18,87	0,04
			F	4	4	2,03	<LDM	0,35	1,61	<LDM	<LDM	0,97	25,94	<LDM
		I. parvipinnis	F	1	1	3,20	<LDM	0,41	2,01	<LDM	<LDM	2,07	29,58	0,89
			M	1	3	3,23	<LDM	0,42	1,72	<LDM	<LDM	1,16	28,28	0,04
			F	2	10	2,83	<LDM	0,48	1,58	<LDM	<LDM	1,05	25,84	0,03
			M	2	7	2,50	<LDM	0,66	1,82	<LDM	<LDM	1,46	27,69	0,03
			F	3	3	2,72	<LDM	0,32	1,67	<LDM	<LDM	4,32	26,81	<LDM
			M	3	1	1,82	<LDM	0,32	1,55	<LDM	<LDM	2,59	25,71	0,04
			F	4	2	2,15	<LDM	0,28	1,46	<LDM	<LDM	2,37	19,14	0,08
			M	4	4	2,43	<LDM	0,34	1,40	<LDM	<LDM	2,11	22,70	<LDM
C02	Inverno	*P. brasiliensis*	M	3	1	8,89	<LDM	0,42	1,61	<LDM	<LDM	4,66	16,93	<LDM
			F	4	1	4,39	<LDM	0,28	2,00	<LDM	<LDM	1,39	14,96	0,02
		S. rastrifer	M	1	1	3,39	<LDM	0,42	1,54	<LDM	<LDM	3,08	32,71	0,02
			F	3	5	2,72	<LDM	0,35	1,46	<LDM	<LDM	2,86	15,38	<LDM
			M	3	15	2,63	<LDM	0,38	1,31	<LDM	<LDM	4,04	16,45	0,03
		I. parvipinnis	F	1	2	4,24	<LDM	0,55	1,77	<LDM	<LDM	1,16	33,86	<LDM
			M	3	1	2,59	<LDM	0,30	1,53	<LDM	<LDM	1,15	22,85	0,03
			F	4	1	1,13	<LDM	0,33	1,12	<LDM	<LDM	2,01	12,73	<LDM
C03	Inverno	*P. brasiliensis*	M	4	1	10,65	<LDM	0,51	2,24	<LDM	<LDM	3,18	22,66	<LDM
			F	4	1	22,63	<LDM	0,54	2,31	<LDM	<LDM	4,08	18,66	0,02
		S. rastrifer	F	2	13	2,01	<LDM	0,25	2,20	<LDM	<LDM	1,72	22,21	0,03
			M	2	8	2,76	<LDM	0,25	2,12	<LDM	<LDM	3,79	17,11	<LDM
			F	3	19	2,32	<LDM	0,27	2,08	<LDM	<LDM	2,77	20,66	0,03

Ponto	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
			M	3	9	2,89	<LDM	0,30	2,26	<LDM	<LDM	2,45	16,74	<LDM
			F	4	4	4,44	<LDM	0,25	2,42	<LDM	<LDM	1,97	20,73	0,08

Tabela 13. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, número amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no tecido muscular dorsal de peixes do CESSV.

Ponto	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
S1	Verão	*S. rastrifer*	F	1	9	2,06	<LDM	0,30	2,13	<LDM	<LDM	4,29	31,93	<LDM
			M	1	2	1,66	<LDM	0,30	2,64	<LDM	1,37	4,35	29,56	<LDM
			F	2	4	2,50	<LDM	0,29	2,09	<LDM	<LDM	3,60	27,67	0,02
			M	2	6	2,68	<LDM	0,27	2,08	<LDM	<LDM	2,01	27,53	0,05
			F	3	1	2,05	<LDM	0,40	1,46	<LDM	1,01	4,03	26,37	0,06
S2	Verão	*P. brasiliensis*	M	4	2	3,92	<LDM	<LDM	1,45	<LDM	<LDM	6,07	13,72	0,03
			F	4	2	1,87	<LDM	0,27	1,63	<LDM	<LDM	6,67	19,03	0,12
		S. rastrifer	F	1	1	0,62	<LDM	0,46	4,09	0,51	2,25	9,81	37,52	<LDM
			F	4	3	2,17	<LDM	0,32	1,40	<LDM	0,72	6,17	15,59	0,05
			M	4	1	2,29	<LDM	0,33	1,81	<LDM	<LDM	3,68	18,40	0,14
		I. parvipinnis	M	4	1	0,55	<LDM	<LDM	1,57	<LDM	0,98	6,73	9,48	0,23
S1	Inverno	*S. rastrifer*	M	1	4	1,56	<LDM	0,58	2,50	<LDM	<LDM	2,92	30,90	0,06
			F	2	1	1,69	<LDM	0,43	1,76	<LDM	<LDM	2,80	22,31	0,19
			M	2	3	0,81	<LDM	0,56	2,34	<LDM	<LDM	2,28	29,01	0,05
			F	3	1	2,53	<LDM	0,34	1,31	<LDM	<LDM	4,19	19,51	0,06
			M	3	1	1,30	<LDM	0,37	1,90	0,43	<LDM	2,56	18,19	0,02
			F	4	1	2,16	<LDM	0,25	1,21	<LDM	<LDM	1,52	14,37	0,15
			M	4	1	2,10	<LDM	0,21	1,21	<LDM	<LDM	2,56	16,50	0,06
S2	Inverno	*P. brasiliensis*	M	4	1	3,34	<LDM	0,27	1,55	<LDM	<LDM	2,75	21,69	<LDM
			F	4	5	13,88	<LDM	0,24	1,84	<LDM	<LDM	0,51	13,32	0,08
		S. rastrifer	F	1	6	2,56	<LDM	0,45	1,97	<LDM	<LDM	1,29	30,89	0,02
			M	1	4	2,43	<LDM	0,46	2,47	<LDM	<LDM	2,67	28,16	0,18
			F	2	5	2,15	<LDM	0,33	2,40	<LDM	<LDM	1,36	19,66	0,03
			M	2	8	2,54	<LDM	0,42	1,81	<LDM	<LDM	2,10	25,55	0,03
			M	3	1	2,04	<LDM	0,38	2,09	<LDM	<LDM	2,24	25,43	0,03
			M	4	1	5,17	<LDM	0,22	1,35	<LDM	<LDM	2,20	19,63	0,05
		I. parvipinnis	F	3	4	2,57	<LDM	0,25	1,83	0,41	<LDM	0,90	17,32	0,02
			M	3	1	1,62	<LDM	<LDM	1,64	<LDM	<LDM	1,51	23,60	0,03
			F	4	4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,65	0,22

Tabela 14. Estação do ano, espécie e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no tecido muscular dorsal de cetáceos do CEP.

Estação	Espécie	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
Verão	*S. guianensis*	1,90	<LDM	<LDM	4,39	<LDM	<LDM	1,74	52,83	0,43
	S. guianensis	1,92	<LDM	0,21	3,15	<LDM	<LDM	2,39	56,47	0,44
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	4,38	<LDM	<LDM	3,01	49,96	1,35
	S. guianensis	1,00	<LDM	<LDM	4,21	<LDM	<LDM	4,39	72,21	0,26
	S. guianensis	1,89	<LDM	<LDM	2,63	<LDM	<LDM	1,68	62,02	5,80
	S. guianensis	<LDM	<LDM	0,21	3,03	<LDM	<LDM	3,05	67,38	0,30
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	3,16	<LDM	<LDM	2,18	54,02	0,36
	S. guianensis	1,50	<LDM	<LDM	2,69	<LDM	<LDM	1,20	106,62	0,83
	S. guianensis	<LDM	<LDM	0,15	5,24	<LDM	<LDM	4,11	86,71	0,42
Inverno	*S. guianensis*	<LDM	<LDM	<LDM	3,51	<LDM	<LDM	2,57	57,55	2,73
	S. guianensis	<LDM	<LDM	0,24	3,52	<LDM	<LDM	2,58	72,14	2,75
	S. guianensis	1,06	<LDM	<LDM	3,63	<LDM	<LDM	3,80	46,73	0,44
	S. guianensis	1,58	<LDM	0,91	2,18	<LDM	<LDM	2,59	69,13	1,83
	S. guianensis	2,57	<LDM	<LDM	4,40	<LDM	<LDM	2,91	59,09	1,03
	S. guianensis	<LDM	<LDM	0,22	8,40	<LDM	<LDM	2,27	61,77	0,29
	S. guianensis	<LDM	<LDM	0,26	4,20	<LDM	<LDM	2,05	51,01	1,25

Tabela 15. Estação do ano, espécie e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no tecido muscular dorsal de cetáceos do SELCI.

Estação	Espécie	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
Verão	*P. blainvillei*	<LDM	<LDM	<LDM	2,60	<LDM	<LDM	2,77	47,61	0,90
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	3,17	<LDM	<LDM	<LDM	91,17	0,17
	P. blainvillei	<LDM	<LDM	<LDM	2,72	<LDM	<LDM	5,48	38,84	0,23
	P. blainvillei	<LDM	<LDM	<LDM	3,49	<LDM	<LDM	<LDM	44,69	<LDM
	P. blainvillei	1,10	<LDM	0,49	2,63	<LDM	1,97	<LDM	41,87	0,12
Inverno	*P. blainvillei*	<LDM	<LDM	<LDM	3,03	<LDM	<LDM	3,53	35,90	0,42
	P. blainvillei	1,50	<LDM	<LDM	4,72	<LDM	<LDM	3,36	50,19	0,03
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	2,29	<LDM	<LDM	<LDM	120,08	0,04
	P. blainvillei	1,40	<LDM	<LDM	2,90	<LDM	<LDM	5,42	40,23	<LDM

Tabela 16. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, número amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no fígado de peixes do CEP.

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
P01	Verão	*I. parvipinnis*	M	2	2	14,34	< LDM	3,61	56,18	26,31	63,34	< LDM	188,10	< LDM
			F	3	2	< LDM	< LDM	9,42	34,85	18,01	< LDM	< LDM	189,06	< LDM
P02	Verão	*S. rastrifer*	F	1	6	< LDM	< LDM	1,31	10,02	< LDM	< LDM	< LDM	106,90	< LDM
			M	1	12	8,22	< LDM	1,02	8,38	0,92	< LDM	13,69	121,33	< LDM
			F	2	6	< LDM	0,69	2,22	20,65	2,44	< LDM	< LDM	149,74	< LDM
			M	2	4	< LDM	0,41	1,18	11,32	1,22	< LDM	19,37	116,42	< LDM
		I. parvipinnis	M	1	2	< LDM	0,59	2,04	16,63	1,53	< LDM	15,35	112,88	< LDM
			F	2	3	< LDM	< LDM	1,54	12,12	0,55	2,99	< LDM	63,29	< LDM
			M	2	5	< LDM	0,21	1,35	8,16	1,16	< LDM	< LDM	100,34	< LDM
			F	3	4	< LDM	0,24	0,84	9,58	1,25	< LDM	8,70	111,88	< LDM
			M	3	2	< LDM	< LDM	0,83	8,72	1,12	< LDM	7,32	152,61	< LDM
P03	Verão	*P. brasiliensis*	F	3	1	< LDM	0,31	1,26	24,76	1,82	< LDM	< LDM	101,08	< LDM
		S. rastrifer	F	2	1	< LDM	< LDM	1,22	11,52	0,94	2,35	6,22	164,57	< LDM
		S. rastrifer	M	2	1	< LDM	< LDM	1,18	12,07	1,52	< LDM	11,23	148,57	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	5	< LDM	1,21	4,67	50,23	5,33	< LDM	< LDM	182,89	< LDM
			F	2	1	< LDM	< LDM	5,50	54,83	15,11	3,50	< LDM	217,42	< LDM
			M	3	1	< LDM	< LDM	3,40	42,45	4,40	< LDM	< LDM	152,26	< LDM
P01	Inverno	*S. rastrifer*	F	1	6	7,03	0,21	1,34	11,72	1,54	< LDM	13,03	106,48	< LDM
			M	1	12	6,80	0,25	0,90	19,61	3,45	4,83	2,53	171,35	< LDM
			F	2	4	8,97	0,29	2,08	10,94	1,68	< LDM	27,24	117,32	< LDM
P02	Inverno	*S. rastrifer*	F	1	52	7,18	< LDM	0,64	9,11	0,58	1,46	6,93	95,88	< LDM
			M	1	41	7,99	< LDM	0,39	9,50	< LDM	< LDM	8,52	97,66	< LDM
			M	2	6	< LDM	0,33	1,69	20,09	6,17	< LDM	< LDM	116,37	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	9	< LDM	0,43	1,73	37,80	4,53	3,09	13,24	114,49	< LDM

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
			M	1	12	< LDM	< LDM	0,96	14,15	0,94	< LDM	< LDM	89,37	< LDM
			F	2	8	< LDM	< LDM	1,63	16,12	1,72	1,07	< LDM	85,29	< LDM
			M	2	10	< LDM	0,37	0,85	14,31	1,70	< LDM	< LDM	94,71	< LDM
			F	3	3	< LDM	< LDM	1,25	22,29	6,51	3,88	< LDM	90,64	< LDM
			M	3	7	< LDM	< LDM	0,72	22,24	2,84	3,33	< LDM	149,30	< LDM
			M	4	2	< LDM	< LDM	1,82	42,12	8,24	< LDM	< LDM	134,18	< LDM
P03	Inverno	*P. brasiliensis*	M	2	1	< LDM	< LDM	2,24	21,14	1,86	6,13	< LDM	125,76	< LDM
		S. rastrifer	F	1	1	< LDM	< LDM	3,96	34,60	3,85	5,42	58,40	181,76	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	1	< LDM	5,87	9,21	82,86	8,05	41,74	187,91	169,51	< LDM
			F	2	1	< LDM	4,61	13,86	132,82	31,29	< LDM	198,44	364,97	< LDM

Tabela 17. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, número amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no fígado de peixes do SELCI.

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
C01	Verão	*S. rastrifer*	M	1	20	< LDM	< LDM	12,85	88,95	52,28	< LDM	< LDM	293,82	< LDM
			F	2	17	< LDM	1,24	3,88	66,42	21,71	< LDM	< LDM	390,47	< LDM
			M	2	24	< LDM	< LDM	2,87	25,26	< LDM	< LDM	< LDM	132,11	< LDM
			M	3	3	< LDM	< LDM	6,00	64,81	12,40	24,46	< LDM	163,21	< LDM
C02	Verão	*P. brasiliensis*	M	4	1	< LDM	0,54	1,43	14,33	1,92	< LDM	18,61	101,19	< LDM
		S. rastrifer	M	3	3	< LDM	< LDM	1,81	16,75	2,46	< LDM	< LDM	146,25	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	18	5,48	0,35	2,45	22,37	3,78	< LDM	< LDM	150,09	< LDM
			M	1	13	< LDM	< LDM	3,70	51,51	3,43	< LDM	< LDM	172,44	< LDM
			F	2	6	< LDM	0,73	2,20	22,93	< LDM	1,53	6,62	140,96	< LDM
			M	2	8	6,85	< LDM	2,08	30,76	2,66	< LDM	27,24	127,21	< LDM
			M	3	6	< LDM	< LDM	2,98	27,63	4,78	< LDM	< LDM	208,74	< LDM
			F	4	4	5,16	< LDM	0,98	14,07	0,80	1,31	< LDM	64,87	< LDM
			M	4	1	< LDM	< LDM	26,87	294,26	50,50	120,55	< LDM	1046,17	< LDM
C03	Verão	*I. parvipinnis*	F	1	11	< LDM	0,68	1,93	29,32	7,61	6,23	40,72	153,98	< LDM
			M	1	16	< LDM	< LDM	3,05	32,53	3,89	< LDM	< LDM	117,05	< LDM
			F	2	8	< LDM	< LDM	3,36	39,12	3,99	< LDM	53,16	151,75	< LDM
			M	2	5	< LDM	0,61	2,74	35,72	6,70	< LDM	< LDM	190,30	< LDM
			F	3	4	< LDM	< LDM	3,02	13,94	4,88	5,50	< LDM	84,02	< LDM
			M	3	2	< LDM	0,64	3,05	16,97	6,18	< LDM	< LDM	145,01	< LDM
			F	4	1	< LDM	1,04	1,87	19,88	4,59	12,95	27,76	99,43	< LDM
			M	4	3	< LDM	< LDM	2,13	21,07	2,46	< LDM	< LDM	120,09	< LDM
C01	Inverno	*P. brasiliensis*	M	3	1	< LDM	< LDM	3,06	44,48	25,70	< LDM	< LDM	180,47	< LDM
			M	4	1	4,56	0,25	0,65	16,63	0,93	< LDM	25,20	77,59	< LDM
		S. rastrifer	F	1	7	5,09	0,70	1,13	22,46	5,38	< LDM	< LDM	151,69	< LDM
			M	1	9	4,39	0,44	0,94	18,53	1,24	< LDM	16,68	126,80	< LDM

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
			F	2	20	5,42	0,18	0,42	14,06	0,97	< LDM	15,15	124,93	< LDM
			M	2	14	< LDM	< LDM	< LDM	2,21	0,27	< LDM	1,20	17,35	< LDM
			F	3	26	5,31	0,25	0,28	11,29	0,41	< LDM	13,76	116,51	0,84
			M	3	10	5,98	0,35	0,57	14,76	0,91	1,45	16,52	122,41	< LDM
			F	4	4	< LDM	0,29	0,45	14,63	1,21	1,01	8,56	125,62	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	1	< LDM	< LDM	15,63	132,67	58,91	< LDM	< LDM	617,41	< LDM
			M	1	3	< LDM	1,53	4,79	63,04	9,70	< LDM	< LDM	278,01	< LDM
			F	2	10	< LDM	0,42	0,94	29,69	3,19	3,68	< LDM	134,45	< LDM
			M	2	7	< LDM	0,66	1,74	26,98	8,95	< LDM	< LDM	109,00	< LDM
			F	3	3	< LDM	< LDM	2,25	40,52	7,08	< LDM	< LDM	318,18	< LDM
			M	3	1	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
			F	4	2	5,10	< LDM	1,11	30,17	3,94	< LDM	< LDM	95,31	< LDM
			M	4	4	< LDM	< LDM	0,33	15,42	0,63	< LDM	< LDM	83,16	< LDM
C02	Inverno	*P. brasiliensis*	M	3	1	< LDM	< LDM	15,42	223,02	55,56	45,18	< LDM	1234,11	< LDM
			F	4	1	5,73	< LDM	0,69	16,65	0,49	< LDM	27,94	98,15	< LDM
		S. rastrifer	M	1	1	< LDM	0,86	2,30	32,39	4,92	8,16	< LDM	145,59	< LDM
			F	3	5	4,95	0,32	0,34	11,04	0,27	< LDM	10,55	85,72	< LDM
			M	3	15	4,95	0,43	0,35	11,21	0,47	0,88	20,34	105,56	< LDM
		I. parvipinnis	F	1	2	< LDM	2,65	5,72	130,57	27,83	24,07	45,43	568,12	< LDM
			M	3	1	< LDM	1,04	5,66	95,31	19,90	23,22	< LDM	629,82	< LDM
			F	4	1	< LDM	< LDM	1,93	60,89	3,78	< LDM	13,27	130,01	< LDM
C03	Inverno	*P. brasiliensis*	M	4	1	< LDM	2,74	8,99	116,68	14,47	40,75	< LDM	302,57	< LDM
			F	4	1	8,17	0,18	0,39	7,95	0,58	< LDM	12,68	69,07	< LDM
		S. rastrifer	F	2	13	3,97	0,29	0,28	10,29	< LDM	< LDM	13,71	98,13	< LDM
			M	2	8	6,64	0,37	0,44	12,43	0,76	< LDM	18,75	117,28	< LDM
			F	3	19	4,46	0,30	0,24	13,27	< LDM	< LDM	14,67	122,10	0,14
			M	3	9	6,14	0,36	0,48	16,26	1,29	2,13	17,20	146,71	< LDM
			F	4	4	6,33	0,31	0,28	9,28	< LDM	0,88	10,15	103,26	< LDM

Tabela 18. Ponto de coleta, estação do ano, espécie, sexo, maturação, n amostral e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no fígado de peixes do CESSV.

Local	**Estação**	**Espécie**	**Sexo**	**Maturação**	**n amostral**	**As**	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Se**	**Zn**	Hg
S01	Verão	*S. rastrifer*	F	1	9	< LDM	< LDM	2,60	29,19	2,45	< LDM	< LDM	134,94	< LDM
			F	2	4	< LDM	< LDM	3,43	29,08	4,46	8,06	35,05	129,62	< LDM
			M	2	6	< LDM	0,64	6,66	63,17	8,88	< LDM	< LDM	317,72	< LDM
			F	3	1	< LDM	1,79	4,28	50,97	9,57	< LDM	42,75	161,76	< LDM
S02	Verão	*P. brasiliensis*	M	4	2	2,80	< LDM	< LDM	11,41	< LDM	< LDM	11,77	71,62	< LDM
			F	4	2	< LDM	0,97	0,22	12,27	0,55	< LDM	20,32	64,39	0,82
		S. rastrifer	F	1	1	< LDM	< LDM	16,63	164,01	36,43	< LDM	< LDM	868,54	< LDM
			F	4	3	9,89	0,29	0,24	14,81	0,43	< LDM	12,13	91,07	0,54
			M	4	1	< LDM	0,50	0,27	8,23	0,81	< LDM	15,64	78,57	< LDM
		I. parvipinnis	M	4	1	0,77	< LDM	0,29	24,08	0,57	< LDM	9,66	86,70	< LDM
S01	Inverno	*S. rastrifer*	M	1	4	5,45	< LDM	1,43	19,53	3,71	3,09	< LDM	154,81	< LDM
			F	2	1	< LDM	0,86	2,12	28,62	7,82	< LDM	23,93	153,98	< LDM
			M	2	3	< LDM	0,24	0,40	9,16	0,77	< LDM	< LDM	75,83	< LDM
			F	3	1	5,45	0,51	0,40	13,03	1,84	< LDM	19,67	122,46	1,59
			M	3	1	5,91	0,56	0,76	15,22	1,03	< LDM	20,27	112,76	1,42
			F	4	1	3,97	0,60	0,30	9,96	0,55	< LDM	15,43	92,80	< LDM
			M	4	1	< LDM	0,16	0,55	8,66	1,75	< LDM	16,25	82,39	< LDM
S02	Inverno	*P. brasiliensis*	M	4	1	3,47	< LDM	0,33	9,81	0,94	< LDM	< LDM	73,29	< LDM
			F	4	5	4,52	0,70	0,29	9,44	0,50	< LDM	13,93	66,79	0,29
		S. rastrifer	F	1	6	< LDM	0,72	5,32	73,28	11,42	18,17	< LDM	331,96	< LDM
			M	1	4	< LDM	< LDM	15,40	243,31	61,60	< LDM	< LDM	1363,52	< LDM
			F	2	5	< LDM	< LDM	0,90	20,95	3,84	< LDM	< LDM	86,62	< LDM
			M	2	8	6,96	0,61	1,57	29,45	4,50	6,83	< LDM	200,37	< LDM
			M	3	1	< LDM	0,30	1,48	15,62	2,83	< LDM	10,07	133,76	< LDM

Local	Estação	Espécie	Sexo	Maturação	n amostral	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
			M	4	1	8,77	0,18	0,41	16,37	0,83	< LDM	10,16	87,61	< LDM
		I. parvipinnis	F	3	4	< LDM	< LDM	0,31	14,81	0,86	< LDM	< LDM	75,37	0,32
			M	3	1	< LDM	< LDM	0,70	19,33	1,94	2,02	< LDM	93,52	< LDM
			F	4	4	3,21	0,24	0,24	19,94	< LDM	< LDM	7,23	85,65	0,13

Tabela 19. Estação do ano, espécie e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no fígado de cetáceos do CEP.

Estação	Espécie	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
Verão	*S. guianensis*	1,18	0,28	0,26	57,27	<LDM	<LDM	10,01	115,06	9,26
	S. guianensis	2,02	0,61	<LDM	31,71	<LDM	<LDM	6,56	126,50	2,58
	S. guianensis	<LDM	1,83	<LDM	19,10	<LDM	<LDM	11,87	124,37	8,51
	S. guianensis	<LDM	0,36	<LDM	28,73	<LDM	<LDM	6,64	103,18	2,48
	S. guianensis	<LDM	0,44	<LDM	22,49	<LDM	<LDM	39,27	115,21	49,87
	S. guianensis	<LDM	0,17	<LDM	26,69	<LDM	<LDM	10,46	175,56	8,41
	S. guianensis	1,63	0,21	<LDM	23,46	<LDM	<LDM	4,38	134,60	0,84
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	188,69	<LDM	<LDM	6,88	184,63	2,16
Inverno	*S. guianensis*	1,21	0,52	<LDM	21,76	<LDM	<LDM	5,95	151,24	1,85
	S. guianensis	<LDM	3,49	<LDM	43,71	<LDM	<LDM	86,40	183,56	92,37
	S. guianensis	1,61	0,52	0,31	23,30	<LDM	<LDM	6,99	110,86	5,98
	S. guianensis	<LDM	<LDM	1,18	889,40	<LDM	<LDM	3,51	247,92	3,95

Tabela 20. Estação do ano, espécie e concentração de metais pesados (mg kg^{-1}) no fígado de cetáceos do SELCI.

Estação	Espécie	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn	Hg
Verão	*P. blainvillei*	<LDM	0,78	<LDM	14,61	<LDM	<LDM	5,39	92,53	0,90
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	25,00	<LDM	<LDM	5,88	129,48	2,66
	P. blainvillei	<LDM	<LDM	0,44	11,38	<LDM	<LDM	5,00	85,21	0,47
	P. blainvillei	0,99	<LDM	<LDM	37,20	<LDM	<LDM	1,03	109,53	<LDM
	P. blainvillei	<LDM	<LDM	<LDM	17,95	<LDM	<LDM	<LDM	56,88	<LDM
Inverno	*P. blainvillei*	1,26	<LDM	<LDM	11,57	<LDM	<LDM	5,46	84,79	0,55
	P. blainvillei	<LDM	<LDM	<LDM	12,97	<LDM	<LDM	2,65	92,60	0,25
	S. guianensis	<LDM	<LDM	<LDM	187,88	<LDM	0,73	2,83	312,65	0,80
	P. blainvillei	<LDM	0,31	<LDM	14,83	<LDM	<LDM	5,41	87,13	0,58