

Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil

Metals in water, sediments and fish collected in São Vicente-SP estuary, Brazil

Metales en el agua, los sedimentos y los pescados recogidos en el estuario São Vicente-SP, el Brasil

Carolina Almeida do Carmo*
 Denis Moledo de Souza Abessa**
 Joaquim Gonçalves Machado Neto***

RESUMO: O estuário de São Vicente, situado na Baixada Santista, vem apresentando níveis crescentes de poluição, causados pelo avanço da urbanização e instalação de fontes poluidoras. O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição de alguns metais (ferro, cromo, níquel, zinco, manganês e cobre) em diferentes compartimentos ambientais que compõem o ecossistema aquático dos estuários dos rios Branco e Mariana, localizados no estuário de São Vicente. Foram analisadas amostras de águas, sedimentos e tecidos branquiais e hepáticos de paratis (*Mugil curema*) coletados nesses dois rios. A determinação dos metais nas amostras foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC®. As concentrações médias de cromo, níquel e zinco nas águas de ambos os rios estiveram acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para águas salobras, no entanto os níveis de metais foram mais elevados nas amostras do Rio Mariana. Nos sedimentos, as maiores concentrações ocorreram nas amostras provenientes do Rio Branco, que inclusive ultrapassaram os valores orientadores propostos pela legislação internacional: Cu, Ni e Zn ultrapassam os limiares de efeito tóxico - TEL, enquanto para o Cr, o nível de efeito provável - PEL, foi ultrapassado. Nos tecidos dos peixes, Fe, Cr e Ni apresentaram maior acúmulo nas brânquias, enquanto Zn, Mn e Cu ocorreram em maiores concentrações nos fígados, o que está relacionado com os mecanismos de depuração implicados com os diferentes elementos. Na maioria dos casos, os peixes dos dois rios apresentaram níveis similares de metais em seus tecidos, porém os animais do Rio Branco tiveram maiores concentrações de Fe e Cu, enquanto aqueles do Rio Mariana apresentaram maiores teores de Mn nas brânquias. Não foi possível estabelecer relações entre a contaminação ambiental e os metais nos tecidos dos peixes, porém os valores encontrados nas amostras de água, sedimentos e tecidos são maiores do que os descritos pela literatura e mostram uma situação preocupante, que requer a identificação e o controle das fontes poluidoras.

PALAVRAS-CHAVE: Brasil - Baixada Santista. Contaminação das águas. Metais.

ABSTRACT: São Vicente estuary, located in Baixada Santista, presents increasing levels of pollution caused by urbanization and the installation of polluting sources. The objective of this work was to evaluate the distribution of some metals (iron, chromium, nickel, zinc, manganese and copper) in the different environmental compartments that compose the aquatic ecosystem of Branco and Mariana Rivers estuaries, located in São Vicente Estuary. We analyzed samples of water and branchial and hepatic sediments and tissues of white mullet (*Mugil curema*) in the two rivers. The determination of metals in samples was carried through in Atomic Absorption Spectrophotometer GBC®. The average concentrations of chromium, nickel and zinc in waters of both rivers were above the limits established by the Brazilian legislation for brackish waters, but metal levels were higher in samples from Mariana River. In the sediments, the highest concentrations were in samples from Rio Branco, which also exceeded international legislation guiding values: Cu, Ni and Zn exceed the thresholds of toxic effect - TEL while for Cr the level of probable effect - PEL was exceeded. In fish tissues, Fe, Cr and Ni had presented a higher accumulation in the gills, while Zn, Mn and Cu had occurred in higher concentrations in liver tissues, and this relates to mechanisms of purification relative to the different elements. In most cases, the fish of the two rivers presented similar metal levels in their tissues, but the animals from Rio Branco had higher concentrations of Fe and Cu, while those of Mariana River presented higher quantities of Mn in the gills. It was not possible to establish relationships between environmental contamination and metals in fish tissues, but values found in samples of water, sediments and tissues are higher the ones described in the literature and show a worrying situation that requires the identification and control of polluting sources.

KEYWORDS: Brazil - Baixada Santista. Contamination of water. Metals.

RESUMEN: El estuario de São Vicente, situado en Baixada Santista, presenta crecientes niveles de contaminación causados por la urbanización y la instalación de fuentes de contaminación. El objetivo de este trabajo fue evaluar la distribución de algunos metales (hierro, cromo, níquel, zinc, manganeso y cobre) en los diversos compartimientos ambientales que componen el ecosistema acuático de los estuarios de los rios Branco y Mariana, situados en el estuario de São Vicente. Analizamos muestras de agua y de sedimentos branchiales y hepáticos y tejidos del salmonete blanco (*Mugil curema*) en los dos rios. La determinación de metales en muestras fue ejecutada por Atomic Absorption Spectrophotometer GBC®. Las concentraciones medias de cromo, de níquel y de zinc en las aguas de ambos rios estaban arriba los límites establecidos por la legislación brasileña para las aguas salobres, pero los niveles de metal eran más altos en muestras del río Mariana. En los sedimentos, las concentraciones más altas estaban en muestras de Rio Branco, que también excedió valores indicativos de la legislación internacional: Cu, Ni y Zn exceden los umbrales de efecto tóxico - TEL, mientras que para el Cr el nivel de efecto probable - PEL fue excedido. En tejidos de los pescados, el Fe, Cr y Ni han presentado una acumulación más alta en las papadas, mientras que el Zn, el manganeso y el Cu han ocurrido en concentraciones más altas en tejidos del hígado, y eso se relaciona con los mecanismos de purificación concernientes a los diversos elementos. En la mayoría de los casos, los pescados de los dos rios presentaron niveles de metal similares en sus tejidos, pero los animales de Rio Branco tenían concentraciones más altas de Fe y de Cu, mientras que los del río Mariana presentaron cantidades más altas de manganeso en las papadas. No se ha podido establecer relaciones entre la contaminación del medio ambiente y los metales en tejidos de los pescados, pero los valores encontrados en las muestras de agua, sedimentos y los tejidos son más altos que los descritos en la literatura y demuestran una situación de preocupación que requiera la identificación y el control de las fuentes de contaminación.

PALABRAS-LLAVE: Brasil - Baixada Santista. Contaminación de las aguas. Metales.

* Bióloga. Mestre em Biologia Geral e Aplicada pela UNESP - Campus Botucatu.

** Biólogo. Doutor e Mestre em Oceanografia pelo Instituto Oceanográfico da USP. Professor da UNESP - Campus Litoral Paulista. E-mail: dmabessa@clp.unesp.br

*** Agrônomo. Doutor em Agronomia (Produção Vegetal) pela UNESP Jaboticabal. Mestre em Fitotecnia pela USP. Professor Titular da UNESP - Campus Jaboticabal.

Introdução

As regiões costeiras, de maneira geral, apresentam uma intensa ocupação humana, o que causa forte pressão sobre os frágeis ecossistemas que nelas se encontram¹. O Sistema Estuarino de Santos, formado por uma vasta e complexa rede de canais, rios, braços de mar, ilhas e ilhotas, está situado na Região Metropolitana da Baixada Santista, litoral central do Estado de São Paulo, e inclui os estuários de Santos e São Vicente. Esse sistema se destaca como um dos mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental causada pela poluição². A região abriga o maior porto da América Latina (o Porto de Santos) e o maior pólo industrial do País, situado no município de Cubatão.

No entanto, ainda que o problema da poluição no Sistema Estuarino de Santos seja amplamente conhecido, a maior parte dos estudos se concentrou no estuário de Santos, que recebe a maior parte das contribuições industriais e portuárias, e somente recentemente foi dada mais atenção ao estuário de São Vicente, que chegou a ser, no passado, considerado um local semissaudável por Tommasi³. Esse local recebe, além de esgotos, contribuições de poluentes oriundos de áreas contaminadas por resíduos industriais, sendo também receptor de efluentes de marinas e de chorume de lixões e aterros industriais irregulares¹. Segundo Sampaio, et al⁴, as águas do estuário de São Vicente possuem os piores indicadores de poluição fecal da Baixada Santista. Além disso, metais e compostos organoclorados foram identificados em organismos e sedimentos provenientes dessa área^{1,2}, sendo, portanto, contaminantes prioritários localmente.

Os metais têm sido considerados contaminantes relevantes, de-

vido a sua reatividade, toxicidade e, em alguns casos, carcinogenicidade e mutagenicidade. Uma vez no ambiente, esses elementos tendem a distribuir-se nos diversos compartimentos ambientais, especialmente os sedimentos e a biota, podendo também ser encontrados nas águas, dependendo das condições ambientais.

Os sedimentos têm sido reconhecidos como os maiores repositórios de poluentes no ambiente aquático, mesmo quando as concentrações na água são baixas ou inexpressivas. O acúmulo de contaminantes nos sedimentos tende a ocorrer tanto por mecanismos físico-químicos, como a floculação e precipitação direta, quanto por adsorção no material particulado e posterior deposição no fundo. Por isso, a contaminação dos sedimentos é utilizada como um importante indicador ambiental de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais⁵.

Por sua vez, a biota aquática é capaz de concentrar os metais em várias ordens de grandeza acima das concentrações encontradas na coluna d'água, e a ciclagem biológica dos metais no ambiente marinho passa, portanto, a desempenhar um papel importante na dinâmica desses poluentes⁶. Os poluentes acumulados em organismos aquáticos podem ser subsequentemente transferidos para o homem, por meio da cadeia alimentar⁷. De todo modo, os metais têm sido relatados como potencialmente causadores de efeitos letais ou subletais em diversos componentes da biota, como o fitoplâncton, o zooplâncton, as comunidades bentônicas, os peixes e demais vertebrados aquáticos, as aves marinhas e, finalmente, o ser humano⁸.

Na região do estuário de São Vicente, um dos peixes mais abundantes e mais consumidos pela população tradicional é o parati (*Mugil curema*). Essa espécie está presente em todo o litoral brasileiro, ou seja, possui uma ampla distribuição geográfica, habitando costas arenosas e associações litorâneas, o que lhe confere uma característica importante para uso em monitoramentos⁹. Além disso, estudo preliminar realizado pela Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB¹ identificou indícios de contaminação por metais em peixes do gênero *Mugil* sp, indicando a necessidade de mais estudos sobre o problema.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de Cr, Ni, Zn e Cu nos compartimentos ambientais dos Rios Branco e Mariana, localizados no estuário de São Vicente, considerando-se as águas, os sedimentos e a bioacumulação em brânquias e fígados de paratis (*Mugil curema*) capturados nesses rios.

Material e métodos

No verão de 2006, foram realizadas coletas de peixes, águas e sedimentos, durante maré de jusante, nos rios Branco e Mariana.

Foram coletados 15 indivíduos no Rio Branco e 15 no Rio Mariana. Os peixes foram coletados utilizando tarrafas, sendo imediatamente sacrificados e estocados em sacos plásticos, mantidos no gelo. As amostras de água foram coletadas utilizando garrafas, na superfície, e armazenadas em frascos plásticos de 250 ml totalmente cheios, totalizando três réplicas para cada rio. Os sedimentos foram coletados nas margens dos rios, com auxílio de pás plásticas, sendo armazenados em sacos plásticos vedados. Foram obtidas três réplicas de cada rio, contendo aproximadamente 250 g cada uma. As amostras de água e

sedimento foram mantidas no gelo até a chegada ao laboratório.

No laboratório, as amostras biológicas foram congeladas a -30°C . Posteriormente, os peixes foram descongelados, pesados em balança analítica e medidos com ictiômetro. Em seguida, foram retirados o fígado e as brânquias, com auxílio de bisturi e tesoura. Após a extração, as amostras foram pesadas, acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e levadas ao freezer a -30°C . Posteriormente, procedeu-se à secagem, em estufa a 60°C , por aproximadamente 48 horas. As amostras secas foram retiradas cuidadosamente e maceradas em cadinho até adquirirem textura de pó. Em seguida, foram levadas à estufa em placas de Petri, por mais 48 horas, em temperatura de 60°C . As amostras secas foram armazenadas em frascos de vidro devidamente identificados.

Já as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C por aproximadamente 4 dias. Após a secagem, os sedimentos foram peneirados em malha de 2 mm e armazenados em sacos plásticos devidamente identificados.

Posteriormente, as amostras de fígado, brânquia, água e sedimento foram digeridas por via úmida em sistema aberto, segundo os protocolos descritos por Watson¹⁰ e Krug¹¹. Para a análise de metais nas amostras, pesou-se 0,5 g de brânquias, 0,25 g de fígado, 1 g de sedimento e 10 mL de água, e colocou-se cada alíquota em tubos do sistema digestor, sendo a seguir adicionados 6 mL de solução ácida contendo ácido perclórico e ácido nítrico (2:1 v/v). As amostras permaneceram por 10h no bloco digestor a 120°C até que não ocorresse mais a liberação de gases^{10,11}. Após a digestão nitro-perclórica, o conteúdo remanescente nos tubos foi transferido para um balão de 25 mL e completado o volume com água

destilada à temperatura de aproximadamente 40°C . Posteriormente, as amostras foram transferidas para frascos de polietileno. Quando a solução apresentou-se muito concentrada, utilizou-se água destilada para fazer a devida diluição.

A determinação dos metais totais nas amostras foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC®, modelo 932 AA. Após a análise, foram convertidos os valores para a determinação das concentrações dos metais totais nas amostras originais. Os resultados foram expressos em mg/kg ($=\mu\text{g/g}$) de sedimento e tecido seco e em mg/L de água.

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente segundo o *test t-student*¹² aplicado para amostras independentes para constatar se havia diferenças estatísticas significativas entre os Rios Branco e Mariana.

Resultados

Os resultados obtidos para as águas dos dois rios mostraram concentrações médias elevadas (Tabela 1), acima das estabelecidas pela Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece os padrões nacionais para as diferentes classes de água¹³. Porém, para o cobre, os níveis medidos foram baixos e estiveram abaixo dos limites de detecção.

Dentre os elementos detectados na análise, destaca-se o cromo, cujas concentrações foram bem mais altas que as determinadas pela legislação, principalmente no Rio Mariana.

Os dados mostraram, ainda, em alguns casos, grande variação entre réplicas (Tabela 1), tendo ocorrido inclusive réplicas com níveis de um ou mais elementos abaixo do limite de detecção. É importante ressaltar que as concentrações de metais em águas estuarinas flutuam com os estágios de maré, quantidades de água doce e variações de descargas pontuais e difusas contendo esses elementos¹⁴.

De modo geral, observou-se que, com exceção do manganês, os níveis de metais tenderam a ser mais altos nas amostras do Rio Mariana. Embora não tenham sido detectadas diferenças significativas entre os teores de Fe e Cr nos dois rios, devido à alta variabilidade, foi possível perceber valores médios muito mais altos no Rio Mariana.

Já em comparação com a literatura, embora existam poucos dados recentes para presença de metais em águas do estuário de São Vicente, as concentrações médias observadas neste trabalho foram superiores àquelas obtidas pela CETESB¹ na mesma região, sendo inclusive mais altos que em outras porções do Sistema Estuarino de

Tabela 1. Níveis médios de metais em amostras de água dos rios Branco e Mariana, estuário de São Vicente-SP

Concentrações médias (\pm desvio-padrão) (mg/L)			
Metal	Rio Branco	Rio Mariana	Limite CONAMA 357/2005
Ferro (Fe)	90,22 \pm 44,21	253,23 \pm 349,53	—
Cromo (Cr)	15,67 \pm 27,14	162,55 \pm 107,35	1,1
Níquel (Ni)	16,37 \pm 15,63	15,23 \pm 6,89	7,4
Zinco (Zn)	1,68 \pm 2,92	4,10 \pm 5,06	0,12
Manganês (Mn)	6,58 \pm 5,97	3,9 \pm 0,84	—
Cobre (Cu)	ND	ND	0,78

Santos, como o Canal de Piaçaguera, o estuário e a Baía de Santos, e o Canal de Bertiooga.

Com relação aos sedimentos (Tabela 2), no Rio Mariana não foram observadas concentrações de metais acima dos valores-guia propostos internacionalmente, conforme *Environment Canada*¹⁵. Já nos sedimentos coletados no Rio Branco, cobre, níquel e zinco apresentaram concentrações acima do limiar de efeito tóxico (TEL), enquanto a concentração média de cromo esteve acima do nível de efeito provável (PEL), que é de 160,0 µg/g. Ao contrário do observado para

água, as concentrações detectadas nas amostras do Rio Branco foram estatisticamente maiores do que as medidas nas amostras do Rio Mariana, para a maioria dos elementos analisados.

Em comparação com dados da literatura para a região, os níveis observados para o Cu foram comparáveis aos relatados pela CETESB¹ no Rio Branco e menores no Rio Mariana. As concentrações de cobre no sedimento do Rio Branco foram significativamente superiores às do Rio Mariana.

Já em relação ao cromo, os sedimentos coletados no Rio Branco

exibiram concentrações acima das observadas por outros autores^{1,2}, enquanto que, nos sedimentos do Rio Mariana, os níveis foram comparáveis com aqueles já obtidos anteriormente. Além disso, quando os resultados são comparados com estudos mais antigos^{16,17}, em que nenhuma amostra de sedimento apresentou concentrações de cromo acima do limite estabelecido pela *Environment Canada*¹⁵, parece haver uma tendência de aumento histórico nos níveis desse elemento nos sedimentos, o que já havia sido proposto por Abessa et al².

Para o Mn e o Ni, as concentrações nos sedimentos do Rio Branco foram comparáveis com a literatura^{1,2}, porém as amostras do Rio Mariana apresentaram concentrações mais baixas. Já em relação ao zinco, as concentrações medidas no Rio Branco foram mais elevadas que as observadas nos estudos anteriores, enquanto que no Rio Mariana, os teores foram mais baixos. Além disso, o Rio Branco apresentou diferença significativa com relação ao Rio Mariana, exibindo níveis superiores de contaminação por Zn.

Por sua vez, em relação à presença de metais em tecidos de *M. curema* (Tabela 3), foi observada uma maior acumulação de ferro, cromo e níquel nas brânquias, se comparadas com a acumulação desse metal nos fígados. Já o zinco, o cobre e o manganês tiveram concentrações maiores nos fígados do que nas brânquias.

Os indivíduos coletados no Rio Branco apresentaram maiores concentrações de ferro, tanto nas brânquias quanto nos fígados, porém essas diferenças não foram significativas, devido à alta variabilidade dos dados.

Quanto ao cromo, níveis detectáveis foram obtidos somente nas brânquias, enquanto que, nos fígados, as concentrações desse ele-

Tabela 2. Níveis médios de metais em amostras de sedimento dos rios Branco e Mariana, Estuário de São Vicente-SP

Concentrações médias (± desvio-padrão) (µg/g peso seco)				
Metal	Rio Branco	Rio Mariana	TEL*	PEL*
Ferro (Fe)	16571,5 ± 13777,7	527,50 ± 31,14	—	—
Cromo (Cr)	236,83 ± 66,92	18,08 ± 23,58	52,3	160
Níquel (Ni)	32,45 ± 2,9	6,57 ± 5,24	15,9	42,8
Zinco (Zn)	173,0 ± 12,36	17,33 ± 15,94	124	271
Manganês (Mn)	413,75 ± 35,49	79,92 ± 90,46	—	—
Cobre (Cu)	39,52 ± 2,52	1,08 ± 1,88	18,7	108

* Critérios de qualidade de sedimentos propostos pela *Environment Canada* (1999)¹⁵.
 TEL (Threshold Effect Level) = Nível Limiar de Efeitos adversos à comunidade biológica (efeitos possíveis);
 PEL (Probable Effect Level) = Nível de Efeitos Adversos Prováveis à comunidade biológica (efeitos prováveis)
 (-) não existe critério para este parâmetro

Tabela 3. Níveis médios de metais em amostras de brânquias e fígados de paratis (*Mugil curema*) coletados nos rios Branco e Mariana, estuário de São Vicente-SP

Concentrações médias (± desvio-padrão) (µg/g peso seco)				
Metal	Rio Branco		Rio Mariana	
	Brânquia	Fígado	Brânquia	Fígado
Ferro (Fe)	270,57 ± 50,59	24,37 ± 55,25	195,08 ± 161,70	6,56 ± 14,84
Cromo (Cr)	102,84 ± 26,99	ND	98,52 ± 32,43	ND
Níquel (Ni)	12,56 ± 1,3	4,59 ± 1,38	10,25 ± 1,69	4,98 ± 1,18
Zinco (Zn)	85,83 ± 7,96	103,49 ± 18,92	88,10 ± 11,20	98,16 ± 25,69
Manganês (Mn)	2,09 ± 0,38	7,67 ± 1,22	28,69 ± 25,34	8,64 ± 1,87
Cobre (Cu)	ND	998,68 ± 1475	0,09 ± 0,34	156,38 ± 209,62

mento estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho. Os valores observados nos animais de ambos os rios foram similares (brânquias), com concentrações médias de 102,84 µg/g no Rio Branco e 98,52 µg/g no Rio Mariana.

Com relação ao níquel, não houve diferenças entre os dois rios analisados, porém as concentrações médias obtidas nas brânquias foram um pouco maiores que nos fígados.

Já em relação ao zinco, foi observada uma maior presença desse metal nos fígados do que nas brânquias. Não foi detectada diferença significativa entre as concentrações de zinco nas amostras dos dois rios, tanto em relação às brânquias quanto aos fígados.

Para o manganês, as concentrações encontradas nas brânquias dos peixes do Rio Mariana, cuja média foi de 28,69 µg/g, foram estatisticamente superiores às observadas nos peixes do Rio Branco, cuja média foi de 2,09 µg/g. Nos fígados dos animais, quando o Rio Branco é comparado com o Rio Mariana, não se observa uma diferença estatística significativa entre as concentrações de Mn.

Por fim, com relação ao cobre, foi observada uma maior acumulação desse metal no fígado dos peixes. Estudos anteriores realizados pela CETESB¹ também detectaram maior presença desse metal no fígado dos animais. Os peixes do Rio Branco apresentam as maiores concentrações, que foram estatisticamente superiores às observadas no fígado dos peixes do Rio Mariana. As amostras de ambos os rios apresentaram altos coeficientes de variação. Nas brânquias, foi observada uma baixa concentração de cobre. Os níveis médios nas amostras do Rio Branco estiveram abaixo do limite de detecção, enquanto que, no Rio Mariana, a concentração média foi de apenas 0,09 µg/g.

A acumulação de metais pesados em peixes está normalmente associada à contaminação da água e do sedimento por esses elementos, dependendo do hábito alimentar do animal e ainda pode se efetivar por meio da cadeia trófica e eventualmente causar danos à saúde humana¹⁸. Como os sedimentos possuem grande capacidade de acumular metais, mesmo se as quantidades desses elementos na água forem baixas, animais associados ao fundo, ou que se alimentam de detritos e organismos bentônicos, como os paratis, estarão mais sujeitos a acumulá-los em seus tecidos.

Foi observada uma maior concentração de metais nas brânquias e fígados, os quais, segundo Kalay, Ay e Canli¹⁹, os quais são considerados órgãos-alvo dos metais, por serem metabolicamente ativos. O cromo e o níquel se apresentaram em maiores concentrações nas brânquias dos peixes, enquanto que o cobre e o zinco apresentaram maior concentração no fígado. Segundo Kalay, Canli¹⁹, em trabalho realizado com peixes do gênero *Mugilidae*, também se observou concentrações de cobre e zinco em maiores quantidades no fígado do que nas brânquias dos peixes. As brânquias são consideradas como órgãos dominantes na depuração de alguns metais, como o zinco, o cobre e o cádmio (Alvorado, et al.²⁰), pela atuação de bombas proteicas de membrana, como as Ca-, Na- e K-ATPases e anidrases carbônicas. Sendo assim, as menores concentrações observadas encontram subsídio na literatura, ao indicar a grande habilidade desse órgão em metabolizar tais metais.

A brânquia é um órgão multifuncional, que participa do transporte de íons, trocas gasosas, regulação ácido-base e excreção. Também são consideradas importantes órgãos-alvo da intoxicação aguda por metais em peixes, pois

constituem órgãos importantes na depuração de metais²⁰. Tanto metais dissolvidos na água como aqueles provenientes da dieta dos peixes entram nas brânquias pelos compartimentos sanguíneos e são excretados pelo epitélio branquial²⁰.

O fígado, assim como a brânquia, acumula poluentes de vários tipos em doses muito mais elevadas do que as encontradas no meio ambiente. A literatura mostra que também, em muitos casos, o fígado tem um importante papel no armazenamento de contaminantes, desintoxicação, redistribuição e transformação desses elementos no organismo²¹. Porém, a depuração desses elementos pelos lisossomos hepáticos ocorre de uma maneira mais lenta do que nas brânquias.

Os tecidos hepáticos contêm um grande número de células parenquimais (hepatócitos) combinadas com estruturas secretoras e biosintetizadoras usadas para sequestrar, transportar e/ou excretar metais ou outros contaminantes²² e têm a capacidade de reduzir a toxicidade dos metais e os danos celulares por meio da ligação dos metais com proteínas nucleares, como as metalotioneínas²². Metalotioninas têm um importante papel na homeostase de zinco e cobre, entre outros metais, e na regulação de síntese e atividade de metaloproteínas de zinco e desintoxicação de metais. Possivelmente, a atividade de depuração nas células hepáticas de *M. curema* é suficiente para reduzir os níveis de alguns metais como ferro, cromo, níquel e manganês, já que ocorre uma baixa concentração desses elementos no fígado dos peixes dos dois rios analisados no presente estudo.

A questão da presença de metais em tecidos de paratis é importante também devido ao papel intermediário que essa espécie possui na cadeia trófica aquática, funcio-

nando como elo entre produtores primários e secundários e os predadores, podendo, então, transferir os metais ao longo da teia trófica.

Além disso, os resultados do presente trabalho sugerem aumento histórico recente dos teores de metais em águas, sedimentos e biota, tendo sido observadas concentrações de alguns elementos em águas e sedimentos acima dos limites estabelecidos pela legislação nacional e internacional, o que constitui fato preocupante. Em relação aos sedimentos, deve-se dar destaque aos níveis de cromo, acima de PEL, que indicam forte contaminação, porém outros

elementos presentes acima de TEL denotam situação de alerta.

De modo geral, as águas do Rio Mariana apresentaram maiores teores médios de metais, enquanto os sedimentos do Rio Branco foram significativamente mais contaminados. Com relação aos peixes, houve poucas diferenças entre os dois rios, porém os indivíduos coletados no Rio Branco tiveram maiores concentrações médias de Fe e Cu, enquanto que aqueles provenientes do Rio Mariana tiveram teores médios de Mn maiores nas brânquias. Assim, não foi possível associar diretamente a contaminação presente nos peixes com aquela presente no ambiente.

A maior contaminação nos sedimentos do Rio Branco pode estar associada à presença de efluentes de uma indústria de coqueria, que opera com matérias-primas contendo Mn, Zn e Ni¹, além da contaminação derivada por esgotos e aterros industriais. Já no Rio Mariana, a contaminação pode advir, além de esgotos e aterros industriais, do efluente de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), que é lançado no local. De todo modo, é importante investigar mais detalhadamente outras possíveis fontes de metais para o estuário de São Vicente, assim como estabelecer medidas para controlar as fontes de metais para o estuário.

REFERÊNCIAS

1. Lamparelli ML, et al. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico CETESB. São Paulo: CETESB; 2001. 178 p. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/relatorios/rel_sist_estuarino/relatorio.zip
2. Abessa DMS, et al. Integrative Ecotoxicological Assessment of a Complex Tropical Estuarine System. In: Hoffer TN, editor. Marine Pollution: new research. New York: Nova Science Publishers Inc; 2008. p. 125-59.
3. Tommasi LR. Considerações ecológicas sobre o Sistema Estuarino de Santos, São Paulo [Tese Livre Docência]. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1979. 2v.
4. Sampaio AFP, Mateus M, Berzib G. A modelling approach to the study of faecal pollution in the Santos Estuary. In: Neves R, Baretta JW, Mateus M, editors. Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America. Lisboa, Portugal: IST Press; 2008.
5. Hortellani MA, Sarkis JES, Bonetti J, Bonetti C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos – São Vicente estuarine System, São Paulo State, Brazil. J Braz Chemistry Society. 2005; 16(6A):1140-9.
6. Kehrig HA, Moreira I, Malm O, Pfeiffer WC. Especificação e acumulação de mercúrio pela biota da Baía da Guanabara-RJ. In: Moraes, Crapez M, Pfeiffer WC, Farina M, Bainy ACD, Teixeira V, editors. Efeitos de Poluentes sobre Organismos Marinhos. São Paulo: Arte & Ciência Villipres; 2001.
7. Guhathakurta H, Kaviraj A. Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (*Penaeus monodon*) and mullet (*Liza parsia*) in some brackish water ponds of Sunderban, India. Marine Pollution Bulletin. 2000;40(11):914-20.
8. Coelho VMB, Fonseca MRMB. Projeto regional sobre avaliação e controle do lançamento de substâncias tóxicas em águas superficiais. Estudo de caso do Rio Paraíba do Sul: CEPIS-OPS/FEEMA/CETESB; 1986.
9. Kang SG, Wright DA, Koh GH. Baseline metal concentration in the Asian periwinkle *Littorina breviculata* employed as a biomonitor to assess metal pollution in Korean Coastal water. Sc Total Environ. 2000;263:143-53.
10. Watson TP. Analytical Methods for the determination of trace metals and other elements. In: Official and standard methods of analysis. New York: McGraw-Hill; 1994. p. 446-71.
11. Krug FJ. Pré-tratamento de amostras. In: Workshop on methods of sample of composition. 1, Piracicaba. Livro de Resumos. Piracicaba: CENA/USP; 1996. 108 p.
12. Zar JH. Biostatistical Analysis. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc; 1984. 718 p.
13. Brasil. Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União. 2005; n. 53, seção 1, p. 58-63.
14. Boldrini CV, Pereira DN. Metais Pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. Bioacumulação. Ambiente. 1987; 1(3):118-27.

15. Environment Canadá. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables; 1999. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>
 16. CETESB. Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo-CETESB; 1981. 231 p.
 17. CETESB. Contaminantes na Bacia do rio Cubatão e seus Reflexos na Biota Aquática. Relatório Técnico. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo-CETESB; 1990. 81 p.
 18. Förstener U, Wittmann GTW. Metal pollution in the aquatic environment. 2a ed. Berlin: Springer Verlag; 1983. 486 p.
 19. Kalay M, Ay Ö, Canli M. Heavy Metal Concentrations in Fish Tissues from the Northeast Mediterranean Sea. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1999;63:673-81.
 20. Alvorado NE, Quesada I, Hylland K, Marigómez I, Soto M. Quantitative changes in metallothionein expression in target cell-types in the gills of turbot (*Scophthalmus maximus*) exposed to Cd, Cu, Zn and after a depuration treatment. Aquatic Toxicology. 2006;77:64-77.
 21. Licata P, Trombetta D, Cristiani MT, Naccari C, Martino D, Cal M, Naccari IF. Heavy metals in liver and muscles of bluefin (*Thunnus thynnus*) caught in the straits of Messina (Sicily, Italy). Environmental Monitoring and Assessment. 2005;107:239-48.
 22. Alquezar R, Markich SJ, Booth DJ. Metal accumulation in the smooth toadfish, *Tetractenos glaber*, in estuaries around Sydney, Australia. Environmental Pollution. 2006;142:123-31.
-

Recebido em 24 de novembro de 2010
Versão atualizada em 21 de dezembro de 2010
Aprovado em 6 de janeiro de 2011