UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE GEOCIENCIAS

CURSO DE OCEANOGRAFIA

ADRIELE SANTOS LEITE

REGIÕES DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO SUBAÉ: QUALIDADE DE BIVALVES QUANTO A CONTAMINAÇÃO METÁLICA E RISCOS TOXICOLÓGICOS À SAÚDE HUMANA.

Salvador

2013

ADRIELE SANTOS LEITE

REGIÕES DE MANGUEZAL NO ESTUÁRIO DO RIO SUBAÉ: QUALIDADE DE BIVALVES QUANTO A CONTAMINAÇÃO METÁLICA E RISCOS TOXICOLÓGICOS À SAÚDE HUMANA.

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientador (a): Prof[a]. Dra. Vanessa Hatje

Co-Orientador: Dr.[a] Gilmara Eça

Salvador

2013

Dedico este trabalho,
À minha mãe e meu pai, por terem me ensinado e apoiado
em todos os momentos da vida;
Às marisqueiras e pescadores do estuário do rio Subaé e
A todos que colaboraram e me incentivaram para que eu
alcançasse essa meta.

AGRADECIMENTOS

Dentre todos que contribuíram para esse momento especial, agradeço especialmente a Deus e a todos os espíritos protetores que sempre me acompanham e me amparam.

Agradeço a minha querida mainha e ao meu painho, pela compreensão e o amor sempre me auxiliando para que eu chegasse até aqui.

A Felipe Skoda, meu companheiro, sempre a me fornecer seu amor, seu abraço e seu sorriso mostrando que todo o esforço vale à pena.

Agradeço à professora Dr.ª Vanessa Hatje por todo o suporte oferecido, pela ajuda, orientação, sugestões e críticas para realização deste trabalho.

À minha co-orientadora Dr.ª Gilmara Eça, pela orientação, pela amizade e pelas palavras sempre positivas.

A toda equipe do Laboratório de Oceanografia Química-LOQ pela amizade e ensinamentos: Manuel Cezar (Samoa), Gabriel Cotrim, Normando Lisboa, Adriane Rangel, Luanna Maia, Rodrigo Mateus, Raíza Lopes e Cristiane Fahning.

Ao prof. Francisco Barros e ao pessoal do Laboratório de Ecologia Bentônica-LEB, pelo suporte na realização das análises granulométricas, principalmente a Yuri Costa pela amizade.

A todos os meus amigos do curso de Oceanografia, principalmente a aqueles da melhor turma de 2008.

A todos os meus familiares e amigos, sempre presentes me descontraindo e apoiando.

Ao PIBIC-UFBA, a FAPESB, e ao Instituto Kirimurê pelo apoio à pesquisa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro através de bolsa de iniciação científica concedida a mim.

MUITO OBRIGADA!

O medo de aprender é que prende cada ser em suas limitações.

Richard Bach

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade ambiental do estuário do rio Subaé por meio da determinação da concentração de elementos traço em moluscos bivalves e sedimentos. Buscou-se avaliar o risco a saúde humana associada ao consumo de mariscos da região, realizou-se uma análise de risco toxicológico em nível de rastreamento. Foram coletadas *Crassostrea rhizophorae* (ostra de mangue), *Mytella guyanensis* (sururu) e sedimentos em 12 estações de amostragem no estuário do rio Subaé, Bahia. Para digestão das amostras biológicas foram utilizados 2 mL de HNO_3 concentrado e 2 mL de água MilliQ ultra pura, em bombas PARR a 120 ºC, durante 16 horas. Para a extração parcial dos elementos traço associados aos sedimentos realizou-se uma extração a frio com 10 mL de HCl 1mol L^{-1}. Todos os metais foram determinados por ICP OES. As determinações de carbono orgânico e nitrogênio foram realizadas em analisador elementar. Todas as análises químicas foram realizadas em triplicata. Materiais de referência certificados e brancos foram processados juntos com cada lote de amostras. Na metodologia da avaliação de risco toxicológico foram realizadas coleta e avaliação dos dados, a avaliação da exposição, a avaliação da toxicidade e a caracterização dos riscos. Verificou-se concentrações relativamente elevadas para os elementos Cd, Cr, Cu, Zn em ambos os bivalves estudados e altas concentrações de Mn e Ni nas amostras de sururu. Os teores de argila+silte, matéria orgânica e carbono orgânico foram elevados e provavelmente influenciaram a distribuição dos metais. Os teores de Ba, Mn, Cd e Cu nos sedimentos, de algumas estações, ultrapassaram os valores de referencia recomendados. Cádmio cobre e zinco foram bioacumulados (FASB>1) por ostras a partir dos sedimentos, enquanto para as amostras de sururu foi observada a bioacumulação da maioria dos elementos analisados. A análise de risco não carcinogênico indicou valores moderados, altos e críticos para Al, Cu e Zn. O risco múltiplo de ingestão dos metais foi considerado alto e crítico para os mariscos estudados. Em relação aos riscos carcinogênicos, somente o cádmio ultrapassou as estimativas da incidência de câncer tanto para adultos como para crianças em ambos os bivalves.

Palavras chaves: moluscos bivalves, estuário do rio Subaé, bioacumulação, análise de risco toxicológico, metais traço.

LISTA DE TABELAS

Tabela		Pág.
1	Localização geográfica das amostras coletadas ao longo do estuário do rio Subaé	12
2	Parâmetros do ICP OES	16
3	Caracterização da exposição e identificação das vias de exposição aos metais	17
4	Dados das doses de referência (mg/kg.dia) utilizadas no cálculo do quociente de risco não carcinogênico	23
5	Dados dos fatores de inclinação (mg/kg.dia) utilizados no cálculo do risco para risco carcinogênico	24
6	Recuperação do material de referência certificado de tecido de ostra (NIST 1566b) em (µg g^{-1}) e valores do limite de detecção, LOD e limite de quantificação, LOQ, em (µg g^{-1})	25
7	Concentrações máximas permitidas de Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb e Zn em (µg g^{-1})	26
8	Concentrações dos metais no tecido dos bivalves *Crassostrea rhizophorae* (ostra) e *Mytella guyanensis* (sururu) em µg g^{-1}	27
9	Concentração média (µg g^{-1}) de metais traço em mariscos de diferentes localidades do Brasil	36
10	Classificação granulométrica baseada em Folk e Ward	39
11	Teores de C-org, N-total, MO e razão C/N nos sedimentos estuarinos do Subaé	40
12	Recuperação do material de referência certificado de sedimento (MESS-3) através da extração parcial com uso de solução de HCl 1 mol L^{-1} e valores de LOD e LOQ em (µg g^{-1})	41
13	Concentrações dos metais no sedimento (µg g^{-1})	43
14	Valores de referência para sedimento TEL, PEL e AET, valores de Background e Fator de Enriquecimento (FE) em (µg g^{-1})	44
15	Matriz de correlação para os parâmetros analisados nas amostras de sedimento	46
16	Dados do Fator de Acumulação Sedimento Biota (FASB) realizados para a ostra e sururu	47
17	Classificação do quociente risco (QR) não cancerígeno á saúde humana	49
18	Riscos carcinogênicos para adultos e crianças	54

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Bacia hidrográfica do rio Subaé, Baía de Todos os Santos, Bahia.....	07
2	Deposição de escória contaminada pela Plumbum nas proximidades do Rio Subaé.....	09
3	Estações de amostragem no Rio Subaé, Baía de Todos os Santos, Bahia..	11
4	Fluxograma das análises aplicadas.....	14
5.a	Exemplar de concha de ostra.....	18
5.b	Exemplares de conchas de sururu.....	19
6	Concentrações de cádmio (µg g^{-1}) nos bivalves.	29
7	Concentrações de cromo (µg g^{-1}) nos bivalves.	30
8	Concentrações de cobre (µg g^{-1}) nos bivalves.	31
9	Concentrações de manganês (µg g^{-1}) nos bivalves.....	32
10	Concentrações de níquel (µg g^{-1}) nos bivalves.....	34
11	Concentrações de chumbo (µg g^{-1}) nos bivalves.....	35
12	Concentrações de zinco (µg g^{-1}) nos bivalves.....	36
13	Distribuição granulométrica em porcentagem do sedimento do estuário do Subaé.....	37
14	Gráfico de correlação linear entre carbono orgânico e nitrogênio.....	39
15	Quociente de risco para Al e Cu relativo à ingestão de ostra e sururu por adultos e crianças.	51
16	Quociente de risco para Zn e Risco múltiplo relativo à ingestão de ostra e sururu por adultos e crianças.....	52

SUMÁRIO

1.	**INTRODUÇÃO.....**	**01**
2.	**OBJETIVOS.....**	**05**
3.	**MATERIAL E MÉTODOS.....**	**06**
3.1.	ÁREA DE ESTUDO.....	06
3.2.	COLETA, PRESERVAÇÃO E TRATAMENTO DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS E SEDIMENTO.....	10
	3.2.1 Procedimentos de descontaminação.....	10
	3.2.2 Amostragem.....	11
	3.2.3 Pré - tratamento das amostras de sedimento e bivalves.....	13
3.3.	ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS.....	13
	3.3.1 Extração parcial de metais traço no sedimento.....	14
	3.3.2 Digestão ácida dos tecidos biológicos.....	14
	3.3.3 Preparo para a análise de carbono orgânico e nitrogênio...	15
	3.3.4 Análise granulométrica.....	15
	3.3.5 Determinação de metais.....	16
	3.3.6 Determinação de carbono e nitrogênio.....	16
3.4.	AVALIAÇÃO DE RISCO TOXICOLÓGICO A SAÚDE HUMANA.	16
	3.4.1 Coleta e avaliação de dados	17
	3.4.2 Avaliação da exposição.....	17
	3.4.3 Avaliação de toxicidade.....	20
	3.4.4 Caracterização do risco.....	22
4.	**RESULTADOS E DISCUSSÕES.....**	**24**
4.1.	METAIS NOS TECIDOS DOS BIVALVES.....	25
	4.1.1 Alumínio.....	28
	4.1.2 Bário.....	28

	4.1.3 Cádmio.....	28
	4.1.4 Cobalto.....	29
	4.1.5 Cromo.....	29
	4.1.6 Cobre.....	30
	4.1.7 Manganês.....	32
	4.1.8 Níquel.....	32
	4.1.9 Chumbo.....	33
	4.1.10 Vanádio.....	34
	4.1.11 Zinco.....	34
4.2.	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS.....	38
	4.2.1 Granulometria.....	38
	4.2.2 Matéria orgânica, Carbono Orgânico e Nitrogênio.....	40
4.3.	METAIS NO SEDIMENTO.....	40
4.4.	ANALISE ESTATÍSTICAS.....	44
4.5.	BIOACUMULAÇÃO DE METAIS NOS BIVALVES.....	46
4.6.	ANÁLISE DE RISCO TOXICOLÓGICO.....	48
	4.6.1 Risco não carcinogênico.....	48
	4.6.2 Risco carcinogênico.....	53
5.	**CONCLUSÕES.....**	**54**
6.	**REFERÊNCIAS.....**	**56**
7.	**APÊNDICES.....**	**66**

1. INTRODUÇÃO

Em geral, a população mundial concentra-se principalmente nas áreas costeiras. Este caráter concentrado da distribuição da população global se deve a alta disponibilidade de recursos hídricos, geológicos e biológicos presentes nesta região. Dentre os diversos ambientes da zona costeira, as baías e os estuários são os locais preferencialmente escolhidos pela população, devido à localização estratégica e facilidade no usufruto dos serviços e características ecológicas intrínsecas (BATISTA NETO *et al.*, 2008).

A região costeira se constitui em uma importante zona de produção de alimentos por meio da agropecuária, pesca e aquicultura. Está região é foco de desenvolvimento industrial e de transporte, fonte significativa de recursos minerais, incluindo petróleo e gás natural, principal destino turístico em todos os continentes, e abundante reservatório de biodiversidade e ecossistemas, dos quais depende o funcionamento do planeta (LACERDA *et al.* , 2002).

Dentre os ecossistemas costeiros, os estuários funcionam como uma região importante de transição entre o continente e o oceano. Os estuários são extremamente importantes no transporte de água, matéria e energia na zona costeira e, frequentemente, funcionam como um ambiente deposicional (LACERDA, 1994). A qualidade de um sistema estuarino é função das características hidrológicas e morfológica dos estuários, principalmente do tempo de residência das águas e de sua capacidade de diluição (MIRANDA, 2002). Obviamente o montante de atividades antrópicas presentes em uma bacia de drenagem e a carga de matéria orgânica e contaminantes que chega nesse sistema também terá um papel fundamental na definição da qualidade deste sistema.

Durante o percurso continente - oceano ocorrem diversos processos físicos, químicos e biológicos, de origem natural e/ou resultado de atividades antrópicas, que podem alterar a forma química e física dos materiais transportados ao longo do gradiente estuarino e das interfaces entre. atmosfera, solos, sedimentos, águas e biota (MIRANDA, 2002).

A industrialização e a urbanização em áreas litorâneas têm contribuído significativamente para a contaminação e a degradação de ambientes estuarinos, colocando em risco o equilíbrio de importantes ecossistemas. As atividades antrópicas, geralmente, produzem efluentes que quando lançados no ambiente podem causar impactos na biodiversidade local e, eventualmente, expor a população humana às concentrações elevadas de contaminantes, causando prejuízos á saúde. Ao médio e longo prazo, estes aportes podem resultar em uma substancial depreciação das características naturais de uma dada região. Visto a elevada concentração de atividades antrópicas na região costeira,

os estuários e baías atuam como corpo receptor final de muitos contaminantes (LACERDA, 2002).

Como resultado, existe uma preocupação global com a contaminação ambiental da zona costeira, principalmente devido à ocorrência de hidrocarbonetos de petróleo, hidrocarbonetos halogenados, radionucleotídeos, resíduos sólidos e elementos traço em diversos compartimentos ambientais (KENNISH,1997). Adicionalmente, o estudo de fármacos, hormônios, retardantes de chama e plastificantes em matrizes ambientais têm avançado muito. Juntos estes contaminantes são chamados de Contaminantes Emergentes (CE). Um aspecto importante deste grupo de contaminantes é que mesmo em baixas concentrações estes contaminantes são capazes de afetar à saúde da biota e de seres humanos (KOLPIN, 2002). Já existem registros destes contaminantes em vários ambientes costeiro, inclusive no Brasil (LISBOA FILHO, 2012).

Dentre os diferentes grupos de contaminantes, os metais traço têm sua fonte frequentemente atribuída às indústrias e ao lançamento de esgotos domésticos. Entretanto, os metais podem ter suas fontes também associadas a processos naturais. A lixiviação de metais, constituintes naturais da estrutura cristalina dos minerais formadores de rochas, disponibiliza elementos traço para os solos e para a coluna d'água (LUOMA E RAINBOW, 2008). Ou seja, as características das rochas da bacia de drenagem influenciam a concentração total de metais a ser encontrada nos sedimentos, material em suspensão e água dos sistemas costeiros. Apesar dos metais ocorrerem naturalmente, suas concentrações vêm aumentando substancialmente em função da crescente industrialização da zona costeira (BREZONIK E MACH, 1991).

No ambiente, os metais encontram-se distribuídos entre a fase aquosa (diluídos) e a fase particulada (sedimentos e material particulado em suspensão), além de estarem presentes nos tecidos biológicos (CAMPBELL E TESSIER, 1996). A concentração de metais na fração particulada é maior, em algumas ordens de magnitude, do que a fração dissolvida na coluna d'água, mesmo assim, existe um equilíbrio entre as frações dissolvidas e particuladas, o qual é determinado pelas características biogeoquímicas do ambiente em questão (BREZONIK E MACH, 1991). Algumas das variáveis importantes do ambiente são a granulometria dos sedimentos, a composição mineralógica, o estado de oxi-redução dos elementos traço, processos de adsorção e desorção e as vias de transporte físico (FÖRSTNER E WITTMANN, 1979).

Vários processos podem transferir elementos traço para o sedimento de fundo. Metais dissolvidos na água se ligam à matéria orgânica através do processo de quelação, formando complexos ou compostos de coordenação, que precipitam e se acumulam no sedimento. Outros processos como sorção e floculação também influenciam a partição dos metais entre as frações dissolvida e particulada (FORSTNER E WITTMANN, 1979).

Em sedimentos não impactados pela ação antrópica os metais estão preferencialmente associados aos alumino-silicatos, formando compostos estáveis e resistentes ao ataque ácido. Já em sedimentos contaminados, os metais estão geralmente ligados à fase mais lábel, associados aos óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica, sulfetos, hidróxidos e carbonatos (RAURET, 1998). Em estuários impactados, o padrão de contaminação dos sedimentos é determinado não somente pelos fluxos de metais de origem antrópica, como também pelos processos de diluição, dinâmica local, granulometria dos sedimentos, mobilidade dos metais entre as frações dissolvida e particulada, entre outros (LUOMA E RAINBOW, 2008).

Os sedimentos de fundo são o maior e mais importante depósito de contaminantes, não apenas de metais, como também de compostos orgânicos, sobretudo pela capacidade de preservar a história dos episódios de lançamento de contaminantes em diferentes estratos sedimentares (LUOMA E RAINBOW, 2008). Por isso, a ressuspensão e/ou remobilização de sedimentos de fundo, causada tanto por fatores naturais (tempestades e furações), como por atividades humanas (dragagem de canais, ocupação de zonas de manguezal, etc.) expõe os metais armazenados, alterando suas concentrações e distribuições entre as frações dissolvidas e particuladas e causando distúrbios ecológicos (DUURSMA E CARROL, 1996).

Matéria orgânica e detritos biogênicos também constituem o compartimento sedimentar e são recursos alimentares importantes para a cadeia trófica, podendo funcionar, potencialmente, como fonte de metais para a biota, caso eles estejam biodisponíveis (LUOMA E RAINBOW, 2008). A disponibilidade de metais é controlada pelo pH, temperatura, salinidade, concentração e tipo de matéria orgânica (MO) disponível no ambiente, entre outros fatores (CAMPBELL E TESSIER, 1996).

A acumulação de metais nos organismos expostos a um ambiente contaminado depende de muitos fatores ambientais, além da concentração do próprio contaminante. Algumas variáveis importantes na disponibilização de metais para a biota são: a concentração de sulfetos voláteis e de óxidos de manganês, ferro e alumínio, condições redox como pH e Eh, (LUOMA E RAINBOW, 2008), granulometria, matéria orgânica (DUURSMA E CARROLL, 1996) e os fatores biológicos de cada espécie, como a fisiologia, estágio de vida, maturidade, estágio reprodutivo e longevidade (CAMPBELL E TESSIER, 1996; COIMBRA, 2003).

Os organismos biomonitores são aqueles que acumulam substâncias tóxicas em seus tecidos e podem ser usados no monitoramento ambiental (RAINBOW, 2002). Organismos biomonitores, também conhecidos como sentinelas, fornecem uma medida integrada dos níveis de contaminantes biodisponíveis no ambiente, respondendo simultaneamente a diferentes agentes estressantes, refletindo o nível de degradação do ecossistema

(GOLDBERG, 1986). Os biomonitores geralmente são organismos sedentários, abundantes, que possuem tempo de vida longo, são de fácil identificação e amostragem, são tolerantes à contaminação ambiental e são cosmopolitas (LUOMA E RAINBOW, 2008; CAMPBELL E TESSIER, 1996).

Os moluscos bivalves são organismos amplamente usados com biomonitores de contaminação por metais, uma vez que estes apresentam uma série de características específicas que faz com que a concentração de contaminantes nos seus tecidos seja um bom indicativo das condições ambientais. Em geral, estes organismos são sésseis, ativos filtradores e vivem em substratos consolidados ou enterrados em sedimentos, suportando grande variação de salinidade e contaminação, representando bem as concentrações de contaminantes presentes numa determinada área (LUOMA E RAINBOW, 2008). Além disso, os moluscos bivalves são amplamente consumidos por populações humanas, especialmente nas comunidades de pesca e mariscagem onde constituem a principal fonte de proteína animal. Este grupo de organismos inclui a *Mytella guyanensi* (sururu), a *Crassostrea rhizophora* (ostra), o *Anomalocardia brasiliana* (chumbinho), entre outros bivalves comestíveis (CURTIUS *et al*., 2003).

Determinar as concentrações de contaminantes no tecido de bivalves é uma forma de avaliar a distribuição destas substâncias no ambiente e também de estimar a potencial exposição humana a agentes tóxicos. Os primeiros usos dos moluscos bivalves como biomonitores datam de 1975, quando foram utilizados no programa internacional de monitoramento de contaminantes no ambiente marinho chamado *Mussel Watch* (NOAA; GOLDBERG, 1986).

Segundo Rainbow (2002), o hábito alimentar destes animais – filtração - é o que os torna tão suscetíveis à incorporação de contaminantes, tanto pela fração particulada que o organismo ingere, como através da fração dissolvida na água. Os bivalves filtradores podem acumular contaminantes nos seus tecidos em concentrações de 1.000 a 10.000 vezes superior às verificadas no local onde habitam (GALVÃO *et. al,* 2009). Dessa forma, os bivalves são mais expostos a agentes tóxicos do que outras espécies e seu uso como biomonitores é visto como uma opção mais conservadora de monitoramento ambiental (GALVÃO *et. al*, 2009).

Os bivalves quando expostos a contaminação por metais tendem a criar mecanismos para diminuir ou mitigar os possíveis efeitos devido à toxicidade imposta pelos contaminantes. De acordo com Marigomez *et al.* (2002), algumas das estratégias usadas para detoxificar os organismos incluem a formação de grânulos mineralizados no espaço extracelular (na lâmina basal) e intracelular, nos lisossomos, assim como a complexação com metaloproteínas. A concha também pode ser utilizada, em algumas espécies, para armazenar metais na forma de grãos amorfos, depositados nas linhas de crescimento da

concha ao longo da vida do animal, refletindo a variação temporal das concentrações ambientais a qual os organismos foram submetidos (SIMKISS, 1993).

Apesar das estratégias de desintoxicação, os tecidos dos bivalves, quando ingeridos, disponibilizam os contaminantes para o seu consumidor (i.e. biota ou ser humano) (GALVÃO *et. al*, 2009). Bragigand *et. al*, (2004) estimaram a concentrações de metais (Cu, Zn e Cd) acumulados nos tecidos das ostras que são disponibilizados durante a digestão no estômago humano. Segundo este estudo, quando ocorre a quebra das proteínas da carne da ostra, entre 44-75% de Cd, 26-80% de Cu e 50-80% de Zn são disponibilizados no estomago humano. Apenas os elementos traços que estão incorporados no tecido calcificado das conchas não serão remobilizados e, portanto, não serão biodisponibilizados (SIMKISS, 1993).

Na região estuarina do Rio Subaé, área de estudo deste trabalho, muitas famílias tradicionais tem como principal fonte da renda a atividade de pesca e mariscagem. Estas famílias utilizam os bivalves como principal fonte de proteína animal. Há mais de 20 anos, a sociedade têm conhecimento dos impactos ambientais à saúde humana devido o passivo ambiental deixado por uma metalúrgica de chumbo que funcionou nas margens do rio Subaé (HATJE, 2006; HATJE E DE ANDRADE, 2009; SANTOS *et al.,* 2011).

A contaminação devido ao passivo ambiental da referida indústria, ao aporte de efluentes domésticos e de outras industriais da região tem comprometido a qualidade de vida da população e contaminando os ecossistemas da região. Por estes motivos, vários autores têm usado moluscos bivalves, além de sedimentos, em estudos no estuário do rio Subaé para determinar fontes e monitorar o nível de contaminação por metais traços na região (TAVARES, 1990; HATJE, 2006; SANTOS *et al.,*2011; ANJOS, 2003).

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo foram:

i. Avaliar a ocorrência de contaminação por metais traço em sedimentos e bivalves ao longo do estuário do rio Subaé;
ii. Avaliar a bioacumulação de metais oriundos do sedimento, através do fator de acumulação sedimento biota
iii. Avaliar o risco toxicológico devido à ingestão de mariscos potencialmente contaminados por metais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

O rio Subaé está situado no Recôncavo Baiano, na região noroeste da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, sendo uma das três grandes bacias de drenagem que convergem para a BTS, junto com os rios Paraguaçu e Jaguaribe (CIRANO *et al.* 2007). A bacia hidrográfica do rio Subaé (Figura 1) tem 655 km^2 e engloba os municípios de Feira de Santana, São Gonçalo dos Campos, Santo Amaro da Purificação, São Francisco do Conde, São Sebastião do Passe, Amélia Rodrigues e Conceição do Jacuípe.

O rio Subaé apresenta 55 km de extensão, sendo que os últimos 10 quilômetros do baixo curso constituem o sistema estuarino que deságua na Baía de Todos os Santos, em frente à Ilha de Cajaíba. Nesta região, ocorre a bifurcação do leito e formação do canal de São Brás, com 7,7 km comprimento (CRA, 2001). Os rios Sergi, Piraúna, da Serra, Serji-Mirim, Traripe e Macaco são os afluentes principais do rio Subaé (CRA, 1998).

ASPECTOS FISIOGRÁFICOS

A área de estudo está inserida na porção central da Bacia Sedimentar do Recôncavo Baiano, limitada a leste pela falha geológica de Salvador e a oeste pela falha de Maragojipe (CRA, 2001). Em termos litológicos a área apresenta solos indiscriminados de mangue, isto é, solos nas proximidades da desembocadura de rios, sobre influência direta das marés, e que ainda demonstram elevados teores de sais, alta concentração de matéria orgânica e compostos de enxofre (EMBRAPA, 1999). Os sedimentos predominantes na zona estuarina do Subaé são arenosos, de composição silto-argilosa (CIRANO *et al.* 2007).

O clima da região é tropical quente e úmido, caracterizado por duas estações: uma chuvosa, no inverno, e outra seca, durante os outros meses. A precipitação e a temperatura média anual são, respectivamente, de 1.900 mm e 25,5 Cº (GUEDES E SANTOS, 1997). Este é um ambiente altamente favorável ao desenvolvimento de Mata Atlântica (Floresta Ombrófila) densa e seus ecossistemas associados, entre os quais se destaca o manguezal (GUEDES E SANTOS, 1997).

Figura 1 – Bacia hidrográfica do rio Subaé, Baía de Todos os Santos, Bahia.

Fonte: Adaptado de Projeto Estudo Ambiental da bacia do rio Subaé, disponível em http://www.subaegeo.ufba.br/index2.htm

ASPECTOS SÓCIOAMBIENTAIS

Considerado como um dos rios mais contaminados do Estado da Bahia (CRA, 2001; HATJE et al., 2006; HATJE E DE ANDRADE, 2009), o Subaé vem sendo impactado com lançamento de efluentes líquidos e sólidos. Ao longo do curso desse rio podem ser observadas fontes pontuais de contaminação, como o lançamento de esgotos sem tratamento, provenientes de cidades desprovidas de saneamento básico, de núcleos habitacionais ou mesmo das populações ribeirinhas. Esse último segmento populacional vem provocando desmatamentos ao longo do curso do rio Subaé e do rio Sergi (matas ciliares), cuja consequência tem sido o assoreamento, a erosão das suas margens e a destruição de manguezais, principalmente na periferia das zonas urbanas das cidades de Santo Amaro da Purificação e São Francisco do Conde (SECRETARIA DE CULTURA E TURISMO, 2008).

Segundo ANJOS (2003), as principais ações antrópicas que ocorrem na bacia hidrográfica do Subaé são:

i. Desmatamento das áreas próximas as nascentes e cursos de rios, favorecendo o processo de assoreamento e afetando o seu regime hídrico;
ii. Má utilização do solo em atividades agropecuárias, removendo a cobertura vegetal, favorecendo a erosão das margens e provocando o assoreamento do leito dos rios;
iii. Utilização do vinhoto para fertilização e irrigação da cana-de-açúcar;
iv. A lavra de areia das margens e do leito do rio Subaé facilitando o processo erosivo e assoreamento da área urbana de Santo Amaro da Purificação;
v. A deposição inadequada da escória metálica em áreas urbanas e margens do rio Subaé, comprometendo a qualidade do solo e poluindo as águas superficiais e subterrâneas;
vi. A ocupação desordenada no estuário do rio por famílias de baixa renda e empreendimentos impactantes, provocando a destruição dos manguezais na periferia de Santo Amaro e São Francisco do Conde;
vii. A ocorrência de lixões e a deposição de lixo próximos as redes de drenagem.

As atividades associadas à extração do minério de chumbo das minas no município de Boquira e a produção de lingotes de chumbo a 300m das margens do Rio Subaé, através das emissões dos contaminantes metálicos residuais, deixaram grandes passivos ambientais e conseqüências para a saúde da população (TAVARES, 1990; ANJOS, 2003; HATJE, 2006).

Iniciado na década de 60 pela COBRAC-Companhia Brasileira de Chumbo, posteriormente transformada em Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., o beneficiamento do chumbo ocorreu em Santo Amaro até o fechamento da usina em 1993 (ANJOS, 2003). Durante o período inicial de operações da fábrica houve reclamações dos moradores locais, relatando a morte de animais que pastavam no entorno da empresa. Este fato incentivou o desenvolvimento de vários estudos que indicaram a empresa como responsável pela contaminação dos compartimentos ambientais da área e pela morte de animais (ANJOS, 2003). Nessa ocasião, ocorreu a primeira solicitação de encerramento das atividades da

fábrica, baseado na infração do Decreto nº 50.877, de 29 de junho de 1961, referente à poluição dos cursos d'água (CARNEIRO JR., 2010). Assim, foram adotadas medidas mitigadoras da poluição atmosférica. A fábrica também efetuou a compra de terras e animais no perímetro próximo da usina e a indenização dos moradores.

As principais fontes de contaminação oriunda da referida fábrica foram: i. escória do minério; ii. emissão de material particulado pela chaminé; e iii. efluentes líquidos lançados no Subaé (TAVARES, 1990).

Segundo Anjos (2003), esta empresa produziu e depositou aleatoriamente 490.000t de escória contaminada com elementos traço, principalmente cádmio e chumbo (Figura 2; ANJOS, 2003). Além disso, a escória foi doada a Prefeitura de Santo Amaro, que pavimentou grandes ruas e praças, e aos moradores locais que utilizaram na fundação de casas e pavimentação de quintais, pois a escória era facilmente compactada e impermeabilizava o solo.

Estima-se que por meio de emissões atmosféricas a Plumbum lançou cerca de 400 t de Cd e uma média mensal de 1.152 t de SO_2, durante os 33 anos de funcionamento. De acordo com Anjos (2003), a deposição do material particulado suspenso contendo metais emitidos pela empresa, principalmente para os elementos traço de baixa mobilidade ambiental, pode ter ocorrido predominantemente em áreas com baixa velocidade de vento e constantes inversões térmicas, favorecendo a precipitação nos manguezais na zona estuarina do rio Subaé, em Santo Amaro, até sua foz na BTS, em São Francisco do Conde.

Amostras de água e sedimento analisadas confirmaram a contaminação do rio Subaé através dos efluentes sem tratamento derivados da metalúrgica. As concentrações de Cd e Pb dissolvidos superavam os limites máximos permitidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (OLIVEIRA, 1977). As concentrações de Cd em amostras de ostras, siris e sururus também indicaram a contaminação destas matrizes (OLIVEIRA, 1977).

Segundo Tavares (1990), as concentrações de Cd na população infantil foram as mais altas conhecidas no mundo. Esta autora mostrou que entre 1980 a 1985, os níveis de Cd foram reduzidos em 67%, entretanto 89% da população infantil ainda apresentava concentrações acima do recomendável. Os níveis de Pb diminuíram 37% neste mesmo intervalo, mas ainda assim 26% das crianças apresentaram concentrações de Pb no sangue acima do limite de tolerância dos Estados Unidos, sendo que para 4% delas as concentrações estavam acima do limite crítico.

Figura 2 – Deposição de escória contaminada pela Plumbum nas proximidades do Rio Subaé (parte negra, no centro da foto).

Fonte – ANJOS (2003)

3.2. COLETA, PRESERVAÇÃO E TRATAMENTO DE AMOSTRAS BIOLÓGICAS E SEDIMENTO.

A seguir serão descritos os procedimentos adotados na coleta, preservação, tratamento das amostras de moluscos bivalves de sedimento.

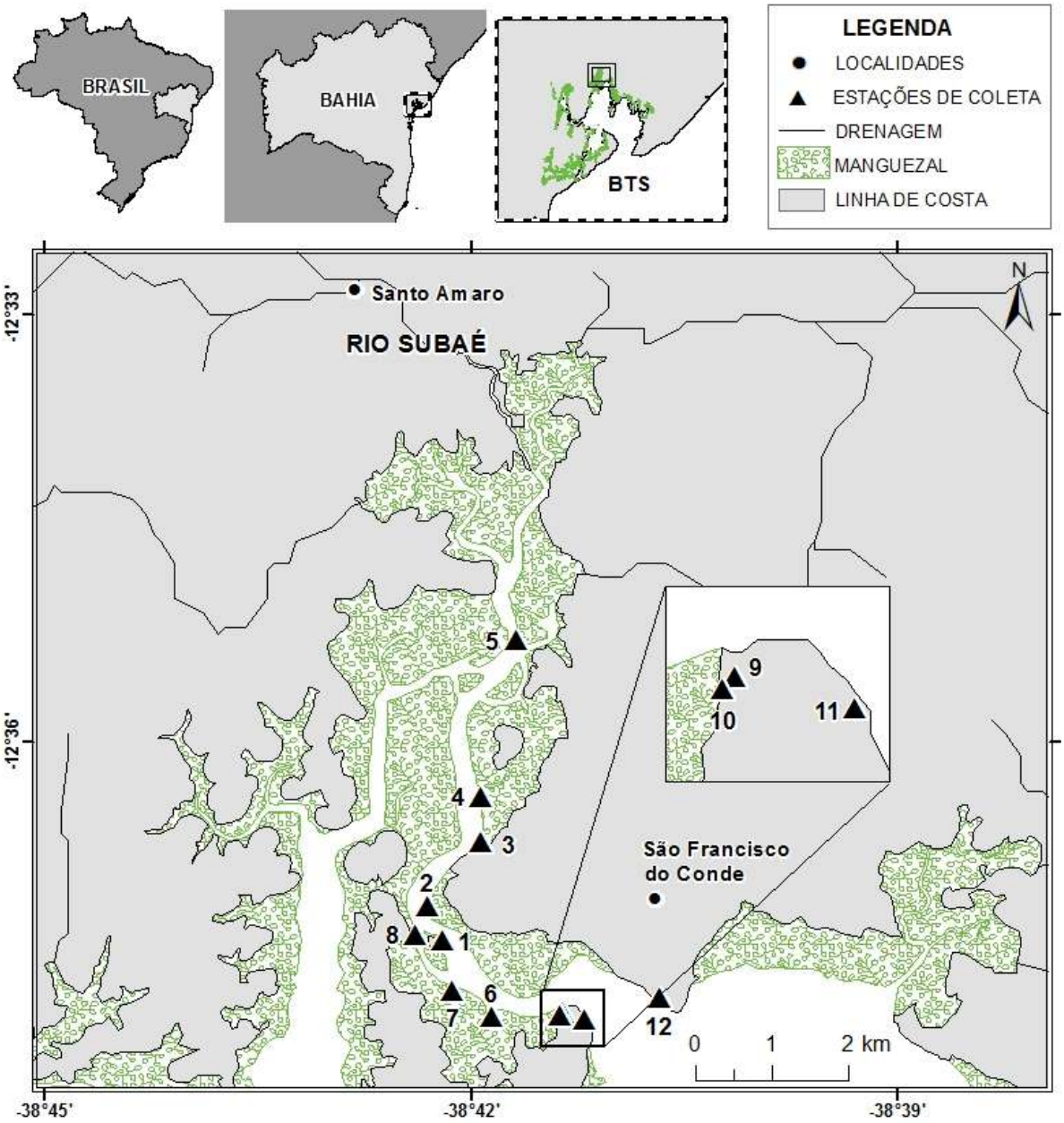
3.2.1 PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

A determinação de metais requer procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento, para que não haja contaminação das amostras, potencialmente alterando a concentração de metais das amostras e interferindo na confiabilidade dos resultados. Assim, todo o material utilizado em campo e em laboratório foi descontaminado por meio de imersão em banho de detergente (Extran 2%) por pelo menos 24 horas, seguido por enxágue com água deionizada. Na segunda etapa de limpeza, o material foi imerso em banho em ácido nítrico 10%, por pelo menos 72 horas. Após este período o material foi enxaguado com água deionizada ultrapura (MilliQ, Millipore, Bedford,USA) em abundância (HATJE et al., 2006). Após os procedimentos de descontaminação, a secagem foi realizada em local coberto, livre de poeira. Todo o material de campo e de laboratório descontaminado foi então embalado em papel filme e/ou guardados em sacos plásticos. Todas as etapas do processo de descontaminação, armazenamento e coleta de amostras foram realizadas com luvas sem talco.

3.2.2 AMOSTRAGEM

Doze estações de coleta foram selecionadas de modo a cobrir, de forma representativa, os manguezais do rio Subaé (Figura 3, Tabela 1). A coleta das amostras ocorreu durante a baixa-mar em abril de 2011, a bordo de uma pequena balsa que serviu de meio de transporte para coletar as amostras nas margens da zona estuarina do rio.

Figura 3 - Estações de amostragem no Rio Subaé, Baía de Todos os Santos, Bahia



Durante a amostragem foram coletadas amostras de moluscos bivalves das espécies *Mytella guyanensi*, cujo nome popular na região é sururu e *Crassostrea rhizophora*, conhecida como ostra, e sedimentos (i.e. para as análises químicas e granulométricas) nas

regiões de manguezal. Entretanto em alguns pontos em que não ocorreram as duas espécies de molusco bivalves, houve somente a coleta de ostra e do sedimento adjacente. Os pontos escolhidos correspondem às áreas aonde a comunidade retira os mariscos para consumo e venda que foram por um pescador presente na amostragem. Todos os pontos foram georreferenciados.

As espécies de moluscos bivalves foram coletadas manualmente com o auxílio de uma faca de aço inoxidável para a remoção das ostras incrustadas. Os organismos amostrados foram lavados com água do local de coleta, para retirada do sedimento, antes de serem embalados em dois sacos plásticos identificados.

Tabela 1 – Localização geográfica dos pontos de coleta no rio Subaé, Bahia.

Estação	Latitude	Longitude	Amostras
1	12°37´23,3"	38°42´11,8"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
2	12°37´08,9"	38°42´18,4”	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
3	12°36´42,3"	38°41´55,5"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
4	12°36´22,8"	38°41´55,9"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
5	12°35´16,6"	38°41´40,9"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
6	12°37´56,0"	38°41´51,0"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
7	12°37´44,6"	38°42´07,8"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
8	12°37´21,5"	38°42´23,4"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
9	12°37´54,3"	38°41´21,4"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
10	12°37´55,3”	38°41´22,4"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
11	12°37´56,7"	38°41´12,1"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora
			Mytella guyanensi
12	12°37´48,00"	38°40´40,5"	Sedimento
			Crassostrea rhizophora

Durante o transporte as amostras foram mantidas refrigeradas, em caixa térmica com gelo. No Laboratório de Oceanografia Química (LOQ) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) as amostras foram congeladas em freezer a - 4º C. Amostras de sedimento superficial foram coletadas na mesma região de coleta dos bivalves (NISHIDA E LEONEL, 1995; SOUZA *et al*, 2011). A retirada do sedimento foi feita manualmente com o auxilio de colheres plásticas durante a maré baixa. Os sedimentos coletados foram armazenados em sacos plásticos identificados, resfriados em gelo e transportados para o laboratório. Uma alíquota da amostra de sedimento foi separada para as análises granulométricas. No laboratório, as amostras foram congeladas.

3.2.3 PRÉ - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

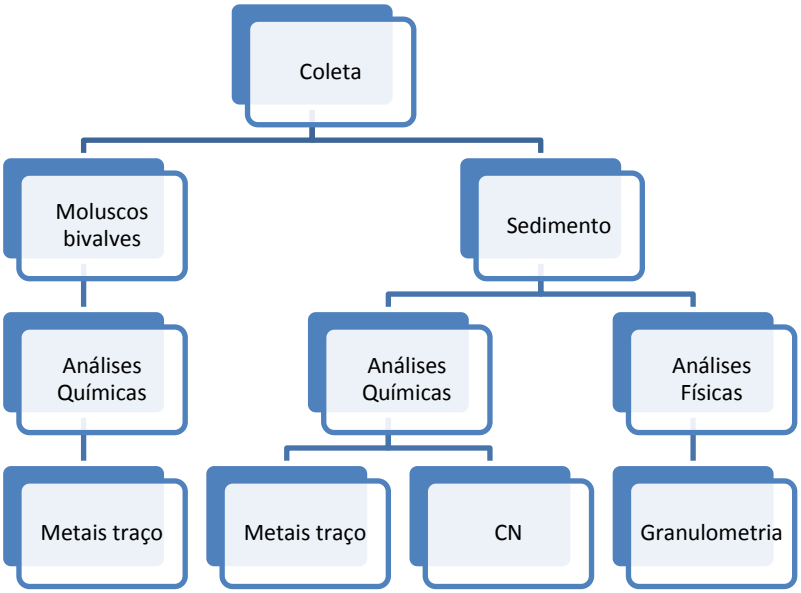
Primeiramente foi realizada a secagem das amostras de sedimento através da liofilização (liofilizador modelo Alpha 1-4 LD Plus, Christ, Alemanha) das mesmas. Posteriormente, o sedimento foi cominuído em moinho de bolas, para completa homogeneização da amostra, utilizando vial e bolas de carbeto de tungstênio (modelo Mixer/Mill 8000 D, marca SPEX Sample Prep, EUA). O processo de moagem foi realizado com alíquotas de 15 mL e ciclos de moagem de dois minutos, até a trituração de toda massa amostrada. Após a moagem, o sedimento foi acondicionado em potes de vidro descontaminados e rotulados, e armazenados em temperatura ambiente.

No laboratório o procedimento utilizado no pré-tratamento dos moluscos bivalves foi adaptado de Souza e colaboradores (2011). As amostras de sururu e ostra foram descongeladas e as conchas foram lavadas externamente com água MilliQ em abundância. As conchas foram abertas manualmente com o auxílio de uma faca de aço inoxidável. Para a abertura das ostras, foi feito um corte na região do umbo, que é local da junção das valvas, o qual possui o músculo que controla os movimentos de abrir e fechar a concha. Os tecidos moles dos bivalves foram retirados das conchas com colheres plásticas descontaminadas, transferidos para recipientes de vidro descontaminados e congelados novamente. Os tecidos dos moluscos bivalves congelados foram liofilizados e moídos em moinho de bolas, num processo análogo ao pré-tratamento do sedimento. As amostras secas e moídas foram mantidas em dissecadores até o momento da análise.

3.3. ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS

As análises químicas e físicas realizadas nas amostras de biota e de sedimento estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma das análises aplicadas.



3.3.1 EXTRAÇÃO PARCIAL DE METAIS TRAÇO NO SEDIMENTO

Para a extração parcial dos elementos traço associados aos sedimentos realizou-se uma extração a frio com HCl. Pesou-se 0,3 g de amostra de sedimento e adicionou-se 10 mL de HCl 1mol L^{-1} (Reagente de grau analítico, Meck, Alemanha) num tubo de centrifuga devidamente descontaminado e rotulado. Esta solução foi agitada durante 12 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente a solução foi centrifugada por 10 minutos a 2000 rpm, para separação das fases líquida e sólida. Após a centrifugação, retirou-se o sobrenadante das amostras para as determinações analíticas. Todas as amostras foram extraídas em triplicata. Materiais de referência certificados de sedimento MESS-3 (NRC-CNR, Ontário, Canadá) e no mínimo dez brancos foram processados em cada lote de amostras, para realizar o controle de qualidade.

3.3.2 DIGESTÃO ÁCIDA DOS TECIDOS BIOLÓGICOS

A fim de determinar a concentração de metais, as amostras de moluscos bivalves foram digeridas com bombas Parr de digestão (modelo 4745, Parr Instrument Company, Alemanha). Para a digestão ácida foram inseridos da bomba Parr a massa de 0,250 g de amostra de tecido mole com 2,0 mL de água MilliQ ultra pura e 2,0 mL de HNO_3 concentrado (grau reagente, Meck, Alemanha). As bombas foram colocadas em estufa a 120°C, durante um período de 16 horas (SOUZA *et al.,* 2011). Ao término do procedimento, as bombas foram retiradas da estufa com luvas de proteção térmica, resfriadas a temperatura ambiente, até a que pressão interna diminuísse. As bombas foram abertas,

cautelosamente, em uma capela. Posteriormente, a solução final foi diluídas a 20 mL com água MilliQ e transferidas para tubos plásticos identificados. Para garantir o controle analítico do processo, brancos e material de referência certificado de tecido de ostra (NIST 1566b, USA) foram utilizados, além disso, todas as digestões foram feitas em triplicata.

3.3.3 PREPARO PARA A ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO

Inicialmente foi realizada a descarbonatação das amostras. No processo de descarbonatação ocorre a remoção da fração inorgânica do carbono. Para isso uma alíquota de 1,5 g de sedimento seco e moído foi pesada num béquer descontaminado. A descontaminação foi realizada com HCl 50 % (v/v). Para cada alíquota de sedimento adicionou–se 10 mL de ácido clorídrico 1mol/L. A amostra foi levada a chapa quente a 80°C, até secagem total do ácido. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de água MilliQ e levou-se a evaporação. O processo de adição de água MilliQ foi repetido duas vezes. Depois de secas as amostras foram acondicionadas em potes plásticos transparentes descontaminados e rotulados e foram guardadas em dissecadores até o momento de análise de carbono e nitrogênio.

3.3.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica consistiu de procedimentos de peneiramento a seco para separação da fração grossa e de separação por via úmida para a determinação do teor de finos (SUGUIO, 1973). No peneiramento o limite 0,063 mm é normalmente usado como o tamanho para distinguir entre os sedimentos grosseiros (>0,063mm) e finos (<0,063mm).

Cada amostra foi lavada na malha granulométrica de 0,063mm e separada em fração fina e grosseira. A solução contendo a fração fina, composta por silte e argila, foi transferida para um recipiente de vidro até a separação das fases, por decantação, e pipetagem da água através de sucção com a bomba de vácuo. Posteriormente, a massa residual foi seca em estufa a 60ºC, por cerca de 48h, e pesada.

A fração grossa, que ficou retida na malha, foi transferida para uma placa de Petri, seca na estufa a 60° C, pesada em balança semi-analítica (modelo Viccon, Acculab, EUA). A amostra foi então submetida a sucessivas peneiras com tamanhos de malhas diferentes, montadas em um agitador magnético (marca Bertel, Brasil). Para a separação das classes granulométricas, a amostra foi agitada durante quinze minutos e, então, a massa das frações foi determinada. A massa e o percentual das frações foram organizadas em Tabelas e analisadas no software SysGran versão 3.0.

3.3.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS

A determinação de metais traço nos tecidos biológicos e nos sedimentos foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES; VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália), cujas condições de operação são apresentadas na Tabela 2. No preparo da solução analítica foram usadas soluções estoque de alta pureza analítica de 1000 mg L^{-1} (Titrisol, Meck, Germany).

Tabela 2 - Parâmetros do ICP OES

Rádio frequência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min-1)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min-1)	1,5
Pressão do gás de nebulização (psi)	200
Câmara de nebulização	Ciclônica - simples passo
Nebulizador	Seaspray
Linhas espectrais (nm)	Al 167; Ba 493; Cd 214; Co 238; Cr 267; Cu 324 ; Fe 238; Mn 257; Ni 230; Pb 220; V 311; Zn 334.

3.3.6 DETERMINAÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO

A fim de determinar C_{org} e N utilizou o analisador elementar LECO (TruSpec-CHNS,EUA). A detecção de carbono ocorre sob a forma de CO_2 através de células de infravermelho e a detecção de nitrogênio ocorre na forma de N_2 por meio de células de condutividade térmica. Para a validação da metodologia de análise foi utilizada uma amostra padrão MESS-3(NRC-CNR, Ontário, Canadá).

3.4. AVALIAÇÃO DE RISCO TOXICOLÓGICO A SAÚDE HUMANA

A avaliação de risco toxicológico é uma ferramenta que possibilita estimar o potencial impacto sobre a saúde devido à exposição a uma determinada substância química.

A análise de risco, neste estudo, vai avaliar o risco à saúde humana, em nível de rastreamento, associado ao consumo de mariscos coletados nas áreas estuarinas do Rio Subaé. A conceituação de risco refere-se à possibilidade de que efeitos adversos ocorram em uma população humana sob condições específicas de exposição a uma determinada substância (CASTILHOS *et al.*,2003).

A metodologia de avaliação de riscos toxicológicos à saúde humana (USEPA, 1989), é constituída de quatro etapas, sendo a primeira constituída da coleta e avaliação dos dados disponíveis sobre as substâncias químicas presentes no local amostrado. Na segunda etapa, é feita a avaliação da exposição. Nesta, faz-se um levantamento das características ambientais locais e das características populacionais (CASTILHOS *et al*.,2003). Neste momento, é preciso definir as principais fontes, vias de exposição, magnitude da exposição humana, incluindo os grupos populacionais expostos (CRA, 2005). Na terceira etapa, é determinado o grau de toxicidade das substâncias analisadas e, por fim, a caracterização dos riscos.

3.4.1 COLETA E AVALIAÇÃO DOS DADOS

A coleta e a avaliação dos dados envolvem a reunião e análise dos dados disponíveis, relevantes à avaliação da saúde humana, após a identificação das substâncias presentes no local de interesse do processo de avaliação de risco potencial à saúde humana e após a estas informações são utilizadas nas próximas etapas.

3.4.2 AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

Para este estudo, foram utilizados dados relativos aos cenários de exposição obtidos, principalmente de CRA (2005) para estimativas de risco, resumido na Tabela 3, enquanto as concentrações de metais nos bivalves foram geradas neste trabalho.

Tabela 3 – Caracterização da exposição e identificação das vias de exposição

Ambiente físico	Manguezais do estuário do Rio Subaé
Populações potencialmente expostas	Comunidades ribeirinhas
Fonte/liberação dos metais	Sedimento contaminado por metais devido ao passivo ambiental deixado por metalurgia de chumbo
Ponto de exposição	Alimentação com mariscos: sururu e ostra
Via de exposição	Oral (ingestão)
Taxa de ingestão (TI)	0,3 kg/dia - adultos e 0,15 kg/dia – crianças
Frequência de exposição (FE)	365 dias/ano
Duração da exposição (DE)	70 anos
Tempo médio de exposição (TA)	DE x 365 dias/ano
Peso corporal médio (PC)	60 kg - adultos e 15 kg – crianças

Os manguezais que se iniciam em Santo Amaro e seguem até a foz do rio Subaé apresentam ambiente propício para a deposição e fixação dos metais (AMBIOS, 2003). A população exposta aos metais é que pratica a mariscagem no Subaé**.** A pescaria artesanal, mariscagem, não se apoia na grande produção ou na estocagem, sendo de subsistência, na qual a produção é utilizada para o consumo da própria família do pescador/marisqueira, para a troca ou para a venda em pequena escala (CRA, 2005). Os pescadores e marisqueiras convivem com a possibilidade de contaminação da água e dos produtos pesqueiros devido às atividades industriais da bacia do rio Subaé, como reportado anteriormente.

O sururu e a ostra (Figura 5) representam uma importante fonte de alimentação e de renda para a população da BTS (CRA, 2005). O sururu pode ser encontrado em grupos fixos entre o substrato e as raízes das árvores do manguezal, envolvidos por tufos de filamentos secretados, denominados bisso (GALVÃO *et.al.,* 2009). O sururu é usualmente catado, separação da parte mole, logo após a coleta visando o congelamento para a venda e é comumente utilizado em moquecas e em caldos sendo muito procurado em restaurantes e barracas de praias (CRA, 2005). A ostra do mangue (*Crassostrea rhizophorae*) se fixa principalmente as raízes escoras da espécie *Rhizophora mangle* (mangue-vermelho) ou em qualquer substrato duro e por não se situar no sedimento possui uma relação muito mais forte com a água e o material particulado em suspensão, de onde retira seu alimento (CRA, 2005). A ostra possui fácil identificação e captura no manguezal, após visualizar o cacho de ostras o pescador pode retirá-lo da raiz com facão para ser vendida a restaurantes ou peixarias, podendo ser também consumida ao natural em restaurantes e barracas de praia (CRA, 2005).

Figura 5.a – Exemplar de concha de ostra.

Figura 5.b – Exemplares de conchas de sururu

As estimativas de consumo foram realizadas a partir de dados em outras regiões dos pais com alto consumo de pescado, inclusive em comunidades ribeirinhas, assim estimou-se a taxa de ingestão para os adultos de 300g/dia de moluscos e para crianças 150g/dia (CRA, 2005). Procurou-se também adotar critérios conservadores na definição da taxa de ingestão e peso corpóreo assumindo-se um peso médio para adultos de 60 kg e de 15 kg para crianças (CRA, 2005).

Para quantificar a magnitude, a frequência e a duração da exposição para a via oral (identificada na etapa anterior) foi empregado o cálculo de dose diária ingerida (DD).

A Dose diária ingerida (DD; USEPA, 1989), que quantifica a exposição ao agente químico específico para cada via de exposição identificada, expressa em mg/kg.dia, pode ser estimada pela Equação 2.

Equação 2 – Equação da dose diária recebida (mg/kg.dia).

$$DD= C \times TC \times DE \times FE / PC \times TA$$

Onde: C é a concentração de metal no bivalve (mg/kg, TC é a taxa de contato (kg/dia), no caso de ingestão (TI), DE corresponde ao tempo de duração da exposição (anos) e FE representa a frequência de exposição (dias/ano), PC é o peso corporal (kg) e TA é e período médio de exposição (dias).

Para este estudo foram considerados pressupostos conservativos, isto é, foram simulados os piores cenários de exposição para os grupos expostos. Deste modo, no calculo da dose diária recebida utilizou-se a percentagem de 95% das concentrações dos

metais medidos nos moluscos, exceto para o cromo, pois como as espécies mais tóxicas de cromo (cromo VI) ocorrem em maiores teores na biota aquática foi usada à concentração total (WANG et al, 1997;WHO,1999; ATSDR,2008, CHATTOPADHYAY, 2010).

O termo (DE x FE) /TA, da Equação da dose diária ingerida foi considerado igual a 1, pois aplicando os valores de duração da exposição, 70 anos, frequência de exposição, 365 dias.ano^{-1}, e período médio de exposição, TA = DE x 365 dias.ano^{-1}, obtemos (DE x FE) /AT = (70 x 365) / (70 x 365) =1. Assim, de acordo com CRA (2005) podemos simplificar a Equação da dose diária como descrito na Equação 3.

Equação 3 – Equação Simplificada da dose diária recebida (mg/kg.dia).

$$DD = C \times TI / PC$$

3.4.3 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE

A avaliação de toxicidade, terceira etapa do processo, avalia o potencial do contaminante para causar efeitos adversos em indivíduos expostos e através da relação dose-resposta correlaciona a duração da exposição ao aumento da probabilidade e/ou severidade dos efeitos adversos (BRILHANTE *et al*., 1999). É possível classificar a intoxicação como sendo aguda, quando a exposição e a absorção do contaminante ocorrem em curta escala de tempo e, geralmente, as manifestações também o são, subaguda, quando ocorre exposições frequentes ou repetidas até que os sintomas apareçam, e crônica, onde as exposições são repetidas durante um longo período, em geral durante toda a vida (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

A seguir serão apresentadas as enfermidades que podem ser associadas aos elementos estudados decorrente da exposição oral apresentadas pelo o banco de dados Integrated Risk Information System (IRIS) -USEPA. As substâncias podem ser classificadas conforme o tipo de efeitos tóxicos sistêmicos e pelo potencial de causar efeitos carcinogênicos (CRA 2005).

As substâncias químicas foram distribuídas em dois grupos dependendo de seus efeitos tóxicos: cancerígenos, estão classificados o cádmio e o chumbo, e não cancerígenos, onde estão agrupados os demais metais analisados, alumínio, bário, cobalto, cromo, cobre, manganês, níquel, vanádio e zinco. Aqui primeiro serão expostos os metais de toxicidade não carcinogênica e em seguida os de toxicidade carcinogênica.

Al - O alvo mais sensível à toxicidade de alumínio é o sistema nervoso. Associado a síndrome de encefalopatia diálise que é uma síndrome neurológica degenerativa, caracterizado pela perda motora gradual, de fala, e funções cognitivas resultado da

acumulação de alumínio no cérebro. Outro efeito neurológico proposto associado à exposição ao alumínio é a doença de Alzheimer (ATSDR,2008a).

Ba - O efeito predominante é a hipocalemia, que pode resultar em hipertensão ventricular, taquicardia e/ou hipotensão, fraqueza muscular e paralisia (ATSDR,2008b).

Co - Como um componente da cianocobalamina (vitamina B12), o cobalto é essencial no corpo. Porém, a exposição oral ao cobalto causa um aumento no número de eritrócitos resultando em efeitos graves sobre o sistema cardiovascular, incluindo cardiomiopatia e morte, bem como efeitos gastrointestinais e necrose hepática (ATSDR,2008c).

Cr - Associado à exposição oral os efeitos são principalmente gastrointestinais (ulceração, irritação e lesões no estômago e no intestino delgado), hematológicas (anemia), e reprodutiva (efeitos sobre órgãos reprodutivos masculinos) (ATSDR,2008d).

Cu - O cobre é um nutriente essencial, incorporado a metalo-enzimas envolvidas na formação de hemoglobina, catecolaminas, colágeno, elastina e queratina, e no mecanismo de defesa antioxidante. Um dos efeitos toxicológicos mais comuns do cobre são danos no fígado, como a doença de Wilson (ATSDR,2008e).

Mn - A toxicidade do manganês pode resultar em desordem neurológica permanente com os sintomas cognitivos adversos: tremores, dificuldade para caminhar, espasmos musculares faciais e problemas de concentração e memória (ATSDR,2008f).

Ni - A toxicidade por Ni se apresenta no trato respiratório devido à inalação, seguido pelo sistema imunológico e reprodutivo após a inalação, ingestão ou exposição cutânea. Os efeitos resultantes da exposição ao níquel são a dermatite de contato, efeitos respiratórios, diminuição da fertilidade e mortalidade neonatal (ATSDR,2008g).

V - A via de exposição principal do vanádio é a ingestão nos alimentos, seguido pela inalação. Os alvos primários a intoxicação por vanádio incluem o sistema gastrointestinal, hematológico, com a diminuição dos níveis de eritrócitos, e o desenvolvimento neonatal após a exposição oral (ATSDR,2008h).

Zn - O zinco é um nutriente essencial necessário para um grande número de metaloenzimas, atuando na manutenção da estrutura membranas, atividade hormonal, na reprodução e maturidade sexual. Casos de exposição excessiva de zinco induzem a irritação gastrointestinal. A exposição em longo prazo a doses baixas de zinco apresenta de sintomas de deficiência de cobre, pois o Zn reduz a absorção de cobre ingerido a partir da dieta. Altas doses de zinco diminuem a imunidade, com a redução do número de leucócitos, e aumento da incidência malformações em bebês (ATSDR,2008i).

O risco carcinogênico relacionado aos metais foi estimado apenas para o cádmio e chumbo, que são caracterizados pela IARC (International Agency for Research on Cancer) respectivamente, como classe A - provavelmente carcinogênico e classe 2B - possivelmente carcinogênico.

Cd - Em geral, a via mais provável de exposição populacional ao Cd é alimentar. Os principais alvos da toxicidade do cádmio são os rins e ossos após a exposição oral. Outros efeitos ocorrem nos tecidos hematológicos e imunológicos. Como a toxicidade do cádmio depende da sua concentração renal, os efeitos adversos só são observados após períodos longos de exposição. A inalação prolongada ou a ingestão de cádmio pode acarretar em doença óssea debilitante em indivíduos com má nutrição, doença Itai-Itai, cujos efeitos são redução na densidade mineral óssea, aumento do risco de fraturas e de osteoporose. Existem evidências de que o cádmio é um carcinógeno humano (ATSDR,2008j).

Pb - Os alvos mais sensíveis para a toxicidade do chumbo são o sistema nervoso, os sistemas cardiovasculares e hematológicos, e os rins. Há uma associação significativa entre os níveis de chumbo ósseo e sanguíneo e a pressão arterial elevada. O Pb altera os níveis de hormônios tireoidianos e hormônios reprodutivos, além de reduzir o teor de vitamina D. Uma das principais toxicidades do chumbo são os déficits cognitivos e neurocomportamentais. O chumbo deixa a cromatina e o DNA vulneráveis a danos e ocasionando inibição da síntese de DNA e de reparação, alterações na comunicação célula a célula, e os danos oxidativos. Associa-se principalmente o aumento do risco de câncer de pulmão e câncer de estômago, a exposição ao chumbo, e secundariamente ao câncer de rim e gliomas (ATSDR,2008l).

3.4.4 CARACTERIZAÇÃO DO RISCO

A caracterização do risco é a etapa final do processo de avaliação de risco à saúde humana. Os riscos, de acordo com os tipos de toxicidade causada, podem causar efeitos carcinogênicos e não carcinogênicos, os quais serão discutidos a seguir.

Efeitos não carcinogênicos

Para a maioria dos efeitos tóxicos (em órgãos específicos, ou neurológico-comportamentais, imunológicos, carcinogênicos não genotóxicos, entre outros), considera - se que exista uma dose ou concentração abaixo da qual, efeitos adversos não são observados (CHAPMAN, 2008). Este nível é denominado “Dose de Nenhum Efeito Adverso Observado” (NOAEL-“No Observed Adverse Effect Level”) que é a base para o cálculo de dose de referência realizado pela USEPA, associado aos fatores de incerteza e aos fatores modificadores.

Para efeitos não- carcinogênicos, a USEPA assumiu valores de referência, designados “Dose de Referência” a fim de correlacionar a exposição a uma substância à incidência de um efeito adverso (Tabela 4).

Tabela 4 - Dados das doses de referência (mg/kg.dia) utilizadas no cálculo do quociente de risco não carcinogênico.

Elemento	Dose de Referência (DR)	Órgão
Al	1	ATSDR[1]
Ba	0,2	ATSDR
Co	0,1	ATSDR
Cr	0,003	CRA[2]
Cu	0,02	CRA
Mn	0,14	CRA
Ni	0,02	ATSDR
V	0,01	ATSDR
Zn	0,3	CRA

[1] ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry [2] CRA (2005)

Para estimar o risco, é calculado o Quociente de Risco (QR), o qual é definido pela Equação 4.

Equação 4 – Equação do Quociente de Risco (QR).

$$QR = DD / DRf$$

Onde DD é a ingestão média equivalente à dose diária e DRf corresponde à dose de referência (mg/kg.dia).

O QR representa o potencial para a toxicidade não carcinogênica de uma substância se manifestar. Através do QR compara- se o nível de exposição durante um período determinado com a dose de referência estimada para o mesmo período de tempo (CRA, 2005).

Efeitos carcinogênicos

Para outros tipos de efeitos tóxicos (mutagênicos, carcinogênicos genotóxicos), admite- se que em qualquer nível de exposição há probabilidade de ocorrência de dano (USEPA, 1989), portanto não existe um limiar livre de risco, assume-se que mesmo um pequeno número de eventos moleculares que pode evocar mudanças em uma única célula que pode desencadear uma proliferação celular desordenada e eventualmente evoluir para um quadro clínico de doença (CASTILHOS et al.,2003).

Na estimativa do risco carcinogênico, a probabilidade de um individuo desenvolver câncer devido à exposição a um agente cancerígeno, emprega um fator de inclinação (“slope factor”) para converter a dose diária de exposição em risco para um indivíduo desenvolver câncer, devido à exposição diária a 1 mg/kg-dia de uma dada substância

durante toda a vida. A Tabela 5 mostra os dados de fatores de inclinação para os cálculos de risco carcinogênico.

Tabela 5 - Dados dos fatores de inclinação (mg/kg.dia) utilizados no cálculo do risco para risco carcinogênico.

Elemento	Fator de Inclinação (SF)	Órgão
Cd	0,38	CRA[2]
Pb	0,0085	CRA[2]

CRA (2005)

O Risco Carcinogênico (CR) pode ser calculado segundo a Equação 5.

Equação 5 – Equação do Risco Carcinogênico (CR).

$$CR = (ICD) \times (SF)$$

Onde: CR é o calculo de risco, ICD é a incorporação crônica diária de um agente cancerígeno, sendo considerada análoga à “dose diária” e SF é o fator de inclinação (mg/kg.dia),ou seja, é o fator potencial de carcinogenicidade.

O resultado da caracterização do risco é uma estimativa conservadora. Como resultado, ocorre uma superestimação dos riscos reais, garantindo, de certo modo, que os grupos mais sensíveis de certa população estejam protegidos dos efeitos adversos à saúde (CRA, 2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 METAIS NOS TECIDOS DOS BIVALVES

Foram calculadas a média, o desvio padrão e o desvio padrão relativo a partir das concentrações de cada metal, extraído das triplicatas das amostras. Todos os valores de desvio padrão relativo foram inferiores a 10 %, indicando uma boa precisão para o método empregado.

Na digestão dos tecidos dos moluscos bivalves, utilizou-se um material de referência certificado de tecido de ostra (*Oyster tissue* 1566b, NIST, USA). As recuperações variaram de 86% (Al) a 100% (Zn), o que indicou que a recuperação do método utilizado foi quantitativa para todos os metais analisados. Os valores obtidos com o material de referencia certificado, os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) são apresentados na Tabela 6.

A contaminação dos bivalves por metais foi avaliada por meio da comparação da concentração de cada contaminante no tecido analisado e do teor máximo de referência para cada metal em alimentos, de acordo com a legislação vigente. Na legislação brasileira, o Decreto no. 55.871 de 26 de março de 1965 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, estabelece critérios de tolerância para metais pesado em alimentos, enquanto a Portaria no. 685 de 27 de agosto de 1998 estabelece regulamentos sobre contaminantes em alimentos, abrangendo limites exclusivos para peixes e produtos de pesca.

Tabela 6 – Recuperação do material de referência certificado de tecido de ostra (NIST 1566b) em (µg g^{-1}) e valores do limite de detecção,LOD e limite de quantificação, LOQ, em (µg g^{-1}).

Elemento	Valor mensurado	Valor NIST 1566b	Recuperação (%)	LOD	LOQ
Al	170 ± 2,04	197 ± 6,00	86	1,73	5,78
Ba	7,80 ± 0,20	8,60 ± 0,30	91	0,01	0,04
Cd	2,40 ± 0,07	2,50 ± 0,08	96	0,01	0,04
Co	0,30 ± 0,02	0,40 ± 0,01	90	0,11	0,36
Cr	0,30 ± 0,020	*	*	0,03	0,10
Cu	69,1 ± 1,65	71,6 ± 1,60	97	0,17	0,58
Mn	17,5 ± 0,42	18,5 ± 0,20	94	0,05	0,16
Ni	1,00 ± 0,06	1,00 ± 0,09	92	0,20	0,68
Pb	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,01	92	0,08	0,26
V	0,5 ± 0,04	0,60 ± 0,02	88	0,05	0,16
Zn	1424 ± 40,8	1424 ± 46	100	0,07	0,22

* o material de referência NIST 1566b não tem valores certificados para Cr

Alguns dos metais analisados neste estudo não possuem padrões de referência na legislação brasileira. Desta forma, valores máximos permitidos para metais em tecidos de bivalves foram obtidos de junto ao NOAA e USEPA (Tabela 7). Os valores médios e os desvios padrões de cada metal nos tecidos de *Mytella guyanensis* e *Crassostrea rhizophorae*, para as 12 estações amostrais, encontram-se na Tabela 8. A seguir serão discutidos os resultados encontrados para cada elemento.

Tabela 7 – Concentrações máximas permitidas de Cd, Cr, Ni, Cu, Mn, Pb e Zn (µg g^{-1})

Elemento	Valor Máximo de Permitido	Órgão
Cd	1,0 (moluscos)	Anvisa[1] - Portaria nº 685
Cr	0,1 (alimentos)	Anvisa[1] - Decreto 55.871
Ni	5,0 (alimentos)	Anvisa[1] - Decreto 55.871
Cu	30,0 (alimentos)	Anvisa[1] - Decreto 55.871
	12 (moluscos) e 370 (ostras)	NOAA[2]
Mn	54 (moluscos)	USEPA[3]
Pb	2,0 (alimentos)	Anvisa[1] – Portaria nº 685
	4,8 (moluscos) e 0,84 (ostras)	NOAA[2]
Zn	50,0 (alimentos)	Anvisa[1] - Decreto 55.871
	200 (moluscos) e 5.100 (ostras)	NOAA[2]

[1] Agência Nacional de Vigilância Sanitária; [2] National Oceanic and Atmospheric Administration,[3] United States Environmental Protection Agency.

Tabela 8 - Concentrações dos metais no tecido dos bivalves *Crassostrea rhizophorae* (ostra) e *Mytella guyanensis* (sururu) em µg g^{-1}.

Estação	Espécie	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	*M. guy*	2431 ± 51,9	5,17 ± 0,21	0,61 ± 0,03	31,5 ± 0,80	1,92 ± 0,03	22,5 ± 0,52	111 ± 1,58	5,82 ± 0,24	1,46 ± 0,07	2,19 ± 0,02	56,3 ± 0,79
	C. rhi	130 ± 4,15	<LOD	0,49 ± 0,03	0,20 ± 0,01	0,18 ± 0,01	224 ± 5,18	14,8 ± 0,43	0,37 ± 0,02	0,36 ± 0,05	<LOD	1993 ± 23,7
2	*M. guy*	2958 ± 25,3	6,67 ±0,03	2,17 ± 0,04	4,85 ± 0,15	2,83 ± 0,03	52,3 ± 0,83	47,1 ± 0,42	7,44 ± 0,19	1,97 ± 0,06	2,98 ± 0,07	58,8 ± 1,00
	C. rhi	469 ± 12,6	0,04 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,39 ± 0,02	140 ± 0,97	14,4 ± 0,19	0,56 ± 0,01	0,66 ± 0,10	0,09 ± 0,01	2168 ± 25,8
3	*C. rhi*	217 ± 4,91	<LOD	0,58 ± 0,01	8,24 ± 0,22	0,25 ± 0,03	125 ± 0,89	16,1 ± 0,32	0,49 ± 0,12	0,74 ± 0,15	<LOD	2814 ± 12,0
4	*M. guy*	316 ± 15,4	<LOD	0,22 ± 0,02	0,78 ± 0,11	0,21 ± 0,04	127 ± 1,58	15,0 ± 0,24	0,88 ± 0,10	0,52 ± 0,03	<LOD	1887 ± 20,5
	C. rhi	2605 ± 18,5	4,30 ±0,17	2,09 ± 0,09	4,56 ± 0,20	2,05 ± 0,07	24,4 ± 0,31	53,3 ± 0,28	7,81 ± 0,23	1,62 ± 0,06	2,35 ± 0,05	66,3 ± 1,32
5	*M. guy*	1974 ± 34,1	3,07 ± 0,21	0,20 ± 0,01	44,9 ± 4,04	1,52 ± 0,11	16,1 ± 0,04	39,6 ± 0,93	6,15 ± 0,10	1,24 ± 0,08	1,71 ± 0,06	66,7 ± 0,30
	C. rhi	68,7 ± 3,82	<LOD	0,29 ± 0,02	7,79 ± 0,37	0,13 ± 0,02	62,5 ± 2,49	11,3 ± 0,50	1,17 ± 0,07	0,22 ± 0,04	<LOD	2529 ± 105
6	*C. rhi*	348 ± 9,76	<LOD	0,42 ± 0,05	18,1 ± 0,19	0,30 ± 0,02	126 ± 2,54	12,2 ± 0,16	1,01 ± 0,04	0,43 ± 0,05	<LOD	1726 ± 30,0
7	*M. guy*	1693 ± 35,6	8,07 ± 0,17	0,47 ± 0,02	20,0 ± 0,49	1,19 ± 0,07	17,2 ± 0,55	45,9 ± 0,98	8,66 ± 0,09	0,85 ± 0,38	1,21 ± 0,05	55,6 ± 0,95
	C. rhi	232 ± 1,29	<LOD	0,31 ± 0,03	0,58 ± 0,05	0,29 ± 0,05	182 ± 3,02	12,5 ± 0,11	0,52 ± 0,04	0,64 ± 0,02	<LOD	1938 ± 20,9
8	*C. rhi*	226 ± 9,21	<LOD	1,90 ± 0,06	2,05 ± 0,02	0,16 ± 0,02	124 ± 3,96	13,1 ± 0,40	0,74 ± 0,10	0,58 ± 0,16	<LOD	1427 ± 31,9
9	*C. rhi*	397 ± 13,6	<LOD	0,39 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,30 ± 0,02	192 ± 2,28	14,3 ± 0,21	0,68 ± 0,01	0,49 ± 0,20	<LOD	1803 ± 29,9
10	*M. guy*	3451 ± 75,2	10,7 ± 0,27	3,20 ± 0,09	17,1 ± 0,21	3,04 ± 0,21	62,4 ± 2,69	56,8 ± 1,10	8,16 ± 0.18	1,96 ± 0,15	3,39 ± 0,09	58,9 ± 1,07
	C. rhi	231 ± 14,6	<LOD	0,26 ± 0,03	0,49 ± 0,07	0,24 ± 0,03	150 ± 3,7	11,9 ± 0,12	0,62 ± 0,04	0,54 ± 0,03	<LOD	1920 ± 23,2
11	*M. guy*	2588 ± 99,6	21,8 ± 1,57	1,62 ± 0,06	10,6 ± 0,32	2,16 ± 0,10	53,1 ± 2,89	72,3 ± 2,95	10,3 ± 0,37	1,11 ± 0,16	2,23 ± 0,09	56,5 ± 2,41
	C. rhi	697 ± 8,29	1,50 ± 0,03	0,25 ± 0,01	3,31 ± 0,07	0,55 ± 0,03	190 ± 1,63	20,6 ± 0,18	0,96 ± 0,08	0,58 ± 0,06	0,24 ± 0,03	1813 ± 40,1
12	*C. rhi*	355 ± 7,05	0,68 ± 0,06	1,55 ± 0,04	4,30 ± 0,05	0,26 ± 0,04	249 ± 1,88	14,8 ± 0,16	0,51 ± 0,07	0,63 ± 0,04	0,02 ± 0,01	1782 ± 10,0
Média	*M. guy*	2202	7,93	1,21	18,5	1,84	50,2	55,5	6,77	1,30	1,96	320
	C. rhi	501	0,54	0,76	4,18	0,43	150	17,4	1,29	0,34	0,67	668

C. rhi = *Crassostrea rhizophorae*; *M. guy* = Mytella guyanensis; <LOD = menor do que o limite de detecção

4.1.1 ALUMÍNIO

No tecido do sururu a concentração máxima de Al (3451 µg g^{-1}) ocorreu na estação 10 e a mínima (316 µg g^{-1}) na estação 4. A maioria dos valores encontrados foram superiores aos de Gonçalves (2006), que estudou metais em bivalves na BTS e obteve concentrações médias de 460 µg g^{-1} na ostra e de 981 µg g^{-1} no sururu.

As concentrações de Al em ostras foram inferiores às concentrações encontradas no sururu, sendo que as concentrações de Al não ultrapassaram 2605 µg g^{-1}. Estas concentrações estão de acordo com as concentrações registradas por Gonçalves (2006) e de Souza *et. al.* 2011.

O Al não tem valores de referência para moluscos, ostras ou pescados, estabelecidos na legislação vigente. Apesar disso, o Al é um elemento que deve ser investigado, devido a sua associação a doenças degenerativas do sistema nervoso central - SNC, sobretudo a doença de Alzheimer (WHO, 1999; ATSDR, 2007).

4.1.2 BÁRIO

Cerca de 47% das amostras apresentaram resultados de Ba abaixo do limite de detecção. Para a ostra, as concentrações mínima e máxima foram 0,04 µg g^{-1} e 4,30 µg g^{-1}, respectivamente. Enquanto que no sururu foram 3,07 µg g^{-1} e 21,8 µg g^{-1} respectivamente, ou seja, a concentração máxima no sururu foi cinco vezes maior do que na ostra.

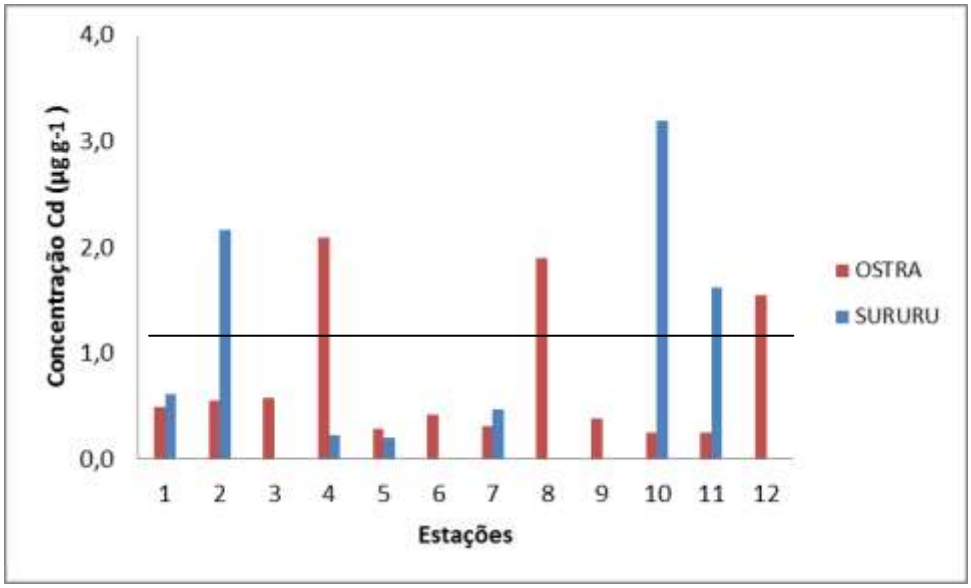
Souza (2010) obteve valores médios de 4,75 µg g^{-1} na ostra na BTS. Araujo *et. al*. (2010) analisando o molusco *Anadara notabilis* em Galinhos, Rio Grande do Norte, obteve concentrações de 0,731 µg g^{-1}. Já Emereciano *et al.*(2008) determinaram metais no molusco *Anomalocardia brasiliana* no Rio Potengi, RN e obtiveram valor máximo de 54,9 µgg^{-1}.

4.1.3 CÁDMIO

Dentre os limites aceitáveis para o Ministério da Saúde (ANVISA/685), o valor máximo recomendado de Cd em moluscos comestíveis é de 1,0 µg g^{-1} (Tabela 8). Para ostras, apenas em três estações os valores ultrapassaram o limite estabelecido pela ANVISA, i.e. pontos 4, 8 e 12, cujas concentrações foram 2,09, 1,90 e 1,55 µg g^{-1}, respectivamente. No sururu, as concentrações que extrapolaram o valor preconizado foram encontradas nos pontos 2 (2,17 µg g^{-1}), 10 (3,20 µg g^{-1}) e 11 (1,62 µg g^{-1}).

Segundo Donnier *et al*. (1977), no período em que a metalurgia de chumbo esteve ativa no Rio Subaé, valores elevados foram encontrados para Cd em sururu (40- 60 µg $g^{-1)}$ e ostra (80- 135 µg g^{-1}). Comparando as concentrações médias obtidas neste estudo com os valores encontrados na literatura (Tabela 9) para o sururu, a maioria dos estudos relatou valores inferiores, exceto aqueles obtidos por Donnier *et al*. (1977).

Figura 6 - Concentrações de cádmio (µg g-¹) nos bivalves. A linha marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA.



4.1.4 COBALTO

No sururu, a concentração máxima de cobalto foi de 44,9 µg g-¹ e concentração mínima foi de 0,78 µg g-¹. Na ostra as concentrações máxima e mínima foram 18,1 µg g^{-1} e 0,16 µg g^{-1}, respectivamente. Ao compararmos estes resultados com outros trabalhos, vemos que os valores de Co estão abaixo dos valores obtidos por Souza *et al.* (2011) no norte da BTS, onde a concentração média foi cerca de três vezes maior do que o valor médio de Co obtidos neste estudo para o sururu, 18,5 µg g^{-1} e com até duas ordens de grandeza maiores do que a concentração máxima registrada nas ostras deste estudo.

Apesar de não haver referência de valor máximo de ingestão para esse metal na legislação brasileira e do cobalto ser um elemento essencial para os humanos como componente da cianocobalamina, vitamina B12, altas doses de ingestão de cobalto resultam em efeitos adversos em humanos e animais.

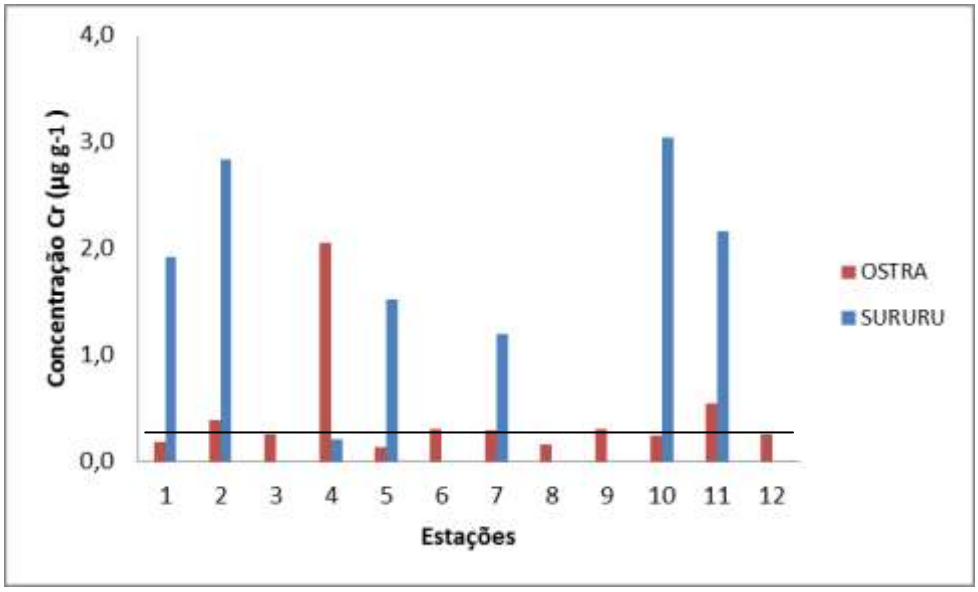
4.1.5 CROMO

O valor máximo de ingestão de cromo recomendado pelos parâmetros brasileiros é de 0,1 µg g^{-1}. Observando os valores encontrados, verificamos que todos estão acima do limite permitido pelo Ministério da Saúde (55871/65) para o sururu e também para a ostra. Em outros trabalhos, Gonçalves (2006), Souza *et al.(*2011), CRA (2006), Amado-Filho (2008), o cromo em tecido de moluscos também demonstrou concentrações maiores do que o

regulamentado pela legislação brasileira. Em amostras de ostra, Amado Filho *et al.* (2008) encontraram concentrações entre 2,2 e 4,5 µg g^{-1} na Baia de Todos os Santos, idênticas às encontradas por Gonçalves (2006), cujas concentrações variaram entre 2,32 e 5,01 µg g^{-1}.

Embora existam muitos estados de oxidação para o cromo na natureza, apenas as formas trivalentes (III) e hexavalentes (IV) são consideradas de importância biológica, visto que o Cr (III) é um elemento traço essencial em animais e em humanos, o cromo (III) interage com a glicose, gorduras e atua no metabolismo de proteínas, possivelmente potencializando da ação da insulina. Já o Cr (IV) é não essencial e tóxico em baixas concentrações (ATSDR, 2007). Visto que os processos de oxidação podem resultar na formação de Cr (IV) e tanto o Cr tri como o hexavalente são disponibilizados através de fontes antropogênicas, é complicado saber qual o estado químico deste metal no ambiente, sem a realização de estudos de especiação química (ATSDR, 2007).

Figura 7- Concentrações de cromo (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA.



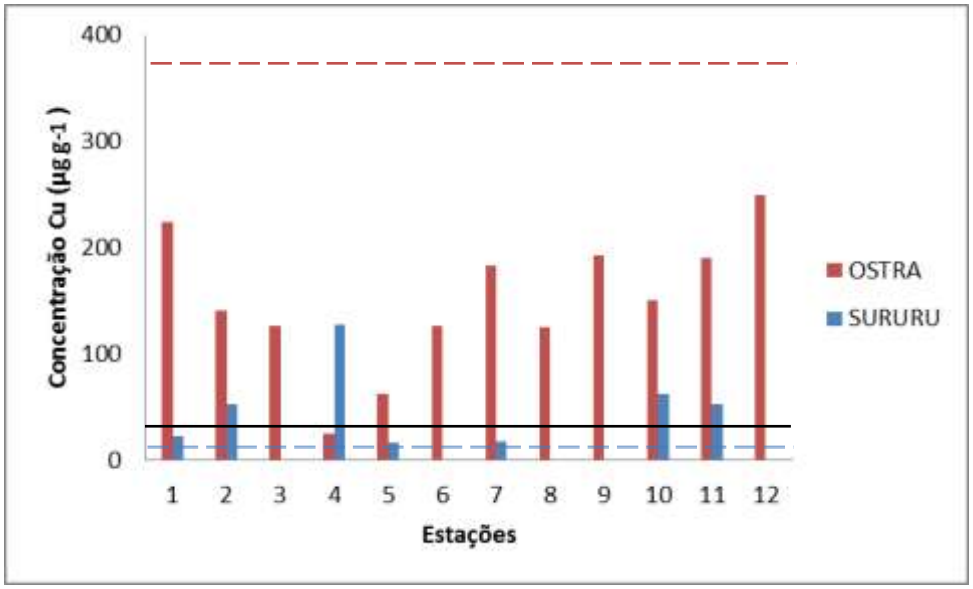
4.1.6 COBRE

Os resultados da análise química de Cu em sururu mostraram valores superiores aos da literatura, Tabela 9. A concentração máxima obtida foi de 127 ± 1,58 µg g^{-1}, que chega a ser uma ordem de grandeza superior ao valor médio de 15,3 µg g^{-1} obtido por Coimbra (2003) na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Guimarães e Sígolo (2008) estudando o bivalve bioindicador *Corbicula flumínea* encontraram 23,9 µg g^{-1} de Cu no Rio Ribeira do Iguape, São Paulo.

No tecido de ostra analisado, o teor médio encontrado variou entre 24,4 e 249 µg g^{-1}, sendo semelhante aos estudos na Baía de Todos os Santos obtidos por Silva *et al.* (2008) e

Souza *et al.* (2011). Amado Filho *et al*. (2008) encontraram concentrações mínimas de 224 µg g^{-1} e máximas de 526 µg g^{-1} em ostras também na BTS.

Figura 8 - Concentrações de cobre (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA. As linhas tracejadas mostram o valor máximo permitido segundo o NOAA. A linha tracejada vermelha indica o valor para a ostra e a linha tracejada azul para demais moluscos.



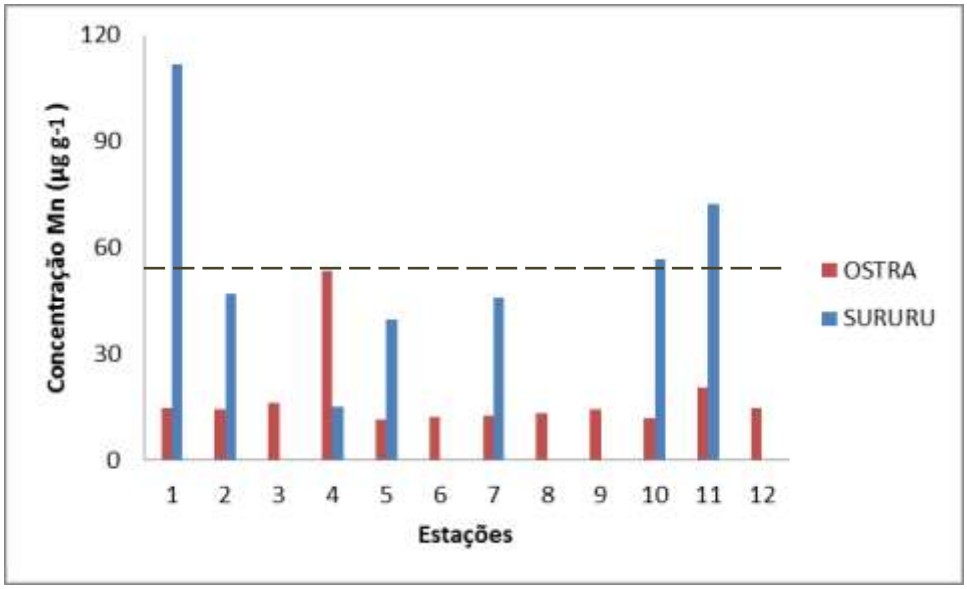
De acordo o Ministério da Saúde (55782/65) o valor tolerável de Cu em alimentos é de 30 µg g^{-1}. Entretanto o valor máximo recomendado pela NOAA é de 12 µg g^{-1} para moluscos e 370 µg g^{-1} para ostras. Com exceção da amostra de ostra do ponto 4 (Figura 8), onde ocorreu o valor mínimo para o Cu, os demais pontos ultrapassaram o limite preconizado pela legislação brasileira, e atingiram valores superiores em até uma ordem de grandeza. Nenhuma amostra mostrou-se acima do valor sugerido pela NOOA.

Comparado às concentrações obtidas no sururu, e o regulamentado pela Agência Americana para moluscos, vemos que todos os pontos superaram o limite estipulado. Entretanto, correlacionando com o valor brasileiro observamos quatro pontos cujas concentrações 52,3 µg g^{-1}, 127 µg g^{-1}, 62,4 µg g^{-1} e 53,1 µg g^{-1}, ultrapassaram o padrão

4.1.7 MANGANÊS

Não foram encontrados padrões de referência estabelecidos pelo Ministério da Saúde para o Mn. No sururu, a concentração variou entre 15 e 111 µg g^{-1} de Mn e somente três amostras, pontos 1, 10 e 11 (Figura 9), superaram o valor recomendado pela USEPA. No tecido da ostra, nenhuma amostra extrapolou o limite. As concentrações máxima e mínima foram, respectivamente, 53,3 µg g^{-1} e 11,3 µg g^{-1}. Amado Filho (2008) obteve concentrações idênticas em ostras na BTS 16,3 µg g^{-1}, respectivamente.

Figura 9- Concentrações de manganês (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA. A linha tracejada marrom indica o valor segundo a USEPA

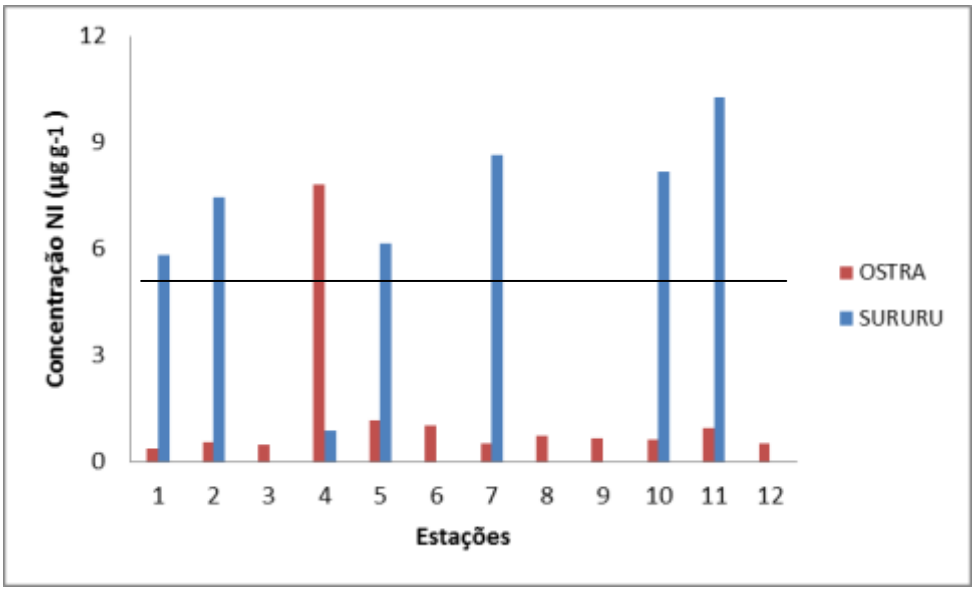


4.1.8 NÍQUEL

As concentrações mínimas e máximas em sururu foram de 0,88 µg g^{-1} e de 10,3 µg g^{-1}. Já nas ostras variaram de 0,37 µg g^{-1} a 7,81 µg g^{-1} (Figura 10). Gonçalves (2006) encontrou concentrações de Ni na Ilha das Fontes, na BTS, de 9,82 µg g^{-1} no sururu e 1,45 µg g^{-1} na ostra, semelhantes a este estudo.

Apenas a amostra de ostra cuja concentração foi máxima, 7,81 µg g^{-1}, excedeu o valor máximo permitido em alimentos, pela ANVISA (5 µg g^{-1}). Com exceção da amostra de sururu, cuja concentração foi mínima, 0,88 µg g^{-1}, todas as demais extrapolaram o valor máximo permitido.

Figura 10- Concentrações de níquel (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA.

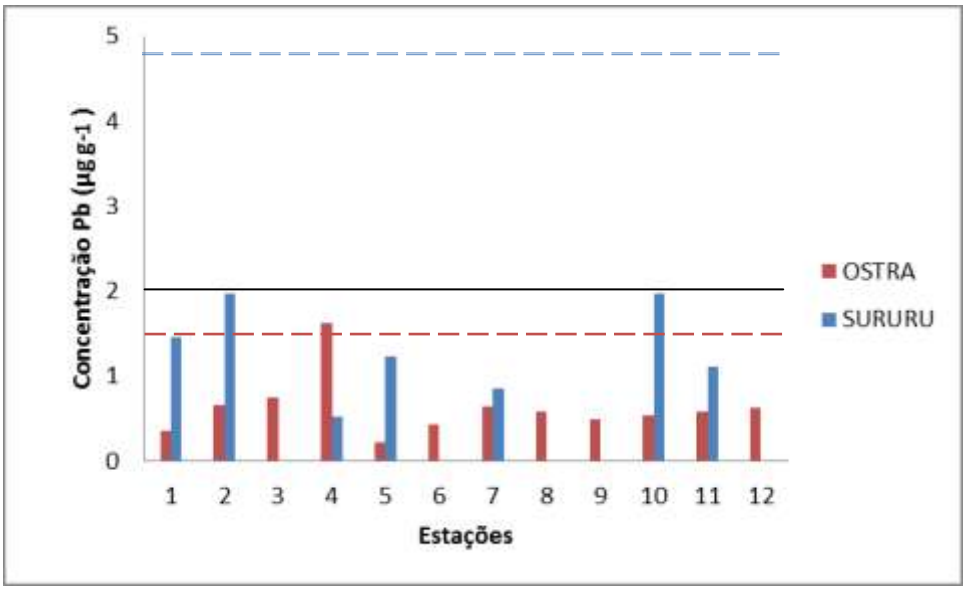


4.1.9 CHUMBO

O valor máximo recomendado pela ANVISA para a concentração de Pb em alimentos é de 2 µg g^{-1}. Porém, como existem valores mais específicos para bivalves, disponibilizados pela Agência NOAA, de 4,8 µg g^{-1} de Pb para moluscos e 0,84 µg g^{-1} para ostras, as amostras foram analisadas de acordo com ambos os teores legislados.

As concentrações em tecido de ostra variaram entre o valor mínimo de 0,22 µg g^{-1} e máximo de 1,62 µg g^{-1}, para sururu as concentrações variaram de 0,54 a 1,97 µg g^{-1}. Apenas uma amostra de ostra superou o valor padrão estabelecido pela NOAA e nenhuma ultrapassou o valor da ANVISA. As concentrações de Pb obtidas neste estudo foram inferiores as concentrações encontradas na literatura (AMBIOS, 2003; GONÇALVES,2006; SOUZA ET AL., 2011, SANTOS, 2011; AMADO FILHO ET AL., 2008) para a região estuarina do Rio Subaé e Baía de Todos os Santos.

Figura 11 - Concentrações de chumbo (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA. As linhas tracejadas mostram o valor máximo permitido segundo o NOAA, sendo que a linha tracejada vermelha indica o valor para a ostra e a linha tracejada azul para demais moluscos.



4.1.10 VANÁDIO

A ostra exibiu concentrações superiores ao limite de detecção do método, 0,002 µg g^{-1} somente em quatro estações de coleta, sendo que dentre essas estações o valor mínimo foi de 0,02 µg g^{-1} e o máximo de 2,35 µg g^{-1}. O sururu apresentou concentração mínima de 1,21 µg g^{-1} e máxima de 3,39 µg g^{-1}. Tais resultados foram semelhantes aos encontrados por Gonçalves (2006), em estudos na Baía de todos os Santos e Rios Cocó e Ceará, no Ceará. Souza *et al.* (2011) obteve na Bahia de Todos os Santos concentrações de V superiores as deste estudo. Padrões de referência não foram encontrados para V em alimentos ou pescados.

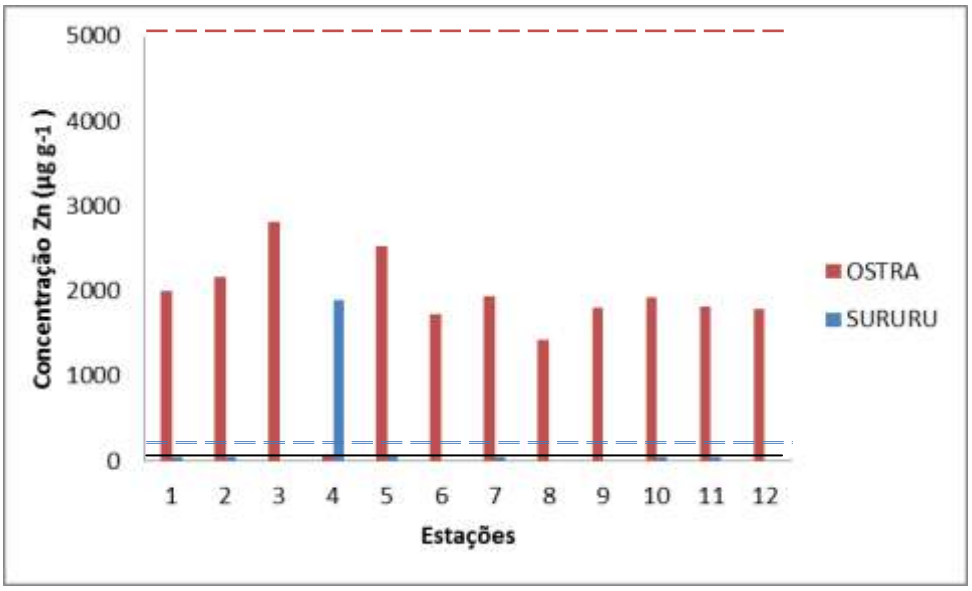
4.1.11 ZINCO

Na legislação brasileira, o valor máximo recomendado de Zn em alimentos é de 50 µg g^{-1}. O NOOA recomenda o valor máximo de 200 µg g^{-1} de Zn para moluscos e 5100 µg g^{-1} para as ostras (Tabela 10). Nenhuma amostra de ostra superou o limite do NOOA, mas, extrapolaram o valor preconizado pela ANVISA. Apesar das concentrações de Zn terem sido mais baixas no sururu do que na ostra, todas as amostras de sururu ultrapassaram o valor definido pela ANVISA e também o valor máximo preconizado pelo NOAA.

O zinco é um elemento essencial, que participa da composição de varias enzimas e estimula a produção de metalotioneínas. As ostras e mexilhões podem regular as concentrações de elementos essenciais (Cu e Zn) nos seus tecidos (LUOMA e RAINBOW, 2008).

Figura 12 - Concentrações de zinco (µg g^{-1}) nos bivalves. A linha preta marca o valor do valor máximo permitido de acordo com a ANVISA. As linhas tracejadas mostram o valor

máximo permitido segundo o NOAA, sendo que a linha tracejada vermelha indica o valor para a ostra e a linha tracejada azul para demais moluscos.



A comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com resultados de outras áreas costeiras brasileiras foi realizada utilizando, preferencialmente, as mesmas espécies deste estudo. A Tabela 9, a seguir, apresenta as concentrações de metais em várias espécies de bivalves em diversas regiões do Brasil. Na literatura, observa-se que a espécie *Crassostrea rhizophorae* é capaz de acumular elevadas concentrações de Cd, Cu e Zn em seus tecidos em relação às outras.

Tabela 9 - Concentração média (µg g^{-1}) de metais traço em mariscos de diferentes localidades do Brasil.

Local	Espécie	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Referência
Rio Subaé – BA	*M. guy*	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	Donnier *et al.* (1977)
	C. rhi	-	-	107	-	-	-	-	-	-	-	-	
São Braz/ Rio Subaé – BA	*M. guy*	-	-	0,86	-	-	-	-	-	1,36	-	-	Tavares (1994)
São Francisco do Conde/Rio Subaé – BA		-	-	0,25	-	-	-	-	-	33,7	-	-	
Rio Subaé – BA	*M. guy*	-	-	0,98	-	-	8,15	-	1,12	5,73	-	31,8	Ambios (2003)
Ilha das Fontes– BA	*M. guy*	1506	-	-	-	10,9	23,8	14,9	9,82	0,72	3,31	65,6	Gonçalves (2006)
	C. rhi	156	-	6,92	-	5,01	89,8	9,13	1,45	0,55	0,40	1195	
Baía de Todos os Santos – BA	*M. guy*	1812	4,75	0,52	61,3	2,10	31,4	91,5	-	8,84	2,63	121	Souza *et al.*(2011)
	C. rhi	271	-	13,0	352	0,20	151	28,2	-	5,73	3,13	2757	
Estuário do Rio Subaé – BA	*M. guy*	-	-	1,02	-	-	-	-	-	4,05	-		Santos (2011)
São Francisco do Conde/Rio Subaé – BA	*C. rhi*	-	-	2,70	-	0,12	24,7	4,40	-	0,26	-	742	CRA (2006)
	M. guy	-	-	1,01	-	0,13	10,5	13,0	-	0,29	-	11,9	
São Braz/Rio Subaé – BA	*M. guy*	-	-	0,45	-	0,22	12,7	9,50	-	0,10	-	13,0	
	C. rhi	-	-	2,61	-	0,11	19,0	5,30	-	0,11	-	522	
Baía de Todos os Santos – BA	*C. rhi*	-	-	-	-	-	144	27,2	-	-	-	-	Silva *et al.* (2008)
	M. guy	-	-	-	-	-	17,1	21,8	-	-	-	-	
Baía de Todos os Santos – BA	*C. rhi*	4,00		7,6	-	2,35	245	16,3	515	6,4	-	1994	Amado-Filho (2008)
Galinhos – RN	*A. not*	148	0,73	2,39	-	0,81	27,4	7,31	20,3	0,94	0,30	59,2	Araujo (2010)
Estuário Rio Potengi – RN	*A. bra*	-	54,9	0,20	-	3,00	8,50		4,60	4,90	-	72,8	Emereciano *et al.* (2008)
Enseada das Garças/Baía de Sepetiba – RJ	*M. guy*	-	-	-	-	-	15,9	82,0	-	-	-	92,8	Coimbra (2003)
Coroa Grande/Baía de Sepetiba – RJ	*M. guy*	-	-	-	-	-	14,7	20,8	-	-	-	89,8	
Baía de Sepetiba – RJ	*C. rhi*	-	-	2,94	-	-	-	-	-	-	-	12209	Rebelo *et al.* (2003)
Baía de Sepetiba – RJ	*C. rhi*	-	-	0,95	-	-	-	-	-	-	-	9770	Rebouças do Amaral *et al.* (2005)
Rio Ribeira de Iguape – SP	*C.flu*	-	-	0,71	-	7,10	23,9	-	-	2,41	-	144	Guimarães & Sígolo (2008)
Rio Ribeira de Iguape – SP	*A. ten*	-	-	1,00	-	14,8	-	-	-	4,40	-	152	Rodrigues *et al.*(2012)
Estuário do Rio Subaé – BA	*M. guy*	2202	7,93	1,21	18,5	1,84	50,2	55,5	6,77	1,30	1,96	320	Este trabalho
	C. rhi	501	0,54	0,76	4,18	0,43	150	17,4	1,29	0,62	0,23	1832	

C. rhi = *Crassostrea rhizophorae*; *M. guy* = Mytella guyanensis; *A. not* = *Anadara notabilis; A. bra* = *Anomalocardia brasiliana; C. flu* = *Corbicula flumínea; A. ten* = *Anodontites tenebricosus.*

Estudos realizados por Carvalho (1980) evidenciaram a exposição humana pelo consumo de frutos do mar contaminados. Os pescadores do estuário do Subaé continham níveis excessivos de cádmio e chumbo em cabelo e na urina. Este pesquisador sugeriu que os alimentos contaminados, o consumo de água e a exposição atmosférica, atuam como as mais importantes rotas de exposição à contaminação humana.

A poluição atmosférica proveniente da Plumbum foi decorrente principalmente da instalação da metalúrgica na área, onde predominam ventos de baixa velocidade e constantes inversões térmicas, dificultando à dispersão e favorecendo a precipitação dos particulados na área urbana, no leito e áreas de inundação do rio Subaé (ANJOS 1998).

Na atmosfera, o Cd se apresenta geralmente na forma de compostos óxidos, sulfatos e cloretos, que são estáveis e inertes a reações fotoquímicas (ATSDR, 2007). Emissões atmosféricas de Cd emitido por processos de alta temperatura são geralmente associadas com partículas pequenas (< 10 µm), facilmente inaláveis, suscetíveis ao transporte a longas distâncias e com tempo de residência atmosférica entre 1 e 10 dias (ATSDR, 2007). Em áreas próximas às fontes de emissão de Cd, a deposição atmosférica, seca ou úmida, representa contribuição importante para o acúmulo deste metal em solo e sedimentos (ATSDR, 2007). O transporte atmosférico de Pb só é viável para partículas menores que 2 µm. As partículas cujo tamanho ultrapassam 2 µm são depositadas rapidamente (ATSDR, 2007).

Em pesquisa realizada por Tavares (1996) em São Brás (distrito de Santo Amaro) e São Bento (distrito de São Francisco do Conde), observaram-se valores de Pb em Sururu (*Mytella guyanensis*) de 1,36 e 33,7 µg g^{-1}, respectivamente. Os resultados para metais traço em sururu encontrados por Ambios (2003), por Gonçalves (2006), na ostra e sururu da região da Ilha das Flores, e por Santos *et. al* (2011) no sururu, corroboram com o decréscimo da concentração dos metais com o tempo. Apesar disso, verifica-se que os teores de alguns metais ainda se encontram acima dos limites regulamentados.

Paralela à metalurgia de Pb da Plumbum existente no município de Santo Amaro da Purificação, também existiu a extração de minério de Pb e usina de refino, também da Plumbum, instalada no município de Adrianópolis, em São Paulo. Essa usina operou durante 40 anos, deixando um grande passivo ambiental na região, principalmente através da deposição indevida de escória e resíduos sólidos, que eram lançados sem tratamento no rio Ribeira desde o início de sua operação e da emissão atmosférica, correspondente ao dobro da emissão atmosférica da Plumbum em Santo Amaro da Purificação (CASSIANO, 2001; GUIMARÃES, 2007).

Estudos em moluscos filtradores no Rio Ribeira realizados por Guimarães e Sígolo (2008), mostraram concentrações de 23,9 µg g^{-1} de Cu, 144 µg g^{-1} de Zn, 0,71 µg g^{-1} de Cd, 2,41 µg g^{-1} de Pb e 7,10 µg g^{-1} de Cr em tecido de *Corbicula flumínea*. Esses resultados

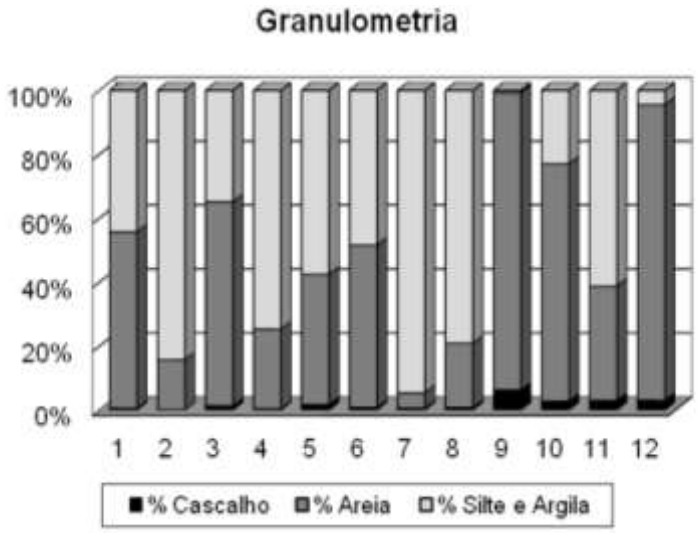
indicam baixas concentrações de Cd, inferiores às detectadas em áreas contaminadas e ao padrão estabelecido pela Portaria 685/98 da ANVISA. Em contrapartida, o Pb exibiu valores de concentração preocupantes e acima do valor de referência da ANVISA.

4.2. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS

4.2.1 GRANULOMETRIA

De acordo com Forstner e Wittmann, (1979), o tamanho das partículas é uma das mais importantes características do sedimento. Em regiões estuarinas, a distribuição do sedimento é influenciada por processos marinhos e fluviais. Aonde há grande nível de energia prevalece o sedimento de granulometria grosseira, em zonas intermediária, com baixo nível de energia predominam os sedimentos de granulometria mais fina (MIRANDA, 2002).

Figura 13 – Distribuição granulométrica em porcentagem do sedimento do estuário do Subaé



Na Figura 13 são apresentados os resultados das análises granulométricas dos sedimentos superficiais. A análise granulométrica classificou os sedimentos entre silte médio à areia grossa, segundo o método de Folk e Ward, com grau de seleção variando entre 1,1 a 2,2, pobremente a muito pobremente selecionados (Tabela 10). Argilas e siltes, devido à razão massa/volume, são as frações granulométricas mais favoráveis aos processos de adsorção de cátions e matéria orgânica, formando compostos organo-metálicos (BRADY, 1989).

Tabela 10 – Classificação granulométrica baseada em Folk e Ward.

Amostra	% Cascalho	% Areia	% Silte e Argila	Média	Classificação	Seleção	Classificação
1	0,53	55,2	44,3	4,01	Silte grosso	2,24	Muito pobremente selecionado
2	0,06	15,6	84,3	5,63	Silte médio	1,68	Pobremente selecionado
3	1,27	63,9	34,9	3,68	Areia muito fina	2,23	Muito pobremente selecionado
4	0,40	24,9	74,7	5,13	Silte médio	1,92	Pobremente selecionado
5	1,63	40,8	57,6	4,40	Silte grosso	2,36	Muito pobremente selecionado
6	0,74	50,8	48,4	4,18	Silte grosso	2,25	Muito pobremente selecionado
7	0,59	4,73	94,6	5,89	Silte médio	1,33	Pobremente selecionado
8	0,79	20,1	79,1	5,28	Silte médio	2,08	Muito pobremente selecionado
9	6,20	93,1	0,71	0,99	Areia grossa	1,12	Pobremente selecionado
10	2,79	74,2	23,0	3,34	Areia muito fina	1,86	Pobremente selecionado
11	2,99	35,8	61,3	4,76	Silte grosso	2,00	Pobremente selecionado
12	3,01	92,5	4,46	2,48	Areia fina	1,11	Pobremente selecionado

MATERIA ORGÂNICA, CARBONO E NITROGÊNIO.

Jackson (1962) calculou o teor de MO do sedimento a partir da concentração de carbono orgânico (Corg), de acordo com a Equação 6.

Equação 6 - Cálculo do teor de matéria orgânica

$$\%MO = \%Corg \times 1,724$$

Onde o valor 1,724 é o fator de conversão de Van Bemmelem, obtido pelo percentual médio de carbono orgânico contido na matéria orgânica.

Os teores de MO dos sedimentos da região estuarina do rio Subaé foram calculados com base na fórmula acima e os resultados estão dispostos na Tabela 11. O percentual de MO variou entre 0,31% a 9,56%.

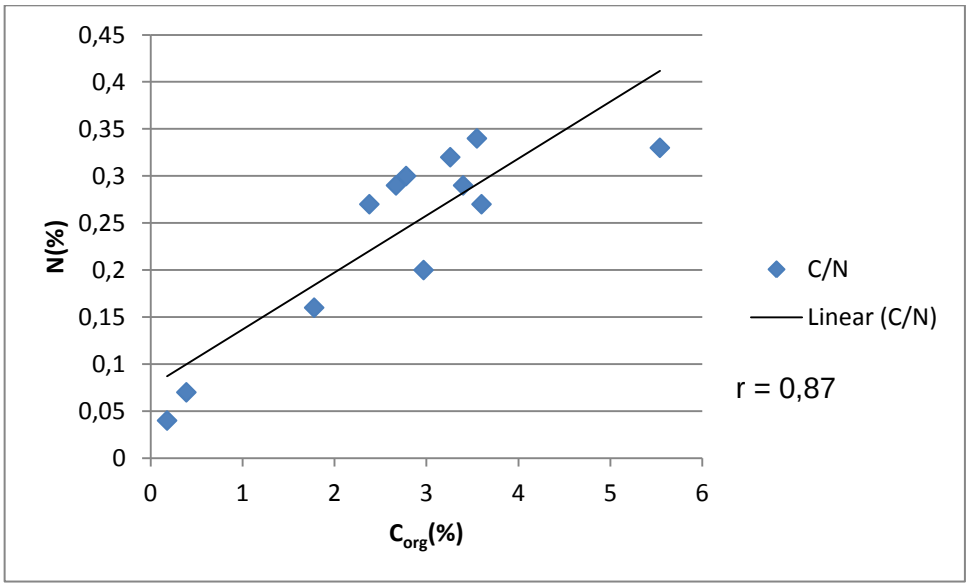
Tabela 11 - Teores de C-org, N-total, MO e razão C/N nos sedimentos estuarinos do Subaé.

Estações	% MO	% C-org	% N-total	C/N
1	5,85	3,40	0,29	11,5
2	6,12	3,55	0,34	10,5
3	5,62	3,26	0,32	10,2
4	6,20	3,60	0,27	13,4
5	4,11	2,38	0,27	8,67
6	4,79	2,78	0,30	9,35
7	4,61	2,67	0,29	9,08
8	9,56	5,54	0,33	16,6
9	0,31	0,18	0,04	4,22
10	5,12	2,97	0,20	14,8
11	3,08	1,78	0,16	11,1
12	0,67	0,39	0,07	5,28

O valor mínimo de carbono orgânico encontrado foi 0,18%, enquanto o valor máximo foi de 5,54% apresentados na Tabela 11. Níveis elevados de carbono e matéria orgânica foram observados nos locais de baixa energia, com predominância de sedimentos mais finos, o que facilita a sedimentação.

Os níveis de N variaram entre 0,07% e 0,34% (Tabela 11). O padrão de distribuição do nitrogênio foi semelhante ao do carbono, indicando que estes elementos são provenientes das mesmas fontes.

Figura 14 – Gráfico de correlação linear entre carbono orgânico e nitrogênio



Carbono e o nitrogênio foram correlacionados positivamente (r=0,87), como pode ser visualizado na Figura 14. Estes resultados sugerem que grande parte do nitrogênio está associada ao carbono orgânico disponibilizado na região do Subaé.

A razão molar C/N é usada para caracterizar a origem da matéria orgânica. Quando a relação C/N é maior do quer 15, a MO é terrígena e/ou antrópica, enquanto valores abaixo de 10 indicam que a MO é autóctone (BRADY, 1989). Os valores para a razão C/N variaram de 4,22 a 16,6 (Tabela 11).

.

4.3. METAIS NO SEDIMENTO

Foram calculadas as médias, desvios padrões e desvios padrões relativos (RSD) a partir das concentrações de cada metal. As recuperações dos metais obtidas para a amostra MESS-3 a partir da extração parcial com solução de HCl 1 mol L^{-1}, foram baixas (4 – 66%; Tabela 12) em relação aos valores certificados, os quais se referem a digestão total dos sedimentos. A exatidão das análises de Corg e N nos sedimento foram obtidas empregando o MRC MESS-3. A recuperação para Corg N foi de 99%, 98% e 101%, respectivamente.

Tabela 12- Recuperação do material de referência certificado de sedimento (MESS-3) através da extração parcial com uso de solução de HCl 1 mol L^{-1} e valores de LOD e LOQ em (µg g^{-1}).

Elemento	Valor mensurado	Valor MESS-3	Recuperação (%)	LOD	LOQ
Al	2390 ± 27,8	8590 ± 230	28	0,553	1,842
Ba	160 ± 16,1	-	-	0,011	0,038
Cd	0,041 ± 0,0002	0,24 ± 0,01	17	0,010	0,033
Co	5,10 ± 0,36	14,4 ± 2,00	35	0,025	0,085
Cr	4,67 ± 0,47	105 ± 4,00	4	0,015	0,049
Cu	15,6 ± 0,52	33,9 ±1,60	46	0,149	0,497
Mn	174 ± 5,05	324 ± 12,0	54	0,008	0,025
Ni	10,7 ± 1,06	46,9 ± 2,20	23	0,079	0,262
Pb	13,9 ± 0,28	21,1 ± 0,70	66	0,290	0,966
V	25,8 ± 1,41	243 ± 10,0	11	0,015	0,050
Zn	66,1 ± 3,65	159 ± 8,00	42	0,228	0,761

(–) MESS-3 não apresenta valor certificado para Ba.

Os valores médios e os desvios padrões de cada metal no sedimento superficial, para as 12 estações amostrais encontram-se na Tabela 13. Comparando-se as concentrações dos metais no sedimento, observa-se que a estação 2 foi a que apresentou os maiores

teores para Al, Cr, Cu, Mn e Ni. A estação 9 apresentou os menores teores de Cu, Mn, Pb, V e Zn, quando comparada com as demais estações, provavelmente devido a granulometria dos sedimentos (predominantemente arenoso).

O comportamento diferenciado para as estações estudadas dentro do estuário ressalta a importância de processos geoquímicos na retenção e acumulação de metais regionalmente. Esses processos envolvem reações de adsorção/absorção pelos argilominerais, complexação por moléculas orgânicas, co-precipitação com óxidos hidróxidos de Fe e Mn, dentre outros (LUOMA E RAINBOW, 2008).

Tabela 13 - Concentrações dos metais no sedimento (µg g^{-1})

Estação	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	3701 ± 28,6	20,4 ± 0,42	0,35 ± 0,01	22,3 ± 0,39	7,83 ± 0,21	18,6 ± 0,21	228 ±1,91	7,77 ± 0,10	30,2 ± 0,14	20,0 ± 0,17	50,0 ± 0,66
2	4228 ± 170	16,5 ± 0,29	0,62 ± 0,02	21,9 ± 0,67	8,76 ± 0,33	20,1 ± 0,38	521 ± 6,64	8,60 ± 0,17	33,2 ± 0,52	22,8 ± 0,44	55,4 ± 0,72
3	4098 ± 132	17,7 ± 0,25	0,72 ± 0,01	11,9 ± 0,13	8,37 ± 0,35	19,8 ± 0,39	308 ± 1,06	8,42 ± 0,14	32,8 ± 0,30	21,7 ± 0,26	56,4 ± 0,15
4	3539± 49,8	19,7 ± 1,77	0,95 ± 0,01	14,6 ± 1,06	6,79 ± 0,20	17,3 ± 0,20	108 ± 2,21	7,14 ± 0,09	28,4 ± 0,58	21,3 ± 0,12	50,2 ± 0,53
5	3268 ± 108	11,8 ± 0,97	0,76 ± 0,01	32,6 ± 0,40	5,61 ± 0,18	14,3 ± 0,40	135 ± 3,44	6,26 ± 0,19	24,5 ± 0,76	19,1 ± 0,22	42,1 ± 1,19
6	3810 ± 209	19,5 ± 1,02	0,30 ± 0,01	18,5 ± 0,25	7,90 ± 0,55	19,3 ± 0,55	375 ± 3,82	7,36 ± 0,35	33,0 ± 0,19	21,4 ± 0,49	50,3 ± 0,95
7	3819 ± 91,2	22,0 ± 0,71	0,37 ± 0,03	10,8 ± 0,49	8,13 ± 0,32	19,5 ± 0,73	401 ± 13,5	7,47 ± 0,23	34,6 ± 2,35	21,9 ± 0,85	51,6 ± 1,22
8	3499 ± 65,2	19,8 ± 1,38	0,89 ± 0,03	13,7 ± 0,39	6,50 ± 0,21	12,3 ± 0,35	185 ± 3,63	7,02 ± 0,15	22,8 ± 0,40	28,2 ± 0,77	52,3 ± 1,03
9	1372 ± 28,6	22,8 ± 1,21	<LOD	66,5 ± 1,85	2,46 ± 0,06	5,42 ± 0,11	56,7 ± 0,79	8,02 ± 1,15	5,44 ± 0,04	2,47 ± 0,01	5,76 ± 0,05
10	2010 ± 105	12,7± 0,82	0,16 ± 0,01	16,6 ± 0,13	4,08 ± 0,25	8,08 ± 0,44	66,2 ± 1,14	3,46 ± 0,17	15,5 ± 1,52	13,1 ± 0,32	28,5 ± 0,64
11	2440 ± 53,4	116 ± 5,32	<LOD	51,9 ± 0,71	5,42 ± 0,14	12,2 ± 0,32	381 ± 6,20	5,42 ± 0,12	15,7 ± 0,77	12,4 ± 0,25	25,4 ± 0,60
12	678 ± 25,1	175 ± 16,5	<LOD	24,1 ± 0,46	2,27 ± 0,07	5,72 ± 0,08	118 ± 1,41	1,69 ± 0,04	17,1 ± 0,70	4,77 ± 0,08	20,7 ± 0,96
Média	3038	39,5	0,40	25,5	6,18	14,4	240	6,55	24,5	17,5	40,7

<LOD = menor que o limite de detecção

As concentrações de metais nos sedimentos foram comparadas com valores preconizados pela agência ambiental internacional National Oceanic and Atmosferic Administration (NOOA, 2008) descritos na Tabela 14. Os valores foram o TEL, o qual indica o nível a partir do qual a ocorrência de efeitos adversos é esperada raramente; PEL, que representa a concentração acima da qual efeitos adversos são frequentemente observados e; AET, o qual indica o nível a partir do qual são sempre esperados efeitos adversos à biota.

Os valores médios obtidos na matriz sedimentar para os metais Al, Cr, Ni, V estão abaixo dos valores de referência recomendados. Os metais que apresentaram valores superiores ao AET, foram Ba e Mn respectivamente nos pontos 11 e 12 e 2, 3, 6 e 7 , sendo que o Co exibiu valores elevados em todo o estuário. Cádmio e cobre demonstraram concentrações superiores ao TEL em alguns pontos.

A qualidade atual dos sedimentos superficiais também pode ser avaliada através da estimativa do fator de enriquecimento, calculado pela razão entre a concentração no sedimento superficial e valor *background* (Tabela 14). Grandes enriquecimentos alcançando valor de 31,6 foram apresentados pelo cádmio, como também foi observado por Hatje et al (2006).Os valores da razão para os metais Cu e Pb demonstraram o enriquecimento, que também foi verificado por CRA (2004) na BTS e Hatje et al (2006) no Rio Subaé. O enriquecimento por Mn foi observado na região do Subaé, apesar da concentração de background de Mn para a BTS ser relativamente elevada devido à ocorrência de folhelhos enriquecidos por este metal CRA (2004).

Tabela 14 - Valores de referência, valores de *Background* e Fator de Enriquecimento (FE) em (µg g^{-1})

	TEL[1]	**PEL[1]**	**AET[1]**	***Background*[2]**	***Background*[3]**	**FE**
Al	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	48,0	-	-	-
Cd	0,68	4,21	3,00	0,03 ± 0,01	0,08 ± 0,01	2,0 – 31,6
Co	-	-	10,0	-	17,6 ± 1,20	0,61 – 3,78
Cr	52,3	62,0	160	42,4 ± 8,74	106 ± 9,00	0,02 – 0,21
Cu	18,7	108	390	16,4 ± 5,65	23,0 ± 5,20	0,24 – 1,22
Mn	-	-	260	344 ± 105	-	1,66 – 3,70
Ni	15,9	42,8	110	-	33,3 ± 2,80	0,05 – 0,26
Pb	30,2	112	400	18,4 ± 8,06	27,4 ± 8,80	0,20 – 1,80
V	-	-	57	-	-	-
Zn	124	271	410	70,6 ± 15,5	71,3 ± 8,80	0,08 – 0,80

Mi lazzo (2011) avaliando os manguezais do Rio São Paulo, no norte da BTS, encontrou valores menores do que o presente estudo para os elementos Mn e Zn, contudo para os metais Cu e Ni os valores semelhantes. Em comparação com os resultados obtidos por Garcia (2007) nos manguezais da Ilha de Cajaíba, São Francisco do Conde, os resultados do presente trabalho apresentaram menores concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Já Santos (2002) encontrou em São Francisco do Conde concentrações similares as do presente estudo para Al, Cd e Pb, porém obteve concentrações superiores para Cu, Ni, V e Zn e concentrações inferiores para o Mn. Em ambos os trabalhos, excetuando o Mn, as variações nas concentrações não ultrapassaram uma ordem de grandeza.

4.4. ANALISE ESTATÍSTICAS

Foi calculada a correlação de Pearson entre as variáveis estudadas (metais, teores de Corg, N e granulometria), objetivando mostrar associações que dão informações sobre processos geoquímicos que controlaram ou influenciaram a distribuição dos elementos nos sedimentos (Tabela 15).

A fração granulométrica argila + silte teve uma forte influência na distribuição dos metais, do carbono e do enxofre, apresentando valores de r entre 0,60 e 0,80 enquanto que as demais frações cascalho e areia se correlacionaram negativamente com os metais. Verificou-se correlação positiva entre os teores de carbono e nitrogênio com os metais Al, Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn. Observou-se uma alta e significativa correlação entre o Al e quase todos os metais avaliados, exceto Ba e Co, que sugere a origem e o transporte de metais na forma de aluminosilicatos (FORSTNER E WITTMANN, 1979).

Tabela 15 - Matriz de correlação para os parâmetros analisados nas amostras de sedimento. Em negrito são mostradas as correlações significativas ($p < 0,05$).

	CASCALHO	AREIA	ARGILA E SILTE	%C	%N	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
CASCALHO	1,00															
AREIA	**0,73**	1,00														
ARGILA E SILTE	**-0,76**	**-1,00**	1,00													
%C	**-0,77**	**-0,66**	**0,67**	1,00												
%N	**-0,91**	**-0,73**	**0,75**	**0,87**	1,00											
AL	**-0,83**	**-0,74**	**0,76**	**0,75**	**0,95**	1,00										
BA	0,33	0,35	-0,36	-0,56	**-0,62**	**-0,66**	1,00									
CD	**-0,68**	**-0,59**	**0,61**	**0,77**	**0,76**	**0,71**	-0,56	1,00								
CO	**0,82**	0,41	-0,44	**-0,68**	**-0,72**	-0,55	0,26	-0,56	1,00							
CR	**-0,85**	**-0,72**	**0,74**	**0,69**	**0,92**	**0,97**	-0,54	**0,58**	**-0,58**	1,00						
CU	**-0,84**	**-0,67**	**0,69**	**0,57**	**0,87**	**0,95**	-0,50	0,56	-0,55	**0,98**	1,00					
MN	-0,52	**-0,59**	**0,60**	0,25	0,53	**0,62**	-0,05	0,06	-0,21	**0,73**	**0,70**	1,00				
NI	-0,33	-0,46	0,45	0,40	0,56	**0,76**	**-0,72**	0,48	-0,01	**0,70**	**0,68**	0,45	1,00			
PB	**-0,92**	**-0,63**	**0,66**	**0,58**	**0,87**	**0,87**	-0,38	0,58	**-0,75**	**0,92**	**0,94**	**0,64**	0,49	1,00		
V	**-0,90**	**-0,79**	**0,80**	**0,92**	**0,98**	**0,92**	**-0,58**	**0,80**	**-0,71**	**0,87**	**0,81**	0,47	0,54	**0,81**	1,00	
ZN	**-0,95**	**-0,71**	**0,73**	**0,82**	**0,97**	**0,93**	-0,50	**0,77**	**-0,79**	**0,93**	**0,90**	0,54	0,53	**0,94**	**0,95**	1

4.5. BIOACUMULAÇÃO DE METAIS NOS BIVALVES

Em relação à disponibilidade dos metais nos solos para os seres vivos (biodisponibilidade), Kennish (1997), Forstner e Wittmann (1979), Jackson (1962) e Luoma e Rainbow (2008) afirmaram que os metais estão: (1) disponíveis quando dissolvidos na solução intersticial do solo, associados à fração facilmente trocável por troca catiônica e adsorvida à fase sólida, mineral ou orgânica; (2) potencialmente disponível quando estão complexados com a matéria orgânica, na forma de sulfetos insolúveis, co-precipitados com óxidos de ferro e manganês, na forma de carbonatos e na forma de hidróxidos insolúveis; (3) não disponíveis, quando os metais estão ligados a estrutura cristalina dos minerais primários e secundários, sendo que estes últimos podem tornar-se disponíveis após longos períodos da ação intempérica.

Variações na concentração de MO e das frações granulométricas, juntamente com as alterações físico-químicas que os ambientes sedimentares podem sofrer, pode favorecer a disponibilidade dos metais para a incorporação biológica.

A bioacumulação representa a incorporação do contaminante a partir de todas as rotas, por contato direto do organismo com o meio e ingestão de alimentos. Fatores de bioacumulação são parâmetros que descrevem a bioacumulação de metais ou compostos orgânicos associados ao sedimento (ou a água) dentro dos tecidos dos receptores ecológicos (USEPA, 2000).

Monperrus e colaboradores (2005) mencionam que a disponibilidade dos metais no sedimento para os organismos, pode ser avaliada através do cálculo do fator de acumulação (FASB) do contaminante na biota (C_{biota}) em relação ao sedimento (C_{sed}), levando em consideração o teor de MO do sedimento, Equação 7. Os resultados do FASB podem ser visualizados na Tabela 16.

Equação 7 – Cálculo do Fator de Acumulação Sedimento Biota (FASB)

$$FASB = \frac{C_{biota}}{(C_{sed}/MO\%)}$$

A definição do FASB não supõe ou estabelece uma condição de equilíbrio para o elemento químico presente no organismo e nos sedimentos (USEPA, 2000).

Tabela 16 – Dados do Fator de Acumulação Sedimento Biota (FASB) realizados para a ostra e sururu. Os valores em negrito (>1) indicam bioacumulação.

Ostra	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	0,21	-	**8,18**	0,05	0,14	**70,5**	0,38	0,28	0,07	-	**233**
2	0,72	0,01	**5,46**	0,04	0,27	**43,0**	0,17	0,40	0,12	0,02	**239**

3	0,30	-	**4,53**	**3,89**	0,17	**35,7**	0,29	0,33	0,13	-	**280**
4	**4,56**	**1,35**	**13,7**	**1,94**	**1,88**	**8,76**	**3,06**	**6,77**	0,35	0,68	**8,19**
5	0,13	-	**2,30**	**1,46**	0,15	**26,6**	0,51	**1,14**	0,05	-	**366**
6	0,44	-	**6,61**	**4,67**	0,18	**31,3**	0,16	0,66	0,06	0,00	**164**
7	0,28	-	**3,93**	0,25	0,16	**43,2**	0,14	0,32	0,09	-	**173**
8	0,62	-	**20,5**	**1,43**	0,23	**96,6**	0,67	**1,01**	0,24	-	**261**
9	0,09	-	**-**	0,00	0,04	**11,1**	0,08	0,03	0,03	-	**97,7**
10	0,59	-	**8,23**	0,15	0,30	**95,5**	0,92	0,92	0,18	-	**345**
11	0,88	0,04	-	0,20	0,31	**48,1**	0,17	0,55	0,11	0,06	**219**
12	0,35	0,00	-	0,12	0,08	**29,2**	0,08	0,20	0,02	0,00	**57,6**

Sururu	**Al**	**Ba**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**V**	**Zn**
1	**3,85**	**1,48**	**10,3**	**8,28**	**1,44**	**7,09**	**2,87**	**4,38**	0,28	0,61	**6,59**
2	**4,28**	**2,48**	**21,3**	**1,35**	**1,97**	**16,0**	0,55	**5,29**	0,36	0,80	**6,49**
4	0,55	-	**1,46**	0,33	0,19	**45,7**	0,86	0,77	0,11	-	**233**
5	**3,69**	**1,59**	**1,63**	**8,40**	**1,65**	**6,87**	**1,79**	**5,99**	0,31	0,55	**9,66**
7	**2,04**	**1,69**	**5,83**	**8,52**	0,67	**4,06**	0,53	**5,36**	0,11	0,25	**4,96**
10	**8,80**	**4,32**	**103**	**5,28**	**3,82**	**39,6**	**4,40**	**12,1**	0,65	**1,33**	**10,6**
11	**3,26**	0,58	-	0,63	**1,23**	**13,4**	0,58	**5,83**	0,22	0,55	**6,84**

Os fatores de bioacumulação para a ostra mostram que em todo o estuário, os metais Cd, Cu e Zn foram bioacumulados. Para Al, Ba, Co, Cr, Mn e Ni ocorreu à bioacumulação em pelo menos uma estação. Somente V e Pb não foram bioacumulados pelas ostras.

Quase todos os metais foram incorporados pelo sururu, exceto o Pb. O zinco, o cobre e o cádmio mostraram valores de FASB acima de 1 em todo estuário. Para os metais Al, Ba, Co, Cr e Ni, a bioacumulação foi verificada na maioria dos pontos. O vanádio e o manganês foram bioacumulados apenas em algumas estações.

Os metais essenciais são bioacumulados em concentrações extremamente altas em tecidos de ostra (REBELO *et al*.,2003), sem que o organismo indique sinal de toxicidade aparente. O Zn pode ser citado como exemplo de metal que é regulado por bivalves (GALVÃO, 2009), o que dificulta avaliar a contaminação ambiental através dos dados de bioacumulação deste elemento em bivalves.

O controle das concentrações de metais acumulados por animais marinhos é o balanço entre estocagem e eliminação. O acúmulo envolve a formação de grânulos mineralizados no espaço extracelular e intracelular e a complexação com metaloproteínas (USERO *et al*., 2005). Metalotioneínas têm um importante papel na homeostase de metais essenciais, como Cu e Zn, e na desintoxicação de metais não essenciais como Cd (USERO

et al., 2005). Os metais incorporados aos tecidos dos bivalves podem ser transportados para diferentes tecidos. Segundo Marigomez (2002), os mitilídeos possuem alta capacidade de excretar metais no bisso, do que nas brânquias e nos rins. O bisso é uma rede de fios com os quais os *mitilídeos* se fixam ao substrato (MARIGOMEZ, 2002). A bioacumulação de metais não indica efeitos biológicos. Os organismos podem estar acumulando a substância, porém esse contaminante não necessariamente causaria um efeito nos indivíduos ou na comunidade (CRA, 2005).

4.6. ANÁLISE DE RISCO TOXICOLÓGICO

São apresentados abaixo, os resultados obtidos através da avaliação preliminar do risco á saúde humana em decorrência do consumo de moluscos.

4.6.1 RISCO NÃO CARCINOGÊNICO

Na caracterização dos riscos foi adotada a concentração de metais equivalente ao percentil de 95% (CRA, 2005). O estudo está baseado em pressupostos conservativos, isto é, são simulados os cenários críticos de exposição para os grupos expostos.

Os resultados do quociente de risco foram classificados em negligenciável, baixo, moderado, alto e crítico, de acordo a Tabela 17, onde os riscos moderado, alto e crítico foram considerados como prejudiciais a saúde.

O quociente de risco estima quantas de vezes a exposição supera a dose de referencia, expõe a probabilidade para a toxicidade não carcinogênica ocorrer num indivíduo, mas não representa a probabilidade de um indivíduo sofrer um efeito adverso (CASTILHOS *et al.,*2003).

Tabela 17 – Classificação do quociente risco (QR) não cancerígeno á saúde humana

	CLASSIFICAÇÃO DE RISCO
	negligenciável , Q < 1;
	baixo, Q= 1 < Q < 9,9;
	moderado, 10 < Q < 19,9;
	alto, 20 < Q < 99,9
	crítico, Q < 100.

Somente os metais alumínio, cobre e zinco apresentaram risco acima do valor considerado moderado. Para os demais metais estimados, os riscos foram julgados como negligenciáveis e baixos, Anexo 1.

O risco não carcinogênico por ingestão de Al em crianças (Figura 15), foi considerado moderado a alto, principalmente, pelo consumo de sururu. O risco em adultos foi avaliado moderado também para o sururu.

Avaliando o quociente de risco do Cr em crianças através da Figura 15, verificamos riscos críticos, na ostra de dois pontos, altos e moderados nos mariscos da maioria do estuário. Nos adultos o quociente de risco indicou riscos altos e moderados devido à ingestão de ambos os mariscos.

A análise para o Zn indicou o alto risco na ingestão da ostra tanto para adultos quanto crianças, o risco associado ao sururu foi considerado alto somente em uma estação, como pode ser visualizado na Figura 16.

O risco não carcinogênico associado ao Cu e ao Zn provavelmente foi influenciado pelas elevadas concentrações nas amostras de ostra (Tabela 8), sugerindo que a ingestão de ostra contribui para o risco toxicológico. Souza *et al*.(2011) também encontrou altos riscos não carcinogênicos para o Cu e o Zn em estudos na BTS, sendo que somente o cobre alcançou níveis de quociente de risco críticos, assim como neste trabalho.

O alto risco para o alumínio ocorreu predominantemente no sururu, o que possivelmente está associado à bioacumulação de Al no tecido desta espécie, como ilustrado na Tabela 16. O sururu por viver enterrado no sedimento talvez tenha adsorvidos maiores concentrações de Al, visto que o alumínio está associado às argilas em zonas estuarinas (FORSTNER E WITTMANN, 1979).

A detecção de risco indica a possibilidade de estar ocorrendo exposição humana ao contaminante, a partir do marisco ingerido e isso pode implicar em potenciais problemas de saúde, que podem variar em função de diversos fatores, inclusive da frequência do consumo, das espécies de mariscos consumidas, do elemento traço ao qual a população está exposta, da suscetibilidade individual, de fatores socioeconômicos, dentre outros (CRA, 2005).

Enquanto alguns riscos ambientais envolvem exposições significativas a apenas um determinado poluente, outros envolvem exposições sequenciais e simultâneas a uma mistura de poluentes que podem induzir efeitos similares ou diferentes (USEPA,1989). Há frequentes situações em que devemos combinar estimativas de risco ou perigo de efeitos cancerígenos ou não cancerígenos, respectivamente, por exposição a múltiplas substâncias químicas por múltiplas vias simultaneamente (CASTILHOS,2003).

Para avaliar os efeitos potenciais causados por múltiplas substâncias para a mesma via de exposição, assume – se um risco múltiplo a partir da soma dos quocientes de risco de acordo com a Equação 8. Onde o “a” refere-se a cada um dos contaminantes e o QRa é o quociente de risco para cada contaminante.

Equação 8 – Cálculo de Quociente de Risco Múltiplo para risco não carcinogênico

$$\text{Risco Múltiplo} = \sum_a QR_a$$

O risco múltiplo apresentou riscos em sua maioria altos e críticos para ambos mariscos, sendo que o índices críticos só foram verificados para crianças no estuário do Rio Subaé (Figura 16). Deve ser considerado que o risco múltiplo calculado é uma aproximação do risco toxicológico, e que na realidade o risco representado para uma amostra não é somente o somatório dos riscos individuais, pois envolve relações bem mais complexas (SOUZA *et. al*, 2011)

Figura 15- Quociente de risco para Al e Cu relativo à ingestão de ostra e sururu por adultos e crianças.

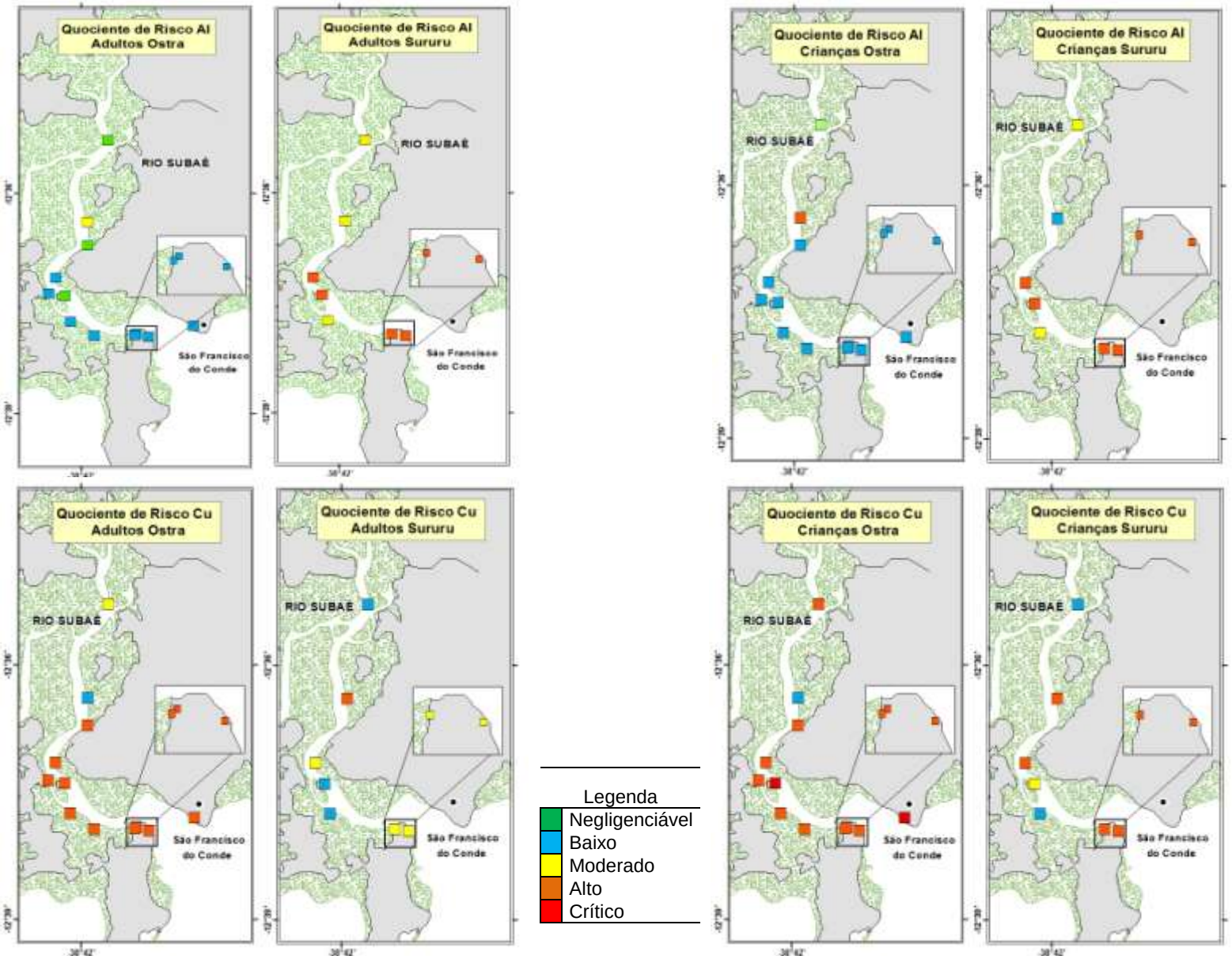
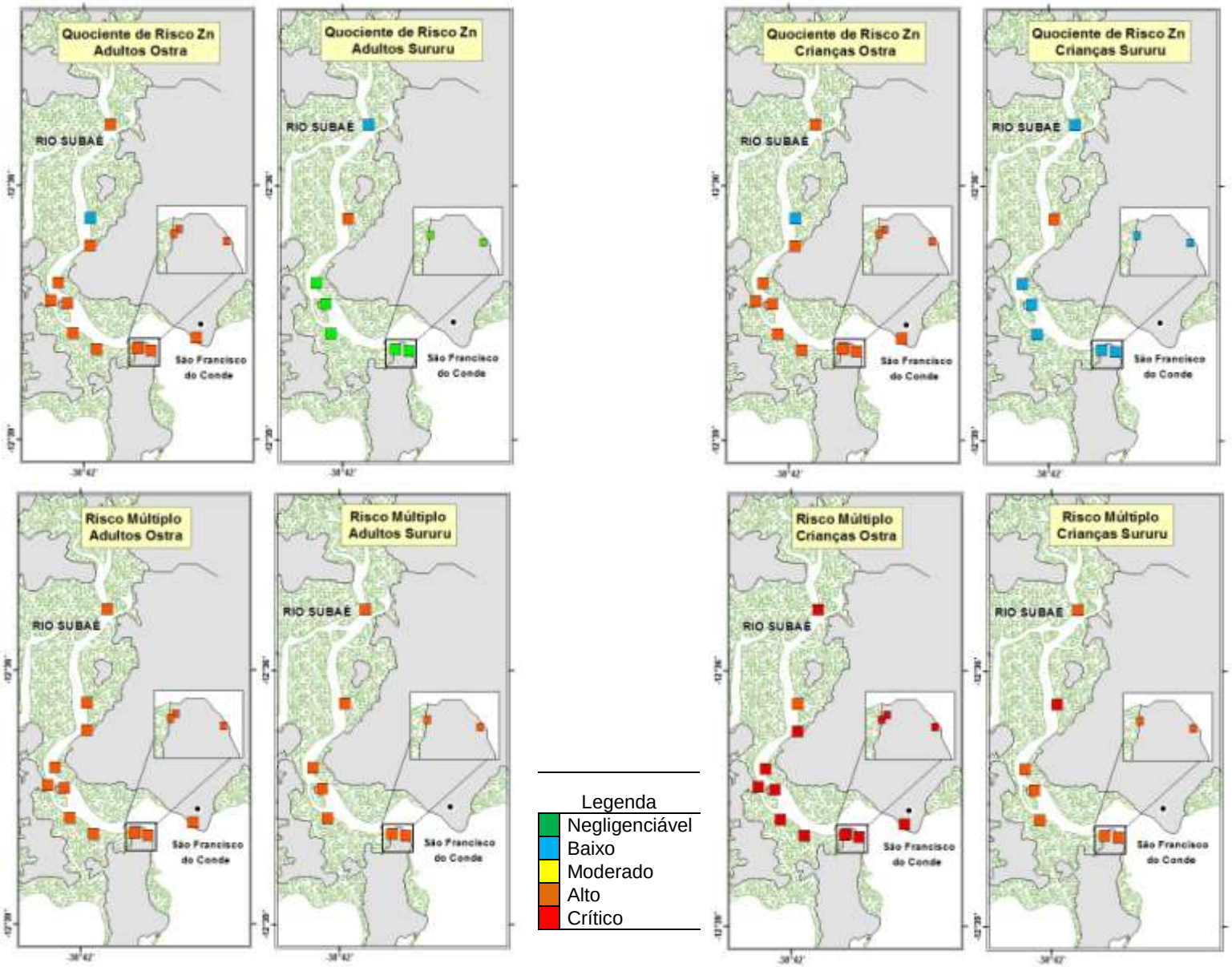


Figura 16 - Quociente de risco para Zn e Risco múltiplo relativo à ingestão de ostra e sururu por adultos e crianças.



4.6.1 RISCO CARCINOGÊNICO

Na análise do risco carcinogênico foram seguidos os mesmos cenários da avaliação de riscos não carcinogênicos. Somente os metais cádmio e chumbo foram considerados como carcinogênicos como explicado na metodologia de avaliação da toxicidade.

Não foi criada uma escala para avaliar os resultados obtidos para o risco carcinogênico, mas os resultados foram comparados com estimativas da incidência de câncer, no caso adotou-se que probabilidades maiores que 100 casos para cada 100.000 habitantes (100/100.000 = 0,001) seriam consideradas como valores que sugerem incremento de risco (CRA, 2005).

O risco carcinogênico decorrente da exposição ao cádmio em mariscos apresentou uma variabilidade de 0,0004 a 0,0029 em adultos e de 0,0007 a 0,0058 em crianças, Tabela 19. Para o chumbo, estes valores foram ainda mais baixos, variando entre 0,00003 a 0,00016 em crianças e entre 0,00001 a 0,00007 em adultos. Riscos carcinogênicos maiores que 0,001 foram observadas somente para o cádmio. O cádmio demonstrou maior risco carcinogênico do que o chumbo, semelhantes ao encontrado por CRA (2005) na BTS.

Tabela 18 - Riscos carcinogênicos para adultos e crianças

Estação			Cd	Pb
1	Ostra	Adultos	0,0009	0,00001
		Crianças	0,0018	0,00003
	Sururu	Adultos	0,0011	0,00006
		Crianças	0,0022	0,00012
2	Sururu	Adultos	0,0039	0,00008
		Crianças	0,0078	0,00016
	Ostra	Adultos	0,0010	0,00003
		Crianças	0,0020	0,00005
3	Ostra	Adultos	0,0010	0,00003
		Crianças	0,0021	0,00006
4	Sururu	Adultos	0,0004	0,00002
		Crianças	0,0008	0,00004
	Ostra	Adultos	0,0038	0,00007
		Crianças	0,0075	0,00013
5	Sururu	Adultos	0,0004	0,00005
		Crianças	0,0007	0,00010
	Ostra	Adultos	0,0005	0,00001
		Crianças	0,0010	0,00002
6	Ostra	Adultos	0,0008	0,00002
		Crianças	0,0015	0,00003
7	Sururu	Adultos	0,0008	0,00003
		Crianças	0,0017	0,00007
	Ostra	Adultos	0,0006	0,00003
		Crianças	0,0011	0,00005
8	Ostra	Adultos	0,0034	0,00002
		Crianças	0,0069	0,00005
9	Ostra	Adultos	0,0007	0,00002
		Crianças	0,0014	0,00004
10	Sururu	Adultos	0,0058	0,00008
		Crianças	0,0115	0,00016

	Ostra	Adultos	0,0005	0,00002
		Crianças	0,0009	0,00004
11	Sururu	Adultos	0,0029	0,00004
		Crianças	0,0058	0,00009
	Ostra	Adultos	0,0004	0,00002
		Crianças	0,0009	0,00005
12	Ostra	Adultos	0,0028	0,00003
		Crianças	0,0056	0,00005

Vários fatores da suscetibilidade humana limitam o resultado de risco apresentado com relação ocorrência dos efeitos. Para os humanos, a incorporação de metais pode variar de acordo com o tipo étnico, características genéticas, idade, sexo, número de fontes de contaminação ao qual a população está exposta, quantidade de contaminantes que é ingerida de cada fonte, a resposta metabólica do indivíduo; o grau de excreção de um contaminante específico pelo corpo humano; a ocorrência do contaminante na forma combinada ou individual, que são dificilmente quantificados e monitorados num estudo de risco (CRA,2005; USEPA,1989; CASTILHOS,2003) Desta forma, os valores encontrados como probabilidade de risco carcinogênico não podem ser usados como um resultado determinístico.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, os padrões de distribuição dos metais traço em moluscos bivalves e no sedimento foram examinados com o intuito de avaliar a qualidade ambiental do estuário do Rio Subaé. Além disso, o risco toxicológico devido à ingestão de mariscos contaminados por metais foi quantificado a fim de saber a influência do consumo de mariscos oriundos do estuário do Rio Subaé na ocorrência de efeitos adversos ou patológicos na população.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que os moluscos bivalves, sururu e ostra, do estuário do rio Subaé estão contaminados por metais traço, como pôde ser visto que pela comparação dessas concentrações com níveis máximos permitidos legislados por agências reguladoras nacionais como a ANVISA e internacionais como o NOAA e a USEPA.

O ambiente apresentou elevados teores de argila+silte, matéria orgânica e carbono orgânico que influenciam fortemente a distribuição dos metais. O presente estudo mostra que os sedimentos de manguezal alcançaram níveis de concentrações para os metais Al, Cr, Ni e V dentro de limites aceitáveis em termos de riscos a biota quando comparado com valores de referência internacional, enquanto metais como Ba, Mn, Co, Cd e Cu superaram estes limites. Também foram verificados enriquecimentos no sedimento dos metais cádmio, cobre, chumbo e manganês.

Este estudo também mostrou que a concentração dos metais nos moluscos bivalves está relacionada às concentrações nos sedimentos através do fator de bioacumulação. Pode-se dizer que Cd Cu e Zn foram preferencialmente bioacumulados pela ostra a partir do

sedimento e que o sururu bioincorporou quase todos os elementos analisados. De maneira geral, pôde-se concluir que os metais ainda hoje estão biodisponíveis e que os moluscos bivalves viventes no estuário do Subaé estão incorporando tais metais, principalmente Cd Cu e Zn.

Tal fato indica a necessidade de monitoramento e estudos detalhados em outros organismos que habitam o estuário do Rio Subaé, pois o sururu e a ostra são consumidos pela população humana e por outros consumidores da teia trófica, portanto, os metais podem estar sofrendo transferência na cadeia trófica.

Quanto ao risco não carcinogênico associado ao consumo de mariscos bivalves, conclui-se que valores moderados, altos e críticos foram encontrados somente para Al, Cu e Zn. Os riscos altos o Al foram encontrados apenas para crianças através do consumo do sururu. Os maiores riscos para Cu e Zn foram associados ao consumo da ostra. Para os demais metais estimados, os riscos foram julgados como negligenciáveis e baixos. Contudo, a exposição dificilmente ocorre para cada metal isoladamente, ou seja, a ingestão dos contaminantes sempre ocorre de forma múltipla. Assim sendo, o risco múltiplo de ingestão dos metais analisados foi considerado alto e crítico para ambos mariscos, mas índices críticos só ocorram para crianças.

Em relação aos riscos carcinogênicos, somente o cádmio ultrapassou as estimativas da incidência de câncer tanto para adultos e crianças em ambos os bivalves. Contudo, a probabilidade de risco carcinogênico não pode ser usada como um resultado determinístico de ocorrência de câncer.

Apesar dos resultados encontrados terem sido considerados elevados, deve-se levar em consideração que outros fatores, que não são controlados em um estudo de risco (e.g. características genéticas; hábitos pessoais e culturais; fatores socioeconômicos e radiação solar), podem estar influenciando os resultados encontrados. Por esta razão, a avaliação de risco é um processo contínuo, que deve ser melhorado à medida que são gerados dados analíticos referentes a estes fatores para a situação local.

6. REFERÊNCIAS

AMADO-FILHO G., SALGADO L., REBELO M., REZENDE C., KAREZ C.,PFEIFFER W.; Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. Braz. J. Biol. 68(1): 95-100. 2008.

AMBIOS Engenharia e Processos Ltda. Avaliação de Risco à Saúde humana por metais pesados no município de Santo Amaro da Purificação, Bahia. Resumo executivo, 84p. 2003.

ANJOS, J. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*Wetland*) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/Ba. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, p.129-144.2003.

ANVISA. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria Nº 685, de 27 de agosto de 1998. [Acesso em 05 jan 2013]. Disponível em: < h t t p : / / w w w . a n v i s a . g o v. b r / l e g i s /portarias/685_98.htm>.

ARAÚJO M., MOURA M. , CARVALHO G. Determinação de Metais classificados como de importância toxicológica no molusco bivalve *Anadara notabilis* (Röding, 1798) encontrado em Galinhos, Rio Grande Do Norte, Brasil. Acta Toxicol. Argent. 8(2):54-58. 2010

ARGOLLO, R. Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando 210Pb e 137Cs. Tese (Doutorado.em Geofísica) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 110f. 2001.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Aluminum. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(a)

_____. Toxicological profile for Barium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2007.(b)

_____. Toxicological profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008 (j).

_____. Toxicological profile for Chromium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(c)

_____. Toxicological profile for Cobalt. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(d)

_____. Toxicological profile for Copper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(e)

_____. Toxicological profile for Manganese. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(f)

_____. Toxicological profile for Nickel. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(g)

_____. Toxicological profile for Plumbum. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(l)

_____. Toxicological profile for Vanadium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(h)

_____. Toxicological profile for Zince. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2008.(i)

AZEVEDO, F.; CHASIN, A. Metais: gerenciamento da toxicidade . São Paulo: Ed. Atheneu, 2003

BAPTISTA NETO, J.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. Poluição Marinha. Interciência. Rio de Janeiro. 2008

BRADY, N. Natureza e propriedade dos solos. Freitas Bastos Editora S.A. 7ª Ed. Rio de janeiro:, 878p. 1998

BRAGIGAND, V.; BERTHET, B.; AMIARD, J.; RAINBOW, P.. Estimates of trace metal bioavailability to humans ingesting contaminated oysters. Food and Chemical Toxicology, 42: 1893-1902. 2004

BREZONIK, P.; KING, S.; MACH, C. The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailabity and Toxicity to Aquatic Organisms. Lewis Publ.-CRC Press, Boca Raton, Florida, 754 p. 399 p. 1991

BRILHANTE, O.,CALDAS, L. Gestão e avaliação de risco em saúde ambiental. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ,. 155 p. 1999.

CAMPBELL, P.G.C.; TESSIER, A. Ecotoxicology of Metals in the Aquatic Environment: Geochemical Aspects. CRC Press Book 2, 411 p. 1996.

CARNEIRO, J. Relatório do Grupo de Trabalho/ Justiça Ambiental. GT Justiça Ambiental – Frente Parlamentar Ambientalista. Avicca (Associação das Vítimas da Contaminação por Chumbo, Cádmio, Mercúrio e outros Elementos Químico) /COJEF: Santo Amaro da Purificação, 74p. 2010

CARVALHO, F ,SILVANY-NETO A., LIMA M.,TAVARES T. WALDRON H. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Brazil. PAHO Bull., v.19, n.2, p.165-175, 1985.

CARVALHO, F.; Intoxicação por Chumbo e Cádmio entre pescadores da região do Rio Subaé e da Guaibim (área controle). Dissertação (Mestrado). UFBA 1980. 107p.

CASSIANO, A. Fontes de contaminação por metais pesados na bacia do rio Ribeira (SPPR): estratégias para remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. 2001. 159p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001

CASTILHOS, Z.; SOARES, P.; TRINDADE, R.; BARBOSA, J, VAN HUYSSTEEN, E. Avaliação de risco ambiental na recuperação de áreas degradadas. Estudo de caso: Região carbonífera catarinense. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Seminário Brasil – Canadá de recuperação ambiental de áreas mineradas. Florianópolis. Dezembro. 01-03. 2003.

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS. *Caracterização ambiental da nascente do Rio Subaé*. Feira de Santana, 1998

CHAPMAN A, PETER M. Environmental Risks of Inorganic Metals and Metalloids: A Continuing, Evolving Scientific Odyssey', Human and Ecological Risk Assessment, 14:1, 5 – 40 2008

CHATTOPADHYAY, B; UTPAL SINGHA ROY; MUKHOPADHYAY, S K. Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI) J. Appl. Sci. Environ. Manage. June, 2010 Vol. 14 (2) 97. 2010.

CIRANO,M, LESSA G. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil.Revista Brasileira de Geofísica, 25 (4): p. 363-386, 2007.

COIMBRA, A. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFF, 72 p. 2003.

COIMBRA, A. 2003. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ. Dissertação

(Mestrado em Geociências). Universidade Federal Fluminense. 72 p

CRA. Centro De Recursos Ambientais Análise preliminar de risco à saúde humana. Complementação do Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada Relatório final. Volume I, II, III e IV. 175p. 2005

CRA Centro De Recursos Ambientais . Análise preliminar de risco à saúde humana. Complementação do Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada Relatório final. Volume III. 2004

CRA. Centro De Recursos Ambientais. Avaliação da Qualidade das Águas Costeiras superficiais. Relatório Técnico / Avaliação Ambiental – Salvador, 2001.

CUNHA, F. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas. 125p. 2003

CUNHA, P. & ARAÚJO, P. Laudo Pericial de Avaliação e Quantificação da Contaminação Ambiental por Chumbo e Cádmio no Município de Santo Amaro da Purificação – Estado da Bahia. 167 p. 2001.

CURTIUS, A.; SEIBERT, E; FIEDLER, H.; FERREIRA, J. VIEIRA, P. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina, Brasil. Química Nova, 26(1): 44-52. 2003

DEBUSK, T., LAUGHLIN, R.; SCHWARTZ,L. Retention and compartmentalization of lead and cadmium in wetland microcosms. Water Research 30 (11):2707-2716. 1996.

DONNIER, B.; SOUZA, S.; FERREIRO, F.; Levantamento preliminar dos poluentes metálicos na Bahia de Todos os Santos. Relatório final. SEMA/CEPED, Salvador, Bahia. 78p. 1977.

DUURSMA, E.K.; CARROLL, J. 1996. Environmental Compartiments. Equilibria and Assessment of Processes Between Air, Water, Sediments and Biota, 277 p. 1996

EMBRAPA.Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa/ SPi,Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p

EMERECIANO D., SILVA H, CARVALHO G., CRUZ A., DA MOURA M. Análise da ocorrência de metais: bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, níquel e zinco, em

mexilhão (*Anomalocardia brasiliana*) coletados no Estuário Potengi/Jundiaí, RN. Publica. 4(2). 2009.

FORSTNER, U. e WITTMANN, G.; Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Alemanha, pp. 485. 1979.

GALVÃO, P.,REBELO, M., GUIMARÃES, J., TORRES, J., MALM, O.; Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: Aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. Brazilian Journal Aquatic Science Technologic, 13(2):49-66. 2009

GALVÃO, P.; REBELO, M. ; GUIMARÃES, J.; TORRES, J.; MALM, O. 2009 Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: Aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. Brazilian Journal Aquatict Science Technologic, 13(2):49-66.2009.

GARCIA, K.,OLIVEIRA O., QUEIROZ A., ARGÔLO J; Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco Do Conde e Madre De Deus – Ba. Geochimica Brasiliensis, 21(2)167 - 179, 2007.

GOLDBERG, E. 1986. 'The Mussel Watch: a first step in global marine monitoring', Mar. Marine Pollution Bulletin. 6. 111–114.1986.

GONÇALVES, R. Avaliação biogeoquímica de metias pesados em moluscos bivalves de áreas da Baía de Todos os Santos – BA e rios Cocó e Ceará – CE. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE. 2006

Guedes, M.; Santos, J. Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Gérmen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 125 – 135p. 1997

GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP.Tese (Doutorado em Geoquímica e Tectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p. 2007.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula flumínea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. Química Nova, 31(7): 1696-1698. 2008.

HATJE, V., BARROS, F., FIGUEIREDO, D. ., SANTOS, V., PESOAGUIAR, M.;Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. Marine Pollution Bulletin 52, 982-987.2006.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Organizadores) . Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. EDUFBA. 306 p. Salvador – Bahia. 2009.

HATJE, V.; BARROS, F.; Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. Marine Pollution Bulletin, 64: 2603-2614. 2012.

HATJE, V.; BÍCEGO, M.; CARVALHO, G.; DE ANDRADE, J; Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Eds. Salvador: Edufba, Cap. VII.2009.

IMA. Inventário de atividades com potencial de contaminação/poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos. 398p.2008

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel and welding. Lyon,. p. 49–214. 1990.

JACKSON, M. Soil chemical analysis. Prentice-Hall,Inc.,498 p., 1962.

JESUS, H., DIAS CARNEIRO, M., NETO, R., CASSINI, S., SANTANA, E., CEOTTO, C., SILVA, L.; Estudo comparativo da qualidade de águas, biomonitores e sedimentos de três ecossistemas aquáticos do estado do ES (Baía de Vitória, rio Piraquê-Açu/Aracruz e rio Perocão/Guarapari). Relatório Técnico-Projeto FAPES/ SECT-ES, Processo no35.481.099/2006, 37 p. 2008

KENNISH, M. Practical Hadbook of Estuarine and Marine Pollution. Petralia Publications, Boca Raton. 523 p.,1997.

KOLPIN, D.. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. Environmental science & Technology, 36(6):1202-1211, 2002.

LACERDA, L. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution. In: Mangrove Ecosystems. Okinawa: ISMR. Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 2. 65p. 1994.

LACERDA, L., KREMER, H., KJERFVE, B., SALOMONS, W., MARSHALL-CROSSLAND, J., CROSSLAND, J. South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports & Studies *No. 21*, 272 p. 2002**.**

LACERDA, L.. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution. Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 2:6 5p. 1994

LACERDA, L.; KREMER, H.; KJERFVE, B., SALOMONS, W., MARSHALL-CROSSLAND, J., CROSSLAND, J. South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. *LOICZ Reports & Studies No. 21*, 272 p. 2002

LISBOA FILHO, N. S. Desenvolvimento e avaliação de método analítico para determinação de interferentes endócrinos: aplicação em amostras da água da Baía de Todos os Santos, Ba. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Fedaral da Bahia, 85 f. 2012.

LUOMA, S., RAINBOW, P.; Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management. LOCAL. 573 pp. 2008.

MAHÍQUES, M., MISHIMA, Y.,RODRIGUES, M.; Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco Sul, Southeastern Brazilian Margin.Cont. Shelf. Res., v.19, p.775-798, 1999

MARIGOMEZ, I., SOTO, M., CAJARAVILLE, M., ANGULO, E., GIAMBERINI, L. Cellular and subcellular distribution of metals in molluscs. Micros Res Techniq. 56: 358-3922002

MARIGOMEZ, I., SOTO, M., CAJARAVILLE, M., ANGULO, E.; GIAMBERINI, L.. Cellurar and subcellular distribution of metals in molluscs. Micros Res Techniq. 56: 358-392.2002

MILAZZO, A; Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. 187p. 2011.

MIRANDA, L., CASTRO, B., KJERFVE. Princípios de Oceanografia Física de estuários. São Paulo. Ed. USP. 411p. 2002.

MIRANDA, L.; CASTRO, B.; KJERFVE. M. Princípios de Oceanografia Física de estuários. São Paulo. Ed. USP. 2002. 411p.

MONPERRUS, M., POINT, D., GRALL, J., CHAUVAUD, L., AMOUROUX, D., BAREILLE, G., DONARDA, O. Determination of metal and organometal trophic bioaccumulation in the benthic macrofauna of the Adour estuary coastal zone (SW France, Bay of Biscay). Journal of Environmental Monitoring, 7: 693-700.2005

NISHIDA, A. K. e LEONEL, R. M. V. Occurrence, population, dynamics and habitat characterization of *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) (Mollusca, Bivalvia) in the Paraíba do Norte river estuary. Bolm. Inst. Oceanogr. v. 43, n. 1, p. 41-49, 1995

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Adminstration. Screening quick reference tables. NOAA OR&R Report 08-1. Office of Response and Restoriation Division, Seatlle WA. 34 pag. 2008

OLIVEIRA, E.Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro, Ba. Salvador. CEPED - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Secretaria do Planejamento, Ciências e Tecnologia. Programa de Proteção ao Meio Ambiente, 88p.1977

PORFÍRIO D. Avaliação dos teores de cádmio , cobre, chumbo, zinco e cromo em mexilhões *Perna perna* na Ilha do Frade – Vitória – ES. Monografia (Graduação em Química) - Instituto de Química. Universidade Federal do Espírito Santo. 37p. 2006.

RAINBOW, P. Trace metals concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environ Pollut. 120: 497-507.2002.

RAINBOW, P.. Trace metals concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environ Pollut. 120: 497-507. 2002.

RAURET, G.. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta, 46: 449-455. 1988

REBELO, M.; REBOUÇAS DO AMARAL, M.; PFEIFFER, W. High Zn and Cd accumulation in the oyster *Crassostrea rhizophorae*, and its relevance as a sentinel species. Marine Pollution Bulletin, 46: 1341-1358. 2003.

REBOUÇAS DO AMARAL, M.; REBELO, M.; TORRES, J..; PFEIFFER, W. Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae,* Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon. Marine Environmental Research, 59: 277-285. 2005.

RODRIGUES, V.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D.; HORTELLANI, M.; SARKIS, E.SÍGOLO, J. Uso do bivalve límnico *Anodontites tenebricosus* no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape. Química Nova. 35:3, 454-459(5), 2012.

SANTIL, D. Determinação de Metais Majoritários e Elementos Traços em Tecidos de Moluscos Bivalves por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. Monografia (Graduação em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 126 p. 2010.

SANTOS, J. Estudos geoquímicos em substrato lamoso em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano: subsídios a um programa de

diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 142p. 2002.

SANTOS, L. Avaliação dos teores de cádmio e chumbo em pescado proveniente de São Francisco do Conde, Bahia. Dissertação (Mestrado em Nutrição) Escola de Nutrição. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 75 f. 2011.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 64 p. 1995.

SECRETARIA DE CULTURA E TURISMO. Superintendência de Investimentos Turísticos. Plano de Desenvolvimento Integrado do Turismo Sustentável – PDITS. Salvador, Bahia. 2008

SILVA, E.; HATJE, V.; SANTOS, W.; COSTA, L.; NOGUEIRA, A.; FERREIRA, S. Fast method for the determination of copper, manganese and iron in seafood samples. Journal of Food Composition and Analysis, 21: 259-263. 2008.

SIMKISS, K. Amorphous minerals in biology. Bull. Institute Oceanography. 14: 49-54. 1993

SOUZA, M. Avaliação em nível de rastreamento do risco toxicológico para a saúde humana por ingestão de invertebrados marinhos: Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Monografia (Graduação em Oceanografia). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 93 p. 2010

STEIN, R.; Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project/ocean drilling program. Lecture Notes in Earth Sciences. Vol.34, pp. 217. 1991

SUGUIO, K., Introdução à Sedimentologia. Ed. Edgard Blucher .USP. 1973

TAVARES, T. Avaliação dos efeitos de emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia. (Tese de Doutorado) , 180 f. 1990

TAVARES, T. Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos. Relatório Técnico Final – Projeto 8, v. 1, UFBA, Salvador, 85p. 1996.

USEPA, (). Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I. Human Health Evaluation Manual (Part A). 1989.

USEPA. Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2000. EPA-823-R-00-001. 2000

USERO, J., MORILLO, J., GRACIA, I.; Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. Chemosphere, 59: 1175-1181.2005.

WAKEHAM, S.; Diagenesis of organic matter at the water-sediment interface. Ed. Springer LOCAL pp.147-164 2002

WANG, W.; GRISCOM, S.; FISHER, N. Bioavailability of Cr (III) and Cr (VI) to Marine Mussels from Solute and Particulate Pathways. Environ. Sci. Technol., 1997, 31 (2), pp 603–611

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). International Programme On Chemical Safety. Principles for the assessment of risk to human health from exposure to chemicals. Geneva. (Environmental Health Criteria, 210) 1999

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Principles for the assessment of risk to human health from exposure to chemicals. Geneva. (Environmental Health Criteria, 210) 1990

APÊNDICES

Apêndices1 – Quociente de risco para adultos e crianças para elementos não carcinogênicos e Risco múltiplo de efeito não carcinogênico.

Estação			Al	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn	Risco Múltiplo
1	Ostra	Adultos	0,6	0,0	0,01	0,30	53	0,5	0,1	0,1	32	86,4
		Crianças	1,2	0,0	0,0	0,6	107	1,0	0,2	0,2	63	173
	Sururu	Adultos	12	0,1	1,5	3,0	5,4	3,8	1,4	1,0	0,9	28,7
		Crianças	23	0,2	3,0	6,1	11	7,6	2,8	2,1	1,8	57,3
2	Sururu	Adultos	14	0,2	0,2	4,5	12	1,6	1,8	1,4	0,9	37,1
		Crianças	28	0,3	0,5	9,0	25	3,2	3,5	2,8	1,9	74,1
	Ostra	Adultos	2,36	0,0	0,0	0,6	33	0,5	0,1	0,0	34	71,4
		Crianças	4,72	0,0	0,0	1,2	67	1,0	0,3	0,1	69	143
3	Ostra	Adultos	1,03	0,0	0,4	0,4	30	0,5	0,1	0,0	45	76,9
		Crianças	2,07	0,0	0,8	0,8	60	1,1	0,2	Nd	89	154
4	Sururu	Adultos	1,50	0,0	0,0	0,3	30	0,5	0,2	0,0	30	62,8
		Crianças	3,01	0,0	0,1	0,7	61	1,0	0,4	0,0	60	126
	Ostra	Adultos	12	0,1	0,2	3,3	5,8	1,8	1,9	1,1	1,1	27,6
		Crianças	25	0,2	0,4	6,5	12	3,6	3,7	2,2	2,1	55,2
5	Sururu	Adultos	9,4	0,1	2,1	2,4	3,8	1,3	1,5	0,8	1,1	22,5
		Crianças	19	0,1	4,3	4,8	7,7	2,7	2,9	1,6	2,1	45,0
	Ostra	Adultos	0,3	0,0	0,4	0,2	15	0,4	0,3	Nd	40	56,4
		Crianças	0,7	0,0	0,7	0,4	30	0,8	0,6	Nd	80	113
6	Ostra	Adultos	1,7	0,0	0,9	0,5	30	0,4	0,2	0,0	27	60,9
		Crianças	3,3	0,0	1,7	0,9	60	0,8	0,5	0,0	55	122
7	Sururu	Adultos	8,0	0,2	0,9	1,9	4,1	1,6	2,1	0,6	0,9	20,2
		Crianças	16	0,4	1,9	3,8	8,2	3,1	4,1	1,1	1,8	40,4
	Ostra	Adultos	1,1	0,0	0,0	0,5	43	0,4	0,1	Nd	31	76,2
		Crianças	2,2	0,0	0,1	0,9	87	0,8	0,2	Nd	61	152
8	Ostra	Adultos	1,1	0,0	0,1	0,3	30	0,4	0,2	Nd	23	54,2
		Crianças	2,2	0,0	0,2	0,5	59	0,9	0,4	Nd	45	108
9	Ostra	Adultos	1,9	0,0	0,0	0,5	46	0,5	0,2	0,0	29	77,4
		Crianças	3,8	0,0	0,0	0,9	92	1,0	0,3	0,0	57	155
10	Sururu	Adultos	16	0,3	0,8	4,8	15	1,9	1,9	1,6	0,9	43,5
		Crianças	33	0,5	1,6	9,6	30	3,9	3,9	3,2	1,9	87,0
	Ostra	Adultos	1,1	0,0	0,0	0,4	36	0,4	0,1	0,0	30	68,2
		Crianças	2,2	0,0	0,0	0,8	72	0,8	0,3	Nd	61	136
11	Sururu	Adultos	12	0,5	0,5	3,4	13	2,5	2,4	1,1	0,9	36,2
		Crianças	25	1,0	1,0	6,8	25	4,9	4,9	2,1	1,8	72,4
	Ostra	Adultos	3,3	0,0	0,2	0,9	45	0,7	0,2	0,1	29	79,3
		Crianças	6,6	0,1	0,3	1,7	90	1,4	0,5	0,2	57	159
12	Ostra	Adultos	1,7	0,0	0,2	0,4	59	0,5	0,1	0,0	28	90,5
		Crianças	3,4	0,0	0,4	0,8	119	1,0	0,2	0,0	56	181

*Nd – Não detectado