TAILISI HOPPE TREVIZANI

**Bioacumulação de metais pesados e avaliação da biomagnificação na
biota da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.**

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.
Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

São Paulo

2014

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

**Bioacumulação de metais pesados e avaliação da biomagnificação na
biota da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.**

Tailisi Hoppe Trevizani

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

Julgada em: 25/04/2014 por

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira	Conceito
Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira	Conceito
Prof. ^a Dra. Rosalinda Carmela Montone	Conceito

VERSÃO CORRIGIDA

Dedico este trabalho aos meus pais,

Celso e Soeli.

“Não gosto de nada que é raso, de água pela canela.
Ou mergulho até encontrar o reino submerso de Atlântida,
ou fico à margem, espiando de fora”.

Martha Medeiros

SUMÁRIO

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Índice de Abreviações e Siglas	ix
Agradecimentos	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
1. Introdução	14
2. Objetivos	21
2.1. Geral.....	21
2.2. Específicos.....	21
3. Materiais e Métodos	22
3.1. Área de estudo e amostragem.....	22
3.2. Análises químicas.....	26
3.3. Análise dos resultados.....	30
4. Resultados	32
4.1. Escolha e validação metodológica	32
4.1.1. Testes para definição da metodologia utilizada na digestão de material biológico para leitura de metais.....	32
4.1.2. Testes para definição da metodologia utilizada na digestão de material biológico para leitura de mercúrio.....	37
4.2. Controle de qualidade.....	40
4.2.1. Cartas controle.....	40
4.2.2. Limites de Quantificação e Comprimentos de onda.....	42
4.3. Concentrações de metais e mercúrio.....	44
4.3.1. Metais e mercúrio em sedimentos.....	44
4.3.2. Metais e mercúrio na biota.....	46
4.4. Isótopos de Nitrogênio.....	50
4.5. Isótopos de nitrogênio e metais pesados em sedimentos e nas diferentes grupos tróficos.....	53
4.6. Regressões lineares.....	58
4.7. Fatores de bioacumulação e biomagnificação.....	60
4.8. Análise de Agrupamentos.....	63

4.8.1. Análise de Agrupamentos em sedimentos.....	63
4.8.2. Análise de Agrupamentos na biota.....	64
5. Discussão.....	69
5.1. Metais em sedimentos.....	69
5.2. Metais na Biota.....	71
5.2.1. Visão geral e Bioacumulação de metais.....	71
5.2.2. Biomagnificação.....	76
5.2.3. Análise de Agrupamentos na biota.....	80
5.2.4. Comparação com a literatura.....	81
5.2.4.1. Macroalgas.....	82
5.2.4.2. Suspensívoros.....	87
5.2.4.3. Herbívoro.....	91
5.2.4.4. Depositívoros.....	93
5.2.4.5. Carnívoros.....	93
5.2.5. Biomonitores.....	98
6. Conclusão.....	100
7. Referências Bibliográficas.....	102
APÊNDICES.....	110

Índice de Figuras

Figura 1. Área de estudo – Baía do Almirantado, Ilha Rei George - e planejamento amostral – Ponto 1 (azul claro) Arctowski; Ponto 2 (azul escuro) Ferraz; Ponto 3 (amarelo) Punta Ullman e Ponto 4 (vermelho) Botany Point.....	24
Figura 2. Fluxograma de digestão das amostras de material biológico para leitura de metais, adaptado de Moreira 2010.....	27
Figura 3. Fluxograma de digestão das amostras de material biológico para leitura de mercúrio, adaptado do método 7471A (USEPA, 1994).....	28
Figura 4. Fluxograma de digestão das amostras de sedimentos para leitura de metais e mercúrio, adaptado do método 3050B (USEPA, 1996).....	29
Figura 5. Cartas Controles obtidas para o As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no material de referência SRM-2976 e Carta Controle obtida para o Hg no material de referência DORM-2.....	42
Figura 6. Concentração de metais (mg kg^{-1} ; peso seco) em amostras de sedimentos de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	45
Figura 7. Concentração de Arsênio (As) e Zinco (Zn) (mg kg^{-1} ; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	47
Figura 8. Concentração de Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) (mg kg^{-1} ; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	48
Figura 9. Concentração de Cádmio (Cd) e Cobre (Cu) (mg kg^{-1} ; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	49
Figura 10. Concentração de Mercúrio (Hg) ($\mu\text{g kg}^{-1}$; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	50
Figura 11. Razões isotópicas de nitrogênio ($\delta\text{N}15\text{‰}$) em amostras da biota e de sedimentos de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.....	52
Figura 12. Razão isotópica de nitrogênio (‰) e desvio padrão em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros.....	55
Figura 13. Concentrações médias e desvio padrão de As, Cd, Cr e Cu (mg kg^{-1}) em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros	56

Figura 14. Concentrações médias e desvio padrão de Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros.....	57
Figura 15. Regressões lineares entre as concentrações obtidas para metais (mg kg^{-1}), mercúrio ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) e para isótopo de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}\text{‰}$).....	59
Figura 16. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Ferraz.....	61
Figura 17. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Punta Ullman.....	61
Figura 18. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Arctowski.....	62
Figura 19. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Botany point.....	62
Figura 20. Dendrograma da distribuição dos locais (Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany point) de acordo com a concentração de metais nos sedimentos.....	64
Figura 21. Dendrograma da distribuição das espécies de Ferraz de acordo com a concentração de metais.....	65
Figura 22. Dendrograma da distribuição das espécies de Punta Ullman de acordo com a concentração de metais.....	66
Figura 23. Dendrograma da distribuição das espécies de Arctowski de acordo com a concentração de metais.....	67
Figura 24. Dendrograma da distribuição das espécies de Botany point de acordo com a concentração de metais.....	68
Figura 25. Distribuição bimodal nas regressões lineares entre as concentrações obtidas para metais (mg kg^{-1}), mercúrio ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e isótopo de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}\text{‰}$).....	78

Índice de tabelas

Tabela 1. Descrição das espécies, tipo de amostragem, tecido amostrado e grupo a que pertencem as espécies estudadas.....	26
Tabela 2. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência <i>Perna perna</i> e erro relativo (%) dos testes que utilizaram os métodos 1 e 2.....	34
Tabela 3. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado SRM-2976, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 3.....	34
Tabela 4. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado DORM-3, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 3.....	35
Tabela 5. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência <i>Perna perna</i> , desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 4.....	36
Tabela 6. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado SRM- 2976, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 4.....	36
Tabela 7. Valor certificado e valor observado de mercúrio (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência <i>Perna perna</i> , desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) dos testes que utilizaram os métodos 1 e 2 (para Hg).....	39
Tabela 8. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) nos materiais de referência certificado DOLT-4 e DORM-2, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) dos testes que utilizaram o método 2.....	40
Tabela 9. Limite de quantificação do método (LQM) e comprimento de onda (nm) utilizado para cada elemento.....	44
Tabela 10. Equação da reta da regressão linear entre os metais pesados e isótopos de nitrogênio.....	63
Tabela 11. Concentrações de metais nos sedimentos no presente estudo e em estudos realizados anterior e posteriormente na baía do almirantado.....	70

Tabela 12. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>H. grandifolius</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	83
Tabela 13. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>Cystosphaera</i> sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	83
Tabela 14. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>A. utricularis</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	84
Tabela 15. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em <i>Ascoseira</i> sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica....	86
Tabela 16. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>Desmarestia</i> sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	86
Tabela 17. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em <i>Ascidíacea</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	88
Tabela 18. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em Porifera do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	88
Tabela 19. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em <i>L. elliptica</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	90
Tabela 20. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>N. concinna</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	92
Tabela 21. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>O. victoriae</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	93
Tabela 22. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em <i>O. validus</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	95
Tabela 23. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹ ; exceto para Hg em µg kg ⁻¹) em <i>P. corrugatus</i> do presente estudo e em estudos realizados na Antártica....	96
Tabela 24. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em Anthozoa do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	97
Tabela 25. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg ⁻¹) em <i>Notothenia</i> sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.....	98

Índice de Abreviações e Siglas

AAEG	Área Antártica Especialmente Gerenciada.
AR	Arctowski.
As	Arsênio.
BP	Botany Point.
CC	Cartas Controle.
Cd	Cádmio.
CL	Linha central.
cm	Centímetros.
CMO	Concentração do metal no organismo.
CMS	Concentração do metal nos sedimentos.
Co	Cobalto.
Cr	Cromo.
Cu	Cobre.
DOLT	Dogfish liver certified reference material for trace metals.
DORM	Dogfish muscle certified reference material for trace metals.
Dp	Desvio padrão.
DPR	Desvio padrão relativo.
EACF	Estação Antártica Comandante Ferraz.
EUA	Estados Unidos da América.
FB	Fator de bioacumulação.
Fe	Ferro.
FE	Ferraz.
HCl	Ácido clorídrico.
Hg	Mercúrio.
HNO ₃	Ácido nítrico.
HNO ₃	Ácido nítrico.
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio.
km ²	Quilômetros quadrados.
KMnO ₄	Permanganato de potássio.
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente
Acoplado.	
INCT-APA	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Antártico de Pesquisas Ambientais.

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
IO-USP	Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo.
LCL	Limite de controle inferior.
LDE	Limite de detecção do equipamento.
LDM	Limite de detecção do método.
LQ	Limite de Quantificação.
LQM	Limite de quantificação do método.
m	Metros.
mg kg ⁻¹	Miligramas por quilogramas.
ml	Mililitros.
Mn	Manganês.
n	N amostral.
NH ₂ OHCHCl	Cloridrato de hidroxilamina.
Ni	Níquel.
nm	Nanômetros.
NRCC	National Research Council Canadá.
Pb	Chumbo.
PU	Punta Ullman.
SCAR	Scientific Committee On Antarctic Research.
Se	Selênio.
SRM	Standard Reference Material.
UCL	Limite de controle superior.
USEPA	United States Environmental Protection Agency.
VGA	Vapor Generated Accessory.
Zn	Zinco.
°C	Graus Celsius.
µg kg ⁻¹	Microgramas por quilogramas.
δ ¹⁵ N	Razão de Isótopos Estáveis de Nitrogênio.

Agradecimentos

À Deus, por me proporcionar esta vida e estar sempre me iluminando.

Ao Prof.^o Rubens, pela orientação, confiança e apoio. Por acrescentar sua experiência e possibilitar a realização deste estudo.

Às Prof.^{as} Thais Corbisier, Mônica Petti, e à Alessandra Majer pelo apoio, por me cederem amostras e dados, auxiliarem nas dúvidas e enriquecerem meu trabalho com seu conhecimento.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Celso e Soeli, agradeço pelo amor que me dedicam e por serem meu porto seguro. Agradeço pelo apoio as minhas escolhas, a paciência para suportarem nossa distância (que é meramente geográfica) e por possibilitarem mais esta conquista em minha vida!

Agradeço aos meus irmãos Fabiany, Celso, Diogo, Cleber e Cleide, e aos meus sobrinhos Matheus, Letícia, Junior, Elisa, Gabriela, Cecília, Leonardo Manuela e Carolina, por me ajudarem a recarregar a energia com sua presença e carinho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Juliê, Marcela, Caroline, Thatiane, Keila, Bianca, Alexandre, Paulo e Lourenço pela receptividade e companhia. Em especial à Andreza e à Carolina, por ajudarem ativamente para que este trabalho fosse realizado, pela generosidade em compartilharem comigo conhecimento, momentos e amizade.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro e institucional.

Resumo

O continente Antártico é considerado um ambiente pouco impactado, porém com o aumento das atividades humanas e do número de estações de pesquisa, há uma tendência de aumento dos níveis de alguns contaminantes. Neste estudo estabeleceram-se os níveis de arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel, zinco, e a razão isotópica de nitrogênio, em sedimentos e na biota, coletados em 2003, na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica. Os metais pesados foram quantificados por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os resultados demonstraram elevadas concentrações de cobre e zinco nos sedimentos, atribuídas à composição geológica da região. Verificou-se bioacumulação de arsênio na biota da Baía do Almirantado, e bioacumulação de cádmio e zinco na biota da Enseada Martel. Somente cobre apresentou tendência de biomagnificação na teia trófica estudada. O molusco *Laternula elliptica* se apresentou como um bom biomonitor das concentrações de metais pesados para o ambiente Antártico. Além disso, os resultados foram úteis para o conhecimento dos níveis de metais pesados nas condições pré-acidente da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), que ocorreu em 2012, e para comparação com as atuais condições, dentro dos trabalhos de monitoramento que estão sendo realizados pelo INCT-APA (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Antártico de Pesquisas Ambientais).

Palavras chave: Antártica; biota; metais pesados; isótopos de nitrogênio.

Abstract

The Antarctic continent is considered a slightly affected environment, but as the human activities and the number of research stations are increasing, there is a tendency of a higher level of some contaminants. This study established the levels of arsenic, cadmium, lead, copper, chromium, mercury, nickel, zinc, and nitrogen isotope ratios in sediments and biota collected in 2003, in Almirantado Bay, Rei George Island, Antarctica. Heavy metals were quantified by Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). The results showed high concentrations of copper and zinc in sediments attributed to the geological composition of the region. There was arsenic bioaccumulation in biota of Almirantado Bay, and bioaccumulation of cadmium and zinc in the biota of Martel Bay. Only copper tended to biomagnification in the trophic web studied. The clam *Laternula elliptica* presented itself as a good biomonitor of heavy concentrations of metals for Antarctic environment. Moreover, the results were useful for the acknowledge of the levels of heavy metals in pre-accident conditions of Comandante Ferraz Antarctic Station (EACF), which occurred in 2012, and for comparison with current conditions within the monitoring work now performed by INCT-APA (National Antarctic Institute of Science and Technology Environmental Research).

Keywords: Antarctica; biota; heavy metals; nitrogen isotopes.

1. Introdução

O continente Antártico possui características únicas, devido seu isolamento geográfico, é considerado como um dos ambientes remanescentes do planeta em que as atividades humanas tiveram pouco impacto direto. Sendo assim, esta região tem sido considerada um observatório ideal para pesquisas sobre mudanças globais e impactos ambientais causados pelo homem (Jiménez *et. al.*, 1999; Xuebin *et. al.*, 2006). Houve um aumento das atividades humanas no continente desde o Ano Internacional Geofísico (1957), e com a ratificação do Tratado da Antártica (1961) ocorreu a consolidação de interesses políticos e científicos e um substancial aumento do número de estações de pesquisa permanentes, que levaram à implementação de protocolos ambientais, com o objetivo de prevenir a poluição (Santos *et. al.*, 2005; Vodopivec *et. al.*, 2001).

As regiões polares são vulneráveis à contaminação orgânica e inorgânica através da circulação atmosférica e das correntes marítimas, além disso, na Antártica há exposição direta a esses contaminantes em áreas onde estão instaladas estações de pesquisas, ocupadas continuamente por mais de cinquenta anos (Mauri *et. al.*, 1990; Stark *et. al.*, 2003; Vodopivec *et. al.*, 2001). A Ilha Rei George, é uma das áreas mais afetadas pela contaminação, pois apresenta grande presença humana e abriga oito estações de pesquisa. Na costa sudeste da Ilha está a Baía do Almirantado que é considerada uma Área Antártica Especialmente Gerenciada (AAEG), local onde os impactos realizados por diferentes países devem ser minimizados (Montone *et. al.*, 2001; Santos *et. al.*, 2007; Ribeiro *et. al.*, 2011). Nesta baía estão instaladas três estações de pesquisa, Arctowski, pertencente à Polônia, Comandante Ferraz,

operada pelo Brasil e Machu Picchu, gerenciada pelo Peru (Montone *et. al.*, 2001; Santos *et. al.*, 2006; Ribeiro *et. al.*, 2011).

A Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), base de pesquisas brasileira, localizada na Península Keller, na Ilha Rei George, na Baía do Almirantado, que opera desde 1984, é uma estação de médio porte que abriga cerca de 15 pessoas durante o inverno e até 60 pessoas no verão. Por estar localizada próxima da costa e conseqüentemente das comunidades biológicas, necessita de medidas eficientes de controle da poluição, como a remoção da matéria orgânica por esgoto com tratamento, coleta de lixo e monitoramento ambiental (Santos *et. al.*, 2006; Ribeiro *et. al.*, 2011). Apesar de todas as medidas tomadas para que não ocorra contaminação decorrente das atividades das estações de pesquisa, estudos demonstram a ocorrência de contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados em torno de estações científicas antárticas, indicação típica da atividade humana (Kennicutt *et. al.*, 1995; Montone *et. al.*, 2001; Santos *et. al.*, 2006; Ribeiro *et. al.*, 2011).

Atualmente há uma tendência de aumento dos níveis de alguns contaminantes no ambiente Antártico, entre eles os metais pesados e metalóides, elementos químicos presentes na água do mar em quantidades reduzidas (da ordem de mg kg^{-1} e $\mu\text{g kg}^{-1}$) e muito reativos, os quais são rapidamente removidos para o sedimento ou assimilados por organismos marinhos e representam um problema devido a sua toxicidade, capacidade de acumulação na biota, persistência e estabilidade no ambiente (Islam & Tanaka, 2004; Abdallah, 2008).

Tais elementos têm como principais fontes locais de poluição a liberação direta e queima de combustíveis fósseis e resíduos, provenientes de

navios, aeronaves e pequenos veículos, utilizados para coleta de dados para pesquisa, pesca e turismo, além de tintas e esgotos provenientes das estações de pesquisa. Já as fontes globais, incluem compostos provindos de menores latitudes que chegam à Antártica por correntes oceânicas e transporte atmosférico (Boutron & Wolff, 1989; Mauri *et. al.*, 1990; Hong *et. al.*, 1999; Santos *et. al.*, 2006; Ribeiro *et. al.*, 2011).

Metais pesados ocorrem naturalmente na crosta terrestre, porém atividades antropogênicas os introduzem artificialmente no ambiente (Santos *et. al.*, 2006). Estes apresentam um papel fundamental para o funcionamento da vida no planeta, alguns desses elementos são considerados micronutrientes essenciais como zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), pois são essenciais às atividades metabólicas dos organismos, e se encontram no limite entre sua essencialidade e toxicidade. Outros como cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo (Cr) e chumbo (Pb) não possuem uma função biológica conhecida e apresentam extrema toxicidade, tornando necessário o acompanhamento de ambientes aquáticos sensíveis a contaminação. Já o arsênio (As) e o selênio (Se) são metalóides, elementos que apresentam características de metais e não metais, porém são considerados de forma geral metais devido a toxicidade (Karadede-Akin & Unlu, 2007). Atenção especial é dispensada ao Hg, que possui alta mobilidade e afinidade com a matéria orgânica, além de grande capacidade de biomagnificação, sendo um dos metais mais nocivos à biota (Gorski *et. al.*, 2003, Santos *et. al.*, 2006). No presente estudo utiliza-se o termo metais pesados para abordar metais e metalóides sem distinção.

Considerando que a contaminação do ambiente aquático tem sido uma crescente preocupação, e os organismos são capazes de integrar as variações das concentrações de poluentes ao longo do tempo através da bioacumulação e acompanhar o aumento causado pela biomagnificação, a determinação de metais pesados em organismos deve fazer parte de programas de monitoramento e avaliação do ambiente marinho e costeiro (Marcovecchio, 2004). Tal avaliação tem importância especial em áreas costeiras isoladas como a Antártica, pois permitem detectar os níveis de base destes elementos na biota, acompanhar suas flutuações e detectar o impacto das atividades humanas locais (Petri & Zauke, 1993; Clason *et. al.*, 2003).

Particularmente nas regiões costeiras da Ilha Rei George foram registrados altos níveis de metais pesados, provenientes das atividades desenvolvidas nas estações de pesquisa, em solo, sedimentos, água do mar e líquens (Hong *et. al.*, 1999; Ahn *et. al.*, 2002; 2004). Levando-se em consideração que a zona entre marés tem grande importância ecológica, pois serve como habitat a diatomáceas, macroalgas e pequenos invertebrados, e fonte alimentar para microfitobentos (Ahn *et. al.*, 1996). Faz-se necessário um eficaz monitoramento destas zonas e de sua biota, para avaliar a contaminação e possibilitar uma detecção precoce dos efeitos deletérios ao ecossistema marinho Antártico (Ahn *et. al.*, 2002).

O ecossistema antártico é particularmente sensível às modificações antrópicas, pois estas estão concentradas em áreas livres de gelo, que representam menos de 2% do continente (Santos *et. al.*, 2005). Além disso, a biota marinha antártica possui características que a torna altamente vulnerável à contaminação ambiental, tais como a baixa fecundidade, baixa capacidade

de dispersão larval, curta estação reprodutiva e baixas taxas de crescimento em estágios de vida críticos (King & Riddle, 2001; Stark *et. al.*, 2003; Santos *et. al.*, 2005). Todas estas características refletem o alto grau de endemismo e adaptações eco fisiológicas que as espécies antárticas desenvolveram ao longo de um processo evolutivo isolado, que levaram a criação de estruturas comunitárias únicas, nas quais a cadeia alimentar foi reduzida a um menor número de níveis tróficos, com maior eficiência e facilitando a compreensão das taxas de transferência de contaminantes entre os níveis tróficos (Nygard *et. al.*, 2001; Santos *et. al.*, 2006).

Neste estudo, pretende-se investigar os níveis de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg na biota da Baía do Almirantado, conhecer o comportamento destes contaminantes ao longo da teia trófica, e detectar a sua biomagnificação através dos níveis de isótopos de nitrogênio. Para tanto, trabalhou-se com exemplares da biota de macroalgas, microfitobentos, poliquetas, cnidários (anêmona), poríferos (esponja), ascídias, equinodermos, moluscos, crustáceos e peixe.

Para detectar a biomagnificação é necessário conhecer a posição trófica das espécies estudadas, para tanto, utilizou-se a análise da razão de Isótopos Estáveis de Nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), técnica que fornece uma descrição do nível trófico ocupado por um organismo através da análise do conteúdo estomacal (Cheung & Wang, 2008). Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ aumentam em média 3,4 ‰ por nível trófico (Cabana & Rasmussen, 1994), fato que nos permite testar a relação entre nível trófico e concentração de metais pesados nos tecidos dos organismos.

O conhecimento da ecologia da Antártica é muito importante, pois há um crescente interesse nos recursos deste continente. Portanto, a avaliação de dados ambientais pretéritos permite monitorar e avaliar impactos ambientais futuros (Mauri *et. al.*, 1990). A importância científica deste conhecimento é reconhecida pelo Protocolo ao Tratado da Antártica sobre Meio Ambiente, embora, o entendimento da poluição local por metais pesados ainda seja escasso na Antártica (Santos *et. al.*, 2005). Mercúrio e demais metais tem sido extensivamente estudados em organismos marinhos, mas poucos trabalhos se concentram na região antártica. A maioria dos estudos sobre metais na biota da Ilha de Rei George focaram a validação do uso destas espécies como biomonitores (Ahn *et. al.*, 1996; Santos *et. al.*, 2006).

A investigação dos níveis de metais pesados na biota em áreas relativamente não contaminadas é de grande relevância, pois tais valores podem ser considerados como níveis de base a serem tomados como referência mundial (Berkman & Nigro, 1992; Jerez *et. al.*, 2011). Desta forma, o presente estudo é de grande importância, posto que as amostras foram coletadas em uma Operação Antártica realizada em 2003.

A concentração de contaminantes tende a aumentar em ambientes polares, devido a entradas naturais e antrópicas (Farías *et. al.*, 2007). Um incremento inesperado no ambiente Antártico pode ter ocorrido após o incêndio na Estação Antártica Comandante Ferraz, em Fevereiro de 2012, pois cerca de 70% da estação, incluindo laboratórios do prédio principal, foi consumida pelo incêndio causado por uma explosão na Praça de Máquinas. Muitas substâncias podem ter sido liberadas na região da Baía do Almirantado o que pode causar um aumento dos níveis de contaminantes. Assim, o presente estudo pode

auxiliar no delineamento dos níveis de metais pesados no pretérito, e das atuais condições em que se encontra a região.

2. Objetivos

2.1. Geral

Determinar as concentrações de metais pesados (arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco) na biota e nos sedimentos da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica.

2.2. Específicos

Verificar a ocorrência de biomagnificação e o comportamento dos metais pesados nas teias tróficas estudadas, através da determinação da relação entre a posição trófica da espécie (valores de $\delta^{15}\text{N}$) e a concentração de cada metal.

Identificar qual das espécies estudadas funciona como biomonitor do ambiente Antártico.

Possibilitar o monitoramento e compreensão dos impactos antrópicos no meio ambiente Antártico, por meio dos níveis de metais pesados encontrados na biota e nos sedimentos.

3. Materiais e métodos

3.1. Área de estudo e amostragem

A Antártica é o quinto maior e mais austral dos continentes, localiza-se na região polar e aproximadamente 98% do território é coberto por gelo, fazendo com que seus limites sejam imprecisos. O continente é cercado pelo oceano antártico que é formado pela confluência Antártica, na qual há o encontro dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico (Silva 2008).

A Ilha Rei George é a maior ilha do arquipélago Shetlands do Sul, abrange mais de 1300 km², com cobertura de gelo de mais de 90%. Na Ilha Rei George está a Baía do Almirantado, localizada a 63° S, é a maior enseada com uma superfície de 122 km², com profundidade máxima de 530m e com caráter de fiorde, com sistema de ramificação de entradas (Santos *et. al.*, 2005; Ribeiro *et. al.*, 2011). A grande importância ecológica da região levou a criação de um local de interesse científico, na costa Ocidental da baía, região considerada Área Antártica Especialmente Gerenciada e do Comitê Científico sobre Pesquisa Antártica (SCAR - Scientific Committee On Antarctic Research), onde o turismo é proibido (Santos *et. al.*, 2006).

A Baía do Almirantado é ocupada por atividades de pesquisa e logística, nesta área se encontram estações de pesquisa e refúgios, entre elas a estação polonesa Henryk Arctowski e a estação brasileira Comandante Ferraz, que operam durante o ano todo, a estação peruana Machu Picchu, que opera durante o verão, além dos refúgios Pirter J. Lenie (EUA), ocupado no verão e o refugio equatoriano de uso eventual (Weber & Montone, 2006).

As campanhas de amostragem na Baía do Almirantado foram realizadas no período de 25 de novembro a 2 de dezembro de 2003, durante a 22ª Expedição Antártica Brasileira. Os pontos amostrados foram áreas de fundo inconsolidado, com 20 metros de profundidade, locais com elevada densidade de comunidades bentônicas (Gheller & Corbisier, 2007).

Como se observa na Figura 1, o primeiro ponto localiza-se próximo a entrada da Baía do Almirantado, e ao sul da estação polonesa Henryk Arctowski ($62^{\circ}09'35.4''\text{S}$, $058^{\circ}27'12.8''\text{W}$) que fica na extremidade ocidental da baía; e os demais pontos foram distribuídos na Enseada Martel, um adjacente à estação brasileira Comandante Ferraz ($62^{\circ}05'08.6''\text{S}$, $058^{\circ}23'22.2''\text{W}$), que fica na Península Keller, o segundo em Punta Ullman ($62^{\circ}05'05''\text{S}$, $058^{\circ}20'28.9''\text{W}$), o terceiro em Botany Point ($62^{\circ}06.00'\text{S}$, $058^{\circ}20.350'\text{W}$).

Figura 1. Área de estudo – Baía do Almirantado, Ilha Rei George - e planejamento amostral – Ponto 1 (azul claro) Arctowski; Ponto 2 (azul escuro) Ferraz; Ponto 3 (amarelo) Punta Ullman e Ponto 4 (vermelho) Botany Point.

As amostras foram coletadas a bordo do R/B SKUA, em cada ponto foram obtidas amostras de sedimento superficial, invertebrados, macroalgas e microfitobentos, através de amostradores tipo van Veen ou mini Box-corer. As amostras da macrofauna bentônica foram lavadas em peneiras (1 mm) e separadas. Foram coletados poliquetas, oligoquetas, moluscos, nemertinos e crustáceos, que foram mantidos vivos por 24 horas para limpeza do tubo digestivo.

Dependendo da espécie, foi escolhido qual parte do corpo seria o material analisado, e se a amostragem seria composta, mista (composta e individual) ou individual (Tabela 1). Invertebrados maiores foram dissecados ou mantidos na água do mar por 24 horas. De moluscos, grandes nemertinos e peixes, o tecido muscular foi analisado. Equinodermes inteiros foram desmembrados em pedaços para análise. Enquanto que crustáceos peracarídeos (amphipoda) e invertebrados foram agrupados em amostras compostas. Por fim, as macroalgas foram rinsadas em água destilada e removeram-se as incrustações visíveis. Todas as amostras foram secas a 60°C, empacotadas e preparadas para transporte. A amostragem e processamento das amostras foram realizados pelo Laboratório de Bentos Antártico (IO-USP), através do projeto Rede 2 “Avaliação do conhecimento da estrutura das comunidades bentônicas para o gerenciamento ambiental da Baía do Almirantado” CNPq 550354/02-6.

Tabela 1. Descrição das espécies, tipo de amostragem, tecido amostrado e grupo a que pertencem as espécies estudadas.

Espécie	Amostragem	Material analisado	Grupo
<i>Microfitobentos</i>	Composta	Primeiros mm da superfície	–
<i>Himantothallus grandifolius</i>	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Adenocystis utricularis</i>	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Desmarestia menziensis</i>	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Desmarestia chordalis</i>	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Cystosphaera jacquinoti</i>	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Ascoseira</i> sp.	Individual	Fronde	Macroalgas
<i>Asciacea</i>	Mista	Corpo inteiro	Tunicato/ Ascídia
<i>Aglaophamus trissophyllus</i>	Mista	Corpo inteiro	Anelídeo Poliqueta
<i>Brada villosa</i>	Mista	Corpo inteiro	Anelídeo Poliqueta
<i>Rhodine antarctica</i>	Composta	Corpo inteiro	Anelídeo Poliqueta
<i>Pista</i> sp.	Composta	Corpo inteiro	Anelídeo Poliqueta
<i>Barrukia cristata</i>	Composta	Corpo inteiro	Anelídeo Poliqueta
Porífera	Individual	Corpo inteiro	Porífero/ esponja
Anthozoa	Mista	Corpo inteiro	Cnidário/ anêmona
<i>Yoldia eightsii</i>	Composta	Músculo do pé	Molusco bivalve
<i>Laternula elliptica</i>	Mista	Músculo	Molusco bivalve
<i>Nacella concinna</i>	Composta	Músculo do pé	Molusco gastrópode
<i>Doris kerguelensis</i>	Individual	Músculo do pé	Molusco nudibrânquio
<i>Pareledone charcoti</i>	Individual	Músculo	Molusco cefalópode
<i>Perissodonta mirabilis</i>	Composta	Músculo do pé	Molusco gastrópode
<i>Lopyastis</i> sp.	Composta	Corpo Inteiro	Crustáceo anfípode
<i>Psilaster charcoti</i>	Individual	Disco ou braço	Equinodermo asteróide
<i>Amphioplus</i> sp.	Composta	Disco oral	Equinodermo ofiuróide
<i>Henricia</i> sp.	Composta	Corpo inteiro	Equinodermo asteróide
<i>Odontaster validus</i>	Composta	Corpo inteiro	Equinodermo asteroide
<i>Abatus</i> sp.	Composta	Corpo inteiro	Equinodermo equinoide
<i>Ophionotus victoriae</i>	Mista	Disco ou braço	Equinodermo ofiuroide
<i>Parborlasia corrugatus</i>	Mista	Corpo inteiro	Nemertineo
<i>Notothernia</i> sp.	Individual	Músculo	Peixe

3.2. 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 HNO₃ (7,5%), e enxaguada com água destilada.

Para a digestão das amostras de material biológico, nas quais foram analisados todos os elementos de interesse, exceto o Hg, foram testadas diferentes metodologias adaptadas de Moreira (2010) e Kazi *et. al.* (2009), sendo que a primeira utiliza bloco digestor e a segunda ultrassom. Com base nos resultados destes testes, apresentados na seção 4.1.1, a metodologia escolhida foi a adaptada de Moreira (2010), seguindo os passos apresentados na Figura 2.

Figura 2. Fluxograma de digestão das amostras de material biológico para leitura de metais, adaptado de Moreira 2010.

Para o Hg duas metodologias de digestão foram testadas, o método 7471A (USEPA, 1994) e o método adaptado de Moreira (2010). Os resultados destes testes apresentados na seção 4.1.2, nos permitiram concluir que o melhor método para digestão de Hg em material biológico é o método 7471A (USEPA, 1994), que está descrito na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma de digestão das amostras de material biológico para leitura de mercúrio, adaptado do método 7471A (USEPA, 1994).

A digestão das amostras de sedimentos foi baseada no método 3050B de digestão ácida para sedimentos (USEPA, 1996), e segue a sequência de procedimentos expostas na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma de digestão das amostras de sedimentos para leitura de metais e mercúrio, adaptado do método 3050B (USEPA, 1996).

As amostras foram selecionadas de acordo com a massa que apresentaram, para que fosse possível a digestão pelos métodos acima citados foram necessários 0,35 gramas de amostras para metais pesados, e 0,6 gramas de amostra para Hg. Foram analisadas no total 65 amostras de material biológico de trinta e uma diferentes espécies e quatro amostras de sedimento, uma de cada ponto de coleta.

Para análise dos metais (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) utilizou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES - equipamento Varian, modelo 710ES). Neste método, o líquido é arrastado até um plasma de argônio, os metais são excitados e emitem suas radiações características, o comprimento de onda nos permite identificar o elemento e a intensidade do pico é usada para determinar a concentração, geralmente medida na ordem de mg kg^{-1} . Tal leitura foi realizada com o ICP-OES instalado no Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica do Instituto

Oceanográfico (IO-USP) que é multielementar e possui sistema ótico simultâneo, ou seja, pode determinar a concentração de vários elementos em uma mesma análise.

Para análise de Hg utilizou-se a técnica analítica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) associado ao VGA (Vapor Generated Accessory), que aumenta os limites de detecção para Hg. Neste procedimento, através da separação do analito que forma a espécie volátil, este passa a ser o único componente da amostra a ser transferido para a célula de atomização, evitando possíveis interferências causadas por outros elementos (Takase *et. al.*, 2002).

A análise de isótopos estáveis de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foi realizada pelo Stable Isotope Facility no Department of Agronomy and Range Science, Davis, California, US, por meio de espectrômetro de massa para razão isotópica 20/20 Europa Hydra.

A metodologia aplicada para determinação dos isótopos estáveis de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) seguiu o protocolo descrito por Corbisier *et. al.* (2004). As razões de isótopos estáveis são expressas em notação δ como partes por mil (‰) (Peterson and Fry, 1987). Estes dados foram fornecidos pelo Laboratório de Bentos Antártico (IO-USP).

3.3. Análise dos resultados

Os resultados foram avaliados por meio de análises estatísticas utilizando os softwares *Statistica*® 8.0 portable (Statsoft), *Primer*® 6.1.6 (Primer-E) e *Microsoft Excel*® 2010 (versão 14.0). Foram realizadas regressões lineares entre os valores obtidos para os metais pesados na biota e os valores obtidos para isótopo de

nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), a fim de testar a influência da posição trófica das espécies analisadas na concentração dos elementos.

Realizou-se a Análise de Agrupamento (Cluster), seguida pela Análise de Simper, considerando os pontos amostrados, que permite uma apreciação das concentrações dos elementos investigados nos sedimentos de diferentes locais de coleta. E também uma Análise de Agrupamentos considerando os níveis tróficos a que pertencem as espécies, através da qual se pretende observar os diferentes subgrupos com concentrações de metais pesados semelhantes, e verificar se estas foram observadas em grupos tróficos semelhantes.

Os resultados obtidos para metais e Hg em amostras biológicas e sedimentos foram comparados com resultados disponíveis na literatura em diferentes ecossistemas antárticos, a fim de avaliar os níveis dos elementos analisados e inferir sobre resultados obtidos.

Devem ser observados com atenção os diferentes tipos de média e desvio padrão utilizados neste trabalho. Quando há a mesma espécie no mesmo local de coleta, ou seja, existem réplicas e o n amostral é maior que 1, a média e desvio padrão correspondem ao cálculo dos mesmos com os valores das réplicas. Quando há somente um exemplar da espécie ($n=1$) em cada local, a média e o desvio padrão correspondem aos valores obtidos nas leituras do ICP-OES.

4. Resultados

4.1. Escolha e validação metodológica

Para assegurar a qualidade dos dados gerados pela técnica do ICP-OES, realizaram-se diversos testes de diferentes metodologias de digestão de material biológico em materiais de referência, para leitura de metais e para leitura de Hg. Entre os materiais de referência utilizados estão o mexilhão *Perna perna*, que é uma proposta de material de referência submetido à Agência Nacional de Energia Atômica por Moreira (2010), e os materiais de referência certificados: DOLT-4, DORM-2, DORM-3 (NRCC- National Research Council Canadá) e SRM-2976 (Mussel tissue – Trace elements and methylmercury – freeze/dried do National Institute of Standards and Technology). Em todos os testes com materiais de referência certificados o n amostral foi igual a oito.

4.1.1. Testes para definição da metodologia utilizada na digestão de material biológico para leitura de metais.

Foram realizados testes baseados na metodologia apresentada por Kazi *et al.* (2009), tais testes utilizam para digestão de material biológico a técnica do ultrassom. Diferentes métodos foram testados, com diferentes reagentes e períodos de sonicação, a descrição dos mesmos é apresentada a seguir.

Método 1

Neste método 0,35 g de amostra foram colocadas em tubos Falcon (50 ml), foram adicionados 4 ml ácido nítrico (HNO_3), deixou-se reagir por 8h, após este período adicionou-se 1 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em seguida utilizou-se

ultrassom com um período de 8 minutos de sonicação, e de 10 minutos de sonicação com aquecimento. Após o resfriamento, avolumou-se para um volume final de 35 ml e a filtração foi realizada. Por fim, foi realizada a leitura dos elementos de interesse em ICP-OES (adaptado de Kazi *et. al.*, 2009).

Método 2

Utilizou-se 0,35 g de amostra para um volume final de 35 ml. Na amostra, 4 ml de água régia foram adicionados (proporção de 1 HNO₃: 3 HCl), tal solução ficou em repouso overnight (pressonicação). A etapa seguinte compreendeu um período de sonicação de 10 minutos em ultrassom, seguido por 30 minutos de sonicação com aquecimento. Aguardou-se o resfriamento, para avolumar e filtrar. Por fim, foi realizada a leitura dos metais em ICP-OES (adaptado de Kazi *et. al.*, 2009).

Método 3

Utilizou-se 0,5 g de amostra para um volume final de 20 ml. Nesta amostra foram adicionados 4 ml de água régia (proporção de 1 HNO₃: 3 HCl) tal solução ficou em repouso overnight (pressonicação). No dia seguinte foi realizada sonicação por 10 minutos, e sonicação com aquecimento por 30 minutos no ultrassom. Após o resfriamento, as amostras foram avolumadas e filtradas, para posterior leitura dos elementos de interesse por ICP-OES (adaptado de Kazi *et. al.*, 2009).

Observando os resultados dos testes realizados com o material de referência *P. perna*, utilizando os métodos de digestão 1 e 2 para metais em material biológico, apresentados na Tabela 2, pode-se inferir que, considerando como limite máximo confiável um erro relativo de 20%, não houve recuperação satisfatória do valor certificado para o Cr em ambos os métodos, e que no método 1 o Pb apresentou concentração superior ao valor certificado. Tendo em vista tal resultado,

diversos testes foram realizados utilizando o método 2, realizando alterações nas massas e volumes finais, a fim de obter uma recuperação satisfatória para o Cr, porém como o material de referência *P. perna* apresenta um valor certificado baixo para este elemento não se obteve sucesso.

Foi testado então o método 3, que apresenta os mesmos procedimentos, porém uma maior concentração final da solução, nos materiais de referência certificado SRM-2976 e DORM-3, os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Observando tais resultados, pode-se inferir que a leitura do SRM-2976 não apresentou uma recuperação satisfatória do valor certificado para Cd, Cr e Ni. E na leitura do DORM-3, erros relativos superiores a 20% foram para As, Cd e Pb.

Tabela 2. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência *Perna perna* e erro relativo (%) dos testes que utilizaram os métodos 1 e 2.

Elemento	Valor certificado	Método 1		Método 2	
		Média $\pm$ DP	Erro relativo (%)	Média $\pm$ DP	Erro relativo (%)
As	13,7 $\pm$ 1,8	12,85 $\pm$ 0,54	6,2	11,62 $\pm$ 0,43	15,21
Cd	0,61 $\pm$ 0,15	0,55 $\pm$ 0,03	10,66	0,53 $\pm$ 0,06	12,61
Cr	1,16 $\pm$ 0,27	0,81 $\pm$ 0,11	30	0,74 $\pm$ 0,03	35,93
Cu	11,7 $\pm$ 1,5	10,63 $\pm$ 0,54	9,19	10,26 $\pm$ 0,30	12,27
Ni	5,6 $\pm$ 2	6,47 $\pm$ 0,30	-15,54	5,97 $\pm$ 0,17	-6,63
Pb	0,51 $\pm$ 0,11	1,12 $\pm$ 0,12	-118,63	0,52 $\pm$ 0,03	-2,64
Zn	119 $\pm$ 9,5	122 $\pm$ 8,22	-2,52	118,56 $\pm$ 0,66	0,37

Tabela 3. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado SRM-2976, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 3.

Elemento	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
As	13,1 $\pm$ 1,8	12,81 $\pm$ 0,32	2,46	2,19
Cd	0,82 $\pm$ 0,16	0,64 $\pm$ 0,01	0,82	22,35
Cr	0,50 $\pm$ 0,16	0,37 $\pm$ 0,02	4,12	25,82
Cu	4,02 $\pm$ 0,33	3,40 $\pm$ 0,07	1,92	15,43
Ni	0,93 $\pm$ 0,12	0,64 $\pm$ 0,01	1,81	30,67
Pb	1,19 $\pm$ 0,18	0,98 $\pm$ 0,04	4,20	18,04
Zn	137 $\pm$ 13	122,61 $\pm$ 0,56	0,46	10,50

Tabela 4. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado DORM-3, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 3.

Elemento	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
As	6,88 $\pm$ 0,30	5,47 $\pm$ 0,31	5,66	20,48
Cd	0,29 $\pm$ 0,02	0,22 $\pm$ 0,01	5,65	22,91
Cr	1,89 $\pm$ 0,17	1,65 $\pm$ 0,34	20,52	12,49
Cu	15,5 $\pm$ 0,63	13,37 $\pm$ 0,42	3,14	13,76
Ni	1,28 $\pm$ 0,24	1,17 $\pm$ 0,17	14,28	8,65
Pb	0,395 $\pm$ 0,05	0,06 $\pm$ 0,05	85,55	85,45
Zn	51,3 $\pm$ 3,1	44,46 $\pm$ 0,98	2,22	13,34

Além dos métodos descritos acima, também foram realizados testes baseados no método de Moreira (2010), que utiliza para digestão do material biológico a técnica do bloco digestor. Foram realizados diversos testes com diferentes massas e volumes para a medição no ICP-OES. Percebeu-se que com uma massa de 0,35 g e um volume final de 35 ml eram obtidos os melhores resultados nos experimentos, e é este método descrito a seguir.

Método 4

Neste método 0,35g de amostra foram colocadas em tubos Teflon, em seguida, foram adicionados 4 ml de ácido nítrico (HNO₃), os frascos foram fechados e deixados em repouso por 8 horas. Após este período adicionou-se 1 ml de peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂), deixando reagir durante 15 horas. Logo após este procedimento, os frascos foram colocados em bloco digestor para digestão completa em sistema fechado à 90°C durante 3 horas. Após a digestão e o completo resfriamento, as amostras foram avolumadas para 35 ml com H₂O Milli-Q, homogeneizadas e submetidas à leitura em ICP-OES para os elementos de interesse (adaptado de Moreira, 2010).

Os resultados obtidos pelo método 4 no material de referência *P. perna* (Tabela 5) apresentaram uma recuperação satisfatória do valor certificado e um erro relativo foi abaixo de 20% para todos os metais.

Tabela 5. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência *Perna perna*, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 4.

Elemento	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
As	13,7 $\pm$ 1,8	13,23 $\pm$ 0,39	2,94	3,39
Cd	0,61 $\pm$ 0,15	0,5 $\pm$ 0,02	3,92	18,59
Cr	1,16 $\pm$ 0,27	0,94 $\pm$ 0,05	5,60	18,91
Cu	11,7 $\pm$ 1,5	9,85 $\pm$ 1,34	13,65	15,78
Ni	5,6 $\pm$ 2	5,70 $\pm$ 0,11	1,87	-1,76
Pb	0,51 $\pm$ 0,11	0,57 $\pm$ 0,09	15,18	-12,41
Zn	119 $\pm$ 9,5	112,88 $\pm$ 5,00	4,43	5,14

Como foram obtidos bons resultados na análise do *P. perna*, o método 4 foi utilizado para digestão do material de referência certificado SRM-2976, para validação da metodologia. Como se pode observar na Tabela 6, foi comprovada a eficácia do método 4 na recuperação do valor certificado para todos os metais. Além disso, com exceção do Cr que apresentou um erro relativo de 12%, todos os metais apresentaram erro inferior a 10%.

Tabela 6. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência certificado SRM- 2976, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) do teste que utilizou o método 4.

Elemento	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
As	13,1 $\pm$ 1,8	13,38 $\pm$ 0,26	1,94	-0,61
Cd	0,82 $\pm$ 0,16	0,74 $\pm$ 0,04	5,53	9,33
Cr	0,50 $\pm$ 0,16	0,44 $\pm$ 0,01	1,85	12,15
Cu	4,02 $\pm$ 0,33	4,35 $\pm$ 0,24	5,63	-8,09
Ni	0,93 $\pm$ 0,12	0,86 $\pm$ 0,18	21,38	7,17
Pb	1,19 $\pm$ 0,18	1,20 $\pm$ 0,06	5,11	-0,65
Zn	137 $\pm$ 13	133,23 $\pm$ 3,07	2,30	2,75

Comparando os resultados obtidos pelos testes analíticos metodológicos para o SRM-2976, que utilizaram o método 3 adaptado de Kazi *et. al.* (2009), e aqueles que utilizaram o método 4 adaptado de Moreira (2010), pode-se afirmar que o método 3 obteve uma menor recuperação do valor certificado, que variou entre 69 e 97%, em comparação com o método 4, que apresentou recuperação entre 87 e 100%. Portanto, o método 4 adaptado de Moreira (2010) foi o método escolhido para digestão do material biológico, no qual foram analisados os metais de interesse do presente estudo.

4.1.2. Testes para definição da metodologia utilizada na digestão de material biológico para leitura de mercúrio.

Para definição do método a ser utilizado na digestão de material biológico para leitura de Hg foram realizados testes baseados nos métodos: 7471A para Hg em resíduos sólidos ou semissólidos (técnica de vapor frio) definido pela United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1994) e no método seguido por Moreira (2010), que segue o protocolo desenvolvido pelo Laboratório de estudos ambientais marinhos da IAEA - MESL (Mesi, 1998), para amostras de materiais biológicos. Um trabalho semelhante foi realizado pelo Departamento de Ecologia de Washington, pelo laboratório ambiental de Manchester, a comparação foi feita entre os métodos desenvolvidos pela USEPA (1991), método 245.5 – determinação de Hg em sedimentos por espectrometria de absorção atômica por vapor frio e o método 245.6 – determinação de Hg em tecidos por espectrometria de absorção atômica por vapor frio. Tal comparação demonstrou que o método 245.5 apresentou uma recuperação do valor certificado de 75% para Hg em amostras de material de

referência certificado, e pode ser considerada uma alternativa em casos em que um grande número de amostras necessite ser analisadas em um curto período de tempo (Department of Ecology Report, 2007).

Primeiramente foram realizados testes com a proposta de material de referência certificado *Perna perna*, a fim de comparar os resultados obtidos para os dois métodos, em seguida, foram realizados testes para medição de Hg no material de referência certificado DORM-2.

Método 1

Aproximadamente 0,35g de amostra foram colocadas em tubos Teflon, foram adicionados 4 ml de ácido nítrico (HNO_3), e deixados em repouso por 8 horas. Em seguida foi adicionado 1 ml de peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2), que permaneceram em repouso durante 15 horas. Logo após este procedimento, os frascos foram colocados em tubo digestor para digestão completa em sistema fechado à 90°C durante 3 horas. Após a digestão, e o resfriamento, as amostras foram avolumadas para 35 ml com água Milli-Q, homogeneizadas e submetidas à leitura em ICP-OES associado ao VGA, para a determinação de Hg (adaptado de Moreira, 2010).

Método 2

Neste método foram utilizados tubos Falcon (50 ml) e 0,6 g de amostra. Foram adicionados 1,7 ml de água Milli-Q e 1,7 ml de água régia (1 HNO_3 : 3 HCl), colocados em banho de água a 90°C por 2 minutos. Em seguida foram adicionados 4,9 ml de permanganato de potássio (KMnO_4) e 16,4 ml de água Milli-Q, aquecidos em banho de água a 90°C durante 30 minutos, e aguardou-se o completo resfriamento. Foram adicionados 2 ml de cloridrato de hidroxilamina (NH_2OHCHCl).

Por fim, foram avolumadas para 40 ml e submetidas à leitura de Hg por ICP-OES associado ao VGA (adaptado do método 7471A da USEPA, 1994).

Os testes realizados com *P. perna* estão apresentados na Tabela 7, neste trabalho método 1 e 2 para Hg, foram considerados os métodos adaptados de Moreira (2010) e do método 7471A (USEPA, 1994), respectivamente. Foi observada uma melhor recuperação do método 7471A que obteve 89,2% de recuperação do valor certificado, enquanto que o método de Moreira teve uma recuperação de 71%, além disso, o resultado obtido para o método 2 (7471A) ficou no limiar aceitável de erro 10%. Esta menor recuperação pelo método 1 (Moreira, 2010) ocorreu provavelmente por perda de Hg por evaporação.

Tabela 7. Valor certificado e valor observado de mercúrio (média $\pm$ desvio padrão) no material de referência *Perna perna*, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) dos testes que utilizaram os métodos 1 e 2 (para Hg).

	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
Método 1	0,17 $\pm$ 0,048	0,12 $\pm$ 0,02	15,60	28,97
Método 2	0,17 $\pm$ 0,048	0,15 $\pm$ 0,02	10,85	10,82

A partir deste resultado, foram realizados testes utilizando materiais de referência certificado, neste caso DORM-2 e DOLT-4, para garantir que o teste 7471A tenha eficácia na recuperação da concentração de Hg em material biológico. Estes resultados podem ser observados na Tabela 8, e demonstram a grande eficiência do método 7471A para recuperação de Hg nos MRC DOLT-4 e DORM-2, que apresentaram recuperação do valor certificado de 92% e 98% respectivamente.

Tabela 8. Valor certificado e valor observado de metais (média $\pm$ desvio padrão) nos materiais de referência certificado DOLT-4 e DORM-2, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (%) dos testes que utilizaram o método 2.

	Valor certificado	Média $\pm$ DP	DPR (%)	Erro relativo (%)
DOLT-4	2,58 $\pm$ 0,22	2,79 $\pm$ 0,11	4,07	-8,23
DORM-2	4,64 $\pm$ 0,26	4,53 $\pm$ 0,20	4,55	2,28

Desta forma, o método utilizado na digestão das amostras biológicas, nas quais foram feitas a leitura de Hg, foi o método 7471A para Hg em resíduos sólidos ou semissólidos (USEPA, 1994), visto que este método é mais rápido, e demonstrou ter melhor precisão e exatidão.

4.2. Controle de qualidade

4.2.1. Cartas controle

A fim de se verificar a reprodutibilidade dos procedimentos analíticos, escolhidos para a digestão de material biológico no presente estudo, foram construídas Cartas Controle (CC) a partir dos resultados obtidos para a concentração de metais e de Hg.

A carta controle é construída com base no valor da média dos dados (CL) que corresponde à linha central do gráfico. Além de dois limites de controle, que correspondem a um afastamento de 3 vezes o desvio padrão (3σ) em relação a média, que compreendem um limite de controle superior (UCL) e um limite de controle inferior (LCL). A escolha destes limites é baseada na suposição de que a distribuição de frequência dos erros segue uma curva de distribuição normal. O intervalo entre os limites de controle superior e inferior corresponde a 99,7% da gaussiana (Mullins, 1994). Portanto, se um valor estiver fora deste intervalo ele

indica falta de controle do processo, devido à baixa probabilidade deste valor pertencer ao conjunto de dados analisados (Ribeiro, 2006).

As cartas controle construídas com os resultados obtidos no presente estudo nos materiais de referência certificado SRM-2976 para metais e DORM-2 para o Hg estão apresentadas abaixo (Figura de 5). Pode-se observar que os resultados se encontram dentro dos limites de controle (UCL e LCL), e que existe uma flutuação aleatória em torno da média, o que indica que há controle do processo analítico adotado. Tal afirmação é apoiada no fato de que os desvios padrões relativos para estes resultados se encontram abaixo ou muito próximos a 10%, confirmando que o processo analítico nos fornece resultados satisfatórios.

Figura 5. Cartas Controles obtidas para o As, Cd, Cr, Cu, Ni Pb e Zn no material de referência SRM-2976 e Carta Controle obtida para o Hg no material de referência DORM-2.

4.2.2. Limites de Quantificação e Comprimentos de onda

Para verificar se os resultados de metais e Hg obtidos neste estudo são confiáveis mesmo quando as concentrações obtidas foram muito baixas, 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. Por fim, foi calculado o limite de quantificação do método (LQM), que é o LDM multiplicado por três, pois foram considerados resultados em um intervalo de 30% de incerteza. É com base nos LQM, expostos na Tabela 9, que se exclui ou mantém resultados muito baixos na leitura dos elementos neste trabalho, tais valores foram considerados não quantificados e chamados de abaixo do limite de quantificação do método ($<LQM$).

Considerando que na análise da concentração de metais e Hg utilizando técnica de ICP-OES é o comprimento de onda escolhido para cada elemento que nos permite identificá-los, foi estabelecido para cada um deles o comprimento de

onda que proporciona uma melhor resposta na matriz biológica e que é utilizado neste estudo (Tabela 9).

Tabela 9. Limite de quantificação do método (LQM) e comprimento de onda (nm) utilizado para cada elemento.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LQM (mg kg ⁻¹)
As	188,98	2,96
Cd	214,439	0,38
Cr	267,716	0,60
Cu	327,395	0,42
Ni	231,604	0,31
Pb	220,353	0,80
Zn	213,857	0,93
Hg	194,164	17,7*

*LQM em µg kg⁻¹

4.3. Concentrações de Metais e Mercúrio

Após a escolha e validação das metodologias de digestão e análise de material biológico e sedimentos para metais e para Hg, realizou-se a digestão das amostras e a análise dos elementos nas mesmas por ICP-OES e VGA (somente para Hg). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir, as unidades utilizadas foram: mg kg⁻¹ para metais e µg kg⁻¹ para o Hg, ambas baseadas no peso seco.

4.3.1. Metais e mercúrio em sedimentos

Os resultados obtidos para as amostras de sedimentos estão expostos na Figura 6, pode-se observar que houve uma baixa variação espacial, pois os valores das concentrações de cada elemento foram semelhantes nos quatro pontos de amostragem.

As concentrações médias encontradas foram de 6,8 mg kg⁻¹ para As, 11,7 mg kg⁻¹ para Cr, 62,7 mg kg⁻¹ para Cu, 8,7 mg kg⁻¹ para Ni, 5 mg kg⁻¹ para Pb e 62,5 µg kg⁻¹ para Zn.

Na estação Ferraz, observam-se os maiores valores de As e Pb nos sedimentos, quando comparada com os demais pontos. Na estação Arctowski, foram observadas maiores concentrações de Zn. Na estação Botany foram obtidas as maiores concentrações de Cu, Cr e Ni em sedimentos. Em todas as amostras de sedimentos as concentrações de Cd e Hg ficaram abaixo do limite de quantificação do método.

Figura 6. Concentração de metais (mg kg⁻¹; peso seco) em amostras de sedimentos de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

As= arsênio; Cd= cádmio; Cr= cromo; Cu= cobre; Ni= níquel; Pb= chumbo; Zn= zinco.

4.3.2. Metais e mercúrio na biota

Observando as Figuras 7 a 9, percebe-se que a ocorrência de espécies foi diferente de acordo com a estação de amostragem, mostrando que cada ponto estudado possui teias com características e espécies únicas, de forma que a acumulação de metais tende a ocorrer de maneira diferente em cada local.

Os gráficos apresentados fornecem a concentração obtida em cada exemplar da biota, para uma melhor visualização dos valores obtidos os metais foram separados em quatro diferentes gráficos, de acordo com a gama de concentrações semelhantes em que foram encontrados os metais. Desta forma, na Figura 7 estão apresentadas as concentrações de As e Zn, na Figura 8 as concentrações de Cr, Ni e Pb, na Figura 9 as concentrações de Cd e Cu e na Figura 10 a concentração de Hg, todas em amostras da biota Antártica.

A espécie com maior concentração de metais pesados, considerando cada exemplar, variou de acordo com o elemento analisado. A maior concentração de As foi obtida na macroalga *Himantothallus grandifolius* (PU), de Cd na estrela *Odontaster validus* (AR), de Cr na poliqueta *Aglaophamus trissophyllus* (FE), de Cu na poliqueta *Barrukia cristata* (BP), de Ni na macroalga *Desmarestia menziensis* (FE), de Pb no molusco *Laternula elliptica* (FE) e de Zn na macroalga *Desmarestia menziensis* (AR).

Figura 7. Concentração de Arsênio (As) e Zinco (Zn) (mg kg⁻¹; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

As n =61; Zn n=65.

Figura 8. Concentração de Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) (mg kg^{-1} ; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

Cr n= 65; Ni n=59; Pb n= 26.

Figura 9. Concentração de Cádmio (Cd) e Cobre (Cu) (mg kg⁻¹; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

Cd n= 49; Cu n=66.

Mercúrio é tratado de maneira isolada dos demais metais, pois é medido em $\mu\text{g kg}^{-1}$ e por apresentar um n amostral bastante distinto dos demais metais analisados, grande parte das espécies analisadas apresentou concentrações abaixo do limite de quantificação do método.

As concentrações de Hg apresentaram grandes variações conforme a espécie analisada (Figura 10), de maneira geral foram baixas, e o valor máximo foi observado na estação Ferraz, na Ascidacea com $81 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Figura 10. Concentração de Mercúrio ($\mu\text{g kg}^{-1}$; peso seco) em amostras da biota de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

Hg n= 17.

F= Amostras pertencentes à estação de amostragem Ferraz.

PU= Amostras pertencentes à estação de amostragem Punta Ullman.

AR= Amostras pertencentes à estação de amostragem Arctowski.

BP= Amostras pertencentes à estação de amostragem Botany Point.

4.4. Isótopos de Nitrogênio

As razões isotópicas de nitrogênio obtidas estão apresentados na Figura 11, tais resultados permitem inferir sobre o nível trófico das espécies estudadas, quanto maior o valor médio obtido para $\delta^{15}\text{N}$, maior é o nível trófico ao qual pertence a espécie. Devido a grande diversidade de espécies em cada ponto de amostragem as concentrações de isótopos de nitrogênio foram consideradas para cada local de maneira isolada.

Em Ferraz, o menor valor médio de $\delta^{15}\text{N}$ foi verificado no exemplar de macroalga *Ascoseira* sp, apenas 0,24‰; e o maior valor médio (8,54‰) no exemplar de Anthozoa, uma anêmona carnívora.

Os valores de isótopos de nitrogênio obtidos para o ponto amostral Punta Ullman variaram de 1,40 a 10,97‰, para a macroalga *Himantothallus grandifolius* e o polvo *Pareledone charcoti*, respectivamente.

Na Figura 11 estão expostos os valores médios de $\delta^{15}\text{N}$ nas espécies da teia trófica de Arctowski, a macroalga *Himantothallus grandifolius* apresentou o menor valor (-0,91‰), e o peixe *Notothenia* sp o maior valor (11,58‰).

Em Botany Point, a macroalga *Desmarestia menziensis* apresentou menor valor médio de isótopos de nitrogênio (0,31‰) e o maior valor foi verificado no poliqueta carnívora *Barrukia cristata* (9,05‰).

Figura 11. Razões isotópicas de nitrogênio (δN15 ‰) em amostras da biota e de sedimentos de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

4.5. Isótopos de nitrogênio e metais pesados em sedimentos e nos diferentes grupos tróficos

Para melhor visualização dos resultados foi realizada uma classificação dos organismos baseada nos grupos tróficos descritos em Corbisier *et. al.* (2004). Os gráficos (Figuras 12 a 14) apresentam a concentração média obtida de metais pesados e a razão isotópica de nitrogênio para sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoros, herbívoros, depositívoros e carnívoros.

Os resultados de produtores primários, microfitobentos e macroalgas, foram apresentados separadamente. Foram classificados como suspensívoros a ascídia, a esponja, e o bivalve *Laternula elliptica*. O gastrópode *Nacella concinna* e o anfípode *Lopyastis* sp foram classificados como herbívoros.

Fazem parte dos depositívoros as poliquetas *Brada villosa*, *Rhodine antarctica* e *Pista* sp, os equinodermos ofiuróides *Amphioplus* sp e *Ophionotus victoriae*, a estrela do mar depositívora *Henricia* sp e o molusco bivalve *Yoldia eightsii*.

Foram classificados como carnívoros o nemertíneo *Parborlasia corrugatus*; as poliquetas *Aglaophamus trissophyllus* e *Barrukia cristata*; a anêmona (Anthozoa); entre os moluscos o nudibrânquio *Doris kerguelensis*, o gastrópode *Perissodonta mirabilis*, o cefalópode *Pareledone charcoti* (polvo); os equinodermos *Psilaster charcoti*, *Odontaster validus* (estrelas do mar) e *Abatus* sp (ouriço); e o peixe *Notothenia* sp.

Pode-se observar na figura 12 a razão isotópica de nitrogênio nos diferentes grupos, esta variável se comporta de maneira semelhante para a biota nos quatro locais de amostragem, com maiores razões nos carnívoros, e

uma tendência de aumento na concentração de $\delta^{15}\text{N}$ das macroalgas para suspensívoros, herbívoros, depositívoros e carnívoros (nesta sequência), tal comportamento é esperado visto que a razão isotópica de nitrogênio aumenta com o aumento do nível trófico.

Na figura 13 estão expostos os valores de As, Cd, Cr e Cu para as classes. Arsênio apresentou comportamento semelhante em Ferraz, Punta Ullman e Arctowski, com maiores concentrações em macroalgas, enquanto que em Botany Point a maior concentração foi em carnívoros. A maior concentração de Cd foi verificada em carnívoros de Arctowski, enquanto que em Ferraz e Punta Ullman tal elemento se concentrou em suspensívoros. As maiores concentrações de Cr foram verificadas nos sedimentos e microfitobentos em todos os locais. Enquanto para Cu verificamos maiores concentrações em sedimentos e microfitobentos em Ferraz, Punta Ullman e Arctowski, somente em Botany Point houve maior concentração de Cu nos carnívoros.

Na figura 14 observam-se as concentrações médias de Ni, Pb, Zn e Hg nos diferentes grupos e locais. O comportamento de Ni nos grupos variou conforme o local de amostragem, sendo a maior concentração encontrada em microfitobentos em Botany Point. A maior concentração de Pb foi verificada em microfitobentos de Ferraz, enquanto que nos demais pontos de amostragem este elemento apresentou maiores concentrações nos sedimentos. As concentrações de Zn foram variáveis entre os grupos de cada local de amostragem, em Ferraz e Botany Point houve maior concentração em carnívoros, em Punta Ullman em suspensívoro e em Arctowski em macroalgas. Tal variação também foi verificada para o Hg, que apresentou maiores

concentrações em suspensívoros de Ferraz, microfitobentos de Punta Ullman, e depositívoros em Arctowski e Botany Point.

Figura 12. Razão isotópica de nitrogênio (‰) e desvio padrão em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros.

Figura 13. Concentrações médias e desvio padrão de As, Cd, Cr e Cu (mg kg^{-1}) em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros.

Figura 14. Concentrações médias e desvio padrão de Ni, Pb, Zn (mg kg^{-1}) e Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimentos, microfitobentos, macroalgas, suspensívoro, herbívoros, depositívoros e carnívoros.

4.6. Regressões lineares

Os resultados obtidos para metais pesados e as razões de isótopos de nitrogênio, possibilitam verificar o comportamento destes contaminantes em toda a baía estudada, por meio destes resultados foram realizadas regressões lineares que possibilitaram a verificação de bioacumulação, biomagnificação, ou mesmo a diminuição dos compostos ao longo da teia trófica da Baía do Almirantado.

Os gráficos apresentados na Figura 15 correspondem às regressões lineares realizadas entre a concentração de metais e $\delta^{15}\text{N}$ obtidas para todos os pontos de amostragem e todas as amostras de material biológico.

Correlações positivas, porém não significativas, foram observadas entre os elementos Cd ($r= 0,23$) e Zn ($r= 0,12$) e os isótopos de nitrogênio. Cobre apresentou correlação positiva e marginalmente significativa com $\delta^{15}\text{N}$ ($r=0,24$ $p=0,049$). Foram obtidas correlações negativas e não significativas para os elementos Cr ($r= -0,04$), Ni ($r= -0,17$), Pb ($r= -0,25$) e Hg ($r= -0,08$). Arsênio apresentou correlação significativa com $\delta^{15}\text{N}$ foi o As, com correlação negativa ($r= -0,36$ $p=0,004$).

Figura 15. Regressões lineares entre as concentrações obtidas para metais (mg kg⁻¹), mercúrio (μg kg⁻¹) e isótopo de nitrogênio (δ¹⁵N‰).

4.7. Fatores de bioacumulação e biomagnificação

O Fator de Bioacumulação foi calculado com base no estudo de Negri (2006), seguindo a fórmula:

$$FB = CMO / CMS$$

O fator de bioacumulação (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. Este fator foi utilizado para todas as espécies, exceto para as classificadas como suspensívoras, pois somente para estas não podemos considerar os sedimentos como principal fonte de metais. Nas Figuras 16 a 19 são apresentados os resultados obtidos para o fator de bioacumulação, sendo considerada a existência de bioacumulação quando $FB > 1$.

Foi observada a bioacumulação dos elementos As, Cd e Zn para a maioria das espécies em Ferraz, Punta Ullman e Botany Point, ou seja, pontos localizados na Enseada Martel.

Em Ferraz, a espécie que mais bioacumulou As foi a macroalga *C. jacquinoti*, Cd foi bioacumulado com maior intensidade pela macroalga *H. grandifolius* e a poliqueta *A. trissophyllus* bioacumulou Zn.

Em Punta Ullman a espécie com maior fator de bioacumulação de As foi a alga *H. grandifolius*, de Cd foi em *P. corrugatus* e de Zn foi em *Ps. charcoti*.

Em Botany Point, o maior fator de bioacumulação de As foi verificado no poliqueta *B. cristata*, de Cd na *Pista* sp e de Zn na *B. cristata*.

Em Arctowski o As apresentou bioacumulação na maioria das espécies, sendo que a espécie com o maior fator foi o molusco *P. mirabilis*.

Além disso, o Cd apresentou bioacumulação em poucas espécies, porém o fator foi muito elevado na estrela *O. validus*.

Figura 16. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Ferraz.

Figura 17. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Punta Ullman.

Figura 18. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Arctowski.

Figura 19. Fator de bioacumulação para as amostras biológicas de Botany Point.

Outro fator utilizado é o Fator de Biomagnificação, que segue o estudo de Rolff et. al. (1993), no qual o fator de biomagnificação é representado pela inclinação da reta (b) obtida na regressão linear entre a concentração do metal e $\delta^{15}\text{N}$. Rolff considera que na equação da reta da regressão ($y = a + b x$), o parâmetro a da reta é dependente da concentração inicial do elemento na base da teia trófica e o parâmetro b da reta indica quando ocorre biomagnificação do elemento ($b > 0$). Este fator considera a ocorrência de biomagnificação quando

b é positivo, independente da significância da regressão. As equações da reta obtidas estão apresentadas na Tabela 10, na qual se verifica que os elementos Cd ($b= 0,75$), Cu ($b= 1,59$) e Zn ($b=2,45$) apresentaram b positivo, indicando uma tendência de biomagnificação, que não foi confirmada pela regressão linear.

Tabela 10. Equação da reta da regressão linear entre os metais pesados e isótopos de nitrogênio.

Elemento	Equação da reta	R
As	$y= 44,93 - 3,24 x$	-0,36
Cd	$y= 0,35 + 0,75 x$	0,23
Cr	$y= 4,72 - 0,04 x$	-0,04
Cu	$y= 15,06 + 1,59 x$	0,24
Ni	$y= 7,27 - 0,27 x$	-0,17
Pb	$y= 3,75 - 0,18 x$	-0,25
Zn	$y= 84,25 + 2,45 x$	0,12
Hg	$y= 41,66 - 0,38 x$	-0,08

4.8. Análise de Agrupamentos

As análises de Agrupamentos foram realizadas para os sedimentos, por locais, e para a biota, por exemplar, para verificar a distribuição espacial dos metais e nas teias tróficas estudadas.

4.8.1. Análise de Agrupamentos em sedimentos

A análise de Agrupamentos para sedimentos foi realizada no software *Statistica*®, e seguiu o método de Ward e a medida de distância euclidiana. Os dados foram padronizados por z score [$z= (x - \text{média}) / \text{desvio padrão}$].

Nesta análise pode-se observar formação de dois grandes grupos: A, no qual o ponto Arctowski se encontra isolado dos demais, e o grupo B, com os

subgrupos b1, com o ponto Punta Ullman e b2 que agrupou Ferraz e Botany Point.

Figura 20. Dendrograma da distribuição dos locais (Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point) de acordo com a concentração de metais nos sedimentos.

4.8.2. Análise de Agrupamentos na biota

A fim de conhecer os grupos formados pela biota foram realizadas Análises de Agrupamentos utilizando todos os exemplares cada de local de amostragem. Para esta análise o software utilizado foi o *Primer*[®], os agrupamentos foram realizados pelo método de Bray Curtis e group average, os dados foram transformados por $\log(x+1)$.

O resultado desta análise para as espécies da estação Ferraz pode ser observado na Figura 21, na qual temos a formação de dois grupos: A que isolou a *Ascidiacea*, suspensívora; e B que se ramificou nos subgrupos b1 e b2. O subgrupo b1 isolou a esponja, e agrupou a macroalga *H. grandifolius*

com o carnívoro *P. corrugatus*. O subgrupo b2 se subdivide em três grandes subgrupos, o primeiro agrupou as macroalgas; o segundo agrupou microfitobentos, suspensívoros (*L. elliptica*), depositívoros (*Y. eightsii*, *B. villosa*) e carnívoros (*A. trissophyllus*, anêmona Anthozoa); e o terceiro agrupou a macroalga *H. grandifolius* com o herbívoro *N. concinna*, e o depositívoro *Amphioplus* sp. Nesta análise foram desconsiderados os resultados obtidos para Pb e Hg, devido ao baixo *n* amostral.

Figura 21. Dendrograma da distribuição das espécies de Ferraz de acordo com a concentração de metais.

Na estação de amostragem Punta Ullman o resultado da Análise de Agrupamentos para espécies (Figura 22) aponta para formação de dois grupos. Grupo A, que se subdivide em a1, com dois grandes subgrupos, o primeiro formado por carnívoros (*P. corrugatus*, *Pa. charcoti*), e o segundo formado por uma macroalga (*H. grandifolius*), um suspensívoro (*L. elliptica*), depositívoros (*Y. eightsii* e *B. villosa*) e um carnívoro (poliqueta *A. trissophyllus*); e a2 que agrupou microfitobentos, a Ascidiacea suspensívora, um depositívoro

(poliqueta *R. antarctica*) e um carnívoro (anêmona). No grupo B, podemos observar o subgrupo b1, que isolou a estrela carnívora *Ps. Charcoti*, e o subgrupo b2, que agrupou macroalgas e um molusco carnívoro (*D. kerguelensis*). Nesta análise os resultados obtidos para Cd, Pb e Hg foram desconsiderados, devido ao baixo *n* amostral.

Figura 22. Dendrograma da distribuição das espécies de Punta Ullman de acordo com a concentração de metais.

Considerando a Análise de Agrupamentos para as espécies da estação de amostragem Arctowski (Figura 23), verificou-se a formação do grupo A, que diferenciou significativamente o peixe carnívoro *Notothenia* sp, e do grupo B, que se subdivide em b1 e b2. Em b1 notamos o agrupamento de um herbívoro (*Lopyastis* sp), um depositívoro (*Henricia* sp) e dois equinodermos carnívoros (*O. validus* e *Abatus* sp). Em b2 estão agrupados macroalgas (*D. menziensis* e *H. grandifolius*), um herbívoro (*N. concinna*) e um molusco carnívoro (*P.*

mirabilis). Nesta análise os resultados obtidos para Cd, Pb e Hg foram desconsiderados, devido ao baixo *n* amostral.

Figura 23. Dendrograma da distribuição das espécies de Arctowski de acordo com a concentração de metais.

A Análise de Agrupamentos para as espécies de Botany Point resultou na Figura 24, no qual pode-se observar os grupos A e B. No grupo A ocorreu o isolamento do depositívoro *O. victoriae*, que diferiu significativamente das demais espécies. No grupo B, o subgrupo b1 isolou o poliqueta depositívoro *Pista* sp; e o subgrupo b2 se subdivide, o primeiro agrupamento corresponde aos microfitobentos, o poliqueta *B. villosa* (depositívoro) e a Ascidiacea (suspensívoro); o segundo agrupamento compreende a macroalga *D. menziensis*, com o poliqueta *B. cristata* (carnívoro) e o molusco *Y. eightsii* (depositívoro). Foram desconsiderados nesta análise os resultados obtidos para Hg, devido ao baixo *n* amostral.

Figura 24. Dendrograma da distribuição das espécies de Botany Point de acordo com a concentração de metais.

Após as Análises de Agrupamentos foram realizadas Análises de Simper para cada um dos pontos de amostragem, a fim de investigar quais metais estão determinando a similaridade entre as espécies em cada dendrograma. Em todos os locais e níveis tróficos o Zn é o metal que está contribuindo com maior porcentagem para a determinação da similaridade entre as espécies estudadas, com exceção das macroalgas de Punta Ullman e Arctowski, que tem sua similaridade direcionada pelo As.

5. Discussão

5.1. Metais em sedimentos

Observando os resultados obtidos para a concentração de metais nos sedimentos da Baía do Almirantado, percebe-se que os elementos não tiveram grandes variações dentro dos quatro locais de coleta.

Além disso, verificou-se que os elementos com maiores concentrações médias foram Cu ($62,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($62,5 \text{ mg kg}^{-1}$) quando comparados com os demais metais determinados, este comportamento coincide com os valores obtidos por Ribeiro *et. al.* (2011) para a Baía do Almirantado. A elevada concentração de Cu nos sedimentos da baía do Almirantado tem sido discutida em diversos trabalhos, segundo Machado *et. al.* (2001), o Cu pode estar associado à mineralização de calcopirita (sulfeto de Cu e Fe) na região. Além disso, Fourcade (1960) acredita que as altas concentrações de Cu nos sedimentos da Baía do Almirantado se devem à mineralogia destes sedimentos, carregados pela erosão glacial de rochas vulcânicas, como o basalto-andesito. Durante a diferenciação magmática o Cu, e outros metais, como o Zn, são incorporados em olivina, piroxeno e plagioclase, que compõem as rochas como o basalto-andesito (Salomons e Forstner, 1984). Desta forma, as elevadas concentrações de Cu e Zn nos sedimentos poderiam estar associadas a níveis naturais/ basais destes elementos na baía do Almirantado.

Alguns autores remetem os elevados valores de Cu e Zn em sedimentos coletados próximo das Estações de Pesquisa à uma possível influencia do esgoto e de resíduos de tinta da estação (Santos *et. al.*, 2005).

Apesar das altas concentrações de Cu e Zn em sedimentos, estes metais podem não afetar as teias tróficas da região devido a biodisponibilidade,

que é afetada pelas características dos sedimentos. Segundo Webber e Montone (2006), Cu e Zn se tornam mais tóxico e biodisponíveis quando encontrados em sua forma livre na água intersticial, o que os tornariam mais biodisponíveis em sedimentos arenosos, que não é o caso da região.

Na Tabela 11, está apresentada a comparação das concentrações de metais obtidas nos sedimentos com outros estudos, com coletas contemporâneas ao nosso (Santos *et. al.*, 2005), e posteriores (Santos *et. al.*, 2007; Silva, 2008; Ribeiro *et. al.*, 2011) nos quais foram quantificados os níveis de metais em sedimentos da Baía do Almirantado, e de estações pontuais como Ferraz.

Tabela 11. Concentrações de metais nos sedimentos no presente estudo e em estudos realizados anterior e posteriormente na Baía do Almirantado.

Local	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ferraz ^a	7,85	11,89	66,64	9,16	5,49	61,03
Punta Ullman ^a	6,01	11,06	60,76	8,55	5,35	59,03
Arctowski ^a	6,81	8,42	50,41	4,98	3,93	65,79
Botany point ^a	6,46	15,37	73,16	12,14	5,37	64,65
Ferraz ^b	—	31	92	10,1	10,5	89
Ferraz ^c	8 - 33	25 - 52	—	—	—	87 - 134
Ferraz ^d	—	10,71	75,07	10,38	7,78	69,10
Punta Ullman ^d	—	11,57	84,46	15,88	6,81	66,94
Botany point ^d	—	9,16	88,14	10,16	7,87	61,48
Baía do Almirantado ^e	2 - 12	7 - 12	47 - 84	3 - 10	3 - 11	44 - 89

^a Presente estudo coletas 2003

^b Santos 2005 coletas 2002/2003

^c Santos 2007 coletas 2004

^d Silva 2008 coletas 2005/2006

^e Ribeiro 2011 coletas 2006/2007

*para os trabalhos que utilizaram testemunhos usamos os resultados para a parcela de 0-2 cm.

Comparando os valores obtidos para metais nos sedimentos no presente estudo e aqueles observados em estudos posteriores (Tabela 11), percebe-se que houve enriquecimento contínuo nas concentrações de As, Cu,

Ni, Pb e Zn na Baía do Almirantado, Cr foi o único elemento que apresentou estabilidade em sua concentração. Desta forma, é possível afirmar que há um enriquecimento natural destes metais na região, visto que suas concentrações podem ser consideradas basais.

Observando a Análise de Agrupamentos por locais baseada nas concentrações dos metais em sedimentos, verifica-se que Arctowski, localizada na enseada Ezcurra, ficou isolada dos demais locais de coleta: Botany Point, Punta Ullman e Ferraz, localizados na enseada Martel. Para melhor entendimento desta distinção entre os locais, buscou-se na literatura dados sobre a caracterização destes pontos com base na classificação dos sedimentos. Na enseada Martel, os sedimentos são classificados como lama, característica comum a regiões abrigadas e de baixa hidrodinâmica. Enquanto que em Arctowski os sedimentos são classificados como lama arenosa e lama com cascalho, ou seja, sedimentos mais grossos, provavelmente devido sua proximidade com a desembocadura da Baía do Almirantado (Webber & Montone, 2006).

5.2. Metais na Biota

5.2.1. Visão geral e Bioacumulação de metais

Houve grande variação no comportamento dos metais pesados na biota Antártica, sendo que as espécies e grupos com maior concentração destes elementos variaram de acordo com o local em que foram amostrados.

A concentração de As variou entre $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $163,0 \text{ mg kg}^{-1}$, os maiores valores de As foram observados em macroalgas, exceto em Botany Point. Este comportamento é esperado, visto que a bioacumulação do As é

mais intensa em níveis de base da cadeia trófica (Jakimska *et. al.*, 2011). Além disso, resultados semelhantes foram obtidos por Farías (2002) na Enseada Potter e por Majer (2013) em Ferraz, que também observaram maior concentração de As na macroalga *Himantothallus grandifolius*.

A bioacumulação de As verificada no presente estudo também foi detectada na enseada Potter no ano de 2002 (Farías *et. al.*, 2007) e em Ferraz no ano de 2005 (Majer *et. al.*, 2013). A bioacumulação de As em algas na Antártica tem sido atribuída a um processo natural, devido à composição geológica da região e não devido à contaminação antropogênica (Farías *et. al.*, 2002; Farías *et. al.*, 2007). As algas assimilariam arseniato como um análogo do fósforo durante o processo de metabolismo, de forma que acumulariam As em seus tecidos (Murray *et. al.*, 2003).

Os resultados obtidos para Cd variaram entre $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e $58,6 \text{ mg kg}^{-1}$, este é um elemento tóxico para organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações (Farías *et. al.*, 2002). Cádmio apresenta uma tendência de distribuição particular na teia trófica, acumulando com maior intensidade em invertebrados bentônicos detritívoros, onívoros e em suspensívoros (Dalla Riva *et. al.*, 2004). Tal resultado condiz com o observado no presente estudo, no qual as maiores concentrações médias de Cd foram obtidas em suspensívoros em Ferraz e Punta Ullman.

O fator de bioacumulação indica a ocorrência deste processo com Cd em Ferraz, Punta Ullman e Botany Point. A bioacumulação de Cd também foi verificada em Baía Maxwell em *L. elliptica* (Ahn *et. al.*, 1996), em ilhas da Antártica em equinodermos, esponjas e algas (Moreno *et. al.*, 1997), na Ilha Rei George em *L. elliptica* (Ahn *et. al.*, 2001), em Baía Terra Nova em diversas

espécies bentônicas (Bargagli *et. al.*, 1996; Vodopivec *et. al.*, 2001; Dalla Riva *et. al.*, 2004; Grotti *et. al.*, 2008), no Estreito de McMurdo em esponjas e moluscos (Negri *et. al.*, 2006) e na cadeia trófica de Ferraz (Majer *et. al.*, 2013).

A bioacumulação de Cd na biota antártica é um fato registrado por diversos autores que tem sido relacionado à alta biodisponibilidade deste metal no ambiente marinho antártico, fato este possivelmente ligado ao afloramento de águas profundas enriquecidas, à proliferação de algas, e às altas concentrações de Cd na coluna d'água em determinadas regiões (Bargagli *et. al.*, 1996; Rodrigues *et. al.*, 2007).

Para Cr não foi verificada bioacumulação por meio do fator calculado, sua concentração variou entre 1,2 mg kg⁻¹ e 15,0 mg kg⁻¹, valores semelhantes aos obtidos em Baía Terra Nova e Cabo Evans por Grotti (2008). As maiores concentrações médias de Cr foram verificadas em microfitobentos, indicando que a fonte de Cr à biota foram os sedimentos.

As concentrações de Cu variaram entre 0,8 mg kg⁻¹ e 93,2 mg kg⁻¹, sendo que se observa maior concentração em microfitobentos em Ferraz e Punta Ullman, que indicam os sedimentos como fonte de Cu nestes locais, em depositívoros em Arctowski e em carnívoros em Botany Point. Concentrações semelhantes às deste estudo foram obtidas no molusco bivalve *L. elliptica* e na estrela do mar *O. validus* em Baía Terra Nova e Cabo Evans (Grotti *et. al.*, 2008) e no molusco *N. concinna* coletado na Ilha Rei George (Ahn *et. al.*, 2004). Não foi verificada tendência de bioacumulação de Cu para a maioria das espécies, segundo o fator de bioacumulação. Em estudo realizado em 2005, na região de Ferraz, também foi verificada a não bioacumulação de Cu na cadeia trófica (Majer *et. al.*, 2013).

As concentrações de Ni variaram entre 0,5 mg kg⁻¹ e 26,9 mg kg⁻¹, sendo que a maior concentração foi verificada em macroalgas de Ferraz, microfitobentos de Punta Ullman e Botany Point e em depositívoros de Arctowski. Segundo o fator calculado não ocorre bioacumulação de Ni em nenhuma das teias estudadas, a não bioacumulação de Ni também foi verificada na cadeia trófica de Ferraz por Majer (2013). Enquanto que em estudos realizados na Baía Maxwell, na Baía Terra Nova e em Cabo Evans, a acumulação de Ni foi verificada em moluscos e equinodermos (Ahn *et. al.*, 1996; Grotti *et. al.*, 2008).

O nível de Pb obtido no presente estudo variou de 0,8 mg kg⁻¹ a 9,7 mg kg⁻¹, estes valores foram superiores aos verificados por Grotti (2008), e condizem com os apresentados por Negri (2006). Observando o resultado obtido para o fator de bioacumulação de Pb, tal processo não foi verificado. As maiores concentrações de Pb foram verificadas em microfitobentos, exceto em Arctowski que foi verificada em carnívoros, apesar de grande parte da biota apresentar concentração de Pb abaixo do limite de detecção.

As concentrações mais elevadas no presente estudo foram as de Zn, que variaram entre 22,1 mg kg⁻¹ e 354,1 mg kg⁻¹, sendo encontrado em maiores concentrações em carnívoros em Ferraz e Botany Point, em suspensívoro em Punta Ullman e em macroalgas em Arctowski, indicando como possíveis fontes os sedimentos e a água. Na literatura foram encontrados valores médios superiores aos verificados no presente estudo, como na biota de Baía Maxwell, Ilha Decepção, Estreito de McMurdo, Ilha Rei George, Baía Terra Nova e Cabo Evans (Ahn *et. al.*, 1996; Deheyn *et. al.*, 2005; Negri *et. al.*, 2006; Santos *et. al.*, 2006; Grotti *et. al.*, 2008).

Segundo o cálculo do fator de bioacumulação, ocorre este processo para Zn nas teias tróficas de Ferraz, Punta Ullman e Botany Point, sendo que houve maior bioacumulação em carnívoros. Tal resultado não concorda com o verificado por Majer (2013) na cadeia trófica de Ferraz, apesar de que naquele trabalho a comparação da concentração de metais na biota e nos sedimentos foi realizada com resultados de sedimentos do trabalho de Ribeiro (2011), e não com sedimentos simultaneamente coletados como no presente estudo.

O mercúrio, elemento com comprovada possibilidade de biomagnificação, no presente estudo não apresentou biomagnificação e bioacumulação. Ao contrário de nossos resultados Dalla Riva (2004) observaram aumento da concentração de Hg na cadeia trófica da Baía Terra Nova.

A concentração de Hg variou de $20,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $81,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, estando abaixo do LQM em grande parte da biota. As maiores concentrações de Hg foram verificada em suspensívoro em Ferraz, este resultado é esperado visto que este metal não foi detectado nos sedimentos, provavelmente em Ferraz o Hg esteja dissolvido na água. Em Punta Ullman a maior concentração de Hg foi em microfitobentos, o que indica a possibilidade de deposição recente de Hg, visto que não foi detectado em sedimentos. Em Arctowski e Botany Point o Hg foi verificado em depositívoros, demonstrando a introdução deste elemento nestas teias tróficas. Bargagli (1998) observou concentrações variáveis de Hg na biota de Baía Terra Nova, mesmo não tendo o encontrando nos sedimentos, assim como no presente estudo. A presença de Hg na biota pode ocorrer devido à deposição atmosférica ou à presença natural em sedimentos

associado com matéria orgânica ou ligado a sulfetos (Bargagli, 1998; Dalla Riva *et. al.*, 2004; Santos *et. al.*, 2005).

5.2.2. Biomagnificação

A compreensão da biomagnificação nas teias tróficas estudadas é bastante complexa, pois apesar de ser característica das teias tróficas antárticas apresentarem poucos níveis e terem como base o Krill, em áreas costeiras a biomassa destes eufasiáceos é menor, e conseqüentemente, as teias tróficas costeiras tem uma estrutura mais longa e complexa (Bargagli *et. al.*, 1998).

Através dos resultados obtidos para o Fator de Biomagnificação (Rolff *et. al.*, 1993), que consideram a biomagnificação dos elementos de maneira geral nas teias, independentemente do local de amostragem, pode-se inferir que Cd, Cu e Zn apresentaram tendência a biomagnificação. Porém, este fator 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).

Considerando os resultados obtidos através das regressões lineares, que são mais robustos, percebe-se que Cd, Cu, Zn apresentaram correlações positivas entre a concentração dos elementos e a razão de isótopos de nitrogênio, porém somente para Cu a correlação foi marginalmente significativa. Portanto, o fator de biomagnificação pode ser uma ferramenta útil para detectar também o aumento da concentração de metais pesados com o

aumento do nível trófico, mesmo quando a regressão linear não se mostra significativa.

Observando novamente os gráficos de dispersão das regressões lineares e através de uma análise visual crítica, é possível inferir além dos resultados estatísticos. Com exceção do Cd, todos os metais apresentam uma distribuição bimodal, que pode ser verificada na Figura 25, na qual se destacam as duas modas com círculos pontilhados. Esta distribuição bimodal pode ser percebida entre os níveis 0 e 2 de $\delta^{15}\text{N}$, que compreendem as macroalgas, e entre os níveis 4 e 8 de $\delta^{15}\text{N}$, que correspondem aos herbívoros, depositívoros e carnívoros. Enquanto que nos níveis de 2 a 4 de $\delta^{15}\text{N}$ se encontram os suspensívoros, que possivelmente tem diferentes fontes de metais, e consequentemente destoam dos níveis encontrados nas demais classes pertencentes à teia trófica.

Figura 25. Distribuição bimodal nas regressões lineares entre as concentrações obtidas para metais (mg kg⁻¹), mercúrio (μg kg⁻¹) e isótopo de nitrogênio (δ¹⁵N‰).

Verificou-se uma leve tendência de aumento de Cd com o aumento do valor de $\delta^{15}\text{N}$, não confirmada pela regressão, que foi direcionada pelas altas concentrações de Cd somente na espécie de estrela carnívora *O. validus* de Arctowski. Apesar de não caracterizar biomagnificação, esta leve tendência merece atenção especial, pois este elemento não é essencial à biota, é reconhecido como um contaminante ambiental e sua bioacumulação tem sido registrada em diversos estudos realizados na Antártica, que indicam que este metal provem da ingestão de alimentos e é transferido entre as espécies da teia trófica Antártica (Bargagli *et. al.*, 1996; Cheung & Wang, 2008). Além disso, dados obtidos em Ferraz no ano de 2005 no estudo de Majer *et. al.* (2013) sugerem a ocorrência de biomagnificação de Cd na cadeia trófica estudada.

A tendência de biomagnificação de Cu foi confirmada através da correlação marginalmente significativa ($p= 0,049$) entre este elemento e isótopos de nitrogênio.

Verificou-se uma tendência de aumento nas concentrações de Zn na teia trófica, não confirmada pela regressão, este elemento acumulou preferencialmente em suspensívoro e carnívoros da Baía do Almirantado.

Assim como no estudo de Moreno (1997) na biota de diversas ilhas da Antártica, os metais essenciais Cu e Zn apresentaram maiores concentrações que metais sem função biológica, como o Cd. No estudo de Grotti (2008), na biota da Baía Terra Nova e Cabo Evans, foi verificada a bioacumulação de Cu e Zn, que segundo o autor estavam correlacionados, indicando fontes semelhantes.

A tendência de biomagnificação de Cu pode ser justificada pela presença de grandes quantidades deste elemento no ambiente Antártico e nos

sedimentos, e porque este metal é essencial, apresentando funções biológicas em organismos marinhos, como por exemplo, na constituição de enzimas, hemocianina e pigmentos respiratórios em moluscos e crustáceos. (Majer *et. al.*, 2013). Além disso, o Cu pode ser inserido no ambiente pelo uso de tintas antiincrustantes, muito comum próximo às bases antárticas (Negri *et. al.*, 2006).

5.2.3. Análise de Agrupamentos na biota

Os resultados obtidos para as Análises de Agrupamentos fornecem informações importantes sobre a acumulação dos metais nas diferentes espécies e teias tróficas estudadas.

Em Ferraz o grupo que isolou a Ascidiacea, suspensívora, a difere de todas as outras espécies. Os demais grupos, que diferiram entre si, envolveram espécies com variados hábitos alimentares e isolaram somente as macroalgas (Figura 30). Pode-se inferir que o Zn presente em suspensívoros tenha como fonte principal metais dissolvidos na água (Negri *et. al.*, 2006), por este motivo diferem das espécies bentônicas, que tem como fonte principal de metais os sedimentos.

O resultado da Análise de Agrupamentos para Punta Ullman não diferiu nenhum dos grupos formados, agrupou espécies carnívoras e macroalgas com eficiência.

Para Arctowski, a Análise de Agrupamentos diferencia o grupo que isolou o peixe *Notothenia* sp dos grupos formados por macroalgas, herbívoros, depositívoros e carnívoros. Possivelmente a fonte de metais para *Notothenia* sp seja a dieta (Santos *et. al.*, 2006), e por ser o único peixe seu metabolismo seja diferenciado.

Os agrupamentos formados para Botany Point diferenciaram o depositívoro *O. victoriae* das demais espécies amostradas. Esta espécie tem como principal fonte de alimento os sedimentos (Deheyn *et. al.*, 2005), que por sua vez concentram mais metais, demonstrando a separação da espécie por seu hábito alimentar.

Com exceção das macroalgas de Punta Ullman e Arctowski, as Análises de Agrupamento foram direcionadas pelo Zn em todas as teias tróficas estudadas, possivelmente porque este elemento é encontrado em grandes quantidades no ambiente Antártico, em sedimentos e na biota, as altas concentrações de Zn na biota podem ser explicadas pela essencialidade do metal para o metabolismo de organismos marinhos (Karadede-Akin & Unlu, 2007; Majer *et. al.*, 2013). Desta forma, a diferenciação de determinadas espécies nas teias estudadas pode ser justificada por questões metabólicas que diferem tanto especificamente, quanto em termos de grupos tróficos.

5.2.4. Comparação com a literatura

Foram realizadas comparações entre as concentrações de metais pesados obtidas no presente estudo para a biota e estudos realizados em diferentes locais da Antártica em anos anteriores, e posteriores a nossa amostragem. Tais comparações estão apresentadas nas Tabelas 12 a 25, que expõem as concentrações de metais pesados por espécie.

5.2.4.1. Macroalgas

As macroalgas são úteis no monitoramento de metais no ambiente aquático, pois correspondem basicamente a concentração de metais em solução e tem grande capacidade de retenção destes elementos (Farías *et. al.*, 2002; Farías *et. al.*, 2007). Além disso, as diversas espécies de macroalgas identificadas no ecossistema antártico fornecem abrigo e são recurso alimentar para diversos organismos, como ouriços, esponjas e peixes (Moreno *et. al.*, 1997; Santos *et. al.*, 2006; Farías *et. al.*, 2007). Em todas as macroalgas a fronde foi analisada.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de metais pesados obtidos no presente estudo para a macroalga *Himantothallus grandifolius* em Ferraz, Punta Ullman e Arctowski, e valores encontrados na literatura.

Os valores encontrados para As, Cd, Ni e Zn em *H. Grandifolius* condizem com os observados na literatura, e oscilam entre valores superiores e inferiores aos encontrados nos demais estudos. Cromo apresentou valores pouco superiores aos observados em *H. Grandifolius* coletadas nas Ilhas Windmill (Runcie e Riddle, 2004). Em Punta Ullman o Cu apresentou concentração superior à encontrada em todos os resultados da literatura e em Ferraz e Arctowski.

Tabela 12. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *H. grandifolius* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
<i>Himantothallus grandifolius</i>	2	Ferraz ^a	49,7 ± 20,4	2,5 ± 3,5	2,1 ± 0,2	2,8 ± 0,5	1,1 ± 0,7	34,6 ± 4,5
	2	Punta Ullman ^a	119,6 ± 61,5	1,9 ± 1,9	4,3 ± 0,1	12,7 ± 12,9	6,3 ± 3,2	45,7 ± 13,1
	2	Arctowski ^a	46 ± 9,6	<LQM	2,5 ± 1,0	3,5 ± 1,9	1,0 ± 1,4	38,8 ± 23,6
		Enseada Potter ^b	112 ± 4	<0,1	3,6 ± 0,19	1 ± 0,05	8,28 ± 0,47	2,5 ± 0,16
	17	Ilhas Windmill ^c	91 ± 30	7,5 ± 8,6	1,4 ± 0,7	3,2 ± 1,5	1,8 ± 1	72 ± 33
		Enseada Potter ^d	152 ± 33	—	—	—	—	—
		Ferraz ^e	14,84±0,58	0,25±0,02	—	3,53±0,04	0,85±0,06	21,73±0,15

^a Presente estudo. ^b Farías *et. al.*, 2002. ^c Runcie e Riddle, 2004. ^d Farías *et. al.*, 2007. ^e Majer *et. al.*, 2013.

Na Tabela 13 estão apresentadas as concentrações de metais pesados na espécie de macroalga *Cystosphaera jacquinoti* no presente estudo, e os resultados obtidos por Moreno (1997) na Base Jubany. Os níveis de Cd e Cu de ambos os estudos foram muito semelhantes, já o Zn apresentou maior concentração em Ferraz.

Tabela 13. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *Cystosphaera* sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
<i>Cystosphaera jacquinoti</i>	1	Ferraz ^a	135,3 ± 1,2	1,2 ± 2,8	3,6 ± 0,7	3,4 ± 1,2	8,2 ± 2,2	26,5 ± 0,2
<i>Cytosphaera</i> sp	2	Base Jubany ^b	—	1,1	—	3,45	—	17,2

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997.

Podem-se observar na Tabela 14 comparações dos valores obtidos para metais pesados no presente estudo, na estação de amostragem Ferraz, e na literatura para a espécie de macroalga *Adenocystis utricularis*.

O valor de As em *A. utricularis* é inferior aos valores observados na literatura. Percebe-se oscilação dos valores de Cd e Cu entre valores maiores

e menores que os obtidos nesta macroalga pela literatura. As concentrações de Cr, Ni e Zn foram elevadas em Ferraz quando comparadas com a literatura.

Tabela 14. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *A. utricularis* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn
<i>Adenocystis Utricularis</i>	2	Ferraz ^a	23,2 ± 2,5	2,4 ± 0,7	8,2 ± 5,3	5,0 ± 0,3	10,1 ± 2,3	40,8 ± 23,1
	3	Base Artigas ^b	—	0,48	—	0,21	—	2,3
		Enseada Potter ^c	32,6 ± 1,4	10,4 ± 0,67	1,8 ± 0,09	1,54 ± 0,07	3,96 ± 0,23	<0,1
	4	Baía Maxwell ^d	—	3 ± 0,12	—	6,3 ± 1,04	—	16,9 ± 3,5
		Enseada Potter ^e	40 ± 4	—	—	—	—	—

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Farias *et. al.*, 2002. ^d Ahn *et. al.*, 2004. ^e Farias *et. al.*, 2007.

Foram realizadas comparações os metais quantificados na macroalga *Ascoseira* sp em Ferraz, e os valores da literatura (Tabela 15).

Ascoseira sp apresentou concentração de As inferior aos demais estudos. Observando os valores obtidos para Cd e Cu em *Ascoseira* sp de Ferraz percebe-se grande variação, com valores inferiores e superiores aos observados na literatura. Enquanto que para Cr e Pb os valores obtidos nesta macroalga foram semelhantes aos obtidos na literatura. Atenção especial é dispensada ao Zn que apresentou elevadas concentrações em Ferraz.

Por fim, foram comparados os níveis de metais pesados nas espécies de macroalgas *Desmarestia menziensis* e *Desmarestia chordalis* do presente estudo, com macroalgas da mesma espécie ou família de estudos encontrados na literatura (Tabela 16).

Os valores encontrados para As e Cd nas macroalgas *Desmarestia* sp concordam com a literatura. As concentrações de Cr nestas macroalgas também concordam com a literatura, e somente Ferraz apresentou valor elevado. Cobre apresentou concentrações elevadas em *Desmarestia* sp de

Ferraz, Punta Ullman e Botany Point com relação à literatura. Os exemplares obtidos em Ferraz apresentaram concentrações de Ni superiores as dos demais locais e da literatura, enquanto que valores elevados de Zn foram observados em Arctowski e Botany Point. Chumbo apresentou concentrações que oscilam entre valores maiores e menores que a literatura.

Tabela 15. Concentração de metais pesados (média e desvio, padrão em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em *Ascosoira* sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
<i>Ascosoira</i> sp.	1	Ferraz ^a	23,1 ± 6,9	0,5 ± 4,6	4,2 ± 1,0	3,5 ± 1,1	10,4 ± 1,1	0,8 ± 10,0	62,5 ± 0,1	20,1 ± 55,3
<i>Ascosoira</i> sp	2	Base Jubany ^b	—	0,13	—	3,1	—	—	17,2	—
	3	Base Artigas ^b	—	0,07	—	0,51	—	—	8,21	—
<i>Ascosoira mirabilis</i>		Enseada Potter ^c	42,2 ± 1,9	1,66 ± 0,1	3,8 ± 0,21	9,11 ± 0,31	—	<0,6	13,3 ± 0,6	—
<i>Ascosoira mirabilis</i>		Enseada Potter ^d	52 ± 7	—	—	—	—	—	—	—

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Farias *et. al.*, 2002. ^d Farias *et. al.*, 2007.

Tabela 16. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *Desmarestia* sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Desmarestia menziensis</i>	2	Ferraz ^a	41,3 ± 0,3	1,1 ± 0,6	9,3 ± 2,7	9,2 ± 0,8	25,4 ± 2,1	<LQM	32,5 ± 7,0
<i>Desmarestia chordalis</i>	1	Ferraz ^a	25,9 ± 2,2	0,4 ± 0,5	4,1 ± 1,2	3 ± 2,2	15,6 ± 1,2	<LQM	26,5 ± 0,7
<i>Desmarestia menziensis</i>	1	Punta Ullman ^a	30,9 ± 2,3	0,4 ± 9,1	3,2 ± 1,6	6,7 ± 0,6	9,9 ± 1,1	0,8 ± 10,4	30,6 ± 0,5
<i>Desmarestia menziensis</i>	2	Arctowski ^a	47,9 ± 8,1	<LQM	2,3 ± 0,3	4,8 ± 2,3	1,9 ± 0	<LQM	286,7 ± 95,4
<i>Desmarestia menziensis</i>	1	Botany Point ^a	12,5 ± 10,8	<LQM	3 ± 1,7	10,4 ± 4,3	1,8 ± 7,6	4,4 ± 8,5	130,5 ± 2,4
<i>Desmarestia</i> sp	2	Base Jubany ^b	—	0,40	—	3,93	—	—	24,6
<i>Desmarestia antarctica</i>		Enseada Potter ^c	52,8 ± 2,2	<0,1	2,7 ± 0,17	<0,2	1,8 ± 0,11	<0,6	6,32 ± 0,22
<i>Desmarestia menziensis</i>	20	Ilhas Windmill ^d	46 ± 16	6,9 ± 2,8	1,7 ± 0,8	5,2 ± 3,4	7,5 ± 5,2	9,4 ± 7,6	62 ± 26
<i>Desmarestia</i> sp	10	Baía do Almirantado ^e	—	—	—	—	—	—	39,6
<i>Desmarestia antarctica</i>		Enseada Potter ^f	62 ± 7	—	—	—	—	—	

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Farias *et. al.*, 2002. ^d Runcie e Riddle, 2004. ^e Santos *et. al.*, 2006. ^f Farias *et. al.*, 2007.

5.2.4.2. Suspensívoros

Invertebrados suspensívoros acumulam metais presentes na água na forma dissolvida e particulada, e são úteis no monitoramento espacial e temporal destes elementos, neste trabalho foram investigados os níveis de metais em ascídias, esponjas e no molusco *L. elliptica*. Estes organismos passam por um período de escassez de alimentos durante o inverno da Antártica, sobrevivendo somente com as reservas acumuladas durante o verão (Arnaud, 1977 apud Moreno *et. al.*, 1997; Negri *et. al.*, 2006), período onde foram coletados os exemplares do presente estudo em 2003.

Na Tabela 17 estão apresentadas as concentrações de metais pesados em *Ascidacea* em Ferraz, Punta Ullman e Botany Point, e na literatura somente a concentração de Hg, todos os estudos analisaram o corpo inteiro deste suspensívoro.

As maiores concentrações de As e Zn em *Ascidacea* foram observadas em Punta Ullman, enquanto que para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni e Pb foram mais elevadas em Botany Point. Para Hg todos os valores obtidos foram superiores à literatura.

Observando a Tabela 18 é possível realizar comparações entre as concentrações de metais pesados em esponjas (Porifera) obtidas neste estudo e na literatura.

As concentrações de Cd, Cu, Zn e Hg encontradas em esponjas de Ferraz foram superiores a literatura, este comportamento era esperado, visto que os dados da literatura tiveram coletas anteriores à deste estudo e que supomos um enriquecimento natural e gradual destes elementos.

Tabela 17. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em *Ascidacea* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
<i>Ascidacea</i>	1	Ferraz ^a	<LQM	0,9 ± 3,6	6,5 ± 0,3	14 ± 1,0	3 ± 0,9	<LQM	132,3 ± 0,8	81,1 ± 10,3
	2	Punta Ullman ^a	2,2 ± 3,1	0,8 ± 0,02	3,6 ± 0,3	19,8 ± 5,7	2,9 ± 0,1	1,8 ± 0,3	194,0 ± 86,7	39,8 ± 8,1
	2	Botany Point ^a	6,8 ± 0,7	1,2 ± 0,004	7,0 ± 1,9	35,6 ± 0,1	5,9 ± 1,08	3,2 ± 0,4	181,2 ± 102,1	27,2 ± 1,2
	4	Baía Terra Nova ^b	—	—	—	—	—	—	—	0,10 ± 0,08

^a Presente estudo. ^b Bargagli *et. al.*, 1998.

Tabela 18. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em Porífera do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
Porífera	2	Ferraz ^a	Corpo inteiro	5,8 ± 0,8	12,7 ± 0,6	1,7 ± 0,1	22,8 ± 1,7	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	89,2 ± 0,9	34,1 ± 48,3
	3	Base Artigas ^b		—	3,71	—	3,15	—	—	37,77	—
	9	Baía Terra Nova ^c	Corpo inteiro	—	—	—	—	—	—	—	0,08 ± 0,05

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Bargagli *et. al.*, 1998.

O molusco *Laternula elliptica*, um dos maiores bivalves do ambiente marinho antártico, tem grande capacidade de acumulação de metais pesados em seus tecidos, portanto tem sido reportado como um excelente biomonitor para o acompanhamento espacial e temporal de metais nas águas costeiras da Antártica (Ahn *et. al.*, 1996; Ahn *et. al.*, 2001; Vodopivec *et. al.*, 2001; Ahn *et. al.*, 2002; Deheyn *et. al.*, 2005; Negri *et. al.*, 2006; Grotti *et. al.*, 2008; Silva, 2008). Mesmo com altas concentrações de metais em seus tecidos, este molusco tem mecanismos ecofisiológicos de inativação de alguns metais, principalmente Cd, Cu, Zn e Fe, como arginases e metalotioneínas (Rodrigues *et. al.*, 2007).

Os resultados obtidos para o molusco *Laternula elliptica* em Ferraz e Punta Ullman estão apresentados juntamente com dados da literatura para esta espécie na Tabela 19.

As concentrações de Cd e Zn em *L. elliptica* foram semelhantes às encontradas na literatura. Elevadas concentrações de Cr, Ni e Hg foram encontradas neste molusco em Ferraz, além de altas concentrações de Cu em Ferraz e Punta Ullman com relação à literatura. Chumbo apresentou altas concentrações, se assemelhando somente as encontradas pelo estudo de Silva (2008).

Tabela 19. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em *L. elliptica* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
<i>Laternula elliptica</i>	1	Ferraz ^a	Músculo	86 ± 1,9	7,4 ± 0,6	6,2 ± 1,4	68,2 ± 1,1	6,6 ± 4,3	9,8 ± 2,3	109,5 ± 0,5	38,8 ± 27,4
	1	Punta Ullman ^a	Músculo	28,1 ± 2,3	7,1 ± 0,4	1,9 ± 0,8	78,4 ± 0,4	1,4 ± 10,2	5,8 ± 3,9	97,3 ± 0,7	<LQM
	12	Baía Maxwell ^b		—	3,9 ± 1,25	1,69 ± 0,85	50 ± 20,2	2,74 ± 1,0	1,42 ± 0,39	115 ± 22	—
	9	Baía Terra Nova ^c	Músculo	—	—	—	—	—	—	—	0,24 ± 0,08
	10	Enseada Potter ^d		—	0,67 ± 0,36	—	4 ± 1,6	—	<0,5	14 ± 2,7	<0,04
		Baía Maxwell ^e	Brânquias	45	2,75	1,23	8,2	1,27	0,87	124	—
	6	Baía Terra Nova ^f	Músculo	—	47,2 ± 4,2	—	—	—	—	—	0,19 ± 0,02
	31	Estrito de McMurdo ^g		10 – 66	5 – 57	—	4,2 - 543	—	0,3 - 6,4	48 - 419	0,1 – 21
		Baía Terra Nova ^h	Tecidos moles	20,5 ± 0,7	18,9 ± 0,8	1,45 ± 0,19	12,4 ± 1,1	3,89 ± 0,34	0,56 ± 0,127	198 ± 10	—
		Cabo Evans ^h	Tecidos moles	24,7 ± 0,7	19,1 ± 0,8	0,66 ± 0,05	4,82 ± 0,2	1,93 ± 0,34	0,66 ± 0,12	226 ± 10	—
		Baía do Almirantado ⁱ	Corpo inteiro	—	29,1 ± 16	2,3 ± 0,78	30,4 ± 15,7	3,66 ± 1,41	7,72 ± 2,9	447, 4 ± 216,9	—

^a Presente estudo. ^b Ahn *et. al.*, 1996. ^c Bargagli *et. al.*, 1998. ^d Vodopivec *et. al.*, 2001. ^e Ahn *et. al.*, 2001. ^f Dalla Riva *et. al.*, 2004. ^g Negri *et. al.*, 2006. ^h Grotti *et. al.*, 2008. ⁱ Silva, 2008.

5.2.4.3. Herbívoro

O molusco gastrópode *Nacella concinna*, uma das maiores espécies de invertebrados de distribuição em manchas, é um herbívoro abundante na Antártica (Vodopivec *et. al.*, 2001; Ahn *et. al.*, 2002; Santos *et. al.*, 2006), através da pastagem da superfície de fundo, durante sua alimentação ocorre também à ingestão de sedimentos e material particulado recém depositado (Weihe *et. al.*, 2010). Desta forma, a fonte de metais pesados para este molusco provém da sua dieta baseada em algas e diatomáceas, sedimentos que são sumidouros destes elementos, além de absorção direta da água pelas brânquias (Ahn *et. al.*, 2002; Santos *et. al.*, 2006; Weihe *et. al.*, 2010). Diversos estudos tem verificado acumulação de metais pesados nesta espécie em diferentes regiões da Antártica (Moreno *et. al.*, 1997; Vodopivec *et. al.*, 2001; Ahn *et. al.*, 2002; Ahn *et. al.*, 2004; Weihe *et. al.*, 2010).

O molusco *N. concinna* foi coletado somente em Ferraz e Arctowski, os resultados de metais pesados quantificados nesta espécie no presente estudo e na literatura estão apresentados na Tabela 20.

As concentrações de Cd, Cr, Cu e Pb em *N. concinna* foram semelhantes às observadas na literatura, oscilando entre valores pouco superiores e inferiores, provavelmente devido a grande variedade de regiões e datas de amostragem. Valores superiores aos da literatura foram obtidos para As, Ni e Zn neste molusco.

Tabela 20. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *N. concinna* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Nacella concinna</i>	1	Ferraz ^a	Músculo do pé	11,9 ± 11,9	1,1 ± 2,5	2,6 ± 0,9	3,3 ± 1,1	2,9 ± 2,6	1,8 ± 27,7	74,4 ± 0,7
	1	Arctowski ^a	Músculo do pé	12,9 ± 5,5	2,8 ± 0,3	2,7 ± 2,1	2,9 ± 1,3	3,3 ± 5,1	<LQM	102,3 ± 0,7
	26	Base Jubany ^b		–	1,79	–	1,41	–	–	8,59
	10	Enseada Potter ^c		–	3,27 ± 0,8	–	9,6 ± 2,06	–	<0,5	11 ± 1,3
	42	Ilha Rei George ^d	Corpo inteiro	–	5,04 ± 1,56	2,16 ± 0,58	27,6 ± 5,4	–	1,42 ± 0,39	69,9 ± 7,7
	dezenas	Baía do Almirantado ^e		–	–	–	–	–	–	64,4
		Enseada Potter ^f	Brânquias	–	6,2 ± 2,7	–	–	–	–	43,04 ± 14,69
		Ferraz ^g		6,26±0,60	1,76±0,01	–	3,41±0,02	0,37±0,06	5,92±0,38	53,72±0,32

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Vodopivec *et. al.*, 2001. ^d Ahn *et. al.*, 2002. ^e Santos *et. al.*, 2006. ^f Weihe *et. al.*, 2010. ^g Majer *et. al.*, 2013.

5.2.4.4. Depositívoros

O equinodermo ofiuroide *Ophionotus victoriae* tem hábitos alimentares depositívoro e onívoro, sendo seu principal alimento os sedimentos (Deheyn *et. al.*, 2005). Os níveis de metais em diferentes locais da Antártica neste ofiuroide demonstraram acumulação de metais, em especial elementos essenciais como Al, Fe e Zn (Deheyn *et. al.*, 2005).

O equinodermo *Ophionotus victoriae* foi encontrado somente em Botany Point, os resultados obtidos para disco e braço deste ofiuroide estão apresentados na Tabela 21, bem como resultados encontrados na literatura.

As concentrações de As e Cu em *O. victoriae* foram superiores as encontradas na literatura. Cádmio e Pb apresentaram resultados semelhantes aos da literatura para este depositívoro. Por fim, as concentrações de Cr, Ni e Zn nesta espécie foram inferiores as observadas nos demais estudos.

Tabela 21. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *O. victoriae* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Ophionotus victoriae</i>	3	Botany Point ^a	3,7 ± 0,8	1,0 ± 0,1	2,6 ± 0,5	3,4 ± 2,7	5,5 ± 0,4	0,6 ± 0,5	47,4 ± 4,3
		Ilha Rei George ^b	2,5 ± 0,6	1 ± 0,15	18 ± 9	1,5 ± 0,6	11,5 ± 8	0,6 ± 0,1	51 ± 13,5

^a Presente estudo. ^b Deheyn *et. al.*, 2005.

5.2.4.5. Carnívoros

Equinodermo

A estrela do mar *Odontaster validus* utiliza uma grande variedade de itens alimentares e tipos de alimentação, sendo preferencialmente carnívora, e sofre baixa pressão de predação nas águas antárticas, apresentando grande longevidade (Arnaud, 1977 apud Moreno *et. al.*, 1997). Desta forma, este

equinodermo pode acumular metais através de sua dieta por longos períodos, estudos relatam acumulação preferencial de Cd, Cu e Zn nesta espécie em diferentes locais da Antártica (Moreno *et. al.*, 1997; Grotti *et. al.*, 2008; Silva, 2008).

Somente em Arctowski foi coletado o equinodermo *O. validus* no qual foram observadas as concentrações de metais pesados apresentadas na Tabela 22.

Comparando os valores de metais pesados em *O. validus* do presente estudo com a literatura pode-se observar que há grande variação de concentrações de Cd, Cr, Cu e Zn. Sendo que o nível de As em *O. validus* foi menor que a literatura e o Hg foram muito superior ao dos demais estudos.

Tabela 22. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em *O. validus* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
<i>Odontaster validus</i>	2	Arctowski ^a	Corpo inteiro	11,4 ± 8,8	48,9 ± 13,9	3,7 ± 1,2	48,8 ± 19,7	5,4 ± 1,0	76,4 ± 48,5	22,1 ± 31,2
	6	Base Artigas ^b		—	14,71	—	8,92	—	24,2	—
	16	Baía Terra Nova ^c	Tecidos moles	—	—	—	—	—	—	0,17 ± 0,10
	12	Baía Terra Nova ^d	Gônadas	—	178 ± 16	—	—	—	—	0,32 ± 0,02
		Baía Terra Nova ^e	Tecidos moles	12,8 ± 0,7	112 ± 2	3,79 ± 0,19	30,2 ± 1,1	2,33 ± 0,34	256 ± 10	—
		Cabo Evans ^e	Tecidos moles	20 ± 0,7	267 ± 2	2,86 ± 0,19	41,4 ± 1,1	2,13 ± 0,34	284 ± 10	—
		Baía do Almirantado ^f	Corpo inteiro	—	17,4 ± 12,1	2,37 ± 1,12	85,9 ± 29,4	1,05 ± 0,35	113,1 ± 42,4	—

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Bargagli *et. al.*, 1998. ^d Dalla Riva *et. al.*, 2004. ^e Grotti *et. al.*, 2008. ^f Silva, 2008.

Nemertineo

Exemplares do nemertineo carnívoro *Parborlasia corrugatus* foram coletados em Ferraz e Punta Ullman, as concentrações de metais obtidas na espécie neste estudo e na literatura estão apresentadas na Tabela 23, todas utilizaram para a análise o corpo inteiro.

Os níveis de As, Cr, Cu, Ni e Hg em *P. corrugatus* foram superiores no presente estudo com relação aos resultados da literatura. Enquanto que as concentrações de Cd e Zn no nemertineo tiveram grande variação na literatura, portanto os apresentaram valores maiores e menores que a literatura no presente estudo.

Tabela 23. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹; exceto para Hg em µg kg⁻¹) em *P. corrugatus* do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
<i>Parborlasia corrugatus</i>	1	Ferraz ^a	25,8 ± 1,2	4,9 ± 1,6	3,4 ± 1,3	7,6 ± 2,0	1,1 ± 15	162,3 ± 0,5	32,5 ± 30,5
	1	Punta Ullman ^a	9,1 ± 3,0	4,0 ± 0,8	1,2 ± 2,5	18,2 ± 0,7	<LQM	142,9 ± 0,4	<LQM
	2	Base Artigas ^b	—	0,4	—	0,6	—	33	—
	3	Baía Terra Nova ^c	—	21,5 ± 1,4	—	—	—	—	0,34 ± 0,05
		Baía Terra Nova ^d	6,56 ± 0,27	14,2 ± 0,8	0,83 ± 0,05	3,71 ± 0,2	0,76 ± 0,04	172 ± 10	—
		Ferraz ^e	18,59±0,61	5,02±0,03	—	18,51±0,2	0,48±0,09	158,57±0,32	—

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Dalla Riva *et. al.*, 2004. ^d Grotti *et. al.*, 2008. ^e Majer *et. al.*, 2013.

Cnidário

A anêmona aqui chamada de Anthozoa é um invertebrado, com hábitos alimentares carnívoros, sendo a dieta a sua principal fonte de metais pesados (Moreno *et. al.*, 1997).

A anêmona foi obtida em Ferraz e Punta Ullman, e os resultados obtidos para metais estão expostos na Tabela 24, juntamente com os valores da literatura.

Arsênio, Cr e Ni apresentaram concentrações superiores em Punta Ullman; as concentrações de Cr foram superiores às observadas na literatura; enquanto as concentrações de Zn foram inferiores às da literatura.

Tabela 24. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em Anthozoa do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	As	Cr	Cu	Ni	Zn
Anthozoa	1	Ferraz ^a	Corpo inteiro	9,6 ± 11,6	8,5 ± 0,8	13,5 ± 0,4	3,3 ± 3,8	120,2 ± 0,2
	1	Punta Ullman ^a	Corpo inteiro	16 ± 2,4	11,6 ± 0,5	20,1 ± 0,4	5,2 ± 0,9	114,3 ± 0,1
	1	Base Artigas ^b		—	—	0,6	—	149

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997.

Peixe

O peixe *Notothenia* sp, vive principalmente em ambientes bentônicos do infralitoral, é onívoro/ carnívoro e uma grande variedade de espécies e níveis tróficos fazem parte de sua dieta, que inclui organismos bentônicos e pelágicos (Moreno *et.al.*, 1997; Santos *et. al.*, 2006), sendo a dieta a principal via de entrada de metais pesados para este organismo.

O peixe *Notothenia* sp foi coletado somente em Arctowski, os níveis de metais observados no exemplar do presente estudo, bem como em outros estudos estão apresentados na Tabela 25.

A concentração de Cu no peixe em Arctowski foi superior à observada na literatura. Os níveis de Zn observados neste carnívoro tiveram grande variação entre os locais, oscilando entre valores maior e menor que o observado em Arctowski.

Tabela 25. Concentração de metais pesados (média e desvio padrão, em mg kg⁻¹) em *Notothenia* sp. do presente estudo e em estudos realizados na Antártica.

Espécie	N	Local	Tecido	Cu	Zn
<i>Notothenia</i> sp.	1	Arctowski ^a	Músculo	0,9 ± 9,3	23,7 ± 0,2
<i>Notothenia coriiceps</i>	28	Ilha Laurie ^b		0,04 - 0,5	1 - 6,7
<i>Notothenia</i> sp.	3	Baía do Almirantado ^c		—	64,6

^a Presente estudo. ^b Moreno *et. al.*, 1997. ^c Santos *et. al.*, 2006.

5.2.5. Biomonitorios

A crescente presença de metais no continente antártico evidencia a necessidade de monitoramento ambiental continental e marinho, para tanto a investigação das variações temporais da concentração de metais na biota deve ser realizada utilizando biomonitorios adequados (Grotti *et. al.*, 2008).

Para que organismos sejam considerados biomonitorios ideais eles devem seguir alguns pré-requisitos como: abundância e representatividade da área estudada, pouca movimentação ou migração, de fácil identificação e coleta, suportar variações de salinidade, e ter capacidade de acumulação de contaminantes. A maioria dos estudos que buscam encontrar biomonitorios foi realizada com invertebrados, principalmente moluscos e crustáceos (Vodopivec *et. al.*, 2001).

No presente estudo, alguns organismos foram considerados bons biomonitorios da contaminação por metais pesados, entre eles os moluscos *Laternula elliptica* e *Nacella concinna*, e as macroalgas (Berkman & Nigro, 1992; Ahn *et. al.*, 1996; Farías *et. al.*, 2002; Ahn *et. al.*, 2002; Brey *et. al.*, 2011).

O trabalho de Ahn (1996), que quantificou metais pesados em *L. elliptica* na costa da Ilha Rei George, tem resultados considerados como valores de linha de base de metais na biota. Desde então a espécie, que

mostrou forte acumulação de metais, foi reconhecida como organismo sentinela para o monitoramento ambiental antártico devido sua alta densidade populacional, ampla distribuição, tamanho corporal e capacidade de tolerar altas concentrações de metais em seus tecidos (Mauri *et. al.*, 1990; Berkman e Nigro, 1992).

Observando a literatura, percebe-se que o molusco *Laternula elliptica* tem sido reconhecido por diversos autores como um biomonitor adequado de metais pesados em diversas regiões da antártica (Mauri *et. al.*, 1990; Berkman e Nigro, 1992; Ahn *et. al.*, 1996; Ahn *et. al.*, 2001; Vodopivec *et. al.*, 2001; Dalla Riva *et. al.*, 2004, Negri *et. al.*, 2006; Grotti *et. al.*, 2008; Silva 2008; Brey *et. al.*, 2011).

No presente estudo, foi verificada a acumulação de todos os metais investigados em exemplares de *Laternula elliptica* coletados em Ferraz e Punta Ullman, fato que confirma que a espécie pode ser considerada um biomonitor adequado da contaminação por metais a longo prazo nas águas antárticas.

6. Conclusão

Foram determinadas com sucesso as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg em sedimentos e na biota da Baía do Almirantado. Para que esta quantificação fosse possível, diversos experimentos foram realizados. Todos os processos envolvidos na escolha e validação das metodologias de digestão e análise de metais pesados, bem como as técnicas utilizadas para o controle de qualidade foram apresentados, confirmando sua acurácia e precisão.

Os resultados obtidos possibilitaram o delineamento de um perfil espacial da Baía do Almirantado, pois os níveis de metais obtidos nos sedimentos variaram conforme o local de amostragem. Sedimentos amostrados em Ferraz apresentaram maiores concentrações de As e Pb, em Botany Point foram encontrados Cr, Cu e Ni em concentrações superiores e em Arctowski se destacou o Zn, este último local se diferencia dos demais pela granulometria dos sedimentos e localização próxima a desembocadura da baía. Considerando toda a Baía do Almirantado foram encontradas elevadas concentrações de Cu e Zn, atribuídas à composição geológica da região.

Os resultados obtidos para metais na biota permitem conhecer o padrão de distribuição e bioacumulação destes elementos em todos os pontos de amostragem, através de diferentes técnicas, entre elas: o Fator de Bioacumulação, a classificação das espécies segundo seus hábitos alimentares e as Análises de Agrupamentos. Verificou-se bioacumulação de As em toda a Baía do Almirantado, e bioacumulação de Cd e Zn em Ferraz, Punta Ullman e Botany Point, a assimilação destes elementos pela biota tem sido

reportada como um processo natural, cuja fonte é a composição geológica local e a presença destes elementos diluídos na água.

Além disso, buscou-se avaliar a ocorrência de biomagnificação por meio do Fator de Biomagnificação, e de regressões lineares e correlações associadas aos resultados de isótopos de nitrogênio. Como esperado para um ambiente com baixa biodisponibilidade de contaminantes, não foi verificada a ocorrência de biomagnificação de Hg. Somente Cu apresentou tendência a biomagnificação na teia trófica da Baía do Almirantado, sua presença vem sendo atribuída aos níveis naturais deste elemento na composição geológica e altos níveis em sedimentos.

Neste estudo, o molusco *Laternula elliptica* se apresentou como um bom biomonitor das concentrações de metais pesados para a Baía do Almirantado e o ambiente Antártico, para todos os elementos analisados, sendo indicado para estudos de monitoramento.

Finalmente, os resultados foram uteis para o monitoramento e compreensão da contaminação por metais na Antártica, os níveis de metais em sedimentos servem como níveis de base para a Baía do Almirantado e as concentrações na biota podem ser utilizadas para comparação com estudos presentes e futuros. Estes dados se tornam ainda mais relevantes após o acidente que destruiu a EACF na Baía do Almirantado e possivelmente disponibilizou diversos metais para o ambiente, sedimentos e biota. Portanto, sugere-se que estudos envolvendo diferentes matrizes sejam realizados nas proximidades da estação, abordando principalmente metais não essenciais à biota, além de Cu e Zn, que apresentam altas concentrações na região.

7. Referências Bibliográficas

- Abdallah, M. A. M. 2008. Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. *Journal of Marine Systems*, 73: 114-122.
- Ahn, I.Y.; Chung, K. H.; Choi, H. J. 2004. Influence of glacial runoff on baseline metal accumulation in the Antarctic limpet *Nacella concinna* from King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 119-141.
- Ahn, I. Y.; Kang, J.; Kim, K. W. 2001. The effect of body size on metal accumulations in the bivalve *Laternula elliptica*. *Antarctic Sci.*, 13 (4): 355-362.
- Ahn, I.Y.; Kim, K. W.; Choi, H. J. 2002. A baseline study on metal concentrations in the Antarctic limpet *Nacella concinna* (Gastropod: Patellidae) on King George Island: variations with sex and body parts. *Mar. Pollut. Bull.*, 44: 421–431.
- Ahn, I.Y.; Lee, S.H.; Kim, K.T.; Shim, J.H.; Kim, D.Y. 1996. Baseline heavy metal concentrations in the Antarctic clam, *Laternula elliptica* in Maxwell Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 32: 592–598.
- Arnaud, P.M. 1977. Adaptations within the Antarctic marine benthic ecosystem. In LLANO, G.A., ed. Adaptations within Antarctic ecosystems. Washington, DC: Smithsonian Institution, 135–157. **apud** Moreno, J. E. A. d.; Gerpe, M.S.; Moreno, V.J.; Vodopivec, C. 1997. Heavy metals in Antarctic organisms. *Polar Biology*, 17: 131–140.
- Bargagli, R.; Monaci, F.; Sanchez-Hernandez, J.C.; Cateni, D. 1998. Biomagnification of mercury in an Antarctic marine coastal food web. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 169: 65-76.
- Bargagli, R.; Nelli, L.; Ancora, S.; Focardi, S. 1996. Elevated cadmium accumulation in marine organisms from Terra Nova Bay (Antarctica). *Polar Biol.*, 16: 513-520.
- Berkman, P. A.; Nigro, M. 1992. Trace metal concentrations in Scallop around Antarctica: extending the mussel watch Programme to the Southern Ocean. *Mar. Pollut. Bull.*, 24: 322-323.

- Boutron, C. F.; Wolff, E. W. 1989. Heavy metal and sulphur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica. *Atmospheric Environment*, 23: 1669-1675.
- Brey, T.; Voigt, M.; Jenkins, K.; Ahn, I-Y. 2011. The bivalve *Laternula elliptica* at King George Island – a biological recorder of climate forcing in the West Antarctic Peninsula region. *Journal of Marine Systems*, 88: 542-552.
- Cabana, G., Rasmussen, J. B. 1994. Modelling food-chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*, 371:255-257.
- Cheung, M. S., Wang, W., 2008. Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes. *Mar. Pol. Bull.*, 56: 2082-2105.
- Clason, B.; Duquesne, S.; Liess, M.; Shulz, R.; Zauke, G. P. 2003. Bioaccumulation of trace metals in the Antarctic amphipod *Paramoera walker* (Stebbing, 1906): comparison of two compartment and hyperbolic toxicokinetic models. *Aquatic Toxicology*, 65:117-140.
- Corbisier, T.N., Petti, M.A.V., Skowronski, R.S.P., Brito, T.A.S., 2004. Trophic relationships in the nearshore zone of Martel Inlet (King George Island, Antarctica): $\delta^{13}\text{C}$ stable isotope analysis. *Polar Biol.*, 27: 75-82.
- Dalla Riva, S.; Abelloschi, M.L.; Magi, E.; Soggia, F. 2004. The utilization of the Antarctic environmental specimen bank (BCAA) in monitoring Cd and Hg in an Antarctic coastal area in Terra Nova Bay (Ross Sea—Northern Victoria Land). *Chemosphere*, 56: 59–69.
- Deheyn, D. D.; Gendreau, P. Baldwin, R. J.; Latz, M. I. 2005. Evidence for enhanced bioavailability of trace elements in the marine ecosystem of Deception Island, a volcano in Antarctica. *Marine Environmental Research*, 60: 17-24.
- Demirezen, D.; Uruç, K. 2006. Comparative study of trace elements in certain fish, meat and meat products. *Meat Science*, 74: 255-260.
- Departament of Ecology Report. 2007. A comparison of two analytical methods for measuring Mercury in fish tissue. nº 07- 03- 041. Disponível em: <<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/publications/0703041.pdf>>.
- Acesso em: 06 jul. 2012.

- EPA. 1991. Metals Manual of 1991. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- Fariás, S.S.; Pérez Arisnabarreta, S.; Vodopivec, C.; Smichowski, P. 2002. Levels of essential and potentially toxic trace metals in Antarctic macroalgae. *Spectrochim. Acta part. B.*, 57: 2133–2140.
- Fariás, S.; Smichowski, P.; Vélez, D.; Montoro, R.; Curtosi, A.; Vodopivec, C. 2007. Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae. *Chemosphere*, 69: 1017-1024.
- Fourcade, N.H. 1960. Estudio geológico y petrográfico de Caleta Potter, isla 25 de Mayo, Islas Shetland del Sur, Instituto Antártico Argentino, Publicación No. 8, 115p.
- Gheller P. F. & T. N. Corbisier. 2007. Nematódeos como indicadores de impacto antrópico próximo à Estação Antártica Comandante Ferraz (Ilha Rei George – Antártica). *In: 15º Simpósio Brasileiro sobre Pesquisa Antártica*, 19 a 21 set/2007; São Paulo – SP.
- Gorski, P.R.; Cleckner, L.B.; Hurley, J.P.; Sierszen, M.E.; Armstrong, D.E. 2003. Factors affecting enhanced mercury bioaccumulation in inland lakes of Isle Royale National Park. USA. *The Science of The Total Environ.*, 304: 327-348.
- Gray, J.S., 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar. Pollut. Bull.*, 45:, 46-52.
- Grotti, M.; Soggia, F.; Lagomarsino, C.; Dalla Riva, S.; Goessler, W.; Francesconi, K.A. 2008. Natural variability and distribution of trace elements in marine organisms from Antarctic coastal environments. *Antarct. Sci.*, 20: 39-51.
- Hong, S.; Kang, C. Y.; Kang, J. 1999. Lichen biomonitoring for the detection of local heavy metal pollution around King Sejong Station, King George Island, Antarctica. *Korean J. Polar Res.*, 10: 17-24.
- 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.

- Jakimska, A.; Konieczka, P.; Skóra, K.; Namieśnik, J. 2011. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part I: The role and impact of heavy metals on organisms. *Pol. J. Environ. Stud.*, 20: 1117-1125.
- Jerez, S.; Motas, M.; Palacios, M. J.; Valera, F.; Cuervo, J. J.; Barbosa, A. 2011. Concentration of trace elements in feathers of three Antarctic penguins and interspecific differences. *Environmental Pollution*, 159: 2412-2419.
- Jiménez, B.; Fossi, M.C.; Nigro, M.; Focardi, S. 1999. Biomarker approach to evaluating the impact of scientific stations on the Antarctic environment using *Tremutomus bernacckii* as a bioindicator organism. *Chemosphere*, 39: 2073-2087.
- 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.
- Kazi, T. G.; Jamali, M. K.; Arain, M. B.; Afrid, H. I.; Jalbani, N.; Sarfraz, R. A.; Ansari, R. 2009. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 1391–1398.
- Kennicutt II, M. C.; McDonald, S.; Sericano, J.; Boothe, P.; Oliver, J.; Safe, S.; Presley, B. J.; Liu, H.; Wolfe, D.; Wade, T. L.; Crockett, A.; Bockus, D. 1995. Human contamination of the marine environment Arthur Harbor and McMurdo Sound, Antarctica. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1279-1287.
- King, C. K., & Riddle, M. J. 2001. Effects of metal contaminants on the embryonic and larval development of the common Antarctic sea urchin *Sterechinus neumayeri* (Meissner). *Marine Ecology Progress.*, 215: 143–154.
- Machado, A.; Lima, E.F.; Chemale Jr. F.; Liz, J.D.; Ávila, J.N. 2001. Química mineral de rochas vulcânicas da Península Fildes (Ilha Rei George), Antártica. *Rev. Bras.Geoc.*, 31: 299–306.
- Majer, A. P.; Petti, M. A.; Corbisier, T. N.; Ribeiro, A. P.; Theophilo, C. Y.; Ferreira, P. A.; Figueira, R. C. 2013. Bioaccumulation of potentially toxic trace elements in benthic organisms of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Mar. Pollut. Bull.* doi: (<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.015>).

- 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.
- Mauri, M.; Orlando, E.; Nigro, M.; Regoli, F. 1990. Heavy metals in the Antarctic scallop *Adamussium colbecki*. *Marine Ecology*, 67: 27-33.
- Mesl, IAEA Marine Environment studies laboratories. 1998. Mineralization procedures for sediment and biological materials. Standard operating procedures, IAEA, Mônaco.
- Montone, R.C., Taniguchi, S., Weber, R.R. 2001. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island. Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 42: 611–614.
- 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. 283f.
- Moreno, J. E. A. d.; Gerpe, M.S.; Moreno, V.J.; Vodopivec, C. 1997. Heavy metals in Antarctic organisms. *Polar Biology*, 17: 131–140.
- Mullins, E. 1994. Introduction to control charts in the analytical laboratory. *Analyst*, 119: 369-375.
- Murray, L.A.; Raab, A.; Marr, I.L.; Feldmann, J. 2003. Biotransformation of arsenate to arsenosugars by *Chlorella vulgaris*. *Appl. Organomet. Chem.*, 17: 669–674.
- Negri, A.; Burns, K.; Boyle, S.; Brinkman, D.; Webster, N. 2006. Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, Antarctica. *Environ. Pollut.*, 143: 456-467.
- Nygard, T.; Lie, E.; Rov, N.; Steinnes, E. 2001. Metal dynamics in an Antarctic food chain. *Mar. Pollut. Bull.*, 42: 598-602.
- Peterson, B.J., Fry, B., 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Ann. Rev. Ecol. System.*, 18: 293-320.
- Petri, G.; Zauke, G.P. 1993. Trace metals in crustaceans in the Antarctic Ocean. *Ambio*, 22: 529-/536.
- Post, D.M., 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods and assumptions. *Ecology*, 83: 703-718.

- Ribeiro, A.P. 2006. **Procedimento de fracionamento comparado à modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimento da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas. Universidade de São Paulo, São Paulo. 148f.
- Ribeiro, A.P.; Figueira, R. C. L.; Martins, C. C.; Silva, C. R. A.; França, E. J.; Bícigo, M. C.; Mahiques, M. M.; Montone, R. C. 2011. Arsenic and trace metal contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 62: 192-196.
- Rodrigues, E.; Vani, G. S.; Lavrado, H. P. 2007. Nitrogen metabolism of the Antarctic bivalve *Laternula elliptica* (King & Broderip) and its potential use as biomarker. *Oecol. Bras.*, 11: 37-49.
- Rolff, C.; Broman, D.; Naf, C.; Zebuhr, Y. 1993. Potential biomagnification of PCDD/Fs – New possibilities for quantitative assessment using stable isotope trophic position. *Chemosphere*, 27: 461-468.
- Runcie, J.W.; Riddle, M.J. 2004. Metal concentrations in macroalgae from East Antarctica. *Mar. Pol. Bull.*, 49: 1109-1126.
- Salomons, W.; Förstner, U. 1984. **Metals in the Hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlin. 349p.
- Santos, I. R.; Fávaro, D. I. T.; Schaefer, C. E. G. R.; Silva Filho, E. V. 2007. Sediment geochemistry in coastal maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from rare earths and others elements. *Marine Chemistry*, 107: 464-474.
- Santos, I.R.; Silva-Filho, E.V.; Schaefer, C.E.; Albuquerque Filho, M.R.; Campos, L. S. 2005. Heavy metals contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin.*, 50: 185–194.
- Santos, I.R.; Silva Filho, E.V.; Schaefer, C.E.; Sella, S.M.; Silva, C.A.; Gomes, V.; Passos, M.J.; Ngan, P.V. 2006. Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organisms of Admiralty Bay, Antarctica. *Environmental Pollution*, 140: 304–311.
- Silva, R. M. G da. 2008. **Acumulo de metais-traço no sedimento e em organismos da megafauna bentônica da Baía do Almirantado, Ilha**

- Rei George, Antártica.** Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense, Niterói. 108f.
- Stark, J. S.; Riddle, M. J.; Snape, I.; Scouller, R. C. 2003. Human impacts in Antarctic marine soft-sediment assemblages: correlation between multivariate biological patterns and environmental variables at Casey Station. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56: 717-734.
- Takase I., Pereira H. B., Luna A. S., Grinberg P. & R. C. Campos. 2002. A geração química de vapor em espectrometria atômica. *Quim Nova*, 25: 1132-1144.
- US CFR. 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 (United States Environmental Protection Agency). 1994. Method 7471A Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 1.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050b Acid digestion of sediments, sludges and soils. Revision 2.
- Vodopivec, C.; Smichowski, P.; Marcovecchio, J. Trace metals monitoring as a tool for characterization of Antarctic ecosystems and environmental management. The Argentine programme at Jubany Station. **Environmental Contamination in Antarctica: A Challenge to Analytical Chemistry**. . cap. 6, p. 155-180. Elsevier, 2001.
- Weber, R.R.; Montone, R.C. 2006. Gerenciamento ambiental na Baía do Almirantado, Ilha rei George, Antártica. CNPq-PROANTAR: Relatório de Rede 2, 259p.
- Weihe, E.; Kriews, M.; Abele, D. 2010. Differences in heavy metal concentrations and in the response of the antioxidant system to hypoxia and air exposure in the Antarctic limpet *Nacella concinna*. *Mar. Environ. Res.*, 69: 127-135.
- Xuebin, Y.; Xiaodong, L.; Linguand, S; Renbin, Z.; Zhouqing, X.; Yuhong, W. 2006. A 1500-year record of lead, copper, arsenic, cadmium, zinc level in

Antarctic seal hairs and sediments. *Science of the Total Environment*, 371: 252-257.

APÊNDICES

Tabela 1. Concentrações de metais pesados (mg kg⁻¹; peso seco) e mercúrio (µg kg⁻¹; peso seco) e desvio padrão na biota de Ferraz.

Local	Espécies	As	dp	Cd	dp	Cr	dp	Cu	dp	Ni	Dp	Pb	Dp	Zn	dp	Hg	dp
Ferraz	<i>Microfitobentos</i>	9,42	19,30	1,16	2,10	10,82	0,70	63,84	1,30	8,07	2,80	6,80	4,60	61,70	0,50	22,37	16,00
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	35,26	3,70	5,01	2,20	2,22	0,70	3,13	1,00	0,65	9,00	<LQM	<LQM	37,79	0,30	—	—
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	64,17	1,70	<LQM	<LQM	1,89	15,00	2,46	0,30	1,61	0,80	<LQM	<LQM	31,42	0,30	<LQM	<LQM
	<i>Adenocystis utricularis</i>	24,95	3,40	2,92	2,00	4,44	0,30	4,79	2,20	8,51	1,40	<LQM	<LQM	24,49	1,30	—	—
	<i>Adenocystis utricularis</i>	21,44	8,00	1,94	0,90	11,94	1,50	5,18	2,70	11,70	0,50	<LQM	<LQM	57,13	1,70	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	41,11	4,50	1,51	1,20	11,23	0,80	8,67	1,10	23,94	1,20	<LQM	<LQM	37,42	0,40	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	41,57	0,80	0,64	4,90	7,43	1,10	9,76	0,20	26,93	0,80	<LQM	<LQM	27,51	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia chordalis</i>	25,88	2,20	0,42	0,50	4,14	1,20	3,01	2,20	15,56	1,20	<LQM	<LQM	26,47	0,70	—	—
	<i>Cystosphaera jacquinoti</i>	135,26	1,20	1,24	2,80	3,55	0,70	3,39	1,20	8,18	2,20	<LQM	<LQM	26,48	0,20	—	—
	<i>Ascoseira</i> sp.	23,11	6,90	0,47	4,60	4,17	1,00	3,55	1,10	10,42	1,10	0,82	10,00	62,47	0,10	20,06	55,30
	<i>Asciacea</i>	<LQM	<LQM	0,92	3,60	6,50	0,30	13,96	1,00	2,98	0,90	<LQM	<LQM	132,27	0,80	81,12	10,30
	<i>Aglaophamus trissophyllus</i>	23,77	3,80	1,68	1,40	15,10	1,00	33,05	0,60	7,79	0,60	<LQM	<LQM	192,86	0,70	—	—
	<i>Brada villosa</i>	26,94	1,90	1,20	3,40	7,01	0,60	33,04	0,70	4,08	2,40	4,17	13,40	138,74	0,20	—	—
	Porifera	6,39	13,20	13,15	1,00	1,80	1,60	21,65	0,60	0,60	4,70	1,53	13,50	89,83	0,20	68,29	20,80
	Porifera	5,23	19,30	12,24	0,70	1,64	1,40	24,05	0,30	0,50	8,10	1,41	7,10	88,58	0,10	<LQM	<LQM
	Anthozoa	9,62	11,60	<LQM	<LQM	8,54	0,80	13,52	0,40	3,29	3,80	<LQM	<LQM	120,22	0,20	<LQM	<LQM
	<i>Yoldia eightsi</i>	26,56	3,60	0,63	3,80	9,58	1,00	29,19	0,40	6,85	2,30	0,97	5,00	104,86	0,60	—	—
	<i>Laternula elliptica</i>	85,96	1,90	7,41	0,60	6,16	1,40	68,17	1,10	6,61	4,30	9,78	2,30	109,51	0,50	38,85	27,40
	<i>Nacella concinna</i>	11,92	11,90	1,08	2,50	2,57	0,90	3,28	1,10	2,88	2,60	1,83	27,70	74,37	0,70	<LQM	<LQM
	<i>Amphioplus</i> sp.	4,44	16,70	0,66	14,20	2,18	2,00	1,70	2,30	4,83	0,50	<LQM	<LQM	60,90	0,70	—	—
	<i>Parborlasia corrugatus</i>	25,80	1,20	4,89	1,60	3,38	1,30	7,58	2,00	1,07	15,00	<LQM	<LQM	162,34	0,50	32,55	30,50

Tabela 2. Concentrações de metais pesados (mg kg⁻¹; peso seco) e mercúrio (µg kg⁻¹; peso seco) e desvio padrão na biota de Punta Ullman.

Local	Espécies	As	dp	Cd	dp	Cr	dp	Cu	dp	Ni	Dp	Pb	dp	Zn	Dp	Hg	dp
Punta Ullman	<i>Microfitobentos</i>	5,63	25,70	0,96	5,10	11,11	0,40	58,13	0,60	8,25	3,70	5,28	7,10	57,59	0,30	58,37	15,50
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	76,18	1,40	0,50	3,20	4,35	0,80	3,56	1,50	8,54	0,80	<LQM	<LQM	36,44	0,70	—	—
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	163,09	1,80	3,22	0,50	4,19	0,90	21,87	0,70	4,04	1,60	<LQM	<LQM	54,97	0,70	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	30,92	2,30	0,41	9,10	3,25	1,60	6,74	0,60	9,86	1,10	0,82	10,40	30,63	0,50	<LQM	<LQM
	<i>Asciacea</i>	<LQM	<LQM	0,85	3,70	3,35	0,50	15,78	1,20	2,76	1,70	1,61	4,90	132,74	0,70	34,05	125,80
	<i>Asciacea</i>	4,40	26,70	0,89	0,50	3,83	1,20	23,81	1,00	3,02	5,40	2,05	6,30	255,44	0,80	45,56	34,00
	<i>Aglaophamus trissophyllus</i>	78,11	0,90	1,71	1,20	1,68	1,00	43,51	1,00	0,78	7,00	<LQM	<LQM	187,91	0,70	<LQM	<LQM
	<i>Brada villosa</i>	28,75	4,50	1,76	3,50	4,04	0,70	59,82	0,20	2,50	4,40	2,66	13,70	107,18	0,30	—	—
	<i>Rhodine antarctica</i>	6,42	7,30	1,92	2,00	5,46	0,50	24,61	1,40	7,87	0,70	2,16	3,90	85,76	0,90	—	—
	Anthozoa	16,00	2,40	<LQM	<LQM	11,61	0,50	20,14	0,40	5,21	0,90	<LQM	<LQM	114,35	0,10	<LQM	<LQM
	<i>Yoldia eightsii</i>	29,34	4,80	<LQM	<LQM	4,11	1,50	28,00	1,40	2,75	3,40	<LQM	<LQM	98,60	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Yoldia eightsii</i>	42,96	2,80	<LQM	<LQM	2,51	1,90	32,72	0,80	2,03	6,10	<LQM	<LQM	100,34	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Yoldia eightsii</i>	37,93	1,80	<LQM	<LQM	2,69	2,00	18,26	0,70	2,13	2,70	<LQM	<LQM	99,39	0,60	—	—
	<i>Laternula elliptica</i>	28,09	2,30	7,09	0,40	1,99	0,80	78,43	0,40	1,40	10,20	5,85	3,90	97,32	0,70	<LQM	<LQM
	<i>Pareledone charcoti</i>	18,01	8,70	<LQM	<LQM	1,49	1,40	37,72	0,60	<LQM	<LQM	2,40	21,50	67,38	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Pareledone charcoti</i>	18,95	1,40	<LQM	<LQM	1,52	1,50	33,17	0,60	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	79,92	0,20	<LQM	<LQM
	<i>Psilaster charcoti</i>	7,47	9,50	1,19	0,80	2,60	0,90	2,28	3,00	4,77	1,80	<LQM	<LQM	275,29	0,70	25,25	26,30
	<i>Psilaster charcoti</i>	11,94	5,80	1,15	1,60	3,27	1,10	3,91	1,30	5,63	0,90	0,88	7,80	292,72	0,20	27,45	51,00
	<i>Doris kerguelensis</i>	6,33	9,00	0,83	2,10	2,05	2,40	2,23	2,70	24,89	0,90	<LQM	<LQM	28,09	0,10	22,59	26,30
	<i>Parborlasia corrugatus</i>	9,13	3,00	4,05	0,80	1,24	2,50	18,21	0,70	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	142,91	0,40	<LQM	<LQM

Tabela 3. Concentrações de metais pesados (mg kg⁻¹; peso seco) e mercúrio (µg kg⁻¹; peso seco) e desvio padrão na biota de Arctowski.

Local	Espécies	As	dp	Cd	dp	Cr	dp	Cu	dp	Ni	dp	Pb	Dp	Zn	dp	Hg	dp
Arctowski	<i>Himantothallus grandifolius</i>	52,77	3,10	<LQM	<LQM	1,75	0,70	2,17	1,20	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	22,17	0,40	<LQM	<LQM
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	39,16	2,20	<LQM	<LQM	3,16	0,30	4,80	1,50	2,04	6,40	<LQM	<LQM	55,51	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	53,65	2,20	<LQM	<LQM	2,57	0,60	6,39	1,50	1,87	3,40	<LQM	<LQM	354,19	0,90	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	42,25	3,60	<LQM	<LQM	2,09	1,20	3,20	0,90	1,86	6,50	<LQM	<LQM	219,23	0,50	<LQM	<LQM
	<i>Nacella concinna</i>	12,89	5,50	2,75	0,30	2,71	2,10	2,97	1,30	3,34	5,10	<LQM	<LQM	102,33	0,70	<LQM	<LQM
	<i>Perissodonta mirabilis</i>	58,47	1,80	<LQM	<LQM	2,72	1,10	16,48	0,90	3,05	2,20	<LQM	<LQM	58,40	0,90	—	—
	<i>Lopyastis</i> sp.	5,76	13,80	0,94	3,60	1,32	3,40	52,73	0,60	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	51,84	0,50	<LQM	<LQM
	<i>Henricia</i> sp.	7,09	11,30	1,28	1,00	2,83	2,10	29,30	1,40	5,53	2,70	<LQM	<LQM	48,42	0,40	52,46	15,20
	<i>Odontaster validus</i>	5,19	22,00	58,69	0,40	2,89	1,70	62,77	1,00	4,66	5,30	<LQM	<LQM	110,68	0,30	44,15	26,00
	<i>Odontaster validus</i>	17,63	2,50	39,11	0,40	4,57	1,00	34,89	1,30	6,10	3,10	<LQM	<LQM	42,05	0,50	<LQM	<LQM
	<i>Abatus</i> sp.	4,00	15,80	0,47	0,20	3,17	0,90	25,77	1,40	4,68	2,30	1,86	11,60	34,03	0,90	<LQM	<LQM
	<i>Notothenia</i> sp.	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	3,16	0,20	0,87	9,30	6,34	3,90	<LQM	<LQM	23,66	0,20	—	—

Tabela 4. Concentrações de metais pesados (mg kg⁻¹; peso seco) e mercúrio (µg kg⁻¹; peso seco) e desvio padrão na biota de Botany Point.

Local	Espécies	As	dp	Cd	dp	Cr	dp	Cu	dp	Ni	dp	Pb	Dp	Zn	dp	Hg	dp
Botany point	<i>Microfitobentos</i>	6,28	21,90	1,04	7,90	14,15	0,90	67,32	0,50	12,58	1,90	5,21	5,00	61,91	0,10	<LQM	<LQM
	<i>Desmarestia menziensis</i>	12,55	10,80	<LQM	<LQM	3,00	1,70	10,41	4,30	1,79	7,60	4,41	8,50	130,52	2,40	_	_
	<i>Ascidiacea</i>	6,29	18,40	1,22	3,60	5,61	0,10	35,69	1,30	5,17	7,00	3,53	4,80	253,46	0,30	28,12	38,60
	<i>Ascidiacea</i>	7,39	15,60	1,22	4,90	8,42	0,30	35,54	0,80	6,71	1,00	2,97	1,40	109,02	0,40	26,39	40,10
	<i>Brada villosa</i>	15,90	4,60	1,28	2,90	5,50	1,10	56,21	0,60	3,71	4,60	3,47	9,50	117,73	0,30	<LQM	<LQM
	<i>Pista</i> sp.	8,95	11,30	8,89	0,40	3,38	0,50	32,20	2,00	3,09	6,20	1,19	6,00	41,80	0,60	46,19	37,60
	<i>Pista</i> sp.	18,99	1,80	9,69	1,00	2,92	1,10	29,06	1,10	1,31	11,10	0,92	12,00	52,87	0,30	<LQM	<LQM
	<i>Barrukia cristata</i>	32,20	2,00	0,83	1,10	2,79	2,10	93,24	1,40	2,34	3,10	2,85	2,30	185,35	0,10	<LQM	<LQM
	<i>Yoldia eightsi</i>	21,46	1,80	<LQM	<LQM	3,16	1,80	31,85	0,80	3,76	2,10	0,81	13,70	98,14	0,60	<LQM	<LQM
	<i>Ophionotus victoriae</i>	2,99	43,50	0,97	0,90	2,28	3,30	1,29	2,50	5,17	4,60	0,82	17,20	45,40	0,40	_	_
	<i>Ophionotus victoriae</i>	3,55	20,90	0,96	2,50	2,39	1,60	2,42	3,40	5,40	1,80	0,93	18,50	44,43	0,80	<LQM	<LQM
	<i>Ophionotus victoriae</i>	4,61	16,60	1,13	2,30	3,28	1,20	6,43	2,40	6,02	2,80	<LQM	<LQM	52,24	0,40	<LQM	<LQM

Legenda para as tabelas 1 a 4 dos apêndices:

As= arsênio; Cd= cádmio; Cr= cromo; Cu= cobre; Ni= níquel; Pb= chumbo; Zn= zinco; Hg= mercúrio.

Dp= desvio padrão relativo (%) das leituras das amostras.

<LQM = abaixo do limite de quantificação o método.

Célula representada por “_” significam que não houve leitura da amostra, ou que o resultado da leitura foi negativo (não há o elemento).

Tabela 5. Concentração de metais (mg kg⁻¹; peso seco) e desvio padrão em amostras de sedimentos de Ferraz, Punta Ullman, Arctowski e Botany Point.

Local	As	Dp	Cr	dp	Cu	dp	Ni	dp	Pb	dp	Zn	dp
Ferraz	7,8	19	11,9	0,2	66,6	0,4	9,2	0,5	5,5	5,3	61,0	0,2
Punta Ullman	6,0	10,8	11,1	0,8	60,8	0,5	8,6	0,4	5,3	6,6	59,0	0,3
Arctowski	6,8	16,1	8,4	0,5	50,4	1,7	5,0	2,4	3,9	6,4	65,8	0,7
Botany point	6,5	10,2	15,4	0,4	73,2	1,0	12,1	1,2	5,4	6,9	64,6	0,7

*Cd e Hg apresentaram concentrações <LQM.

Tabela 6. Média (X δN15) e desvio padrão (DP δN15) obtidos para isótopos de nitrogênio em diferentes espécies e em uma amostra de sedimento de Ferraz.

Local	Espécie	X δN15	DP δN15
Ferraz	Sedimentos	6,84	1,54
	<i>Microfitobentos</i>	6,29	1,20
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	0,43	0,69
	<i>Adenocystis utricularis</i>	2,75	0,33
	<i>Desmarestia menziensis</i>	1,96	0,02
	<i>Desmarestia chordalis</i>	2,55	—
	<i>Cystosphaera jacquinoti</i>	2,16	—
	<i>Asceseira</i> sp.	0,24	—
	<i>Ascidacea</i>	1,19	0,15
	<i>Aglaophamus trissophyllus</i>	8,51	0,12
	<i>Brada villosa</i>	7,49	—
	Porifera	6,77	0,15
	Anthozoa	8,54	0,15
	<i>Yoldia eightsii</i>	7,63	0,04
	<i>Laternula elliptica</i>	2,96	0,08
	<i>Nacella concinna</i>	5,40	0,40
	<i>Lysianassidae</i>	5,73	0,57
	<i>Amphioplus</i> sp.	7,10	1,10
	<i>Parborlasia corrugatus</i>	7,98	0,04

Tabela 7. Média ($\bar{X} \delta N^{15}$) e desvio padrão (DP δN^{15}) obtidos para isótopos de nitrogênio em diferentes espécies e em uma amostra de sedimento de Punta Ullman.

Local	Espécie	$\bar{X} \delta N^{15}$	DP δN^{15}
Punta Ullman	Sedimentos	8,90	0,99
	<i>Microfitobentos</i>	6,43	2,32
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	1,40	0,30
	<i>Desmarestia menziensis</i>	1,48	0,24
	<i>Ascidacea</i>	2,01	0,48
	<i>Aglaophamus trissophyllus</i>	10,60	0,12
	<i>Brada villosa</i>	6,92	0,20
	<i>Rhodine antarctica</i>	9,02	0,09
	Anthozoa	9,15	0,01
	<i>Yoldia eightsii</i>	7,27	0,27
	<i>Laternula elliptica</i>	3,53	0,07
	<i>Pareledone charcoti</i>	8,92	0,10
	<i>Psilaster charcoti</i>	10,97	0,69
	<i>Doris kerguelensis</i>	6,34	0,06
	<i>Parborlasia corrugatus</i>	8,01	0,05

Tabela 8. Média ($\bar{X} \delta N^{15}$) e desvio padrão (DP δN^{15}) obtidos para isótopos de nitrogênio em diferentes espécies e em uma amostra de sedimento de Arctowski.

Local	Espécie	$\bar{X} \delta N^{15}$	DP δN^{15}
Arctowski	Sedimentos	16,63	1,99
	<i>Himantothallus grandifolius</i>	-0,91	0,65
	<i>Desmarestia meziensis</i>	0,35	0,22
	<i>Nacella concinna</i>	4,87	0,07
	<i>Perissodonta mirabilis</i>	9,04	—
	<i>Lopyastis</i> sp.	5,60	0,11
	<i>Henricia</i> sp.	6,99	0,21
	<i>Odontaster validus</i>	8,69	0,38
	<i>Abatus</i> sp.	8,51	1,15
	<i>Notothenia</i> sp.	11,58	0,04

Tabela 9. Média ($\bar{X} \delta N15$) e desvio padrão ($DP \delta N15$) obtidos para isótopos de nitrogênio em diferentes espécies e em uma amostra de sedimento de Botany Point.

Local	Espécie	$\bar{X} \delta N15$	$DP \delta N15$
Botany Point	Sedimentos	7,55	1,63
	<i>Microfitobentos</i>	3,13	0,52
	<i>Desmarestia menziensis</i>	0,31	0,25
	<i>Asciacea</i>	1,50	0,41
	<i>Brada villosa</i>	6,22	0,43
	<i>Pista</i> sp.	6,37	0,21
	<i>Barrukia cristata</i>	9,05	0,10
	<i>Yoldia eightsii</i>	6,14	0,03
	<i>Ophionotus victoriae</i>	7,28	1,46