



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA-PPGOceano

**OSTRAS (*Crassostrea gasar*) COMO BIOMONITORES DE  
CONTAMINAÇÃO COSTEIRA NO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA,  
NA MARGEM EQUATORIAL AMAZÔNICA**

**JACYARA NASCIMENTO CORREA**

São Luís, MA  
Maio, 2019

JACYARA NASCIMENTO CORREA

**OSTRAS (*Crassostrea gasar*) COMO BIOMONITORES DE  
CONTAMINAÇÃO COSTEIRA NO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA,  
NA MARGEM EQUATORIAL AMAZÔNICA**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Oceanografia da  
Universidade Federal do Maranhão  
como requisito à obtenção do título de  
MESTRE.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIANNA BASSO JORGE  
Co-orientador: Prof. Dr. RICARDO LUVIZOTTO SANTOS

São Luís, MA  
Maio, 2019

CORREA, JACYARA NASCIMENTO.

Ostras *Crassostrea gasar* como biomonitores de contaminação costeira no estuário do rio Paciência, na margem equatorial amazônica / JACYARA NASCIMENTO CORREA. - 2019.

77 p.

Coorientador(a): RICARDO LUVIZOTTO SANTOS.

Orientador(a): MARIANNA BASSO JORGE.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Oceanografia/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Biomonitoramento. 2. *Crassostrea brasiliensis*. 3. Disponibilidade. 4. Moluscos. 5. Toxicidade. I. JORGE, MARIANNA BASSO. II. SANTOS, RICARDO LUVIZOTTO. III. Título.

JACYARA NASCIMENTO CORREA

OSTRAS (*Crassostrea gasar*) COMO BIOMONITORES DE  
CONTAMINAÇÃO COSTEIRA NO ESTUÁRIO DO RIO PACIÊNCIA, NA  
MARGEM EQUATORIAL AMAZÔNICA

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Oceanografia da  
Universidade Federal do Maranhão  
como requisito à obtenção do título de  
MESTRE. Linha de Pesquisa:  
Dinâmica de Sistemas Costeiros e  
Oceânicos.

Aprovada em 31/05/2019

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marianna Basso Jorge  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA  
(Orientadora)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende  
Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF  
(Membro interno)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Samantha Eslava Gonçalves Martins  
Universidade Federal do Rio Grande – FURG  
(Membro externo)

## AGRADECIMENTOS

*À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - FAPEMA pelo financiamento do projeto “Bioacumulação de metais em diferentes níveis tróficos como ferramentas para determinação da qualidade e monitoramento do estuário do rio Paciência, Ilha do Maranhão (Processo UNIVERSAL-01315/17” e pela concessão da bolsa de mestrado (BM-02181/17);*

*À Universidade Federal do Maranhão - UFMA pela oportunidade da realização do curso de pós-graduação em Oceanografia;*

*Ao Laboratório de Ficologia - LABFIC, pelo suporte para a realização das coletas;*

*Ao Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores - LHICEAI, pela infraestrutura e confecção das figuras dos parâmetros ambientais;*

*Ao Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas - NARP pela infraestrutura oferecida para a digestão das amostras;*

*À Central Analítica de Química e o técnico Hudson Gomes, pelo suporte nas análises de metais;*

*À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marianna Jorge, por ser um exemplo de professora e pesquisadora, pelas oportunidades, incentivos, ensinamentos e amizade que foram fundamentais no percorrer desses anos de mestrado. Mari, eu realmente aprendi muito com você e serei eternamente grata;*

*Ao Prof. Dr. Ricardo Luvizotto, pela co-orientação, pelos seus ensinamentos e contribuições essenciais para a concretização da pesquisa;*

*Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Carlos E. Rezende e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Samantha E. Martins, pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições nessa dissertação;*

*À fiel equipe de campo: Daniel Richard, Pedro Alípio, Gabriel Silva e Antônio Jr., pelo esforço mútuo e eficiência durante a realização das coletas;*

*Aos queridos companheiros do LabEcotox, pela imensa contribuição na execução da pesquisa, sendo que tantas vezes ficaram comigo até altas horas da madrugada processando amostras. Obrigada Ana P. Chaves, Daniel Richard, Lissandra Maria, Thamires Torres, Karla Guterres, Gabriel Silva, Laiane Lima e Pedro Alípio;*

*À comunidade do Mocajutuba, principalmente, Seu JR e João Pangaré, pela ajuda na execução das coletas;*

*Aos metaleiros Thamires Torres e Igor Hamid, companheiros de caminhada ao longo do curso, pelas alegrias, aflições e conhecimentos compartilhados;*

*Aos meus amigos que de uma forma, direta ou indireta, contribuíram ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que prestaram;*

*À minha família, meu pai Júlio, minha mãe Rozimar e minha irmã Jaizy, pelo apoio e carinho incondicional prestados, que sempre e em qualquer momento me ofereceram.*

## RESUMO

O presente estudo avaliou a distribuição de metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em ostras (*Crassostrea gasar*) ao longo de gradientes físicos e químicos em diferentes condições de seca e chuva, no estuário do rio Paciência (ERP). A determinação dos parâmetros físicos e químicos das amostras de água superficial e de fundo, tais como salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) foram registradas *in situ*. Para determinação do pH, amostras de água superficial e de fundo foram reservadas e preservadas em gelo para determinação em laboratório. As concentrações dos metais nas ostras foram determinadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES). Os resultados demonstraram que as características físicas e químicas das águas do ERP variaram sazonalmente e espacialmente. Comportamento claramente conduzido pela precipitação pluviométrica, onde juntamente com a hidrodinâmica estuarina, regulada por macromarés semidiurnas, alteraram os parâmetros analisados. Os resultados de bioacumulação de metais evidenciaram que os elementos Al, Fe e Zn apresentaram as maiores concentrações de bioacumulação nas ostras e um gradiente decrescente de concentração com o aumento da salinidade e pH. Já os elementos Cd, Cu e Pb tiveram um comportamento diferente, onde a acumulação pode estar ocorrendo via MPS ou fontes difusas. O Cr e o Mn não demonstraram influência direta dos padrões geoquímicos do ERP. A análise comparativa com estuários considerados contaminados no mundo mostrou semelhanças em relação aos níveis de metais acumulados e evidenciou que as ostras do ERP podem estar suscetíveis a implicações reprodutivas, quando comparado com a literatura mundial. Além disso, os níveis de Cr e Zn acumulado nas ostras foram acima do limite máximo permitido pela ANVISA em quase todos os pontos e períodos amostrados, revelando possíveis implicações para a saúde pública. Desta forma, fica evidente a necessidade de monitoramento dos níveis de metais nas ostras, estudos que identifiquem o tempo de depuração para que as mesmas sejam consumidas pela população e estudos que identifiquem os efeitos populacionais do acúmulo desses metais nas ostras do ERP.

**Palavras-chave:** toxicidade, biodisponibilidade, *Crassostrea brasiliiana*, moluscos, biomonitoramento, *Crassostrea tulipa*

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>                                                                                                                                                                  | <b>9</b>  |
| <b>1.1. Regiões costeiras e estuários .....</b>                                                                                                                                                   | <b>9</b>  |
| <b>1.2. Metais.....</b>                                                                                                                                                                           | <b>11</b> |
| <b>1.3. Fatores que afetam a distribuição dos metais no estuário .....</b>                                                                                                                        | <b>11</b> |
| <b>1.4. Efeitos e respostas fisiológicas dos metais em organismos .....</b>                                                                                                                       | <b>14</b> |
| <b>1.5. Bivalves biomonitoradores de contaminação ambiental.....</b>                                                                                                                              | <b>14</b> |
| <b>1.6. Consumo mundial e brasileiro de ostras.....</b>                                                                                                                                           | <b>15</b> |
| <b>1.7. Ostras <i>Crassostrea</i>.....</b>                                                                                                                                                        | <b>16</b> |
| <b>2. JUSTIFICATIVA.....</b>                                                                                                                                                                      | <b>17</b> |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>                                                                                                                                                                         | <b>18</b> |
| <b>4. ARTIGO CIENTÍFICO: Variação espaço-sazonal (seca e chuva) da acumulação de metais em ostras <i>Crassostrea gasar</i> no estuário do rio Paciência, na margem equatorial amazônica .....</b> | <b>19</b> |
| <b>5. CONCLUSÕES GERAIS .....</b>                                                                                                                                                                 | <b>62</b> |
| <b>REFERÊNCIAS GERAIS .....</b>                                                                                                                                                                   | <b>63</b> |
| <b>APÊNDICE .....</b>                                                                                                                                                                             | <b>69</b> |

## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

### **1.1. Regiões costeiras e estuários**

As regiões costeiras são áreas densamente povoadas apresentando altas taxas de crescimento e urbanização, onde situam-se a maioria das megacidades mundiais. Estima-se que metade da população mundial esteja localizada nas áreas costeiras, beneficiando-se de serviços como manufatura, exploração de petróleo/gás e desenvolvimento de terras (Neumman et al., 2015). Somente o Brasil possui mais de 8.600 km de extensão costeira, sendo que cerca de 26,6 % da população (50,7 milhões) ocupa a zona costeira, distribuídas em 17 estados, sendo 13 capitais brasileiras, das 27. Dessa população, cerca de 4 milhões utilizam os recursos naturais da zona costeira para sobreviver (MMA, 2018)

Em termos de importância ecológica, as regiões costeiras possuem ecossistemas, tais como os manguezais e marismas que servem de abrigo para inúmeras espécies de organismos aquáticos. Por sua vez, os manguezais são ecossistemas riquíssimos que ocupam ambientes estuarinos restritos às regiões costeiras tropicais e subtropicais do mundo. Na costa brasileira, o litoral amazônico que abrange os estados do Amapá, Pará e Maranhão está inserido em áreas com características primordiais para o desenvolvimento ótimo de manguezais, tais como regime de macromarés, elevada precipitação anual (acima de 2.000 mm ano<sup>-1</sup>) e temperaturas elevadas, (Schaeffer-Novelli et al., 2000), sendo que o Maranhão possui a maior área de manguezais do Brasil (ICMBio, 2018). As florestas de manguezais desempenham um importante papel na produção primária, além de contribuírem com o balanço de elementos, tais como os nutrientes e metais nos sistemas estuarinos (Aguirre-Rubí et al., 2018; Kulkarni et al., 2018).

Apesar de toda a importância econômica e ecológica da zona costeira, nos últimos anos essas áreas estão sofrendo mudanças tanto naturais quanto antrópicas, principalmente atreladas ao desenvolvimento e expansão populacional (Neumann et al., 2015). Dentre os impactos naturais, têm-se a erosão e intemperismo das rochas liberando constituintes metálicos da crosta para o meio.

Dentre os principais impactos antrópicos que atingem as regiões costeiras, podem-se destacar a sobrepesca, as intensas atividades industriais e portuárias, uso extensivo de praguicidas agrícolas, lançamento de esgoto doméstico e industrial, e atividades de mineração (He et al., 2015). Algumas dessas atividades intensificam contaminantes nos corpos d'água, tornando sua área de influência vulnerável à contaminação ambiental.

Os estuários são regiões que estão conectadas com ecossistemas marinhos, dulcícolas e terrestres situando-se nas regiões costeiras. Considerando a influência da salinidade, Pritchard (1967) definiu os estuários como sendo “corpos de água costeiros, semi-fechados, possuindo uma ligação livre com o mar aberto e no interior do qual a água do mar se dilui de forma mensurável, com água doce proveniente de drenagem terrestre”. Mais tarde, Fairbridge (1980) subdividiu os estuários em três setores diferentes: 1 - estuário inferior, com livre ligação com o mar aberto; 2 - zona de mistura, caracterizada pela mistura de massas d'água, tornando-a salobra e apresentando diversos processos físicos e químicos característicos; e 3 - estuário superior ou fluvial, com água doce, porém com influência da maré.

Considerando a transferência de contaminantes das regiões continentais para as costeiras, além do vento, os rios são os principais carreadores para o ambiente estuarino (Lacerda, 2009). Todos os anos, estima-se que 160.000 fábricas despejam entre 41.000 e 57.000 toneladas de produtos químicos orgânicos tóxicos e 68.000 toneladas de águas tóxicas com metais na zona costeira mundial (UNEP e UN-HABITAT, 2005). Outra fonte de contaminação costeira são as descargas de esgotos, aproximadamente 67 % do esgoto das áreas urbanas são lançados sem tratamento em lagos, rios e águas estuarinas, totalizando anualmente 5,9 trilhões de litros de esgoto lançados (UNEP e UN-HABITAT, 2005).

## **1.2. Metais**

Os metais são constituintes naturais da crosta terrestre, porém suas concentrações são incrementadas no ambiente devido as atividades antrópicas. São elementos persistentes, com elevada capacidade de serem bioacumulados e causarem toxicidade (Machado et al., 2016). Os metais pesados, tais como alumínio (Al), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), chumbo (Pb) e zinco (Zn), são conhecidos por terem densidade acima de  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (Yetizen et al., 2013). Alguns desses elementos podem ser essenciais em pequenas concentrações (Cr, Cu, Fe e Zn), desempenhando função biológica nos organismos, de acordo com a espécie química em que se apresenta (Zafra-Stone et al., 2007; Bianchini et al., 2009). O  $\text{Cr}^{3+}$ , por exemplo, ajuda a potencializar a ação da insulina, controlar o metabolismo da glicose e lipídios em animais. Porém, o  $\text{Cr}^{6+}$ , oriundos de atividades antrópicas é tóxico e facilmente absorvido pelas células vivas, podendo causar câncer (Bourotte et al., 2009; Achmad et al., 2017). Em contraposição, metais pesados como o Al, Cd e Pb não possuem importância nutricional, sendo assim, chamados de não-essenciais, podendo causar danos aos organismos mesmo em pequenas concentrações (Bianchini et al., 2009).

## **1.3. Fatores que afetam a distribuição dos metais no estuário**

Uma vez nos ambientes estuarinos, as condições físicas e químicas, tais como pH, temperatura, salinidade, potencial redox, sorção (adsorção e dessorção), precipitação/dissolução, complexação/descomplexação determinam a mobilidade, especiação, disponibilidade e toxicidade dos metais (Du Laing, 2011; Sany et al., 2013). Os elementos metálicos, após passarem por inúmeros gradientes físicos e químicos conjuntamente com a circulação estuarina, entrada da maré, descarga fluvial e subterrânea, entrada e ressuspensão de sedimentos, podem distribuir-se sob inúmeras formas nos compartimentos bióticos e abióticos (Machado et al., 2016). Dentre eles, fauna, flora, água, sedimento e material particulado em suspensão, colóides orgânicos e

inorgânicos. Vale ressaltar que esses diferentes compartimentos, bióticos e abióticos, apresentam uma forte interação entre si.

Na água, o metal pode se apresentar na forma particulada associado ao material particulado em suspensão (MPS), por exemplo, ou dissolvida. Quando na forma dissolvida, os elementos metálicos podem se apresentar sob diversas formas químicas (especiação), e essas por sua vez, dependem de características físicas e químicas locais, tais como: salinidade, matéria orgânica dissolvida e particulada, dureza da água, temperatura, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, partículas finas de sedimento e as características hidrológicas do sistema (Bianchini et al., 2009; Machado et al., 2016).

Além das condições físicas e químicas que interferem na solubilização dos metais no ambiente, a presença de complexadores orgânicos e inorgânicos tem uma notável significância na disponibilidade desses elementos. Como exemplo de complexadores orgânicos, tem-se os quelantes (ácidos húmicos e fúlvicos), moléculas que se ligam aos metais formando complexos organometálicos (Bianchini et al., 2009). Enquanto, os complexos inorgânicos, tais como o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), são capazes de complexar metais mesmo em pequenas concentrações, gerando espécies metálicas na forma de cloretos (Bianchini et al., 2009). Em uma maior salinidade, por exemplo, onde há maiores concentrações de íons cloreto, a especiação dos metais divalentes pode ser afetada devido ao aumento da complexação, reduzindo assim os íons metálicos livres, os quais são a forma mais disponível (Machado et al., 2016).

Em ambientes estuarinos, os quais apresentam um gradiente de salinidade acentuado (rico em cátions e ânions), ocorrem efeitos de “*salting in*” e “*salting out*” dos constituintes na água (Millero, 2013). *Salting in*, quando a solubilidade de um elemento pode ser aumentada com a formação de pares de íons, devido a dissociação do NaCl em íons. Em contrapartida, *salting out* está relacionado com a redução na solubilidade aquosa do soluto neutro na presença de íons dissolvidos, aumentando a partição nas partículas (Turner, 2003; Bianchi, 2007). Este efeito tem

consequências significativas em relação à reatividade, transporte e destino de substâncias químicas neutras em estuários (Turner, 2003; Millero, 2013).

Na presença de ligantes orgânicos, a adsorção de metais aumenta em pH baixo e reduz em pH mais elevado (Warren e Haack, 2001; Turner et al., 2004). Por outro lado, a floculação também desempenha um importante papel na diminuição de metais durante a mistura estuarina, onde a maior taxa de floculação ocorre em regimes de baixa salinidade (Karbassi e Heidari, 2015). Neste processo, os elementos metálicos dissolvidos, trazidos pela descarga fluvial, entram na fase particulada quando encontram águas salinas, devido a precipitação das partículas (Karbassi e Heidari, 2015).

Hart e Davies (1981) notaram influência da salinidade na redução significativa da concentração de metais totais (particulado + dissolvido) na água (Cd, Cu e Fe), à medida que o rio Yarra (Melbourne, Austrália) adentrava no estuário, embora a máxima salinidade encontrada tenha sido  $3 \text{ g kg}^{-1}$  (estuário superior). A redução do Fe foi relacionada com a coagulação das formas ligadas e a precipitação desse metal quando encontra uma força iônica maior. A atenuação do Cd foi atribuída às formas trocáveis, sendo que  $\text{Cd}^{2+}$  foi dominante na água doce e as espécies de Cd-cloro, no estuário. A baixa concentração de Cu na fração total foi remetida à perda de Cu particulado devido à sedimentação no estuário. Em contrapartida, esses autores observaram um comportamento contrário em relação ao Pb e Zn, um aumento das concentrações de metais totais na água conforme a mesma adentrava o estuário, apesar das concentrações não serem consideradas estatisticamente significativas. Tal fato foi atribuído a três causas possíveis: um aumento na fração particulada, atrelado a entrada adicional desses metais nos dois pontos de amostragem dentro do estuário; a ressuspensão de sedimentos ricos em Pb e Zn; ou a mistura da água doce com a água salina rica em Pb e Zn na forma ligada.

#### **1.4. Efeitos e respostas fisiológicas dos metais em organismos**

Quando assimilados pelos organismos, os metais podem causar efeitos que indicam consequências nocivas da exposição ou respostas que denotam alguma alteração fisiológica mais abrangente (Machado et al., 2013). Essas respostas incluem: geração de espécies reativas de oxigênio e consequente estresse oxidativo; danos ao DNA e/ou dos mecanismos de reparação de DNA; interferência na função da membrana e na assimilação de nutrientes; perturbação da função e atividade de proteínas transportadoras de metais (e.g. metalotioneínas, *ctr1*, *atp7b*); e, comprometimento osmorregulatório associado à inibição da  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  - ATPase nas brânquias (McGeer e Wood, 1998; Beyersmann et al., 2008; Wysocki et al., 2010; Lemire et al., 2013; Tamás et al., 2014; Anni et al., 2019).

Em bivalves, a presença de metais como o Cu, por exemplo, pode causar algumas consequências deletérias como: a perturbação na regulação do principal cátion monovalente ( $\text{Na}^+$ ) (Jorge et al., 2013); inibição da atividade de enzimas envolvidas na osmorregulação ( $\text{Na}^+$  -  $\text{K}^+$  - ATPase e anidrase carbônica) (Lopes et al., 2011; Jorge et al., 2013); comprometimento respiratório (redução da atividade da anidrase carbônica e consumo de oxigênio); perturbação na regulação dos cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) observada na hemolinfa (Jorge et al., 2016); e, indução das alterações metabólicas (Giacomin et al., 2014).

#### **1.5. Bivalves biomonitores de contaminação ambiental**

Os biomonitores são espécies que acumulam contaminantes em seus tecidos e podem ser analisados como uma medida da disponibilidade dos elementos nos locais em que estão inseridos (Rainbow, 1995). Frequentemente, os bivalves são utilizados como biomonitores de contaminação ambiental devido a serem organismos filtradores, sedentários, de ampla distribuição geográfica, resistentes e de longo ciclo de vida (Wootton et al., 2003; Vaezzadeh et al., 2017). Dentre os bivalves, as ostras são um dos biomonitores de metais mais utilizados em pesquisas de monitoramento de contaminação ambiental em todo o mundo, com a vantagem de

acumular altos níveis de Zn em seus tecidos (Phillips e Rainbow, 1993; Vaisman et al, 2005). Além das características acima, as ostras são tolerantes às variações ambientais, são cosmopolitas na distribuição geográfica e habitam tanto regiões contaminadas e não contaminadas (Aguirre-Rubí et al., 2018).

Os níveis de metais na água podem não ser letais para os organismos de interesse comercial, no entanto, quando esses elementos são bioacumulados, podem causar efeitos tóxicos para a biota e apresentar condição de risco para a saúde humana, quando usada como alimento (Sharifuzzaman et al., 2016). Por serem organismos filtradores, as ostras são consideradas potencialmente perigosas pelo fato de acumularem patógenos humanos e metais tóxicos (La Valley et al., 2009; Amadi, 2016). Alguns estudos mostram que as ostras podem acumular metais através de três fontes principais: 1- íons metálicos inorgânicos; 2 - complexos de íons organometálicos; 3 - íons metálicos acumulados por fitoplâncton (Shenai-Tirodkar et al., 2018).

### **1.6. Consumo mundial e brasileiro de ostras**

As ostras são mundialmente consumidas, algumas são cultivadas e outras são coletadas nas áreas entre marés para atividade de subsistência ou comercial (Amadi e Efiuvwevwere, 2015). Cerca de 5,1 milhões de toneladas de ostras cultivadas mundialmente são produzidas anualmente e espera-se que esse consumo aumente ainda mais até 2025 (FAO, 2018). No Brasil, em 2011, a produção total foi de 3.771 t, sendo que 67 % foram provenientes de cultivo e 33 % da captura de espécies nativas (ICMBio, 2013). Dentre os moluscos, o gênero *Crassostrea* (Sacco, 1987) é o mais importante na pescaria artesanal *in situ* nos manguezais brasileiros (Santos et al., 2017). Ribeiro et al. (2016) afirmaram que na ilha de São Luís são extraídas 35 a 40 dúzias de ostras por coleta, vendidas e consumidas cruas nas principais praias da ilha sem antes passarem por tratamento de depuração. Nessa pesquisa, os pescadores coletaram ostras uma vez por semana, em 55 % dos casos, e duas vezes por semana, em 38 %, sendo os meses de julho a dezembro (estiagem) considerados a melhor época do ano para a extração desses organismos.

### 1.7. Ostras *Crassostrea*

Na costa brasileira, o status taxonômico das ostras do gênero *Crassostrea* é confuso, devido as inconsistências nas nomenclaturas e divergências entre autores ao longo dos anos. Dentre as espécies constantemente mencionadas na literatura, ocorrem as seguintes: *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793), uma espécie exótica introduzida e estabelecida no Brasil na década de 70, conhecida também como ostra do Pacífico ou Japonesa (Poli e Littlepage, 1999); *Crassostrea* sp. canela (Gardunho et al., 2012), *Crassostrea brasiliiana* (Lamarck, 1819) e *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) (Ignacio et al., 2000; Melo et al., 2010). Por outro lado, acreditava-se que uma outra espécie teria sido encontrada na costa brasileira, sendo nomeada de *Crassostrea gasar*, pois era idêntica à ostra africana (Adanson, 1757; sinonímia de *Crassostrea tulipa*, Lamark, 1819) (Lapègue et al., 2002). Posteriormente, pesquisadores encontraram semelhanças no pareamento genético entre *C. gasar* e *C. brasiliiana*, sugerindo serem a mesma espécie (Varela et al., 2007; Lopes et al., 2011; Lazoski et al., 2011; Lopes et al., 2018). Tendo em vista essas considerações, nessa dissertação optamos por usar a nomenclatura de *C. gasar* por ser mais antiga do que *C. brasiliiana*.

Ostras *C. gasar* habitam regiões estuarinas, na faixa entre marés dos manguezais, sendo fixadas nas rochas ou raízes de mangue (Galvão et al., 2013), não demonstrando preferência, entre as espécies, por algum tipo de substrato (Varela et al., 2007). Considerando a alimentação, Adite et al. (2013) indicaram que *C. gasar*, coletadas em uma laguna costeira (Benin, África), consumiram uma grande variedade de itens alimentares. No mesmo estudo, o comportamento de plasticidade trófica foi atribuído às adaptações de sobrevivência, pelo fato de viverem em ambientes lamosos. Dessa forma, desenvolveram estratégias de alimentação aproveitando apenas os nutrientes de detritos orgânicos e inorgânicos úteis para o crescimento e repelindo os indesejáveis. Através da análise do conteúdo estomacal, foi revelado que a dieta constituiu de fitoplâncton (72,70 %), partículas de sedimento (22,95 %), detritos (1,48 %) e protozoários (0,01 %). A quantidade e a qualidade do fitoplâncton foi relatada por Andrews (1979) como sendo

responsáveis pelo rápido crescimento e maturação gonadal. Complementando essa evidência, *C. brasiliensis* (= *C. gasar*) pode se nutrir de microalgas entre 5 e 260 µm de comprimento, com predominância de microalgas no intervalo de 10 a 98 µm (Christo et al., 2016).

No Brasil, *C. gasar* ocorre desde o Pará até Santa Catarina, sendo amplamente distribuídas, limitando-se às regiões tropicais e subtropicais do mundo (Lazoski, 2004). Na costa maranhense, Lopes (2016) identificou através da técnica *PCR Multiplex* e *DNA Barcoding* a presença de *C. rhizophorae* e *C. gasar*. No entanto, na área de estudo do presente trabalho foram identificadas apenas a espécie *C. gasar* em 100 % das amostras.

## 2. JUSTIFICATIVA

A contaminação aquática tem sido um fator preocupante nos últimos tempos. Levando em consideração que os ambientes estuarinos são extremamente dinâmicos e que os gradientes físicos e químicos gerados podem interferir na partição, especiação e distribuição dos elementos metálicos entre os diferentes compartimentos, torna-se essencial o estudo desses elementos em tais ambientes. Além disso, cabe salientar que a presença desses elementos no estuário pode causar efeitos nocivos quando acumulados pela biota. Sendo assim, o monitoramento da concentração de metais no compartimento biótico tem sido um dos principais objetivos de estudos que visam detectar a salubridade dos sistemas estuarinos, assim como o risco associado à presença desses elementos em um ambiente tão dinâmico como os estuários.

Estudos avaliando a dinâmica do Estuário do rio Paciência (ERP) ainda são limitados, principalmente avaliando a concentração de metais na biota. Tal estudo permitirá correlacionar o efeito dos parâmetros físicos e químicos sobre a disponibilidade de metais, evidenciando a bioacumulação dos mesmos nas ostras ao longo do estuário. Tendo em vista que a área de estudo é um ambiente utilizado pelos ribeirinhos como fonte de alimento e renda através da pesca, extração de ostras e mariscos, torna-se fundamental a necessidade de informações e pesquisas sobre a dinâmica estuarina e seus efeitos na concentração de metais na biota.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Identificar padrões de acumulação de metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em ostras (*Crassostrea gasar*) ao longo de um gradiente físico e químico no estuário do rio Paciência (ERP) em distintas condições sazonais (seca e chuva).

#### **3.2. Objetivos específicos**

- ✓ Verificar o padrão sazonal e espacial de acumulação de metais em ostras *C. gasar*;
- ✓ Correlacionar a variação física e química da água com a bioacumulação de metais em *C. gasar*;
- ✓ Verificar as possíveis implicações ecológicas dos metais acumulados nos tecidos das ostras para a população desses organismos, através da comparação com a literatura mundial;
- ✓ Verificar as possíveis implicações do consumo das ostras para a saúde humana através da comparação com os limites máximos de tolerância permitidos pela legislação brasileira (ANVISA), e na ausência desta, através órgãos de controle internacionais (FAO/WHO, FSAI-Irlanda, CFIA-Canada, FDA-Estados Unidos e FSANZ-Austrália e Nova Zelândia);
- ✓ Avaliar os níveis de impacto da região amostrada, quanto a presença de metais, em distintas condições sazonais.

#### 4. ARTIGO CIENTÍFICO

Artigo a ser submetido à revista

*Science of the Total Environment ou Environmental Pollution ou Marine Pollution Bulletin*

Para facilitar a leitura e interpretação dos dados, nesta dissertação, as figuras e algumas tabelas foram inseridas no corpo do texto. Além disso, o texto foi mantido em língua portuguesa, apesar das revistas supracitadas exigirem a tradução para o inglês.

#### **Variação espaço-sazonal (seca e chuva) da acumulação de metais em ostras *Crassostrea gasar* no estuário do rio Paciência, na margem equatorial amazônica**

Jacyara Nascimento Corrêa<sup>1</sup>, Marianna Basso Jorge<sup>1,2</sup>, Ricardo Luvizotto Santos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPGOceano). Universidade Federal do Maranhão. Av. Dos Portugueses, 1966, CEP: 65085-580, São Luís, MA, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto de Ciências do Mar (ICMar). Universidade Federal do Maranhão. Av. Dos Portugueses, 1966, CEP: 65085-580, São Luís, MA, Brasil.

Autor correspondente: Marianna Basso Jorge

Instituto de Ciências do Mar (ICMar)

Universidade Federal do Maranhão.

Av. dos Portugueses, 1966. Cidade Universitária.

CEP: 65085-580, São Luís, MA, Brasil.

Email: [maribj2@gmail.com](mailto:maribj2@gmail.com)

## RESUMO

No presente estudo foi avaliada a distribuição de metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em ostras *Crassostrea gasar* ao longo de um gradiente físico e químico em distintas condições de seca e chuva, no estuário de macromaré do rio Paciência (ERP) - Brasil. Os resultados demonstraram que as características físicas e químicas das águas do ERP variaram sazonalmente e espacialmente. Em relação aos resultados de bioacumulação de metais em ostras *C. gasar* no ERP, foi observado que os elementos Al, Fe e Zn apresentaram os maiores níveis. Enquanto os elementos Cd, Cu e Pb tiveram um comportamento diferente, em que a acumulação desses elementos pode estar ocorrendo via MPS, sendo intensificada por fontes difusas. A análise comparativa com estuários considerados contaminados no mundo mostrou semelhanças em relação aos níveis de metais acumulados nas ostras do ERP. A comparação entre a acumulação de metais nas ostras no ERP com a literatura mundial evidenciou que, dentre os metais analisados, as ostras do ERP podem estar suscetíveis a implicações reprodutivas causadas pelo acúmulo de Cr. Cabe ainda salientar, que os resultados encontrados para Cr e Zn se apresentaram acima do limite permitido pela ANVISA em quase todos os pontos e períodos amostrados revelando possíveis implicações para a saúde pública.

**Palavras-chave:** toxicidade, biodisponibilidade, *Crassostrea brasiliiana*, moluscos, biomonitoramento, *Crassostrea tulipa*

## INTRODUÇÃO

O estuário pode ser caracterizado como um ambiente aquático altamente dinâmico, onde ocorrem diversos processos físicos e químicos influenciados pela mistura de águas doces, proveniente de rios, com águas marinhas, resultando em águas com diferentes gradientes de salinidade (Cameron e Pritchard, 1963; Miranda et al., 2002). Diante desse cenário, ambientes estuarinos têm sofrido progressivamente impactos por serem os principais receptores dos resíduos gerados por atividades antrópicas na bacia de drenagem. Dentre os principais contaminantes encontrados e mais estudados nos ambientes aquáticos, os metais são os mais representativos. Ocorrem naturalmente na crosta terrestre, e conseqüentemente no ambiente aquático, tendo suas concentrações incrementadas pelas atividades antrópicas. Esses elementos são apontados como potenciais poluentes, devido à sua toxicidade, persistência e longo tempo de residência (Bianchini et al., 2009; Machado et al., 2016, 2018), podendo se distribuir entre os diversos compartimentos, tais como: a fauna, a flora, coluna d'água, sedimento e material particulado em suspensão (MPS).

O MPS estuarino pode ter várias origens, entre elas a erosão continental e costeira, atmosférica e as atividades industriais. As concentrações de MPS e colóides no estuário são elevadas na zona de máxima turbidez (ZMT), principalmente em estuários de macromarés, onde os processos hidrodinâmicos são intensos (Asp et al., 2016). Por sua vez, o MPS e os colóides orgânicos e inorgânicos tem a capacidade de adsorver constituintes metálicos que estão presentes na coluna d'água, atuando com um importante sumidouro de contaminantes da coluna d'água (Turner e Millward, 2002; Fernández-Severini et al., 2013). Os elementos metálicos adsorvidos no MPS podem sedimentar e entrar no ciclo global das rochas ou ser remobilizados com a mudança de padrões físicos e químicos, tornando os elementos novamente disponíveis para serem assimilados pela biota.

Sabe-se que quando os metais estão presentes no ambiente aquático podem ser potencialmente tóxicos para a biota (Wood et al., 2012). Os metais essenciais (e.g. Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Zn e W), desempenham alguma função biológica conhecida no

organismo já os não-essenciais (e.g. Al, Ag, Au, Bi, Cd, Hg, Pb, Sn e Tl), podem causar danos aos organismos até mesmo em baixas concentrações (Förstener e Wittmann, 1979; Bianchini et al., 2009). Segundo Bianchini et al. (2009), a bioacumulação de metais é ocasionada pela absorção de contaminantes do meio externo pelos organismos, através da assimilação de contaminantes dissolvidos e particulados na água ou através da dieta.

Considera-se que, invertebrados aquáticos acumulam vestígios de metais nos seus tecidos, sendo estes essenciais ou não-essenciais ao metabolismo dos mesmos (Rainbow, 2002). Estudo realizado por Yin e Wang (2017) utilizando *Crassostrea hongkongensis* evidenciou que a salinidade pode afetar significativamente a bioacumulação de elementos metálicos. A salinidade, juntamente com outras características físicas e químicas do ambiente (pH, temperatura, alcalinidade, potencial redox, etc.), pode causar alterações fisiológicas dos organismos, como alterações na permeabilidade do tegumento, taxa de filtração, taxa de excreção, taxa metabólica (Rainbow e Black, 2002; Tang et al., 2005). No entanto, sabe-se que ostras do gênero *Crassostrea* são altamente resistentes aos metais e possuem capacidade de hiperacumular (Liu e Wang, 2016; Burioli et al., 2017) sem sofrer muitos danos. Além disso, frequentemente são encontradas em ambientes como os manguezais, podendo ser adotadas como organismos-alvo para biomonitoramento ambiental devido sua ampla distribuição geográfica, abundância e sedentarismo (Yin e Wang, 2017). As ostras do mangue, *Crassostrea gasar*, são capazes de tolerar uma ampla variação de salinidade e temperatura. São amplamente distribuídas e comumente consumida pelas populações costeiras (Castilho-Westphal, 2012; Kuranchie-Mensah et al., 2016).

Neste contexto, esse trabalho visa determinar em distintas condições sazonais a bioacumulação de metais essenciais (Cr, Cu, Fe, Mn e Zn) e não-essenciais (Al, Pb e Cd) em ostras (*C. gasar*), de forma a entender os possíveis riscos associados à presença destes elementos em estuário de macromaré na Margem Equatorial Amazônica.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Área de estudo**

O estuário do rio Paciência (ERP) (Figura 2), está localizado na porção nordeste da Ilha do Maranhão, sendo que, sua bacia ( $2^{\circ}23'05''$  -  $2^{\circ}36'42''$  S e  $44^{\circ}02'49''$  -  $44^{\circ}15'49''$  O) abriga os quatro municípios que integram a ilha, a capital São Luís, Raposa, Paço do Lumiar e São José de Ribamar (Santos e Melo, 2014; Cavalcanti Júnior, 2016). A economia é variada, destacando-se os setores industriais e o Complexo Portuário de São Luís, abrangendo os terminais do Itaqui, Ponta da Madeira (Vale S.A.) e da Alumar (Consórcio de Alumínio do Maranhão – Consórcio Alumar) (IOS, 2008). Destacam-se ainda atividades primárias como avicultura, hortifruticultura, pesca, extrativismo vegetal e exploração mineral (IMESC, 2011).

O clima é tropical semi-úmido, caracterizado por dois períodos bem distintos marcados pela precipitação, sendo um chuvoso (janeiro a junho) e outro seco (julho a dezembro) (Alvares et al., 2013 usando o critério de Koppen e Geiger, 1928). A média da amplitude das marés é de 4,6 m, podendo chegar até 7,2 m (Soares et al., 2011). O ERP pode ser classificado como verticalmente bem misturado e com um regime de macromarés (Cavalcanti, 2018). Além da vegetação litorânea, composta de manguezais com inúmeros igarapés, restam pequenos bosques de Floresta Amazônica que resistiram à crescente urbanização (Cabral-Freire e Monteiro, 1993; Barreto et al., 2011).

A precipitação pluviométrica (Figura 1), dos meses de coleta, no período seco de 2017 foi de 1,8 mm e no período chuvoso de 852,6 mm, ambas abaixo da média histórica (15,4 mm e 852,6 mm, respectivamente). No entanto, cabe salientar que o padrão pluviométrico de chuva e seca foi mantido para ambos períodos amostrais.

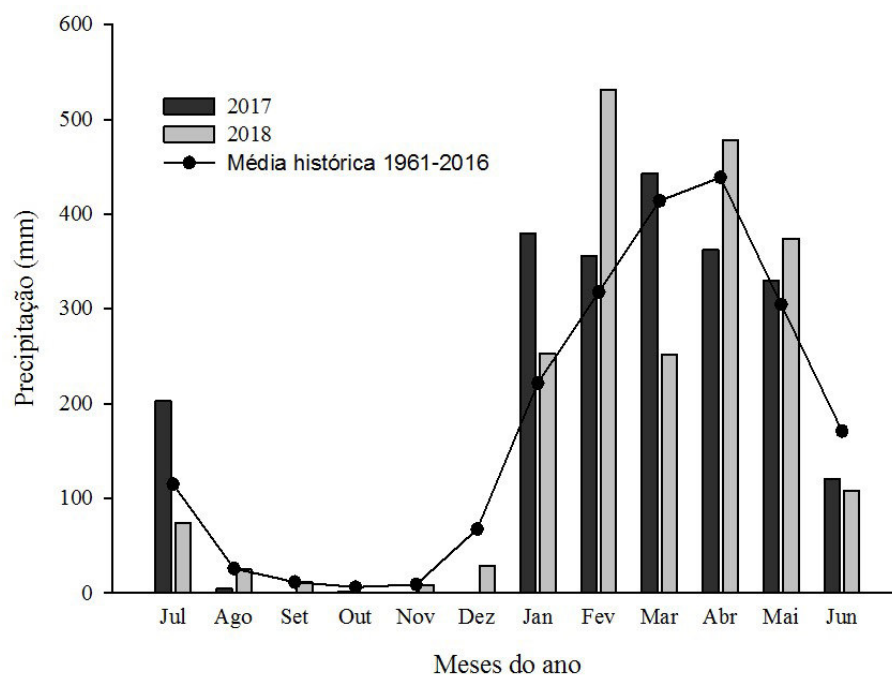


Figura 1. Média histórica de dados pluviométricos mensais de 55 anos (1961-2016) e média mensal abrangendo o período de coleta nos anos de 2017 e 2018 (até 07/12) para São Luís. Meses de coleta: outubro e novembro/17 e março e abril/18. Fonte: INMET (2018).

### Desenho amostral e estações de coleta

Após reconhecimento da área, foram escolhidas 05 estações de amostragens (Figura 2) que representassem um gradiente de salinidade do estuário. Todos os pontos foram demarcados usando um GPS (*Geographical System Position*; Garmin - Etrex 10) de precisão e caracterizados visualmente de acordo com as atividades antrópicas desenvolvidas no local (Tabela 1).

As amostragens foram feitas da montante à jusante do estuário, após 1h do início do estófo da maré vazante, visando manter o gradiente de salinidade desejado. No total, foram feitas 4 campanhas amostrais em diferentes condições de precipitação ao longo do ERP, sendo que a 1ª e 2ª campanhas (outubro e novembro/17, respectivamente) aconteceram no período seco e a 3ª e 4ª campanha (março e abril/18, respectivamente) no período chuvoso.

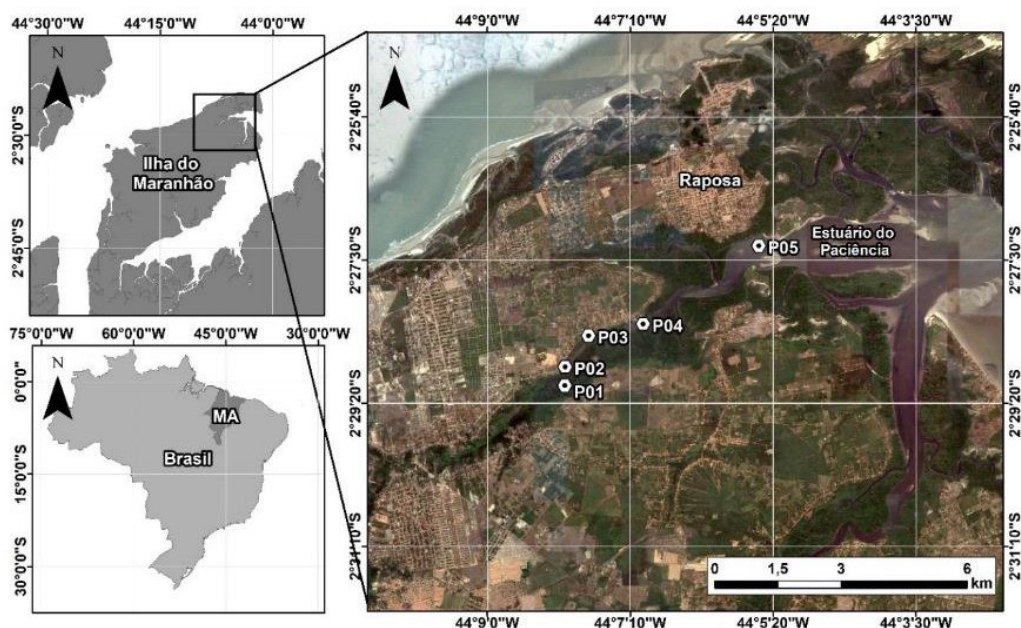


Figura 2. Mapa da localização das 5 estações de amostragens ao longo do estuário do rio Paciência, São Luís, MA.

Tabela 1. Descrição detalhada das cinco estações de amostragens ao longo do estuário do rio Paciência de acordo com características observadas em campo.

| Estações | *Profundidade (m) | Coordenadas geográficas        | Descrição das estações                                                                                                                                                                                      |
|----------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P01      | 2,2               | 02°29'6.31"S<br>44°08'0.29"O   | Parte mais estreita do estuário, onde a descarga fluvial e aporte continental são mais intensos. Está localizada no estuário superior.                                                                      |
| P02      | 4,0               | 02°28'52.36"S<br>44°08'0.82"O  | Região portuária, com intensa movimentação de embarcações de pequeno porte, venda de peixes e mariscos.                                                                                                     |
| P03      | 4,3               | 02°28'28.6"S<br>44°07'42.1"O   | Local próximo de uma barreira sedimentar, visivelmente sendo erodida pela lixiviação terrestre.                                                                                                             |
| P04      | 4,5               | 02°28'19.80"S<br>44°07'0.43"O  | Local utilizado como lazer pela população por possuir uma faixa visivelmente aterrada para prática de esportes.                                                                                             |
| P05      | 7,4               | 02°27'19.21"S<br>44°05'31.15"O | Próximo a região há um cemitério, muitas áreas de assentamento utilizadas para a agricultura familiar, pecuária, e um estaleiro/porto. Estação mais próxima da foz do rio, localizada no estuário inferior. |

\*Dados obtidos de Cavalcanti (2018), onde a autora realizou pesquisas no ERP abrangendo as estações de coleta do presente estudo.

### Descontaminação de frascos e filtros

Os procedimentos de descontaminação do material utilizado seguiram as recomendações da APHA (1998) e adaptações, sendo o material mantido em banho *Extran* (20 %) por 24 h,

enxaguados com água ultrapura, colocados em banho ácido (HNO<sub>3</sub> a 10 %) por 24 h, enxaguados novamente e secos em estufa (SP Labor - SP-100/180-A) a 60 °C. Já os filtros de fibras de vidro (0,45 µm e 47 mm, Merck Millipore) foram lavados primeiramente com 60 mL de água ultrapura, seguido de 20 mL de HNO<sub>3</sub> (10 %) e 20 mL de água ultrapura.

### **Amostragem dos compartimentos abióticos e bióticos**

As amostras de água superficial (coletadas com frascos de polietileno a 20 cm da camada superficial) e de fundo (coletadas com garrafa oceanográfica do tipo *van Dorn*) foram coletadas na porção central do ERP para determinação dos parâmetros físicos e químicos. A determinação da salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) foram feitas *in situ*, com o auxílio de um refratômetro (Instrutherm - RTS-101 STC) e sonda (Hanna - HI 9146; temperatura:  $\pm 0,2$  °C e OD:  $\pm 1,5$  % F.S.). Em laboratório, foi determinado o pH com um pHmetro de bancada (Hanna - HI 2221;  $\pm 0,01$ ). Para tanto, as amostras foram armazenadas e transportadas em gelo até o Laboratório de Ecotoxicologia (LabEcotox) da Universidade Federal do Maranhão para posterior análises.

A determinação do pH das amostras de água foi executada com o auxílio de um pHmetro (Hanna - HI 2221;  $\pm 0,01$ ). Os procedimentos para a determinação do MPS foram de acordo com metodologias descritas por Strickland e Parsons (1972) e APHA (2005) pelo método 2540D por medidas gravimétricas.

Ostras juvenis *C. gasar* (4 a 6 cm de altura) (Oliveira, 2014) foram coletadas com o auxílio de um cutelo inoxidável nas raízes do mangue (P01, P02, P03, P05) ou em rochas (P02, P03 e P04). Após coletados, os organismos foram acondicionados em embalagens plásticas e refrigerados em gelo (Chagas-Spinelli et al., 2007) até a chegada no LabEcotox.

### **Processamento das amostras e digestão ácida**

As ostras coletadas foram triadas (n = 10 analisadas separadamente, por ponto amostral) para a escolha de organismos juvenis com tamanhos similares (altura: entre 4 e 6 cm) e em

seguida, com o auxílio de pinças plásticas e facas de porcelana, as conchas foram removidas e o tecido mole retirado e ligeiramente imerso em solução salina ( $40 \text{ g kg}^{-1}$ ) para a evacuação de fezes, pseudofezes e outros materiais particulados (Mo e Neilson, 1992). O excesso de água foi retirado com papel toalha e o material armazenado em tubos do tipo *Falcon* (15 mL) em *freezer* para posterior processamento e análises de metais.

O processamento das amostras de ostras para análises de metais contou com a desidratação das ostras em estufa ( $60^\circ\text{C}$ ) até peso constante (cerca de 2 semanas). Posteriormente, as amostras foram pulverizadas com gral e almofariz e armazenadas até posterior digestão em tubos de *teflon*. Para tanto, cerca de 0,1 g de amostra foi digerida (no Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas-NARP pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão) com 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (65 %) em forno micro-ondas (Mars 6; One Touch Technology) de acordo com as especificações técnicas apresentadas na tabela 2.

Após o resfriamento total das amostras, cerca de 60 min após a etapa *Cooling* (15 min) do microondas, os tubos de *teflon* foram, cuidadosamente, abertos e o material obtido foi transferido para tubos *Falcon* (50 mL) e aferidas a um volume final de 30 mL usando água *Milli-Q*.

Tabela 2. Especificações técnicas do forno de micro-ondas para digestão das ostras.

| <i>Steps</i>                       | Potência (Watts) | Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) | Duração (min:seg) |
|------------------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| <i>Ramp time</i> (pré-aquecimento) | 1100             | Subindo até 200                  | 59:00             |
| <i>Hold time</i> (aquecimento)     | 1100             | 200                              | 55:00             |
| <i>Cooling</i> (resfriamento)      | ----             | ----                             | 15:00             |

### Procedimentos analíticos

As concentrações dos elementos metálicos (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) nas ostras foram determinadas na Central Analítica de Química pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão, usando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma - ICP OES (ICPE-9800; Shimadzu). A calibração dos resultados foi determinada com base em

curvas padrão construídas a partir de soluções padrões multielementares (SpecSol, Brasil) na faixa de 0,001 mg L<sup>-1</sup> e 1 mg L<sup>-1</sup>, e os resultados expressos em µg g<sup>-1</sup> de peso seco (p.s.). As condições operacionais do aparelho estão descritas na tabela 3.

Tabela 3. Condições operacionais do ICP-OES para as análises de metais em ostras.

| Elementos                               | Comprimento de onda (nm) | LOD  | LOQ  | r <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|--------------------------|------|------|----------------|
| Al                                      | 396,15                   | 0,50 | 1,70 | 0,99978        |
| Cd                                      | 214,43                   | 0,10 | 0,30 | 0,99997        |
| Cr                                      | 267,71                   | 0,30 | 1,00 | 0,99996        |
| Cu                                      | 324,75                   | 0,50 | 1,70 | 0,99998        |
| Fe                                      | 238,2                    | 0,10 | 0,30 | 0,99977        |
| Mn                                      | 257,61                   | 0,03 | 0,01 | 0,99998        |
| Pb                                      | 220,35                   | 2,00 | 6,70 | 0,99997        |
| Zn                                      | 213,85                   | 0,20 | 0,70 | 0,99990        |
| Potência de Radiofrequência (kW)        | 1,2                      |      |      |                |
| Fluxo de gás auxiliar (argônio) (L/min) | 0,6                      |      |      |                |
| Fluxo de plasma (L/min)                 | 10,0                     |      |      |                |
| Fluxo de nebulizador (/min)             | 0,7                      |      |      |                |
| Replicatas                              | 3                        |      |      |                |

LOD - Limite de detecção; LOQ - Limite de quantificação.

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) instrumental foram calculados de acordo com as especificações da Shimadzu e a exatidão do método foi calculada utilizando materiais de referências (TORT-3: *Lobster Hepatopancreas* e ERM®-CE278k: *Mussel*). Sendo a recuperação dos elementos valores médios de 88 % (Cd), 87 % (Cu), 96 % (Fe), 88 % (Mn), 76 % (Pb) e 103 % (Zn). Para Al e Cr não há valores certificados nos materiais de referências utilizados.

### Análise dos dados

Para testar a normalidade dos dados foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk. A fim de avaliar a diferença entre as estações de amostragens, período de coleta e comparar as médias foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA- *One way, post hoc* de Tukey,  $p < 0,05$ ), considerando os pressupostos de normalidade e homogeneidade das variâncias (Zar, 1996). Quando tais

pressupostos não foram atendidos, foi utilizada a análise não-paramétrica de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ), com posterior teste de Mann-Whitney sob correção de Bonferroni, para localização das diferenças entre grupos. Uma análise de componentes principais (PCA) e coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) foram usados para verificar associações entre os metais e os parâmetros físicos e químicos, considerando a seguinte classificação para a correlação de Pearson:  $r = 0,1$  até  $0,3$  (fracamente correlacionado);  $r = 0,4$  até  $0,6$  (moderadamente correlacionado);  $r = 0,7$  até  $1$  (fortemente correlacionado) (Dancey e Reidy, 2006). As análises foram realizadas utilizando o *software SPSS v.22.0 (IBM SPSS statistic, Chicago, IL, USA)* e *PAST v. 2.0* (Hammer et al., 2011).

Os valores de metais expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso úmido (p.u.), no presente estudo, foram obtidos através da divisão  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso seco (p.s.) pelo fator de correção 6.8, usado para ostras do gênero *Crassostrea* (Wright et al., 1985, Silva et al., 2003), a fim de comparação com a legislação brasileira (ANVISA) e órgãos de controle internacionais.

## RESULTADOS

### Parâmetros físicos e químicos da água do ERP

A temperatura da água superficial e de fundo apresentaram poucas variações entre si e ao longo do estuário durante ambos os períodos amostrais, variando de  $29,0$  a  $31,0$  °C no período seco e de  $28,5$  a  $31,1$  °C no chuvoso (Figura 3). Vale ressaltar que o estuário superior (P01 e P02) apresentou-se levemente mais quente do que o estuário superior (P05), com exceção de abr/18, em que se observou um comportamento contrário.

A salinidade aumentou gradativamente em direção ao estuário inferior em ambos períodos seco e chuvoso, mantendo um gradiente espacial de salinidade na superfície e no fundo (Figura 4). No período seco, a média de variação foi de  $9$  a  $36$   $\text{g kg}^{-1}$  na superfície e de  $17$  a  $36$   $\text{g kg}^{-1}$  no fundo. Já no período chuvoso, o gradiente médio oscilou de  $0$  a  $22$   $\text{g kg}^{-1}$  na superfície e  $11$  a  $25$   $\text{g kg}^{-1}$  no fundo. Similar à salinidade, o pH evidenciou um padrão de aumento junto com o

gradiente salino, frente às variações espaciais em ambos os períodos (Figura 5). A média dos valores no período seco variou de 7,50 a 8,07 na superfície e de 7,50 a 8,03 no fundo, enquanto no período chuvoso variou de 7,40 a 7,70 na superfície e de 7,30 a 7,80 no fundo.

Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), foi observado um aumento gradativo dos valores de superfície (Figura 6C e D) e fundo (Figura 6G e H) com o aumento da salinidade no período chuvoso, sendo as águas do fundo um pouco mais oxigenadas que as de superfície. Já no período seco, observou-se uma constância dos valores ao longo do estuário no mês de novembro, com valores mais elevados na superfície (Figura 6B) do que no fundo (Figura 6F). Enquanto no mês de outubro, ocorreu um aumento da concentração de OD no estuário como um todo, com destaque para o P04 e P05 que atingiram valores de 10,8 e 9,3 mg L<sup>-1</sup> na superfície (Figura 6A) e 8,3 e 7,8 mg L<sup>-1</sup> no fundo (Figura 6E).

A concentração do MPS variou ao longo dos 5 pontos amostrais, tanto nas águas superficiais quanto nas águas de fundo, no período seco e chuvoso (Figura 7). No período seco, o MPS tendeu a concentrar os maiores valores, tanto na superfície quanto no fundo, nas estações P04 e P05, enquanto no período chuvoso, os valores mais altos se concentraram nas estações P01, P02 e P03.

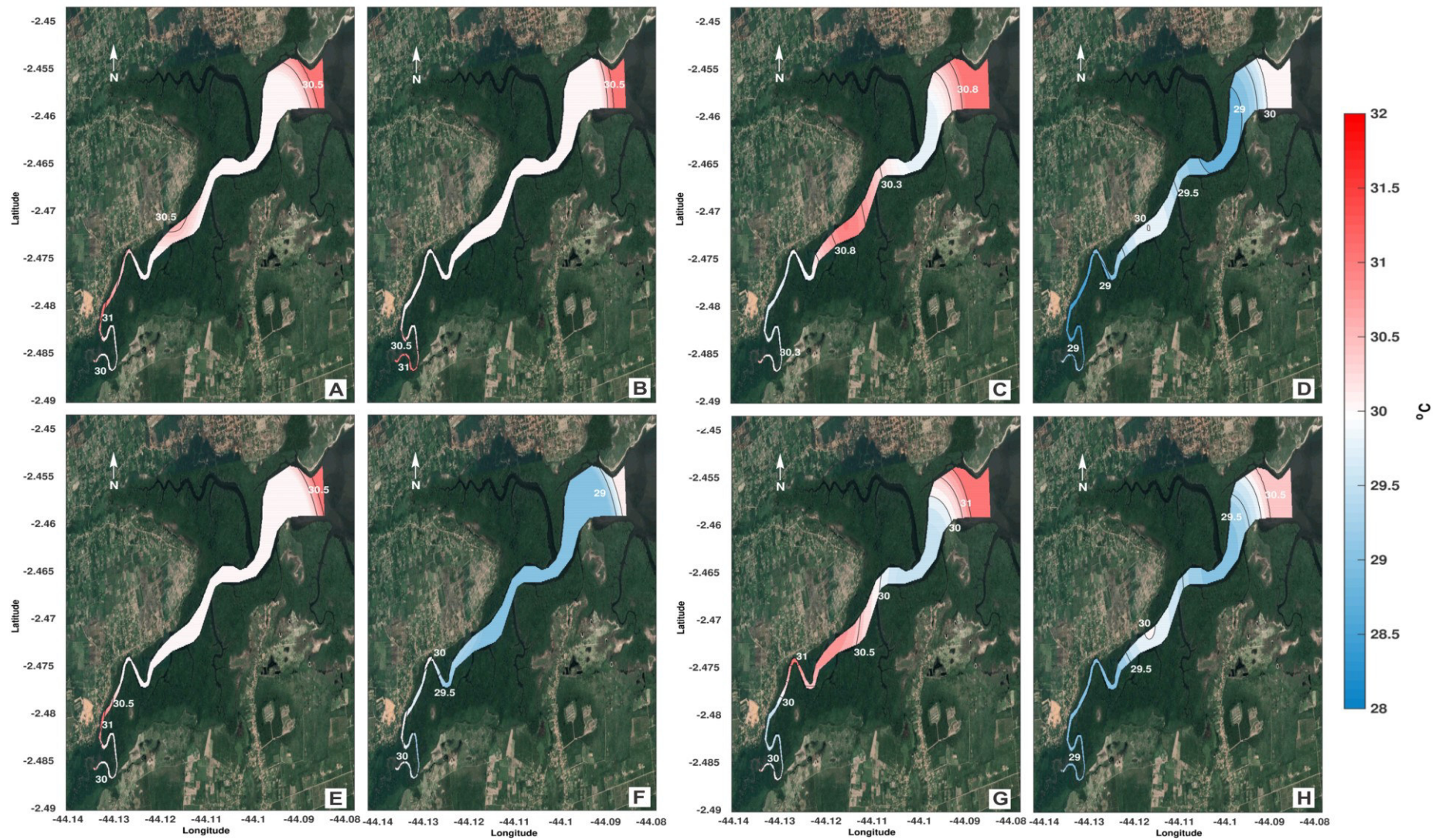


Figura 3. Valores de temperatura (°C) na água superficial (A) outubro/17, (B) novembro/17, (C) março/18, (D) abril/18 e de fundo (E) outubro/17, (F) novembro/17, (G) março/18, (H) abril/18 ao longo das 5 estações de coleta no estuário do rio Paciência.

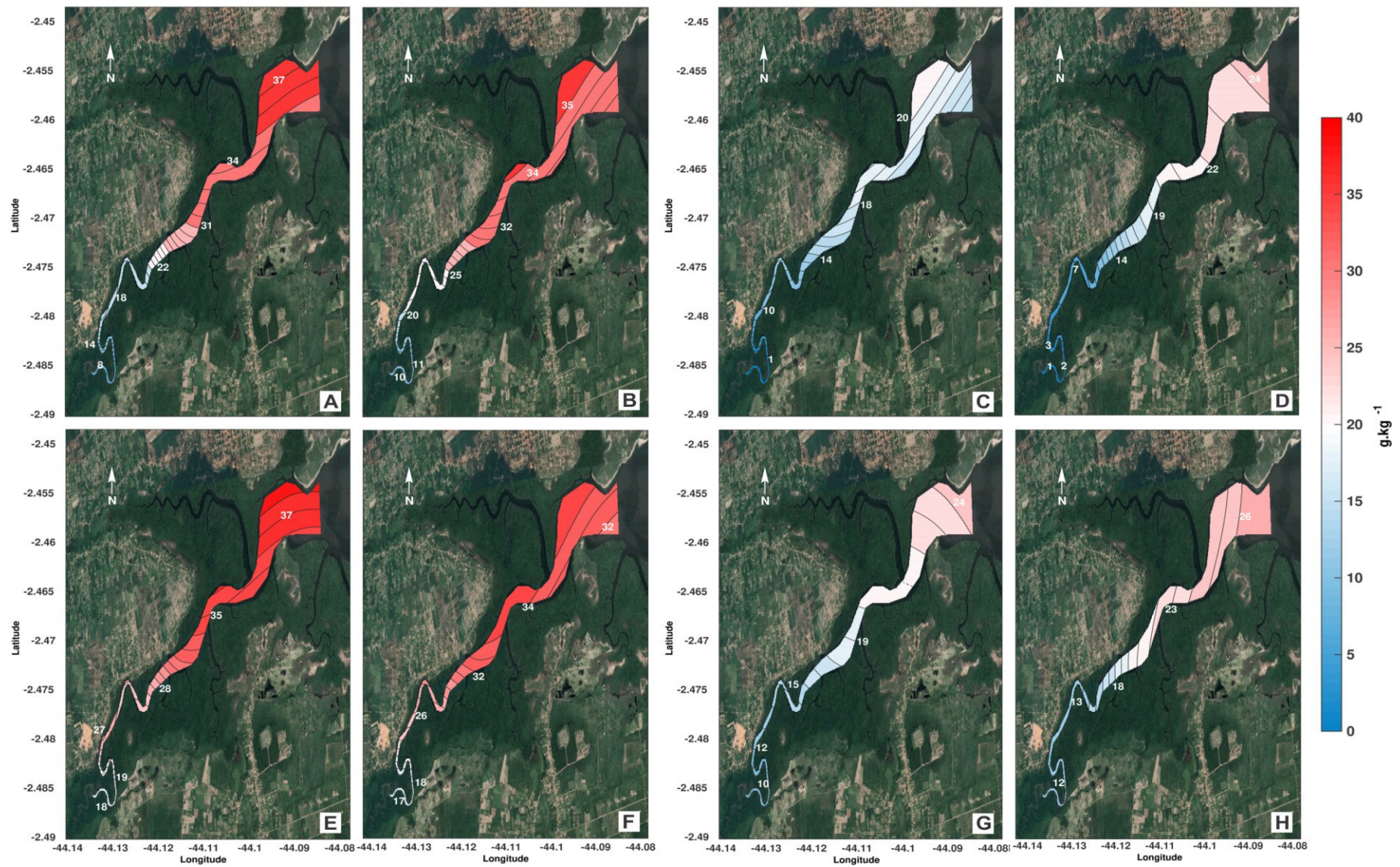


Figura 4. Valores de salinidade ( $\text{g kg}^{-1}$ ) na água superficial (A) outubro/17, (B) novembro/17, (C) março/18, (D) abril/18 e de fundo (E) outubro/17, (F) novembro/17, (G) março/18, (H) abril/18 ao longo das 5 estações de coleta no estuário do rio Paciência.

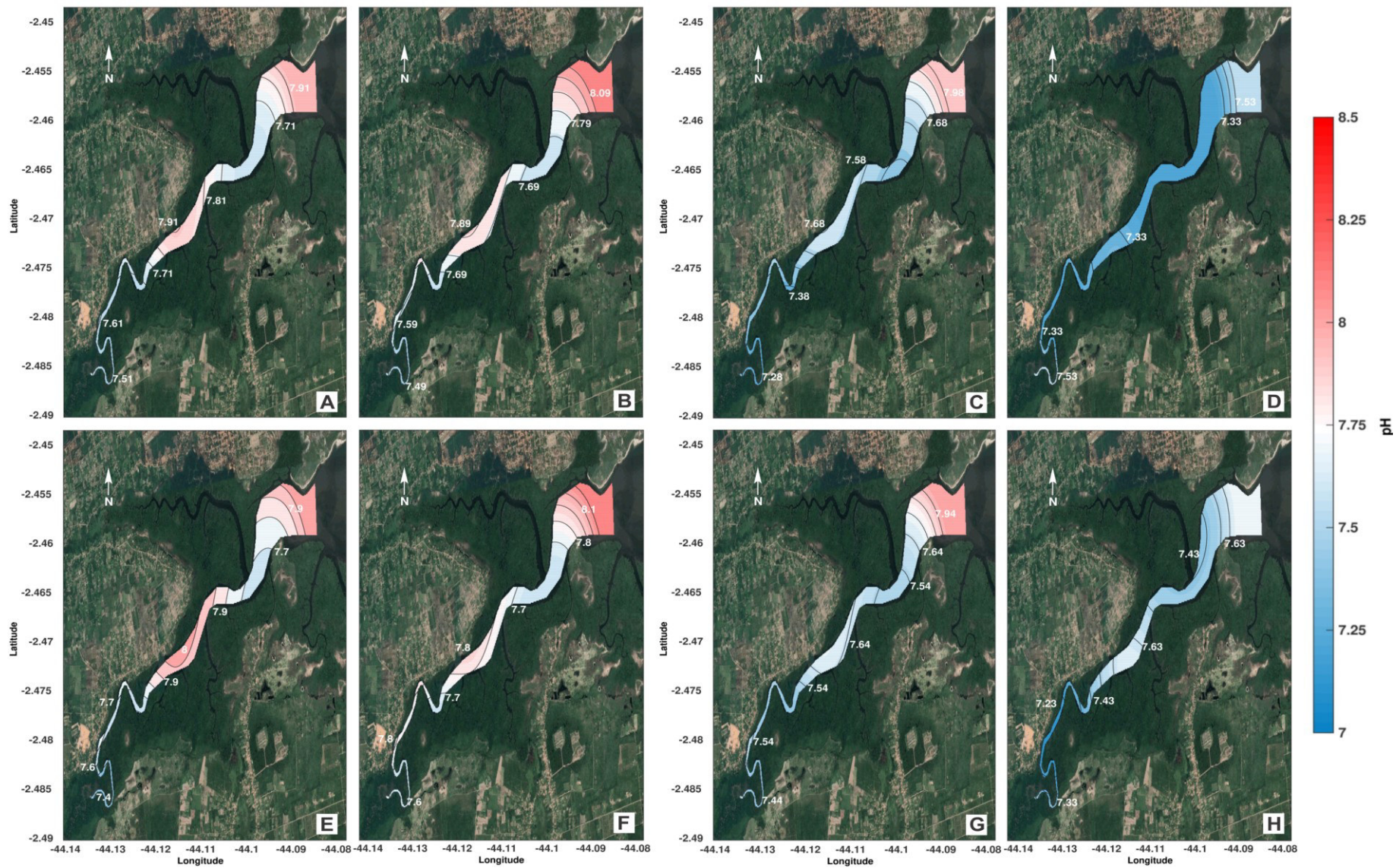


Figura 5. Valores de pH na água superficial (A) outubro/17, (B) novembro/17, (C) março/18, (D) abril/18 e de fundo (E) outubro/17, (F) novembro/17, (G) março/18, (H) abril/18 ao longo das 5 estações de coleta no estuário do rio Paciência.

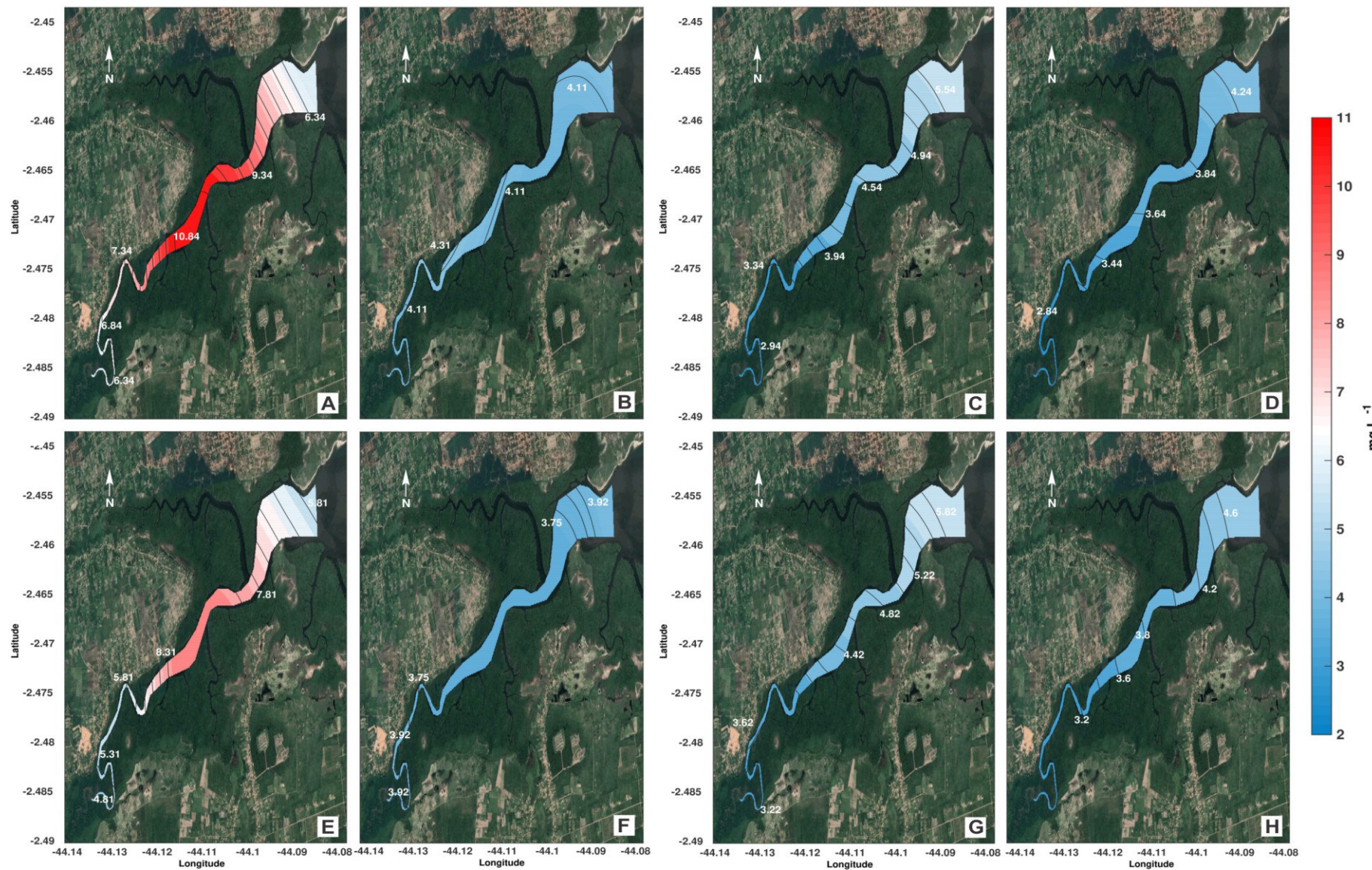


Figura 6. Valores de oxigênio dissolvido (mg L<sup>-1</sup>) na água superficial (A) outubro/17, (B) novembro/17, (C) março/18, (D) abril/18 e de fundo (E) outubro/17, (F) novembro/17, (G) março/18, (H) abril/18 ao longo das 5 estações de coleta no estuário do rio Paciência.

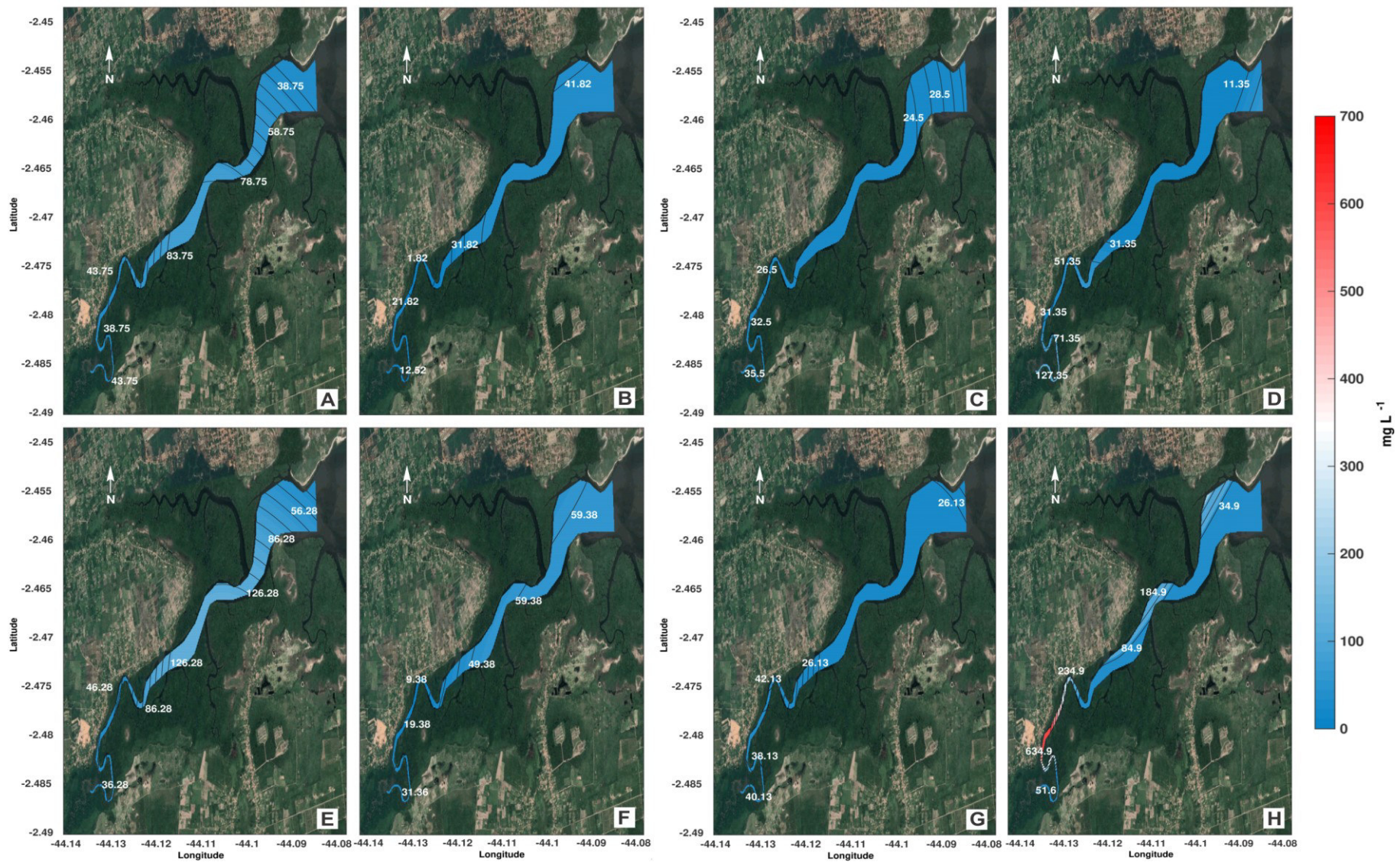


Figura 7. Distribuição do material particulado em suspensão – MPS ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na água superficial (A) outubro/17, (B) novembro/17, (C) março/18, (D) abril/18 e de fundo (E) outubro/17, (F) novembro/17, (G) março/18, (H) abril/18 ao longo das 5 estações de coleta no estuário do rio Paciência.

### **Acumulação de metais em ostras do ERP**

De forma geral, a bioacumulação dos metais no tecido mole da ostra *C. gasar* variou de acordo com o período (seco e chuvoso) e as estações de amostragens (P01, P02, P03, P04 e P05), sendo que os metais essenciais (Zn, Fe, Cu, Mn e Cr) foram encontrados em maiores concentrações do que os metais não-essenciais (Cd e Pb), com exceção do Al que teve concentração superior aos demais metais, depois do Zn (maiores níveis).

Mais especificamente, foi possível observar para Al e Fe (Figura 8A e B), constituintes majoritários da crosta terrestre, um padrão espacial semelhante nos meses referentes ao período chuvoso, com valores decrescentes de acordo com o aumento da salinidade. Já para o período seco, foram observados níveis distintos entre os meses amostrados, sendo os resultados de out/17 semelhantes ao do período chuvoso e de nov/17 diferente, com valores menores e constantes independentes do gradiente salino.

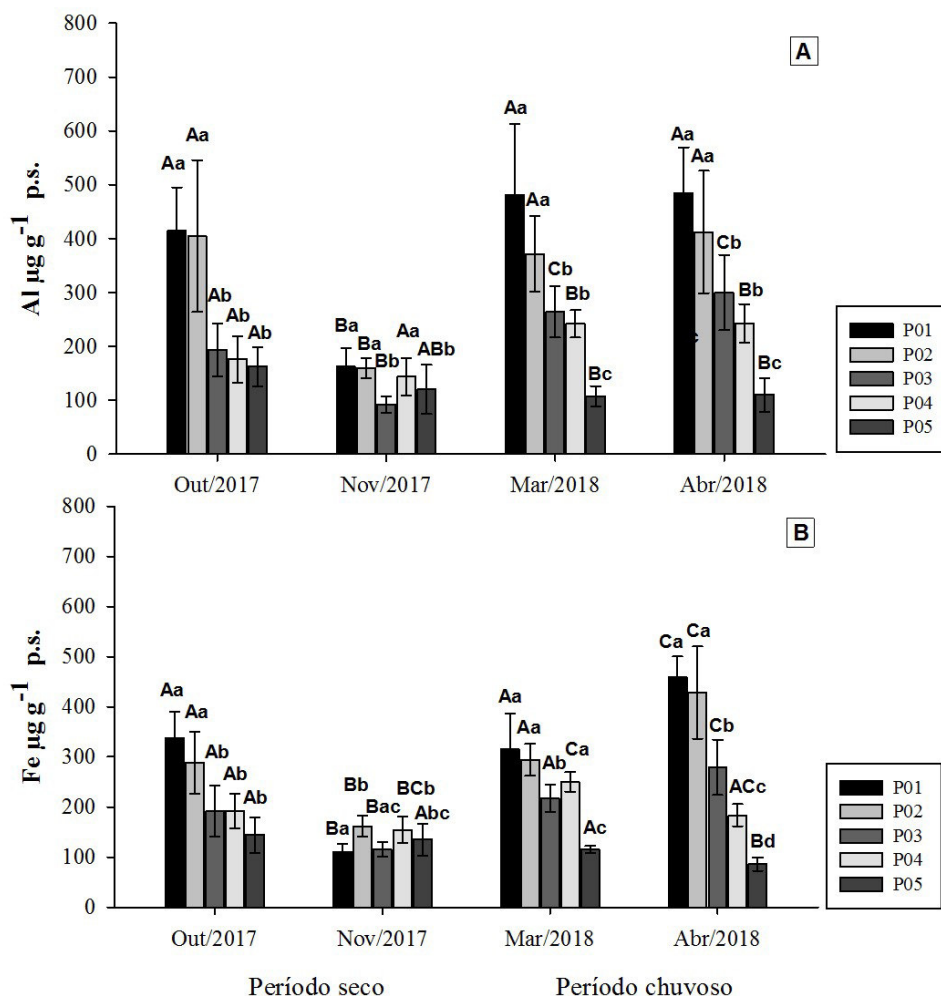


Figura 8. Bioacumulação de Al (A) e Fe (B) (média  $\pm$  desvio padrão), em tecido mole de ostras *Crassostrea gasar* ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de p.s.), coletadas no ERP no período seco (out e nov/2017) e chuvoso (mar e abr/2018). Diferenças significativas entre as mesmas estações de amostragens em diferentes períodos são indicadas por letras maiúsculas. Diferenças significativas entre as estações de amostragens na mesma campanha são representadas por letras minúsculas. Testes utilizados: Kruskal-Wallis para Fe-P01 e P05 nov, e ANOVA para as demais ( $p < 0,05$ ).

Ao contrário do Al e do Fe, a bioacumulação do Cd aumentou significativamente no estuário inferior (P05), diminuindo em direção ao estuário superior (P01) em todos os períodos amostrais (Figura 9A). Em relação ao Pb, os níveis desse elemento, no período seco, mostraram uma tendência de maiores concentrações em salinidades baixas e menores concentrações em salinidades mais elevadas. Comportamento contrário foi observado no período chuvoso (Figura 9B). Os maiores valores de Pb foram observados em outubro (P01, P02 e P03) e os menores valores (ND-not detected) em novembro (P03, P04 e P05).

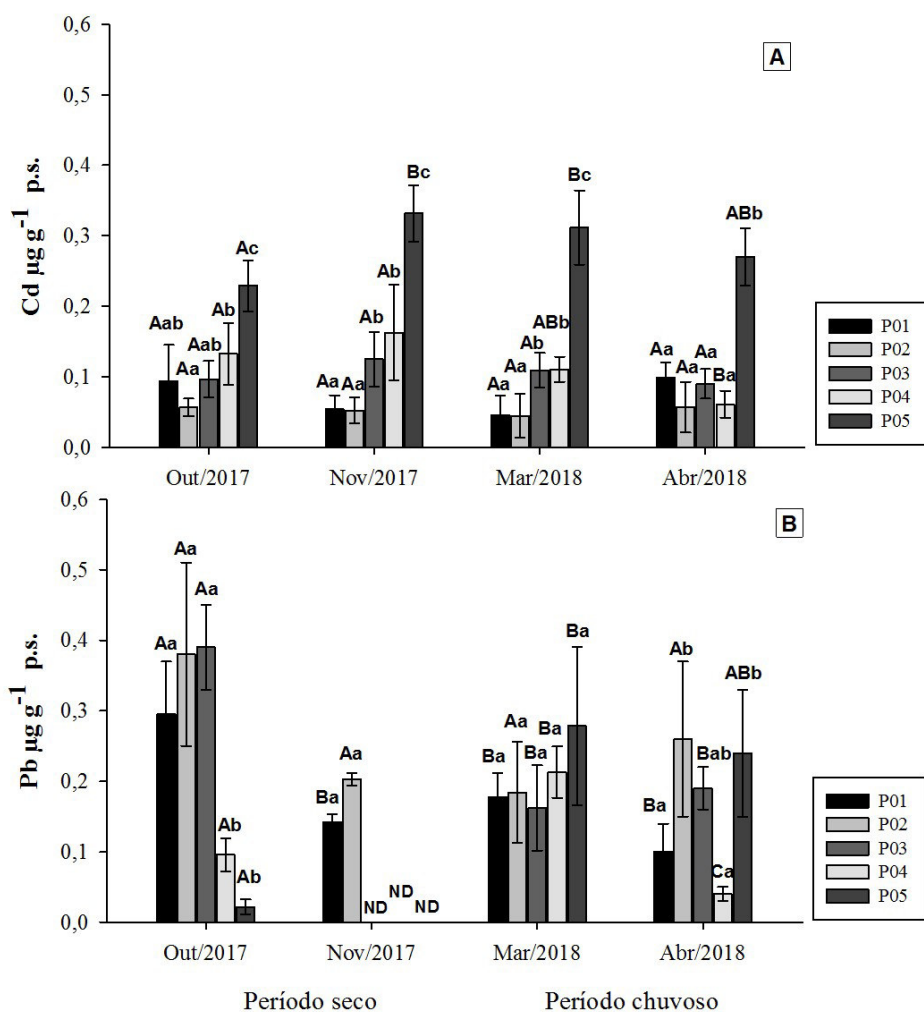


Figura 9. Bioacumulação de Cd (A) e Pb (B) (média $\pm$  desvio padrão), elementos não-essenciais, em tecido mole de ostras *Crassostrea gasar* ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de p. s.) coletadas no ERP no período seco (out e nov/2017) e chuvoso (mar e abr/2018). Diferenças significativas entre as mesmas estações de amostragens em diferentes períodos são indicadas por letras maiúsculas. Diferenças significativas entre as estações de amostragens na mesma campanha são representadas por letras minúsculas. Testes utilizados: ANOVA ( $p < 0,05$ ). ND: not detected.

O Cr apresentou-se de forma homogênea ao longo do estuário, com exceção das estações de coleta P01, P02 e P03 (Figura 10A) que apresentaram valores menores em outubro. Para o Mn, foi observada uma tendência de distribuição espacial, no período seco, onde a acumulação de metais foi maior no estuário superior e menor no estuário inferior. Da mesma forma, foram verificados os maiores níveis de Mn no período seco (Figura 10B). A bioacumulação de Cu aumentou do estuário superior em direção ao estuário inferior em todos os meses de coleta, exceto

em abril, onde a estação P04 e P05 diferiu significativamente das demais estações ( $p < 0,05$ ) (Figura 10C). Equitativamente ao Al e o Fe, os resultados para Zn mostraram-se mais elevados no período chuvoso do que no período seco (Figura 10D), com tendência de diminuição na acumulação com o aumento da salinidade.

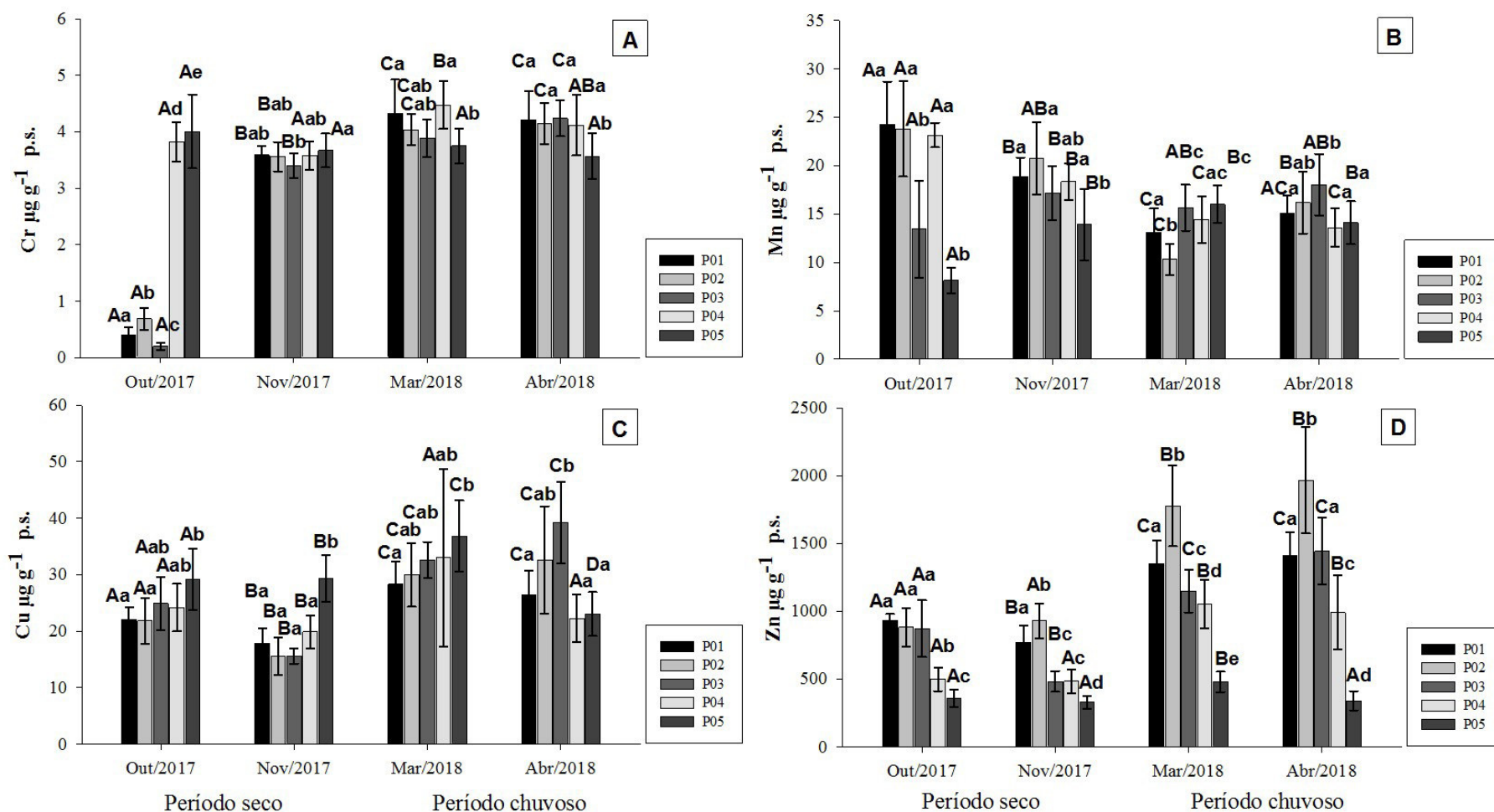


Figura 10. Bioacumulação de (A) Cr, (B) Mn e (C) Cu e (D) Zn (média± desvio padrão), elementos essenciais, em tecido mole de ostras *Crassostrea gasar* (µg g<sup>-1</sup> p. s.) coletadas no ERP no período seco (out e nov/2017) e chuvoso (mar e abr/2018). Diferenças significativas entre as mesmas estações de amostragens em diferentes períodos são indicadas por letras maiúsculas. Diferenças significativas entre as estações de amostragens na mesma campanha são representadas por letras minúsculas. Testes utilizados: Kruskal-Wallis para Cr-P05 out e mar; Mn-P01 abr, P03 out e abr; P03 e P04-abr e ANOVA para as demais ( $p < 0,05$ ).

### **Correlação entre os níveis de metais em ostras com os parâmetros físicos e químicos do ERP**

Considerando todos os períodos amostrais, e da matriz de correlação de Pearson (tabela D do Apêndice) dos metais com os parâmetros físicos e químicos, foi possível observar que Al, Fe e Zn estão fortemente correlacionados entre si (Al e Fe,  $r > 0,9$ ; Al e Zn,  $r > 0,7$ ; Fe e Zn,  $r > 0,8$ ). Esses metais apresentaram uma forte associação negativa com a salinidade e pH (Al e Fe,  $r > -0,7$ ; Zn,  $r > -0,8$ ). Já em relação ao Cd, tanto no período seco quanto no chuvoso, apresentou uma correlação positiva com a salinidade ( $r > 0,6$ ) e pH ( $r > 0,7$ ). Quanto aos demais metais (Cr, Cu, Mn e Pb), vale salientar que a correlação de Pearson não demonstrou fortes relações com nenhum dos parâmetros físicos e químicos. A PCA (figura 11), demonstrou que a variação total dos dados pode ser explicada em 65,7 % pelos dois eixos principais, sendo mais representativo o eixo 1 (47 %) que indica que o Al, Fe e Zn estão associados entre si e inversamente associados com o Cd, pH e salinidade. Também foi possível observar o agrupamento das estações de coleta em função dos parâmetros analisados, ficando evidente que os pontos P1 e P2 (estuário superior) são semelhantes entre si e diferentes de P4 e P5 (estuário inferior), e que o ponto P3 (estuário médio) oscila entre os dois grupos.

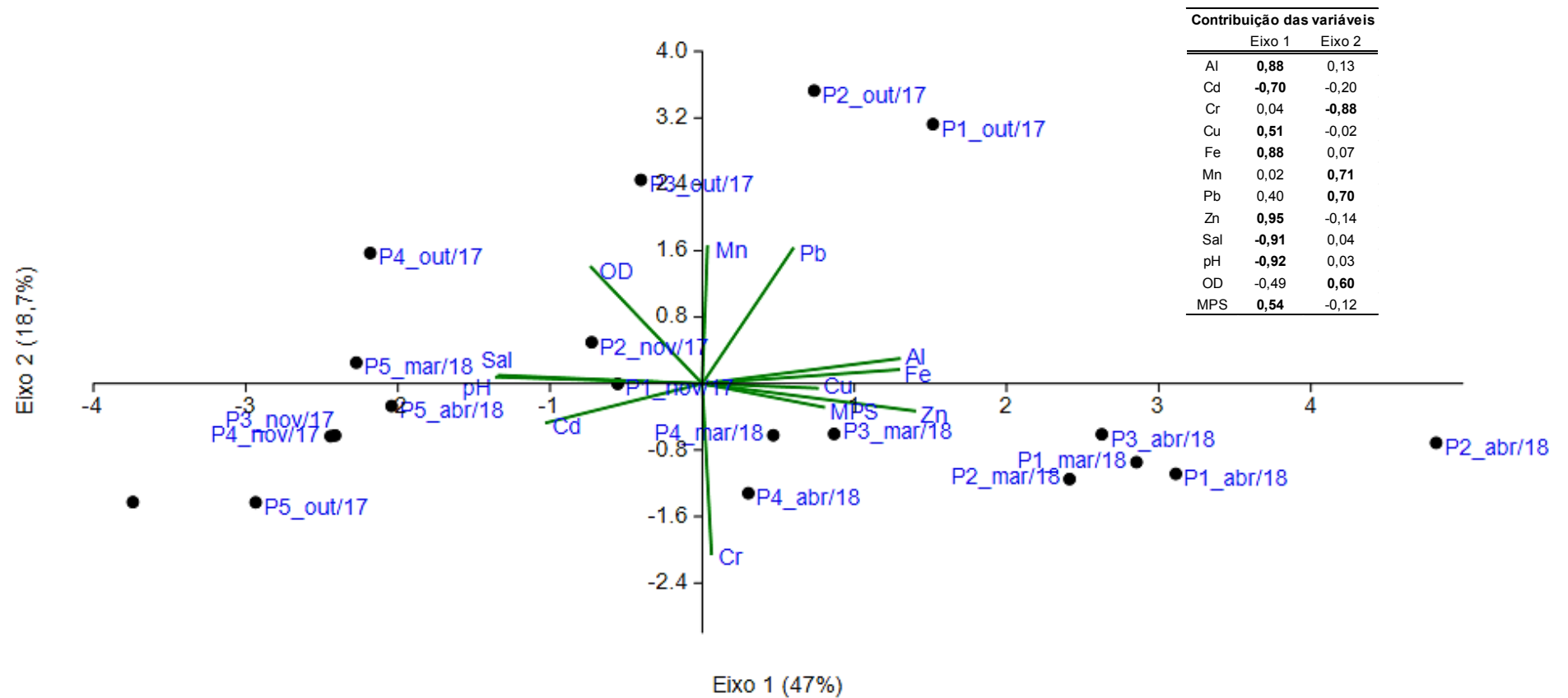


Figura 11. Análises de componentes principais (PCA) mostrando a relação da bioacumulação de metais (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn) em ostras com os parâmetros físicos e químicos (salinidade, pH, oxigênio dissolvido e material particulado em suspensão) no ERP em função da sazonalidade e espacialidade.

## DISCUSSÃO

### Parâmetros físicos e químicos da água do ERP

Os resultados de temperatura mostraram-se dentro do padrão para estuários tropicais na zona equatorial, onde esperam-se pequenas variações sazonais desse parâmetro nas águas costeiras (Matic et al., 2013). Em relação ao gradiente salino das águas superficiais e de fundo, as diferenças observadas durante as campanhas amostrais podem ser explicadas pela descarga fluvial, com maior diluição das águas no período chuvoso, intensificando o gradiente de salinidade. Os valores de pH indicam que as águas do rio Paciência nos pontos amostrados variaram em uma faixa relativamente neutra para uma faixa levemente alcalina à jusante onde encontram as águas marinhas.

Quanto ao oxigênio, os maiores valores de OD apresentado no mês de outubro podem estar relacionados a uma maior atividade fotossintética, fato relatado por Cavalcanti (2018) no ERP, onde as maiores concentrações de diatomáceas e concentrações de clorofila-*a* ocorreram no período seco. Já os baixos valores de OD dissolvido observados podem estar relacionados com a degradação da matéria orgânica oriunda das áreas adjacentes (manguezais) e lançamento de esgotos domésticos (Carvalho et al., 2000). De fato, durante as campanhas no ERP, foi observado lançamento de esgotos *in natura* ao longo de todo o rio, além de outras fontes de contaminação para o estuário (estaleiros, tráfego de embarcações de pequeno porte, intemperismo das margens, descarte inadequado de resíduos sólidos, assentamentos agrícolas, entre outros).

Oliveira et al. (2012), avaliando o grau de contaminação do ERP, encontraram elevado número de organismos patogênicos (bactérias heterotróficas, coliformes totais e termotolerantes) próximos às estações P01 e P02 durante suas pesquisas, pontos onde foram observados os menores valores de OD, região mais estreita e confinada das estações de amostragens. Soares et al. (2011), usaram comunidades de peixes para estudar a qualidade ambiental do ERP através do Índice de Integridade Biótica e também identificaram que próximos aos locais de coleta desse estudo (P01 e P02) a classe de qualidade variou de pobre a muito pobre.

O padrão observado em relação ao MPS, caracteriza uma mudança na zona de máxima turbidez (ZMT) entre as estações seca e chuvosa, evidenciando o aprisionamento do sedimento devido à um barramento hidráulico oriundo de interações entre variações de salinidade, marés e forças gravitacionais (Schettini et al., 2016). No período chuvoso, além das variações de maré, a descarga fluvial é predominante, contribuindo como uma fonte de partículas para o estuário. Como resultado, esses fatores contribuíram para o aprisionamento e retrabalhamento dessas partículas em suspensão nos pontos próximos à região mais estreita e confinada do rio. Esse resultado corrobora com resultados obtidos por Yu et al. (2014), em um estuário de macromarés na China, onde observaram que as maiores concentrações de MPS no período chuvoso se apresentaram à montante do rio e diminuíram moderadamente na jusante, acarretando uma ZMT na ponta da intrusão salina. Já no período seco, as concentrações mais elevadas de MPS no P04 podem ter sido intensificadas pelos padrões de convergência da maré devido à forte mistura de fluidos, erosão de margem e ressuspensão do sedimento local associado a uma menor influência fluvial (Yu et al., 2014).

### **Variações espaciais da acumulação de metais em ostras do ERP**

O padrão de acumulação espacial de Al, Fe e Zn foi claramente determinado pelo gradiente de salinidade e pH (correlação negativa  $> 0,7$ ). Huanxin et al. (2000) revelaram que as principais fontes de metais para as ostras são o MPS e os metais dissolvidos na água, no entanto é difícil determinar a importância de cada uma dessas fontes para cada metal, em particular. Levando em consideração que os parâmetros físicos e químicos afetam a partição dos elementos metálicos (Milazzo et al., 2014) e o aporte significativo de elementos metálicos via fluvial no período chuvoso, é de se esperar uma maior disponibilidade de Al, Fe e Zn para a ostra via água e MPS em menores salinidades, e via MPS em maiores salinidades, onde a solubilidade dos elementos diminuem (*salting out*). No entanto, cabe salientar que à medida que a água doce adentra o estuário, os elementos metálicos dissolvidos que possuem esse comportamento tendem a se precipitar juntamente com o MPS, diminuindo sua disponibilidade para incorporação pelas ostras. Em relação

ao padrão de acumulação do Al e Fe em ostras, no mês de novembro da estação seca, não foi observado o efeito dos gradientes geoquímicos sobre a biodisponibilidade desses elementos, fato este que pode ser explicado pela diminuição da entrada de metais em função do período seco e/ou aumento das taxas de eliminação desses elementos pelo organismo (El-Gamal, 2011; Yin e Wang, 2018).

Já o Cd, Cu e Pb, apresentaram padrão de acumulação contrário ao esperado e oposto ao do Al, Fe e Zn em todas as campanhas amostrais (*salting in*), com valores aumentando com o aumento da salinidade e do pH, exceto P04 e P05 para Cu em abril/18 e Pb no período seco. De modo contrário ao encontrado no ERP, Engel e Fowler (1979) notabilizaram que o acúmulo de Cd em *C. virginica* e a concentração de cloretos estão inversamente relacionados, devido à complexação do Cd com os íons de Cl em conformidade com o aumento de salinidade. Devido ao comportamento desses metais no ERP, cabe reforçar que a acumulação esteja ocorrendo via MPS ou fontes difusas. Butler e Timperley (1996) afirmaram que quando ocorre a absorção significativa de Cd pelas ostras, haverá uma fonte específica de Cd, além da contribuição natural do intemperismo mineral. Segundo Neff (2002), aproximadamente 59 % do Cd acumulado pelas ostras *C. virginica* são procedentes das diatomáceas e o restante é resultado da concentração de Cd no ambiente.

Quanto aos outros elementos metálicos (Cr e Mn), a acumulação observada não parece ser influenciada pelos padrões geoquímicos do ERP. Os resultados sugerem uma relação com a presença de fontes difusas perenes de Cd, Cr, Cu, Mn e Pb para o estuário. A fonte mais comum desses elementos no sistema estuarino são lançamento de efluentes industriais e esgotos domésticos (Butler and Timperley, 1996). Dentre as outras fontes antropogênicas desses elementos para o ambiente, pode-se destacar a incineração ou a combustão de combustíveis fósseis, fertilizantes, fungicidas e lixiviação de aterros (ECHA, 2013). Na região do ERP, enfatizando a região do P05, foi observado um número elevado de assentamentos utilizados na agricultura familiar para produção de hortaliças, onde possivelmente há uso de adubos e fertilizantes, elevando a acumulação desses elementos nas ostras.

### **Variações sazonais da acumulação de metais em ostras do ERP**

A precipitação pluviométrica influenciou a acumulação dos elementos metálicos ao longo do ERP, sendo a acumulação do Mn maior no período seco e do Al, Fe, Cr, Cu, e Zn maiores no período chuvoso em função do aporte fluvial, escoamento superficial e subterrâneo. Já o Cd e Pb, não apresentaram diferenças significativas em função do período amostrado, sugerindo a presença de fontes difusas perenes desses elementos para o estuário.

A região do ERP, assim como toda a Ilha do Maranhão, está inserida na bacia sedimentar de São Luís, naturalmente rica em metais, destacando sedimentos com laterita (ricos em óxidos de Fe e Al), cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), esfarelita (Zn-S), minerais de aluminosilicato (biotita) e arenitos ferruginosos (Mendes e Truckenbrodt, 2009; Silva e Lima, 2017). Fato que, atrelado a intensa precipitação e consequente aumento do intemperismo e escoamento superficial, carregam metais para o ambiente aquático elevando seus níveis ambientais nas ostras. No estuário de Gironde (França), um acréscimo na precipitação foi relatado como causa do aumento da concentração de As, Co, Cr, Mn, Ni e V em *C. gigas* (Baudrimont et al., 2016). Do mesmo modo, Milazzo et al. (2018) avaliando a acumulação de metais em *C. rhizophorae* no estuário do rio São Paulo (Bahia, Brasil) evidenciaram uma tendência de maiores concentrações de Al, Fe, Mn e Zn na estação chuvosa do que na seca.

### **Variações fisiológicas da acumulação de metais em ostras**

Além dos fatores abióticos, sabe-se que as variações fisiológicas dos organismos frente às variações espaciais e sazonais também podem influenciar no padrão de acumulação dos elementos metálicos (Silva et al., 2003; Milazzo et al., 2014; 2018). Em relação aos efeitos da salinidade sobre a fisiologia das ostras, Casas et al. (2018) verificaram que as taxas de depuração e o tempo de *C. virginica* abrindo suas válvulas em amplitude máxima, foram significativamente maiores nas salinidades 15 e 25  $\text{g kg}^{-1}$ , tendendo a decrescer abaixo de 9  $\text{g kg}^{-1}$ . Essas situações estiveram em concordância com as maiores taxas de crescimento de ostras observadas em salinidades maiores

que 20 g kg<sup>-1</sup> (Miranda e Guzenski, 1999; Kraeuter et al. 2007; Paixão et al., 2013). Quanto as taxas de filtração de ostras, diversos autores observam as maiores taxas entre as salinidades 20 e 35 g kg<sup>-1</sup>, e as menores em salinidades extremas (15 e 45 g kg<sup>-1</sup>) para as espécies *C. iredalei* (Chang et al., 2016), *C. gigas* (Gagnaire et al., 2006), *C. corteziensis* (Enríquez-Ocaña et al. 2012) e *Saccostrea glomerata* (O'Connor et al. 2008).

De forma oposta, Casas et al. (2018) identificaram que a taxa de alimentação de ostras foi limitada em salinidades mais baixas (praticamente inexistente em 3 g kg<sup>-1</sup>) e as taxas de depuração diminuíram de 90 a 95 %. Lavaud et al. (2017) observaram que em baixas salinidades o consumo de energia de *C. virginica* foi reduzido através da alimentação, devido as ostras fecharem suas válvulas para se isolarem das condições adversas. Consequentemente, esse fato resultou em variações no crescimento e reprodução.

Outros efeitos em relação a baixa salinidade em ostras foram relatados na literatura: (1) decréscimo do batimento ciliar dos tecidos branquiais, chegando a findar em 2,5 g kg<sup>-1</sup> (van Winkle, 1972); (2) perda de atividade de enzimas metabólicas e a desestabilização de membranas lisossômicas (Méthé et al., 2015); (3) mudança do padrão de osmorregulação, passando a ser osmorreguladores em salinidade de 3 a 5 g kg<sup>-1</sup> (Gainey e Greenberg, 1977); (4) diminuição do crescimento larval, sem indícios de crescimento em 5 g kg<sup>-1</sup> (Dekshenieks et al., 1993); e (5) aumento significativo de mortalidade celular, e consequente diminuição de atividades enzimáticas em salinidades abaixo de 6,5 g kg<sup>-1</sup> (Gagneire et al., 2006).

Desta forma, fica evidente que as ostras, apesar de se distribuírem espacialmente no estuário sob amplos padrões de variações físicas e químicas, em condições de baixa salinidade, estão sob estresse fisiológico extremo. Condições estas que afetam tanto as taxas de depuração como o crescimento e a reprodução das mesmas. Cavalcanti (2018) estudando o ERP, observou que as concentrações de clorofila-*a* e MPS não apresentaram diferenças significativas entre o estuário superior, médio e inferior. Os resultados encontrados no presente estudo também mostram uma

baixa variação na concentração de MPS ao longo do estuário em função da sazonalidade, com exceção dos pontos situados na zona de máxima turbidez. Desta forma, a concentração de MPS e clorofila-*a* parecem não ser fatores fisiologicamente estressantes às ostras ao longo do ERP. No entanto, variações significativas de salinidade foram encontradas ao longo do ERP em função da espacialidade e sazonalidade. Considerando as menores salinidades encontradas, média da superfície e fundo, e comparando com os efeitos fisiológicos encontrados na literatura, as ostras ao longo do ERP estão mais suscetíveis aos efeitos adversos no período chuvoso do P01 até P04 (menor salinidade de 5 g kg<sup>-1</sup>). Valores estes que podem afetar a taxa de filtração, crescimento, alimentação, atividades enzimáticas e depuração das ostras, que por sua vez, podem afetar os padrões de acumulação dos metais analisados. Por outro lado, no período seco, a menor salinidade encontrada foi 13 g kg<sup>-1</sup> (P01), e de acordo com Casas et al. (2018), poderia diminuir as taxas de filtração. Diante dessas considerações, torna-se relevante um estudo mais detalhado para verificar os efeitos fisiológicos dos parâmetros físicos e químicos sobre a acumulação de metais pelas ostras no ERP.

### **Acumulação de metais em ostras: efeitos e implicações ecológicas**

Em termos gerais, há uma baixa relação entre a acumulação de metais e efeitos tóxicos em bivalves (Wang et al., 2011; Fang e Dai, 2017). Em particular, as ostras, além da capacidade de sobreviverem em ambientes altamente contaminados com metais, acumulam rapidamente níveis elevados dos elementos, sem efeitos tóxicos visíveis (Tan et al., 2015; Wang et al., 2018). Devido a essa resistência, é improvável que ostras adultas expostas a níveis de metais altos sofram facilmente mortalidade (Wang et al., 2018). A título de exemplo, Wang et al. (2011) destacaram elevada resistência de ostras em sobreviver no estuário de Jiulong-China, contaminado com Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Gueguen et al. (2017), observaram a mortalidade na ostra *Pinctada margaritifera* somente quando o Cd estava acumulado em concentrações acima de 25 µg g<sup>-1</sup> p.s. Elfving e Tenegren (2002) estudando ostras de regiões entremarés (*Saccostrea cucullata* e *C.*

*lugubris*), demonstraram efeitos na perda de energia respiratória de *S. cucullata* somente quando as mesmas atingiam níveis altos de acumulação de Cu de 358,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.

Ainda que ostras possam acumular altos níveis de metais sem sofrer mortalidade, Mance (1987) estudando larvas de ostras observou desenvolvimento anormal das mesmas quando expostas a altas concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn. Reforçando essa ideia, Xie et al. (2017) observaram que a exposição de larvas de *C. gigas* a diferentes concentrações de Pb e Cd foram capazes de causar danos ao DNA, inibição do desenvolvimento embrionário e mortalidade às larvas. Weng e Wang (2015) estudando os efeitos da acumulação de Cu (1.270 - 8.620  $\mu\text{g g}^{-1}$  PS), Zn (2.230 - 14.500  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), Cr (3,3 - 14,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), Cd (6,6 - 22,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) e Pb (1,5 - 3,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) em vários tecidos de *C. hongkongensis* observaram efeitos negativos sobre a reprodução e recrutamento, incluindo efeitos sobre a gametogênese, desova e índice de condição gonadal das ostras do sistema estuarino de Baijiao (China).

Desta forma, segundo Wang et al. (2018), os efeitos dos metais em nível populacional refletem principalmente as mudanças de sobrevivência, reprodução e recrutamento, podendo levar a um declínio nas populações de espécies de ostras. Weng e Wang (2017) relataram elevada acumulação de metais traço em ovos (Cu 642; Cr 13,3; Cd 0,8; Pb 1,4 e Zn 1098  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) e larvas (Cu 108; Cr 3,3; Cd 0,3; Pb 0,5 e Zn 177  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) de *C. hongkongensis* oriundas de locais contaminados, sugerindo a transferência materna em populações de ostras. Os autores observaram também um retardo no crescimento das larvas contaminadas, sugerindo efeitos adversos dos metais transferidos pela mãe sobre a viabilidade dos descendentes de ostras.

Quando verificado as funções reprodutivas dessa mesma espécie, Weng e Wang (2019) revelaram que ostras de locais contaminados exibiram efeitos negativos sobre a reprodução quando comparadas às de área referência. As concentrações de Co, Cu, Ni, Pb e Zn nas gônadas (1,03; 2247; 5,18; 0,56; e 6091  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente) diminuíram significativamente a fecundidade na época de reprodução. Além disso, as gônadas das ostras dos locais impactados apresentaram um desenvolvimento precoce, com 80 % dos indivíduos em fase de desenvolvimento gonadal, enquanto

somente 30 % foi relatado nos indivíduos do local de referência. Guzman-Garcia et al. (2009) relataram associação das concentrações de Cd ( $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), Pb ( $5,8 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), Cr ( $18 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) com danos histopatológicos em cerca de 50 % do trato digestivo, do divertículo digestivo, das gônadas e do tecido conjuntivo em *C. virginica*.

Considerando os níveis de metais encontrados no ERP e comparando com os efeitos mencionados, somente o Cr ( $0,2 - 4,48 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) está acumulado nas ostras em concentrações próximas dos níveis encontrados nas gônadas de *C. hongkongensis*, que causaram efeitos negativos sobre a reprodução, recrutamento, gametogênese, desova e índice de condição gonadal das ostras. Frente a esses resultados, torna-se fundamental um estudo mais aprofundado para verificar os efeitos fisiológicos e populacionais dos metais acumulados nas ostras do ERP.

#### **Acumulação de metais em ostras: possíveis implicações para a saúde pública**

Desde que os níveis de metais em alimentos causem algum risco para a saúde humana através de consumo, é relevante analisar a concentração de metais em organismos marinhos que possuem valor comercial, o caso dos frutos do mar (Ochoa et al., 2013). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA estabelece limites máximos de tolerância de metais (Cd, Pb, Cr, Cu e Zn) em moluscos bivalves no Brasil (Cd =  $2,0$  e Pb =  $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$  de p.u., RDC 42/2013-ANVISA; Cr =  $0,1$ , Cu =  $30$  e Zn =  $50 \mu\text{g g}^{-1}$  de p.u, Brasil, 1965 e 1998). Comparando esses limites com os resultados encontrados no presente estudo, destaca-se que os níveis de Cr e Zn acumulados nas ostras encontram-se acima do limite permitido pela ANVISA em quase todos os pontos e períodos amostrados, com exceção de Cr em P01 e P03 (out/17) e Zn em P05 (nov/17). Para o Al, Fe e Mn, tanto a ANVISA quanto outros órgãos de controle internacionais (FAO/WHO, FSAI-Irlanda, CFIA-Canada, FDA-Estados Unidos e FSANZ-Austrália e Nova Zelândia) não estabelecem limites para consumo humano em ostras ou peixes.

Tendo em vista que as ostras do ERP são utilizadas como fonte de alimento e renda, a acumulação de metais nestes organismos pode significar risco para população local, conforme

evidenciado durante o período amostrado. As concentrações de Cr, em P04 no mês de março de 2018, foram 6,6 vezes maiores que o limite permitido pela legislação brasileira. Vale ressaltar que o Cr na forma hexavalente é considerado um metal carcinogênico para os seres humanos, sendo um dos 8 metais das 50 substâncias mais tóxicas do mundo (Achmad et al., 2017).

Quanto ao Zn, seu excesso pode ser tóxico para os humanos devido à geração de radicais hidroxila (Yuan et al., 2011). Como efeitos, o Zn pode causar náuseas, diarreia com sangue, dor epigástrica, cólicas abdominais, lipoproteínas sanguíneas alteradas (aumento de LDL e diminuição de HDL), deficiência de cobre, anemia e resposta imune alterada (diminuição da estimulação linfocitária, quimiotaxia e fagocitose) nos seres humanos (Pluhator et al., 1990). No ERP os valores de Zn acumulado alcançaram a  $289,3 \mu\text{g Zn g}^{-1}$  (P02-abr/18), o equivalente a 5,7 vezes acima da concentração máxima permitida para consumo humano. Em relação ao Cd, apesar do elemento ter se apresentado abaixo do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano, esse metal está classificado no Grupo 1 dos metais mais carcinogênicos (IARC, 2012) e pode ser tóxico mesmo em baixas concentrações.

Desta forma, caso as fontes dos elementos metálicos sejam incrementadas e a população consuma altas quantidades das ostras coletadas no ERP, estão expostas aos elementos metálicos, principalmente àqueles acima do limite permitido pela ANVISA (Cr e Zn). Butler e Timperley (1996) observaram que *C. gigas* eliminam metade do Cd ingerido dentro de 23 a 60 dias depois da ingestão como medida de controle fisiológico. Já Geffard et al. (2002) observaram a redução da metade do Cd acumulado em ostras transplantadas, para um local relativamente limpo, entre 86 e 251 dias. Para Zn, Wang et al. (2011) observaram que as ostras são capazes de eliminar 50 % do conteúdo do Zn acumulado em 16 (*C. angulata* normal) e 30 dias (*C. angulata* esverdeada) quando deixadas para depuração em água do mar limpa. No entanto, cabe salientar que ostras que passam por períodos de depuração tem suas concentrações de metais acumulados reduzidas.

### **Acumulação de metais em ostras: análise comparativa com outras regiões costeiras**

Comparando os resultados obtidos no presente estudo com outras regiões (Tabela 4) é possível observar diferenças e semelhanças entre os níveis de metais acumulados em outros estuários. De acordo com Amado-Filho et al. (2008), os níveis de metais acumulados em *C. rhizophorae* na Baía de Todos os Santos (BTS-Botelho, Brasil) tenderam às maiores concentrações na chuva do que na seca para todos os elementos analisados, podendo estar relacionados com o carreamento dos insumos antrópicos. Diferente do ERP, a BTS está localizada em uma região metropolitana com mais de 2,6 milhões de habitantes, sendo muito afetada por atividades industriais. No entanto, os valores de Al foram 56 vezes menores no período chuvoso e 70 vezes menores no período seco em comparação com o ERP (bacia sedimentar naturalmente rica em Al), enquanto os valores de Fe, Cr e Mn foram próximos.

Em relação ao Zn, os níveis no ERP estão abaixo do encontrado no estuário rio Jiulong (China), acima dos níveis em Mailiao *Habour* (Taiwan) e próximos das concentrações na Baía de Todos os Santos (Brasil) (He et al., 2015; Fang e Dai, 2017; Amado Filho et al., 2008). Considerando todos os invertebrados costeiros, as ostras estão entre os mais fortes acumuladores de Zn (Rainbow, 2002). No ERP, esse fato também foi evidenciado em *C. gasar*, tendo em vista que os níveis de Zn foram bem mais altos quando comparados com os demais metais (Al, Fe, Ca, Cr, Cu, Mn e Pb). Corroborando com o ERP, Bodin et al. (2013) revelaram que o Zn foi o principal elemento acumulado em *C. gasar* (cerca de 97 % do total de metais analisados).

Em relação ao Cd, diferente dos resultados aqui apresentados, Apeti et al. (2009) notaram que as concentrações em *C. virginica*, na baía de Chesapeake - Estados Unidos foram maiores nas estações com menor salinidade ( $13 \mu\text{g g}^{-1}$  de p.s.), enfatizando que o declínio de Cd de acordo com o aumento do gradiente salino é provavelmente o reflexo da menor forma dissolvida na coluna d'água e da indução da salinidade na formação de complexos Cd-cloreto.

Quanto ao Pb, os níveis encontrados no ERP ( $0,02 - 0,4 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) estão próximos dos níveis encontrados em *C. gigas* ( $0,18 - 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) na área portuária de Mailiao (Taiwan) (Fang

e Dai, 2017) e muito inferior ( $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) ao encontrado no estuário de Gironde (França) (Baudrimont et al., 2016). A principal fonte de Pb no estuário do Gironde vem da atmosfera e de lançamentos devido às atividades humanas, tais como combustíveis de veículos.

Tabela 4. Comparação dos níveis de metais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , p.s.) acumulados em ostras do presente estudo e em outras regiões no mundo.

| Espécie                              | Local                     | Valor | Al     | Cd    | Cr   | Cu       | Fe     | Mn    | Pb   | Zn       |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|--------|-------|------|----------|--------|-------|------|----------|
| <i>C. gasar</i> <sup>1</sup>         | ERP (S), BR               | Média | 202,76 | 0,13  | 2,70 | 22,02    | 182,93 | 18,17 | 0,24 | 505,91   |
|                                      |                           | Mín.  | 91,70  | 0,05  | 0,20 | 15,50    | 110,10 | 8,10  | 0,02 | 328,70   |
|                                      |                           | Máx.  | 415,30 | 0,30  | 4,00 | 29,40    | 337,40 | 24,20 | 0,40 | 932,60   |
|                                      | ERP (C), BR               | Média | 301,30 | 0,12  | 4,08 | 30,42    | 262,87 | 14,64 | 0,18 | 1196,58  |
|                                      |                           | Mín.  | 107,20 | 0,04  | 3,50 | 22,30    | 85,90  | 10,30 | 0,09 | 340,50   |
|                                      |                           | Máx.  | 483,90 | 0,30  | 4,50 | 39,20    | 459,50 | 18,03 | 0,30 | 1967,20  |
| <i>C. rhizophorae</i> <sup>2</sup>   | BTS-Botelho (C), BR       | Média | 4,30   | 8,30  | 2,50 | 276,10   | 330,00 | 16,40 | 6,60 | 2099,00  |
|                                      | BTS-Botelho (S), BR       |       | 3,60   | 6,90  | 2,20 | 224,60   | 260,00 | 16,10 | 6,20 | 1890,00  |
| <i>C. virginica</i> <sup>3</sup>     | CB (Est. Sup.), EUA       | Média | -      | 13,00 | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
|                                      | CB (Est. Inf.), EUA       |       | -      | 1,80  | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
|                                      | DB (Est. Sup.), EUA       |       | -      | 11,00 | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
|                                      | DB (Est. Inf.), EUA       |       | -      | 3,80  | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
|                                      | MB (Est. Sup.), EUA       |       | -      | 5,90  | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
|                                      | MB (Est. Inf.), EUA       |       | -      | 2,80  | -    | -        | -      | -     | -    | -        |
| <i>C. gigas</i> <sup>4</sup>         | Mailiao Harbor, TW        | Mín.  | -      | 0,18  | 0,60 | 274,00   | -      | -     | 0,18 | 319,00   |
|                                      |                           | Máx.  | -      | 0,30  | 0,70 | 1238,00  | -      | -     | 0,30 | 422,00   |
| <i>C. gigas</i> <sup>5</sup>         | Gironde Estuary, FR       | Mín.  | -      | 2,60  | -    | 85,40    | -      | 41,40 | 0,30 | 562,80   |
|                                      |                           | Máx.  | -      | 5,30  | -    | 249,70   | -      | 62,70 | 1,50 | 1191,80  |
| <i>C. hongkongensis</i> <sup>6</sup> | Jiulong River Estuary, CN | Mín.  | -      | 6,80  | -    | 4252,00  | -      | -     | -    | 8412,00  |
|                                      |                           | Máx.  | -      | 20,40 | -    | 21256,00 | -      | -     | -    | 28084,00 |
| <i>C. angulata</i> <sup>6</sup>      | Jiulong River Estuary, CN | Mín.  | -      | 7,60  | -    | 692,00   | -      | -     | -    | 4692,00  |
|                                      |                           | Máx.  | -      | 49,60 | -    | 8848,00  | -      | -     | -    | 24200,00 |
| <i>C. gasar</i> <sup>7</sup>         | SSE-Fadiouth (C), SN      | Média | -      | 7,60  | -    | 28,80    | -      | -     | 0,40 | 2117,00  |
|                                      | SSE-Fadiouth (S), SN      |       | -      | 5,50  | -    | 12,70    | -      | -     | 0,20 | 1170,00  |
|                                      | SSE-Dionewar (C), SN      |       | -      | 4,10  | -    | 27,10    | -      | -     | 0,20 | 1744,00  |
|                                      | SSE-Dionewar (S), SN      |       | -      | 4,10  | -    | 26,00    | -      | -     | 0,20 | 2032,00  |
|                                      | SSE-Falia (C), SN         |       | -      | 5,90  | -    | 33,10    | -      | -     | 0,10 | 1161,00  |
|                                      | SSE-Falia (S), SN         |       | -      | 4,90  | -    | 34,20    | -      | -     | 0,10 | 1174,00  |

BTS: Baía de Todos os Santos; CB: Chesapeake Bay; DB: Delaware Bay; MB: Mobile Bay; SSE: Sine Saloum Estuary, BR: Brasil, EUA: Estados Unidos da América; TW: Taiwan; FR: França; CN: China; SN: Senegal; (S): Estação Seca; (C): Estação Chuvosa.

<sup>1</sup>O presente estudo; <sup>2</sup>Amado Filho et al. (2008); <sup>3</sup>Apetiet al. (2009); <sup>4</sup>Fang e Dai (2017); <sup>5</sup>Baudrimont et al. (2016); <sup>6</sup>He et al. (2015); <sup>7</sup>Bodin et al. (2013).

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão-FAPEMA pelo auxílio financeiro (Processo UNIVERSAL-01315/17) e pela bolsa de pesquisa (BM-02181/17). À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Convênio 23038.051628/2009-98) pelo apoio financeiro. À Universidade Federal do Maranhão - UFMA, ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia - PPGOceano, Laboratório de Ecotoxicologia - LabEcotox, Laboratório de Ficologia - LabFic, Laboratório de Hidrodinâmica Costeira, Estuarina e de Águas Interiores - LHiCEAI, Núcleo de Análise de Resíduos Pesticidas – NARP e Central Analítica da Química - CCET/UFMA pela infraestrutura e suporte.

## REFERÊNCIAS

- Achmad, R. T., Budiawan, Auerkari, E. I., 2017. Effects of Chromium on Human Body. *Ann. Res. Rev. Biol.* 13, 1-8.
- Aguilar, C. A., Montalvo, C., Rodríguez, L., Cerón, J. G., Cerón, R. M., 2012. American oyster (*Crassostrea virginica*) and sediments as a coastal zone pollution monitor by heavy metals. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 9, 579-586. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-017-6158-1>
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., Moraes Gonçalves, J. L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Z.* 22, 711-728. <http://dx.doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Amado-Filho, G.M., Salgado, L.T., Rebelo, M.F., Rezende, C.E., Karez, C.S. Pfeiffer, W.C., 2008. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. *Braz. J. Biol.* 68, 95-100.
- ANVISA, 1965. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55871, de 26/03/1965. Ministério da Saúde, Brasil. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/DECRETO%2BN%25C2%25BA%2B55.871%252C%2BDE%2B26%2BDE%2BMAR%25C3%2587O%2BDE%2B1965.pdf/59b8704c-52f4-481d-8baa-ac6edadf6490>. Acessado em 03/11/18.
- ANVISA, 1998. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria n ° 685, de 27/08/1998. Ministério da Saúde, Brasil. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/prt0685\\_27\\_08\\_1998\\_rep.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/prt0685_27_08_1998_rep.html). Acessado em 03/11/18.
- Asp, N. E., Gomes, V. J. C., Ogston, A., Borges, J. C. C., Nittrouer, C. A., 2016. Sediment source, turbidity maximum, and implications for mud exchange between channel and mangroves in

- an Amazonian estuary. *Ocean Dyn.* 66, 285-297.
- Apeti, D. A., Lauenstein, G. G., Riedel, G. F., 2009. Cadmium distribution in coastal sediments and mollusks of the US. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1016-1024. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.02.013>
- APHA, 1998. American Public Health Association-American Water Works Association-Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. Total Solids Suspended, Method 2540 D, pp. 2-55 a 2-59. Ne York.
- Bayne, B. L., 2017. Biology of oysters, 1st ed. Elsevier Science Publishing Co Inc, San Diego.
- Barreto, L. N., Ribeiro, L. E de S., Nascimento, M. C, 2011. Caracterização da herpetofauna da Amazônia do Maranhão. In: Martins, M. B., Oliveira, T. G. (Org.), Amazônia maranhense: diversidade e conservação. Belém: mpeg, pp. 205-217.
- Baumgarten, M.G.Z., Wallnerkersanach, M., Niencheski, L.F.H., 1996. Manual de Análises em Oceanografia Química, 1 ed. Ed. da FURG, Rio Grande.
- Baudrimont, M., Chelini, A., Gourves, P.-Y., Maury-Brachet, R., Legeay, A., 2016. On the possibility to produce again oysters *Crassostrea gigas* in the North Médoc salt marshes (Gironde estuary, Southwestern France): A comparison study of metals bioaccumulation in spats 13 years after. *Mar. Pollut. Bull.* 111, 184-193.
- Bianchini, A., Martins, S. E., Jorge, M. B., 2009. O Modelo do Ligante Biótico e suas Aplicações em Ecotoxicologia. Rio Grande.
- Bodin, N., N’Gom-Kâ, R., Kâ, S., Thiaw, O. T., Tito de Moraes, L., Le Loc’h, F., Chiffolleau, J.F., 2013. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. *Chemosphere.* 90, 150-157.
- Burioli, E. A. V., Squadrone, S., Stella, C., 2017. Trace element occurrence in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* from coastal marine ecosystems in Italy. *Chemosphere.* 187, 248-260.
- Butler, C. A., Timperley, M. H., 1996. Fertilised farmland as a source of cadmium in oysters. *Sci. Total Environ.* 181, 31-44. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)80246-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)80246-4)
- Cabral-Freire, M. C.; Monteiro, R., 1993. Florística das praias da Ilha de São Luis, estado do Maranhão (Brasil): Diversidade de espécies e suas ocorrências no litoral brasileiro. *Acta Amaz.* 23, 125-140.
- Cameron, W. M., Pritchard, D. W., 1963. Estuaries. In: Hill, M. N. (Ed.), *The Sea*. 2 ed. John Wiley and Sons, New York, pp. 306-324.
- Carvalho, A. R., Mingante Schlittler, F. H., Tornisielo, V. L., 2000. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água. *Quim. Nova*, 23, 618-622.
- Casas, S. M., Lavaud, R., La Peyre, M. K., Comeau, L. A., Filgueira, R., La Peyre, J. F., 2018. Quantifying salinity and season effects on eastern oyster clearance and oxygen consumption rates. *Mar. Biol.* 165, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1007/s00227-018-3351-x>

- Castilho-Westphal, G. G., 2012. Ecologia da ostra do mangue *Crassostrea brasiliana* (Lamarck, 1819) em manguezais da Baía de Guaratuba-PR. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná.
- Cavalcanti Júnior, F. A., 2016. Zoneamento do escoamento superficial da bacia hidrográfica do Rio Paciência, Ilha do Maranhão- zoneamento do escoamento superficial da bacia hidrográfica do Rio Paciência, Ilha do Maranhão. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista.
- Cavalcanti, L. F., 2018. Variabilidade espaço-temporal do fitoplâncton ao longo de um gradiente salino em um estuário tropical de macromaré na margem Equatorial Brasileira. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Maranhão.
- Chagas-Spinelli, A. C., Costa, M. F., Lima, E. S., 2007. Tecidos moles de moluscos bivalves para análise geoquímica e uso como bioindicadores de contaminação ambiental: caso do estuário de barra de jangadas, nordeste do Brasil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 16, 67-82.
- Chang, G. O. J. L., Lai, V. I., Tan, A. S. H., Yasin, Z., 2016. The Effects of Salinity on the Filtration Rates of Juvenile Tropical Oyster *Crassostrea iredalei*. *Trop. Life Sci. Res.* 27, 45-51. <http://dx.doi.org/10.21315/tlsr2016.27.3.7>
- Dancey, C., Reidy, J., 2006. Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows. 1 ed. Artmed, Porto Alegre.
- Dekshenieks, M. M., Hofmann, E.E., Powell, E.N., 1993. Environmental effects on the growth and development of eastern oyster, *Crassostrea virginica* (Gmelin, 1791), larvae: a modeling study *J. Shellfish Res.* 12, 241-254.
- ECHA, 2013. Member State Committee Support document for identification of cadmium as a substance of very high concern. Disponível em: <https://echa.europa.eu/documents/10162/6eb02b71-b691-4b53-b0f1-c8c68b2b3083>. Acessado em 14/11/2018.
- Elfwing, T., Tedengren, M., 2002. Effects of copper on the metabolism of three species of tropical oysters, *Saccostrea cucullata*, *Crassostrea lugubris* and *C. belcheri*. *Aquacult.* 204, 157-166. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(01\)00638-X](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(01)00638-X)
- El-Gamal, M.M., 2011. The Effect of depuration on heavy metals, petroleum hydrocarbons, and microbial contamination levels in *Paphia undulata* (Bivalvia, Veneridae). *Czech J Anim Sci* 56, 345-354.
- Engel, D. W., Fowler, B. A., 1979. Factors influencing the accumulation and toxicity of cadmium to marine organisms. *Environ. Health Perspect.* 28, 81-88. <https://doi.org/10.1289/ehp.792881>
- Enríquez-Ocaña, L. F., Nieves-Soto, M., Piña-Valdez, P., Martinez-Cordova, L. R., Medina-Jasso M A., 2012. Evaluation of the combined effect of temperature and salinity on the filtration, clearance rate and assimilation efficiency of the mangrove oyster *Crassostrea corteziensis* (Hertlein 1951). *Arch. Biol. Sci. Belgrade.* 64, 479-488. <http://dx.doi.org/10.2298/ABS1202479O>
- Gagnaire, B., Frouin, H., Moreau, K., Thomas-Guyon, H., Renault, T., 2006. Effects of temperature and salinity on haemocyte activities of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Fish Shellfish Immunol.* 20, 536-547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fsi.2005.07.003>

- Gainey, L.F., Greenberg, M. J., 1977. Physiological basis of the species abundance-salinity relationship in molluscs: a speculation. *Mar Biol* 40:41-49.
- Fang, T.-H., Dai, S.-Y., 2017. Green oysters occurring in an industrial harbor in Central Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 124, 1006-1013. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.059>
- Fernandez-Severini, M. D., Hoffmeyer, M. S., Marcovecchio, J. E., 2013. Heavy metals concentrations in zooplankton and suspended particulate matter in a southwestern Atlantic temperate estuary (Argentina). *Environ. Monit. Assess.* 185, 1495-1513.
- Forstener, U., Wittmann, G. T. W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 1 st ed. Springer, New York.
- Funo, I. C. da S. A., Antonio, Í. G., Marinho, Y. F., Monteles, J. S., Lopes, R. G. P. S., Gálvez, A. O., 2019. Recruitment of oyster in artificial collectors on the Amazon macrotidal mangrove coast. *Cienc. Rural*. 49, e20180482. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20180482>.
- Galvão, P. M. A., Rebelo, M. F., Guimarães, J. R. D., Torres, J. P. M., Malm, O., 2009. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* 13, 59-66.
- Galtsoff, P. S., 1964. *The American Oyster Crassostrea virginica*. 1 st ed. United States Government Printing Office, Washington.
- Geffard, A., Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., 2002. Kinetics of metal elimination in oysters from a contaminated estuary. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 131, 28-293. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00015-7)
- Gueguen, Y., Saulnier, D., Santini, A., Magre K., Garen, P., Bernagout, S., Nohl M., Bouisset, P., Helme, H., Planes, S., Moullac, G., 2017. Response of the pearl oyster *Pinctada margaritifera* to cadmium and chromium: Identification of molecular biomarkers. *Mar. Pollut. Bull.* 118, 420-426. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.012>
- Guzman-Garcia, X., Botello, A.V., Martinez-Tabche, L., Gonzales-Marquez, H., 2009. Effects of Heavy Metals on the Oyster (*Crassostrea virginica*) at Mandinga Lagoon, Veracruz, Mexico. *Rer. Biol. Trop.* 57, 955-962.
- Hammer, O., Harper, D.A.T., Ryan, P. D., 2011. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontol. Electron.* 4, 1-9.
- He, M., Ke, C.H., Tian, L., Li, H.B., 2015. Bioaccessibility and Health Risk Assessment of Cu, Cd, and Zn in “Colored” Oysters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 595-606.
- Huanxin, W., Lejun, Z., Presley, B. J., 2000. Bioaccumulation of heavy metals in oyster (*Crassostrea virginica*) tissue and shell. *Environ. Geol.* 39, 1216-1226. <https://doi.org/10.1007/s002540000110>
- IMESC, 2011. Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos. Situação Ambiental da Ilha do Maranhão. São Luís.
- IARC, 2012. Cadmium and cadmium compounds. In *Monographs*, v 100C, A review of Human carcinogens, pp. 121-145.

- IOS, 2008. Instituto Observatório Social. Estudo da cadeia produtiva do alumínio na região norte do Brasil (Pará e Maranhão) - o caso da empresa Alumar, consórcio de alumínio do Maranhão).
- Kimmel, D. G., Newell, R. I. E., 2007. The influence of climate variation on eastern oyster (*Crassostrea virginica*) juvenile abundance in Chesapeake Bay. *Limnol. Oceanogr.* 52, 959–965. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.3.0959>
- Koppen, W., Geiger, R., 1928. Die klimate der Erde. Wall-map 150cmx200cm, Gotha: Verlag Justus Perthes.
- Kuranchie-Mensah, H., Teyssié, J.-L., Oberhänsli, F., Tumnoi, Y., Pouil, S., Warnau, M., Metian, M., 2016. Bioconcentration of Ag, Cd, Co, Mn and Zn in the Mangrove Oyster (*Crassostrea gasar*) and Preliminary Human Health Risk Assessment: A Radiotracer Study. *Bull Environ Contam Toxicol.* 97, 413-417. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1825-4>
- Kraeuter, J.N., Ford, S., Cummings, M., 2007. Oyster growth analysis: a comparison of methods. *J. Shellfish Res.* 26, 479-491.
- Lavaud, R., La Peyre, M. K., Casas, S. M., Bacher, C., La Peyre, J. F., 2017. Integrating the effects of salinity on the physiology of the eastern oyster, *Crassostrea virginica*, in the northern Gulf of Mexico through a Dynamic Energy Budget model. *Ecol. Model.* 363, 221-233. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2017.09.003>
- Liu, X., Wang, W. X., 2016. Time changes in biomarker responses in two species of oyster transplanted into a metal contaminated estuary. *Sci. Total Environ.* 281-290.
- Machado, A. A. S., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281.
- Machado, A. A. S., Spencer, K. L., Zarfl, C., O’Shea, F. T., 2018. Unravelling metal mobility under complex contaminant signatures. *Sci. Total Environ.* 622-623, 373-384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.239>
- Mance, G., 1987. Pollution threat of heavy metals in aquatic environments. 1 st ed. Elsevier, Applied Science Publishers Ltd., London.
- Matic, N., Miklavcic, I., Maldini, K., Damir, T., Cuculic, V., Cardellini, C., 2013. Geochemical and isotopic characteristics of karstic springs in coastal mountains (Southern Croatia). *J. Geochem. Explor.* 132, 90-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.007>
- Mendes, A.C., Trukenbrodt, W., 2009. Proveniência de arenitos albianos (Grupo Itapecuru), borda leste da bacia de São Luís-Grajaú, Maranhão, usando análise de minerais pesados e química mineral. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi.* 4, 57-74
- Méthé, D., Comeau, L. A., Stryhn, H., Landry, T., Davidson, J., 2015. Stress response of *Crassostrea virginica* (Gmelin, 1791) oysters following a reciprocal transfer between upriver and downriver sites. *Aquac. Res.* 46, 2841-2850
- Milazzo, A. D. D., Silva, A. C. M., Oliveira, D. A. F. de, Cruz, M. J. M., 2014. The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an

estuarine zone. Estuar. Coast. Shelf Sci., 149, 143-150.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2014.08.013>

- Milazzo, A. D. D., Silva, A. C. M., Melo, E. G. V., Cruz, M. J. M., 2018. Biometric Aspects and Seasonal Metal Concentration in *Crassostrea rhizophorae* in São Paulo River. Int. J. Res. Environ. Sci. 4, 22-34. <http://dx.doi.org/10.20431/2454-9444.0402003>
- Miranda, L. B., Castro, B. M., Kjerfve, B., 2002. Princípios de Oceanografia Física de Estuários, 1 ed. EDUSP, São Paulo.
- Miranda, M. B. B., Guzenski, J., 1999. Cultivo larval da ostra do mangue, *Crassostrea rhizophorae* (GUILDING, 1828), em diferentes condições de temperatura, salinidade e densidade. Arq. Ciênc. Mar Fortaleza. 32, 73-84.
- Mo, C., Neilson, B., 1992. A comparative study of dry weight measurements of oyster soft tissue. Data report (Virginia Institute of Marine Science). Virginia Institute of Marine Science, College of William and Mary. <https://doi.org/10.21220/V5SP59>
- Neff, J. M., 2002. Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water, 1 st ed. Elsevier, Amsterdam.
- Ochoa, V., Barata, C., Riva, M. C., 2013. Heavy metal content in oysters (*Crassostrea gigas*) cultured in the Ebro Delta in Catalonia, Spain. Environ. Monit. Assess. 185, 6783-6792. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3064-z>
- O'Connor, W. A., Dove, M., Finn B., 2008. Sydney rock oysters: Overcoming constraints to commercial scale hatchery and nursery production. Fisheries Final Report Series, 104. New South Wales: NSW. Department of Primary Industries.
- Oliveira, D. R. P., Castro, A. C. L. DE C., Nascimento, A. R., Soares, L. S., Porto, H. L. R., 2012. Avaliação do grau de contaminação microbiológica do estuário do Rio Paciência, estado do Maranhão. Arq. Cien. Mar, Fortaleza. 45, 56-61.
- Oliveira, N. L., 2014. Avaliação do crescimento da ostra nativa *Crassostrea* (SACCO, 1897) cultivada em estruturas fixas nas localidades de Ponta Grossa (Município de Vera Cruz) e Iguape (município de Cachoeira), região do Recôncavo, na Baía de Todos os santos, Bahia. Cruz das Almas, BA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.
- Paixão, L., Ferreira, M. A., Nunes, Z., Fonseca-Sizo, F., Rocha, R., 2013. Effects of salinity and rainfall on the reproductive biology of the mangrove oyster (*Crassostrea gasar*): Implications for the collection of broodstock oysters. Aquacult. 380-383, 6-12. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2012.11.019>
- Pluhator, M. M., Thomson, A. B., Fedorak, R. N., 1996. Clinical Aspects of Trace Elements: Zinc in Human Nutrition – Zinc Deficiency and Toxicity. Can. J. Gastroenterol. 10, 97-103. <https://doi.org/10.1155/1996/492792>
- Rainbow, P., 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environ. Pollut. 120, 497-507.
- Rainbow, P.S., Black, W.H., 2002. Effects of changes in salinity and osmolality on the rate of uptake of zinc by three crabs of different ecologies. Mar. Ecol. Prog. Ser. 244, 205-217.

- Ramos, R.; Vinatea, L.; Costa, R., 2008. Tratamiento de efluentes del cultivo de *Litopenaeus vannamei* por sedimentación y filtración por la ostra *Crassostrea rhizophorae*. *Latin Am. J. Aquat. Res. Valparaíso*. 36, 235-244.
- Santos, C. C., Melo, O. T., 2014. Estudo da matéria orgânica: classe carboidratos no estuário do Rio Paciência. *Study of organic matter: carbohydrates class in the estuary of River Paciência*. *Rev. Anal.* 73, 56-61.
- Schettini, C., Paiva, B., Batista, R., Oliveira Filho, J., Truccolo, E., 2016. Observation of an Estuarine Turbidity Maximum in the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil. *Braz. J. Ocean.* 64, 185-190.
- Silva, C. A. R., Rainbow, P. S., Smith, B. D. E., 2003. Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove lined Brazilian coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae*: comparative study of regions affected by oil, salt pond and shrimp farming activities. *Hydrobiol.* 501, 199-206.
- Silva, C. H. S., Lima, I. M. M.F., 2017. Evolução geomorfológica recente da falésia de Itapari, São José de Ribamar-MA. *Rev. Bras. Geogr. Fis.* 10, 1859-1874
- Soares, L. S., Silva Júnior, M. G., Castro, A. C. L. C., Saint-Paul, U., 2011. Comunidade de peixes como indicador de qualidade ambiental de alguns canais de maré do estuário do Rio Paciência, São Luís – MA. *Bol. Lab. Hibrobiol.* 24, 1-12.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, 2 nd ed. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, n 167, Fisheries Research Board of Canada, Ottawa.
- Tan, Q.G., Wang, Y., Wang, W.X., 2015. Speciation of Cu and Zn in two colored oyster species determined by X-ray absorbance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 49, 6919-6925.
- Tang B., Liu B., Yang H., Xiang, J., 2005. Oxygen consumption and ammonia-N excretion of *Meretrix meretrix* in different temperature and salinity. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* 23, 469-474.
- Turner, A., Millward, G. E., 2002. Suspended particles: Their role in Estuarine biogeochemical cycles. *Estua. Coast. Shelf Sci.* 55, 857-883.
- Van Winkle, W., 1972. Ciliary activity and oxygen consumption of excised bivalve gill tissue. *Comp. Biochem. Physiol. A.* 42, 473-485.
- Wang, W.-X., Yang, Y., Guo, X., He, M., Guo, F., Ke, C., 2011. Copper and zinc contamination in oysters: Subcellular distribution and detoxification. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1767-1774. <https://doi.org/10.1002/etc.571>
- Wang, W.-X., Meng, J., Weng, N., 2018. Trace metals in oysters: molecular and cellular mechanisms and ecotoxicological impacts. *Environ. Sci: Process. Impact.* 20, 892-912. <https://doi.org/10.1039/c8em00069g>
- Weng, N., Wang, W.X., 2015. Reproductive responses and detoxification of estuarine oyster *Crassostrea hongkongensis* under metal stress: a seasonal study. *Environ. Sci. Technol.* 49, 3119-3127.

- Weng, N., Wang, W.-X., 2017. Dynamics of maternally transferred trace elements in oyster larvae and latent growth effects. *Scientific Reports*, 7, 3580. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03753-2>
- Weng, N., Wang, W.-X., 2019. Seasonal fluctuations of metal bioaccumulation and reproductive health of local oyster populations in a large contaminated estuary. *Environ. Pollut.* 250, 175-185. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.019>
- Wood, C.M., Farrell, A.P., Brauner, C.J., 2012. *Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Nonessential Metals*, 1 st ed. Elsevier, Ottawa.
- Wright, D. A., Mihursky, J.A., Phelps, H. L., 1985. Trace metals in Chesapeake Bay oysters: intra-sample variability and its implications for biomonitoring. *Mar. Environ. Res.* 16, 181-197.
- Xie, J., Zhao, C., Han, Q., Zhou, H., Li, Q., Diao, X., 2017. Effects of pyrene exposure on immune response and oxidative stress in the pearl oyster, *Pinctada martensii*. *Fish. Shellfish. Immun.* 63,237-244. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2017.02.032>
- Yin, Q., Wang, W.-X., 2017. Relating metals with major cations in oyster *Crassostrea hongkongensis*: A novel approach to calibrate metals against salinity. *Sci.Total Environ.* 577, 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.185>
- Yin, Q., Wang, W.-X., 2018. Multiple trace element accumulation in the mussel *Septifer virgatus*: Counteracting effects of salinity on uptake and elimination. *Environ. Pollut.* 242, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.101>
- Yu, Q., Y. Wang, J. Gao, S., Flemming, B., 2014. Turbidity maximum formation in a well-mixed macrotidal estuary: The role of tidal pumping. *J. Geophys. Res. Oceans.* 119, 7705-7724.
- Yuan, M., Li, X., Xiao, J., Wang, S., 2011. Molecular and functional analyses of COPT/Ctrtype copper transporter-like gene family in rice. *BMC Plant Biol.* 11, 69. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-11-69>
- ZAR, J.H., 1996. *Biostatistical analysis*, 3 rd ed. Practice Hall, New Jersey.

## 5. CONCLUSÕES GERAIS

Os parâmetros físicos e químicos das águas do ERP mostraram variação espaço-sazonal, eventos fortemente influenciados pela precipitação pluviométrica, onde juntamente com a hidrodinâmica estuarina regulada por macromarés semidiurnas alteraram as variáveis analisadas (salinidade, pH, temperatura, MPS e OD).

Os resultados da acumulação de metais em ostras *C. gasar* no ERP demonstraram que os elementos Al, Fe e Zn foram fortemente associados entre si e em maiores concentrações, ficando evidente a entrada desses elementos com o aporte do rio e influência do gradiente dos parâmetros pH e salinidade. O mesmo não ocorreu com o Cd, Cu e Pb, em que a bioacumulação pode estar ocorrendo via MPS sendo intensificada por fontes. Enquanto que o Cr e Mn não demonstraram influência direta dos padrões geoquímicos do ERP, sugerindo uma relação com fontes difusas perenes. Sendo que as principais fontes de Cd, Cr, Cu, Mn e Pb para o ambiente são esgotos, drenagem superficial, agricultura, aterros sanitários, estaleiros e elevado fluxo de embarcações ao longo do ERP.

Levando-se em conta os níveis de metais obtidos nas ostras e os possíveis riscos biológicos quando comparados com a literatura mundial, percebe-se que as ostras do ERP podem estar suscetíveis a implicações reprodutivas e que os níveis de Cr e Zn se mostram acima do limite máximo de tolerância permitido pela ANVISA para consumo e, portanto, representam risco para a saúde dos consumidores, conforme evidenciado durante o período amostrado. A análise comparativa com outras regiões do mundo mostrou que os níveis de metais acumulados nas ostras do ERP foram semelhantes ou acima de estuários considerados contaminados.

## REFERÊNCIAS GERAIS

- Achmad, R. T., Budiawan, Auerkari, E. I., 2017. Effects of Chromium on Human Body. *Ann. Res. Rev. Biol.* 13, 1-8.
- Adite, A., Sonon, S., Gbedjissi, G., 2013. Feeding ecology of the mangrove oyster, *Crassostrea gasar* (Dautzenberg, 1891) in traditional farming at the coastal zone of Benin, West Africa. *Nat. Sci.* 5, 1238-1248. <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2013.512151>
- Aguirre-Rubí, J., Luna-Acosta, A., Ortiz-Zarragoitia, M., 2018. Assessment of ecosystem health disturbance in mangrove-lined Caribbean coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae* as sentinel species. *Sci. Total Environ.* 618, 718-735.
- Amadi, L. O., Efiuvwevwere, B. J. O., 2015. Seasonal variations in physico-chemical and bacteriological parameters of Ogodogbo creek, Niger Delta, Nigeria. *Int. J. Environ. Bioenergy.* 10, 94-106.
- Amadi, L. O., 2016. Mortality and microbial diversity of raw, processed and storage of mangrove oysters (*Crassostrea gasar*). *Int. Res. J. Public Environ. Health.* 3, 7-13.
- Andrews, J. D., 1979. Pelecypoda: Ostreidae. In: Giese, A. C., PIERSE, J. S. (Ed.) *Reproduction of Marine Invertebrates*. New York, pp. 293-341.
- Anni, I. S. A., Zebral, Y. D., Afonso, S. B., Jorge, M. B., Moreno Abril, S. I., Bianchini, A., 2019. Life-time exposure to waterborne copper II: patterns of tissue accumulation and gene expression of the metal-transport proteins *ctr1* and *atp7b* in the killifish *Poecilia vivipara*. *Chemosphere.* 223, 257-262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.083>
- Bayne, B. L., 2017. *Biology of oysters*, 1st ed. Elsevier Science Publishing Co Inc, San Diego.
- Beyersmann, D., Hartwig, A., 2008. Carcinogenic metal compounds: Recent insight into molecular and cellular mechanisms. *Arch. Toxicol.* 82, 493-512.
- Bianchi, T.S., 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*, 1 st ed. Oxford University Press, New York.
- Bianchini, A., Martins, S. E., Jorge, M. B., 2009. *O Modelo do Ligante Biótico e suas Aplicações em Ecotoxicologia*. Rio Grande.
- Bourotte, C.; Bertolo, R.; Almodovar, M.; Hirata, R., 2009. Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in a Sedimentary Aquifer in Urania, State of São Paulo, Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 81, 227-242. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652009000200009>
- Christo, S. W., Ivachuk, C. S., Veroneze, F., Ferreira J. R., A. L., Absher, T. M., 2016. Descrição alimentar e estágio de maturação de *Crassostrea brasiliana* comercializadas no mercado municipal de Paranaguá, Paraná, Brasil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v.19, n.2, p.1-9.
- Du Laing, G. (2011). Redox Metal Processes and Controls in Estuaries. *Treat. Estuar. Coast. Sci.* 4, 115-141.

- Gallup J. L., Sachs J. D., Mellinger A. D., 1999. Geography and economic development. *Int. Reg. Sci. Rev.* 22, 179-232.
- Galvão, P. M. A., Rebelo, M. F., Guimarães, J. R. D., Torres, J. P. M., Malm, O., 2009. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* 13, 59-66.
- Galvão, M.S., Pereira, O.M., Hilsdorf, A.W., 2013. Molecular identification and distribution of mangrove oysters (*Crassostrea*) in an estuarine ecosystem in Southeast Brazil: implications for aquaculture and fisheries management. *Aquacult. Res.* 44(10), 1589-1601.
- Gardunho, D.C.L., Gomes, C.P., Tagliaro, C.H., Beasley, C.R., 2012. Settlement of an unidentified oyster (*Crassostrea*) and other epibenthos on plastic substrates at a northern Brazilian mangrove island. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* 16(1), 41-51.
- Giacomin, M., Jorge, M. B., Bianchini, A., 2014. Effects of copper exposure on the energy metabolism in juveniles of the marine clam *Mesodesma mactroides*. *Aquat. Toxicol.* 152, 30-37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.03.025>
- FAO, 2018. The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the sustainable development goals. Rome. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. <http://www.fao.org/3/I9540EN/i9540en.pdf>
- Fairbridge, R.W., 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: Olausson, E. and Cato, I. (Eds), *Chemistry and biogeochemistry of estuaries*. New York, pp. 1-35
- Forstener, U., Wittmann, G. T. W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 1 st ed. Springer, New York.
- Hart, B. T., Davies, S. H. R., 1981. Trace metal speciation in the freshwater and estuarine regions of the Yarra River, Victoria. *Estuar Coast Shelf Sci.* 12, 353-374. [http://dx.doi.org/10.1016/s0302-3524\(81\)80001-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0302-3524(81)80001-1)
- He, M., Ke, C.H., Tian, L., Li, H.B., 2015. Bioaccessibility and Health Risk Assessment of Cu, Cd, and Zn in “Colored” Oysters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 595-606.
- ICMBio, 2013. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Boletim estatístico da pesca e aquicultura Brasil de 2010. Brasília.
- ICMBio, 2018. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Atlas dos manguezais do Brasil. Disponível em: [http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/manguezais/atlas\\_dos\\_manguezais\\_do\\_brasil.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/manguezais/atlas_dos_manguezais_do_brasil.pdf)
- Ignacio, B.L., Absher, T.M., Lazoski, A.M., Solé-Cava, A.M., 2000. Genetic evidence of the presence of two species of *Crassostrea* (*Bivalvia*, *Ostreidae*) on the coast of Brazil. *Mar. Biol.* 136, 987-991. <https://doi.org/10.1007/s002270000252>
- Jorge, M. B., Loro, V. L., Bianchini, A., Wood, C. M., Gillis, P. L., 2013. Mortality, bioaccumulation and physiological responses in juvenile freshwater mussels (*Lampsilis siliquoidea*) chronically exposed to copper. *Aquat. Toxicol.* 126, 137-147. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.10.014>

- Jorge, M. B., Lauer, M. M., Martins, C. D. M. G., Bianchini, A., 2016. Impaired regulation of divalent cations with acute copper exposure in the marine clam *Mesodesma mactroides*. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 179, 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2015.09.003>
- Lacerda, L. D., 2009. Manguezais, ecossistemas-chave sob ameaça. Scientific American Brasil. São Paulo: Duetto. Oceanos: origens, transformações e o futuro.
- Lazoski, C., 2004. Sistemática molecular e genética populacional de ostras brasileiras (*Crassostrea* spp.), Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Lazoski, C., Gusmao, J., Boudry Pierre, Sole-Cava, A. M., 2011. Phylogeny and phylogeography of Atlantic oyster species: evolutionary history, limited genetic connectivity and isolation by distance. *Mar. Ecology-progress Series*, 426, 197-212. Publisher's official version: <https://doi.org/10.3354/meps09035>.
- Lemire J. A., Harrison J. J., Turner R. J., 2013. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications. *Nat. Rev. Microbiol.* 11, 371-384.
- Lopes, T. M., Barcarolli, I. F., Oliveira, C. B., Souza, M. M., Bianchini, A., 2011. Effect of copper on ion content in isolated mantle cells of the marine clam *Mesodesma mactroides*. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1582-1585.
- Lopes, R. G. P. S., 2016. Identificação de ostras nativas do Maranhão utilizando o código COI. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Maranhão.
- Lopes, R.G.P.S., Antonio, I.G., Tchaika, L., Barros, M.C., Fraga, E., 2018. Molecular identification of native oysters on the coast of Maranhão, Brazil. *Boletim do Instituto de Pesca.* 44 (4), 725-729.
- Karbassi, A. R., Heidari, M., 2015. An investigation on role of salinity, pH and DO on heavy metals elimination throughout estuarialmixture. *Global. J. Environ. Sci. Manage.* 1, 41-46.
- Kimmel, D. G., Newell, R. I. E., 2007. The influence of climate variation on eastern oyster (*Crassostrea virginica*) juvenile abundance in Chesapeake Bay. *Limnol. Oceanogr.* 52, 959–965. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.3.0959>
- Kulkarni, R., Deobagkar, D., Zinjarde, S., 2018. Metals in mangrove ecosystems and associated biota: a global perspective. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 153, 215-228. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.021>
- La valley, K.J., Jones, S., Gomez-Chiarri, M., Dealteris, J., Rice. M., 2009. Bacterial Community Profiling of the Eastern Oyster (*Crassostrea virginica*): Comparison of Culture-Dependent and Culture-Independent Outcomes. *J. Shellfish Res.* 28, 827-835.
- Lapègue, S., Boutet, I., Leitão, A., Heuvertebise, S., Garcia, P., Thiriot- Quiévreux, C., Boudry, P., 2002. Trans-Atlantic distribution of mangrove oyster species revealed by 16S mtDNA and karyological analyses. *Biol. Bull.* 202, 232-242.
- Lemire, J. A., Harrison, J. J., Turner R. J., 2013. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications. *Nat. Rev. Microbiol.* 11, 371-384.

- Machado, A.A.S., Hoff, M.L.M., Klein, R.D., Cardozo, J.G., Giacomini, M.M., Pinho, G.L.L., Bianchini, A., 2013. Biomarkers of waterborne copper exposure in the guppy *Poecilia vivipara* acclimated to salt water. *Aquat. Toxicol.* 138, 60-69.
- Machado, A. A. S., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281.
- McGeer, J. C., Wood, C. M., 1998. Protective effects of water Cl<sup>-</sup> on physiological responses to waterborne silver in rainbow trout. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 55, 2447-2454. <https://doi.org/10.1139/f98-133>
- Melo, C.M.R., Silva, F.C., Gomes, C.H.A.M., Solé-Cava, A.M., Lazoski, C., 2010. *Crassostrea gigas* in natural oyster banks in southern Brazil. *Biol. Invasions.* 12, 441-449. <https://doi.org/10.1007/s10530-009-9475-7>
- Millero, F.J., 2013. Chemical oceanography, 4th ed. CRC Press. Taylor & Francis Group, Florida.
- MMA, 2018. Ministério do Meio Ambiente, Brasil. Programa Nacional para Conservação da Linha de Costa – PROCOSTA. Brasília, DF. Modo de acesso: World Wide Web: ISBN: 978-85-7738-362-7.
- Neumann, B., Vafeidis, A. T., Zimmermann, J., Nicholls, R. J., 2015. Future Coastal Population Growth and Exposure to Sea-Level Rise and Coastal Flooding - A Global Assessment. *PLoS ONE.* 10, e0118571. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0118571>
- Phillips, D. J. H., Rainbow, P. S., 1993. Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants. Applied Science Publishers, Barking.
- Poli, C. R., Littlepage, J., 1999. Desenvolvimento do Cultivo de Moluscos no Estado de Santa Catarina, p. 163-182. In: Anais Aquicultura Brasil. Recife, I Congresso Sul Americano de Aquicultura.
- Pritchard, D. W., 1967. What is an estuary: a physical viewpoint. *Am. Assoc. Ad. Sci.* 83, 3-5.
- Rainbow, P. S., 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 183-192. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00116-5](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00116-5)
- Ribeiro, E. B., Bastos, L. S., Almeida, Z. S., Carvalho Neta, R. N. F., Costa, F. N., 2016. Perfil socioeconômico dos marisqueiros e condições higiênicas adotadas na cadeia produtiva de ostra (*Mollusca*, *Bivalvia*). *Arq. Cienc. Vet. Zool. UNIPAR, Umuarama.* 19, 209-214.
- Santos, L. C. M., Gasalla, M. A., Dahdouh-Guebas, F., Bitencourt, M. D., 2017. Socio-ecological assessment for environmental planning in coastal fishery areas: A case study in Brazilian mangroves. *Ocean Coast. Manage.* 138, 60-69. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.01.009>
- Sany, S. B. T., Salleh, A., Sulaiman, A. H., Sasekumar, A., Rezayi, M., Tehrani, G. M., 2012. Heavy metal contamination in water and sediment of the Port Klang coastal area, Selangor, Malaysia. *Envir. Earth Sci.* 69, 2013-2025.
- Schaeffer-Novelli, Y., Cintrón-Molero, G., Soares M. L. G., de-Rosa T., 2000. Brazilian mangroves. *Aquat. Ecosys. Health Manage.* 3, 561-570.

- Sharifuzzaman S. M., Rahman, H., Ashekuzzaman, S. M., Islam, M. M., Chowdhury, S. R., Hossain, M. S., 2016. Heavy metals accumulation in coastal sediments. In: Hasegawa, H., Rahman, I. M. M., Rahman MA (Eds.) Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils. Springer, Japan, pp. 21-42.
- Shenai-Tirodkar, P., Gauns, M., Kumar, G., Ansari, Z., 2018. Seasonal variations and relationships between environmental parameters and heavy metal concentrations in tissues of *Crassostrea* species and in its ambience from the tropical estuaries. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 20930-20945.
- Tamás, M. J., Sharma, S. K., Ibstedt, S., Jacobson, T., Christen, P., 2014. Heavy metals and metalloids as a cause for protein misfolding and aggregation. *Biomolecules.* 4, 252-67. <https://doi.org/10.1016/10.3390/biom4010252>
- Turner, A., 2003. Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. *Sci. Total Environ.* 314-316, 599-612.
- Turner, A., Le Roux, S. M., Millward, G.E., 2004. Speciation and partitioning of cadmium and zinc in two contrasting estuaries: the role of hydrophobic organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 49, 11-9.
- UNEP e UN-HABITAT, 2005. Coastal area pollution - the role of cities. Disponível em: [http://www.unep.org/urban\\_environment/PDFs/Coastal\\_Pollution\\_Role\\_of\\_Cities.pdf](http://www.unep.org/urban_environment/PDFs/Coastal_Pollution_Role_of_Cities.pdf). Acessado em 01/12/2018.
- Vaezzadeh, V., Zakaria, M. P., Bong, C. W., Masood, N., Mohsen Magam, S., Alkhadher, S., 2017. Mangrove Oyster (*Crassostrea belcheri*) as a Biomonitor Species for Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Sediment of the West Coast of Peninsular Malaysia. *Polycycl. Aromat. Compd.* 1-16. <https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1348366>
- Vaisman, A. G., Marins, R. V., Lacerda, L. D., 2005. Characterization of the Mangrove Oyster, *Crassostrea rhizophorae*, as a Biomonitor for Mercury in Tropical Estuarine Systems, Northeast Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74, 582-588.
- Varela, E. S., Beasley, C. R., Schneider, H., Sampaio, I., Marques-Silva, N. S., Tagliaro, C. H., 2007. Molecular phylogeny of man grove oysters (*Crassostrea*) from Brazil. *J. Molluscan Stud.* 7, 229-23.
- Warren, L. A., Haack, E. A., 2001. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth Sci. Rev.* 54, 261-320.
- Wootton, E. C., Dyrinda, E. A., Pipe, R. K., Ratcliffe, N. A., 2003. Comparisons of PAH-induced immunomodulation in three bivalve molluscs. *Aquat. Toxicol.* 65, 13-25. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(03\)00098-5](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(03)00098-5)
- Wysocki R., Tamás M.J., 2010. How *Saccharomyces cerevisiae* copes with toxic metals and metalloids. *FEMS Microbiol. Rev.* 34, 925-951.
- Yetisen, A. K., Akram, M. S., & Lowe, C. R., 2013. Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices. *Lab Chip.* 13, 2210-2251.

Zafra-Stone, S., Bagchi, M., Preuss, H. G., Bagchi, D., 2007. Benefits of chromium (III) complexes in animal and human health. *Nutri. Biochem Chromium (III)*. 183-206.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64121-2.00008-8>

## APÊNDICE

Tabela A. Variação dos parâmetros físicos e químicos do estuário do rio Paciência durante o período seco (out e nov/17) e chuvoso (mar e abr/18).

| CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA |          |             |           |       |                       |           |       |     |     |           |                       |           |       |                                   |           |       |
|------------------------|----------|-------------|-----------|-------|-----------------------|-----------|-------|-----|-----|-----------|-----------------------|-----------|-------|-----------------------------------|-----------|-------|
| Campanhas              | Estações | Temperatura |           |       | Salinidade            |           |       | pH  |     |           | Oxigênio dissolvido   |           |       | Material particulado em suspensão |           |       |
|                        |          | SUP         | FUN       | Média | SUP                   | FUN       | Média | SUP | FUN | Média     | SUP                   | FUN       | Média | SUP                               | FUN       | Média |
|                        |          | (°C)        | sup e fun |       | (g kg <sup>-1</sup> ) | sup e fun |       |     |     | sup e fun | (mg L <sup>-1</sup> ) | sup e fun |       | (mg L <sup>-1</sup> )             | sup e fun |       |
| out, 2017              | P01      | 30,0        | 30,0      | 30,0  | 8,0                   | 18,0      | 13,0  | 7,5 | 7,4 | 7,5       | 5,8                   | 4,8       | 5,3   | 35,1                              | 36,3      | 35,7  |
|                        | P02      | 31,0        | 31,0      | 31,0  | 18,0                  | 26,0      | 22,0  | 7,6 | 7,7 | 7,6       | 6,7                   | 5,6       | 6,2   | 33,8                              | 37,5      | 35,6  |
|                        | P03      | 30,5        | 30,0      | 30,3  | 18,0                  | 26,0      | 22,0  | 7,7 | 7,7 | 7,7       | 7,3                   | 5,7       | 6,5   | 46,0                              | 46,2      | 46,1  |
|                        | P04      | 30,5        | 30,0      | 30,3  | 28,0                  | 32,0      | 30,0  | 7,9 | 8,0 | 8,0       | 10,9                  | 8,7       | 9,8   | 87,2                              | 133,6     | 110,4 |
|                        | P05      | 30,5        | 30,0      | 30,3  | 37,0                  | 38,0      | 37,5  | 8,0 | 8,0 | 8,0       | 6,4                   | 6,1       | 6,2   | 37,1                              | 56,9      | 47,0  |
|                        | Média    | 30,5        | 30,2      | -     | 21,8                  | 28,0      | -     | 7,7 | 7,8 | -         | 7,4                   | 6,2       | -     | 47,8                              | 62,1      | -     |
| nov, 2017              | P01      | 31,0        | 30,0      | 30,5  | 10,0                  | 17,0      | 13,5  | 7,5 | 7,6 | 7,5       | 3,9                   | 3,9       | 3,9   | 12,5                              | 31,4      | 21,9  |
|                        | P02      | 30,1        | 30,0      | 30,0  | 18,0                  | 23,0      | 20,5  | 7,7 | 7,8 | 7,7       | 4,0                   | 4,0       | 4,0   | 20,9                              | 26,4      | 23,6  |
|                        | P03      | 30,1        | 30,1      | 30,1  | 24,0                  | 28,0      | 26,0  | 7,8 | 7,8 | 7,8       | 4,5                   | 3,8       | 4,1   | 1,8                               | 9,4       | 5,6   |
|                        | P04      | 30,0        | 29,1      | 29,6  | 31,0                  | 33,0      | 32,0  | 7,9 | 7,9 | 7,9       | 4,2                   | 3,7       | 3,9   | 37,0                              | 49,1      | 43,0  |
|                        | P05      | 30,0        | 29,0      | 29,5  | 35,0                  | 34,0      | 34,5  | 8,1 | 8,1 | 8,1       | 4,1                   | 3,9       | 4,0   | 42,4                              | 60,4      | 51,4  |
|                        | Média    | 30,2        | 29,6      | -     | 23,6                  | 27,0      | -     | 7,8 | 7,8 | -         | 4,1                   | 3,9       | -     | 22,9                              | 35,3      | -     |
| mar, 2018              | P01      | 30,1        | 30,0      | 30,0  | 0,0                   | 10,0      | 5,0   | 7,3 | 7,4 | 7,4       | 2,7                   | 3,2       | 3,0   | 35,3                              | 42,0      | 38,6  |
|                        | P02      | 29,8        | 29,5      | 29,7  | 8,0                   | 12,0      | 10,0  | 7,4 | 7,6 | 7,5       | 3,2                   | 3,6       | 3,4   | 32,8                              | 38,5      | 35,6  |
|                        | P03      | 30,0        | 31,1      | 30,6  | 13,0                  | 15,0      | 14,0  | 7,5 | 7,5 | 7,5       | 3,4                   | 3,7       | 3,5   | 25,5                              | 42,6      | 34,1  |
|                        | P04      | 31,0        | 30,8      | 30,9  | 16,0                  | 18,0      | 17,0  | 7,7 | 7,7 | 7,7       | 4,0                   | 4,3       | 4,1   | 22,5                              | 24,1      | 23,3  |
|                        | P05      | 31,0        | 31,0      | 31,0  | 20,0                  | 24,0      | 22,0  | 8,0 | 8,0 | 8,0       | 5,7                   | 5,9       | 5,8   | 28,1                              | 25,0      | 26,6  |
|                        | Média    | 30,4        | 30,5      | -     | 11,4                  | 15,8      | -     | 7,6 | 7,7 | -         | 3,8                   | 4,1       | -     | 28,8                              | 34,5      | -     |

|                     |               |             |             |             |             |             |             |            |            |            |            |            |             |             |              |              |
|---------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| abr, 2018           | <b>P01</b>    | 29,0        | 29,0        | <b>29,0</b> | 0,0         | 12,0        | <b>6,0</b>  | 7,6        | 7,3        | <b>7,4</b> | 2,6        | 3,0        | <b>2,8</b>  | 127,4       | 51,7         | <b>89,5</b>  |
|                     | <b>P02</b>    | 28,5        | 29,0        | <b>28,8</b> | 5,0         | 12,0        | <b>8,5</b>  | 7,2        | 7,1        | <b>7,2</b> | 2,7        | 3,0        | <b>2,9</b>  | 38,5        | 678,0        | <b>358,2</b> |
|                     | <b>P03</b>    | 29,0        | 29,0        | <b>29,0</b> | 7,0         | 12,0        | <b>9,5</b>  | 7,3        | 7,3        | <b>7,3</b> | 3,3        | 3,2        | <b>3,2</b>  | 42,9        | 284,4        | <b>163,6</b> |
|                     | <b>P04</b>    | 30,0        | 30,0        | <b>30,0</b> | 16,0        | 20,0        | <b>18,0</b> | 7,3        | 7,7        | <b>7,5</b> | 3,6        | 3,6        | <b>3,6</b>  | 23,2        | 86,1         | <b>54,6</b>  |
|                     | <b>P05</b>    | 30,0        | 30,5        | <b>30,3</b> | 24,0        | 26,0        | <b>25,0</b> | 7,5        | 7,7        | <b>7,6</b> | 4,3        | 4,8        | <b>4,5</b>  | 11,4        | 34,9         | <b>23,1</b>  |
| <b>Média</b>        |               | <b>29,3</b> | <b>29,5</b> | <b>-</b>    | <b>10,4</b> | <b>16,4</b> | <b>-</b>    | <b>7,4</b> | <b>7,4</b> | <b>-</b>   | <b>3,3</b> | <b>3,5</b> | <b>-</b>    | <b>48,6</b> | <b>227,0</b> | <b>-</b>     |
| <b>DADOS GERAIS</b> |               |             |             |             |             |             |             |            |            |            |            |            |             |             |              |              |
| <b>Seca</b>         | <b>Média</b>  | 30,4        | 29,9        | <b>30,1</b> | 22,7        | 27,5        | <b>25,1</b> | 7,8        | 7,8        | <b>7,8</b> | 5,8        | 5,0        | <b>5,4</b>  | 35,4        | 48,7         | <b>42,0</b>  |
|                     | <b>DP</b>     | 0,4         | 0,6         | <b>0,5</b>  | 10,0        | 6,9         | <b>8,7</b>  | 0,2        | 0,2        | <b>0,2</b> | 2,2        | 1,6        | <b>1,9</b>  | 22,9        | 33,4         | <b>28,7</b>  |
|                     | <b>Máximo</b> | 31,0        | 31,0        | <b>31,0</b> | 37,0        | 38,0        | <b>38,0</b> | 8,1        | 8,1        | <b>8,1</b> | 10,9       | 8,7        | <b>10,9</b> | 87,2        | 133,6        | <b>133,6</b> |
|                     | <b>Mínimo</b> | 30,0        | 29,0        | <b>29,0</b> | 8,0         | 17,0        | <b>8,0</b>  | 7,5        | 7,4        | <b>7,4</b> | 3,9        | 3,7        | <b>3,7</b>  | 1,8         | 9,4          | <b>1,8</b>   |
| <b>Chuva</b>        | <b>Média</b>  | 29,8        | 30,0        | <b>29,9</b> | 10,9        | 16,1        | <b>13,5</b> | 7,5        | 7,5        | <b>7,5</b> | 3,6        | 3,8        | <b>3,7</b>  | 38,7        | 130,7        | <b>84,7</b>  |
|                     | <b>DP</b>     | 0,8         | 0,8         | <b>0,8</b>  | 8,2         | 5,6         | <b>7,4</b>  | 0,2        | 0,3        | <b>0,2</b> | 0,9        | 0,9        | <b>0,9</b>  | 32,4        | 207,4        | <b>152,0</b> |
|                     | <b>Máximo</b> | 31,0        | 31,1        | <b>31,1</b> | 24,0        | 26,0        | <b>26,0</b> | 8,0        | 8,0        | <b>8,0</b> | 5,7        | 5,9        | <b>5,9</b>  | 127,4       | 678,0        | <b>678,0</b> |
|                     | <b>Mínimo</b> | 28,5        | 29,0        | <b>28,5</b> | 0,0         | 10,0        | <b>0,0</b>  | 7,2        | 7,1        | <b>7,1</b> | 2,6        | 3,0        | <b>2,6</b>  | 11,4        | 24,1         | <b>11,4</b>  |

Tabela B. Níveis de bioacumulação de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em *C. gasar* ao longo de diferentes gradientes físico-químicos no ERP, durante o período seco (out e nov/17) e chuvoso (mar e abr/18). Valores expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.

| Campanhas               | Estações          |       | Concentração de metais em ostras-Estuário do rio Paciência |        |       |       |        |        |       |        |
|-------------------------|-------------------|-------|------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
|                         |                   |       | Al                                                         | Cd     | Cr    | Cu    | Fe     | Mn     | Pb    | Zn     |
| µg g <sup>-1</sup> p.s. |                   |       |                                                            |        |       |       |        |        |       |        |
| out/17                  | P1                | Média | 415,31                                                     | 0,09   | 0,40  | 22,09 | 337,42 | 24,24  | 0,30  | 932,62 |
|                         |                   | DP    | 79,67                                                      | 0,05   | 0,14  | 2,13  | 53,08  | 4,43   | 0,07  | 48,01  |
|                         |                   | CV %  | 19,18                                                      | 54,24  | 34,55 | 9,65  | 15,73  | 18,27  | 25,30 | 5,15   |
|                         | P2                | Média | 404,72                                                     | 0,06   | 0,69  | 21,80 | 288,15 | 23,77  | 0,38  | 881,33 |
|                         |                   | DP    | 140,98                                                     | 0,01   | 0,19  | 4,13  | 61,82  | 4,93   | 0,13  | 141,14 |
|                         |                   | CV %  | 34,83                                                      | 22,26  | 28,29 | 18,94 | 21,45  | 20,74  | 34,91 | 16,01  |
|                         | P3                | Média | 192,98                                                     | 0,10   | 0,20  | 24,88 | 191,32 | 13,43  | 0,39  | 872,08 |
|                         |                   | DP    | 49,48                                                      | 0,03   | 0,07  | 4,73  | 51,06  | 5,00   | 0,06  | 209,21 |
|                         |                   | CV %  | 25,64                                                      | 26,60  | 32,57 | 19,02 | 26,69  | 37,22  | 14,04 | 23,99  |
|                         | P4                | Média | 175,65                                                     | 0,13   | 3,82  | 24,19 | 191,91 | 23,13  | 0,10  | 498,00 |
|                         |                   | DP    | 43,21                                                      | 0,04   | 0,34  | 4,19  | 34,77  | 1,25   | 0,02  | 86,42  |
|                         |                   | CV %  | 24,60                                                      | 33,30  | 8,91  | 17,34 | 18,12  | 5,41   | 24,42 | 17,35  |
|                         | P5                | Média | 162,54                                                     | 0,23   | 4,01  | 29,13 | 144,05 | 8,12   | 0,02  | 356,98 |
|                         |                   | DP    | 36,40                                                      | 0,04   | 0,65  | 5,41  | 35,77  | 1,37   | 0,01  | 63,89  |
|                         |                   | CV %  | 22,40                                                      | 15,86  | 16,24 | 18,58 | 24,83  | 16,83  | 47,26 | 17,90  |
|                         | Média da Campanha |       |                                                            | 270,24 | 0,12  | 1,82  | 24,42  | 230,57 | 18,54 | 0,24   |
| nov/17                  | P1                | Média | 162,51                                                     | 0,05   | 3,59  | 17,81 | 110,15 | 18,83  | 0,14  | 772,57 |
|                         |                   | DP    | 34,12                                                      | 0,02   | 0,16  | 2,68  | 16,88  | 1,97   | 0,01  | 121,45 |
|                         |                   | CV %  | 21,00                                                      | 37,19  | 4,52  | 15,02 | 15,32  | 10,45  | 7,37  | 15,72  |
|                         | P2                | Média | 159,01                                                     | 0,05   | 3,56  | 15,54 | 161,44 | 20,75  | 0,20  | 928,87 |
|                         |                   | DP    | 19,17                                                      | 0,02   | 0,26  | 3,39  | 20,61  | 3,74   | 0,01  | 126,33 |
|                         |                   | CV %  | 12,06                                                      | 35,26  | 7,33  | 21,85 | 12,77  | 18,01  | 4,57  | 13,60  |

|        |                   |       |        |       |       |       |        |       |       |         |
|--------|-------------------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|
| mar/18 | P3                | Média | 91,70  | 0,12  | 3,41  | 15,58 | 115,26 | 17,16 | ND    | 481,88  |
|        |                   | DP    | 15,21  | 0,04  | 0,22  | 1,37  | 14,80  | 2,79  |       | 76,95   |
|        |                   | CV %  | 16,59  | 31,10 | 6,51  | 8,80  | 12,84  | 16,23 |       | 15,97   |
|        | P4                | Média | 143,27 | 0,16  | 3,58  | 19,84 | 154,24 | 18,33 | ND    | 483,15  |
|        |                   | DP    | 35,08  | 0,07  | 0,25  | 2,95  | 26,72  | 1,90  |       | 88,76   |
|        |                   | CV %  | 24,49  | 41,75 | 6,89  | 14,86 | 17,32  | 10,38 |       | 18,37   |
|        | P5                | Média | 119,96 | 0,33  | 3,77  | 29,38 | 135,36 | 13,89 | ND    | 328,78  |
|        |                   | DP    | 45,70  | 0,04  | 0,30  | 4,15  | 31,97  | 3,72  |       | 48,44   |
|        |                   | CV %  | 38,09  | 13,38 | 8,01  | 14,13 | 23,62  | 26,79 |       | 14,73   |
|        | Média da Campanha |       | 135,29 | 0,15  | 3,58  | 19,63 | 135,29 | 17,79 | 0,17  | 599,05  |
|        | P1                | Média | 481,23 | 0,05  | 4,32  | 28,30 | 315,38 | 13,08 | 0,18  | 1350,79 |
|        |                   | DP    | 132,22 | 0,03  | 0,60  | 3,97  | 71,16  | 2,46  | 0,03  | 171,99  |
|        |                   | CV %  | 27,47  | 62,89 | 13,92 | 14,04 | 22,56  | 18,81 | 19,02 | 12,73   |
|        | P2                | Média | 371,39 | 0,04  | 4,04  | 29,97 | 294,17 | 10,30 | 0,18  | 1777,26 |
|        |                   | DP    | 70,01  | 0,03  | 0,27  | 5,65  | 32,03  | 1,61  | 0,07  | 298,96  |
|        |                   | CV %  | 18,85  | 69,81 | 6,78  | 18,84 | 10,89  | 15,67 | 38,82 | 16,82   |
| abr/17 | P3                | Média | 263,80 | 0,11  | 3,89  | 32,61 | 217,33 | 15,64 | 0,16  | 1148,63 |
|        |                   | DP    | 47,80  | 0,02  | 0,33  | 3,20  | 27,82  | 2,39  | 0,06  | 157,04  |
|        |                   | CV %  | 18,12  | 22,64 | 8,39  | 9,80  | 12,80  | 15,31 | 37,24 | 13,67   |
|        | P4                | Média | 241,83 | 0,11  | 4,48  | 33,00 | 250,04 | 14,42 | 0,21  | 1052,66 |
|        |                   | DP    | 25,76  | 0,02  | 0,42  | 15,75 | 19,20  | 2,44  | 0,04  | 178,08  |
|        |                   | CV %  | 10,65  | 16,21 | 9,44  | 47,74 | 7,68   | 16,92 | 17,10 | 16,92   |
|        | P5                | Média | 107,26 | 0,31  | 3,75  | 36,84 | 115,51 | 16,00 | 0,28  | 479,24  |
|        |                   | DP    | 18,96  | 0,05  | 0,31  | 6,30  | 7,12   | 1,94  | 0,11  | 74,93   |
|        |                   | CV %  | 17,67  | 16,88 | 8,38  | 17,09 | 6,17   | 12,09 | 40,32 | 15,63   |
|        | Média da Campanha |       | 293,10 | 0,12  | 4,09  | 32,14 | 238,48 | 13,89 | 0,20  | 1161,72 |
|        | P1                | Média | 483,95 | 0,10  | 4,21  | 26,34 | 459,57 | 15,04 | 0,10  | 1413,78 |
|        |                   | DP    | 85,66  | 0,02  | 0,51  | 4,35  | 40,99  | 1,90  | 0,04  | 171,54  |
|        |                   | CV %  | 17,70  | 21,22 | 12,17 | 16,52 | 8,92   | 12,61 | 39,12 | 12,13   |

|                     |        |        |       |       |       |        |       |       |         |
|---------------------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|
| P2                  | Média  | 412,28 | 0,06  | 4,14  | 32,58 | 428,17 | 16,18 | 0,26  | 1967,20 |
|                     | DP     | 113,68 | 0,04  | 0,37  | 9,51  | 91,89  | 3,20  | 0,11  | 392,83  |
|                     | CV %   | 27,57  | 63,50 | 8,84  | 29,20 | 21,46  | 19,77 | 44,25 | 19,97   |
| P3                  | Média  | 299,78 | 0,09  | 4,24  | 39,25 | 278,88 | 18,03 | 0,19  | 1443,70 |
|                     | DP     | 69,86  | 0,02  | 0,32  | 7,23  | 55,20  | 3,17  | 0,03  | 247,15  |
|                     | CV %   | 23,30  | 25,21 | 7,49  | 18,42 | 19,79  | 17,59 | 16,54 | 17,12   |
| P4                  | Média  | 242,47 | 0,06  | 4,12  | 22,28 | 183,76 | 13,57 | 0,04  | 992,05  |
|                     | DP     | 35,97  | 0,02  | 0,54  | 4,25  | 22,01  | 1,97  | 0,01  | 270,84  |
|                     | CV %   | 14,83  | 31,52 | 13,00 | 19,06 | 11,97  | 14,51 | 22,63 | 27,30   |
| P5                  | Média  | 109,62 | 0,27  | 3,57  | 23,04 | 85,93  | 14,08 | 0,24  | 340,52  |
|                     | DP     | 31,58  | 0,04  | 0,40  | 3,89  | 13,30  | 2,21  | 0,09  | 70,84   |
|                     | CV %   | 28,81  | 14,66 | 11,11 | 16,90 | 15,47  | 15,69 | 38,90 | 20,80   |
| Média da Campanha   |        | 309,62 | 0,12  | 4,06  | 28,70 | 287,27 | 15,38 | 0,16  | 1231,45 |
| <b>DADOS GERAIS</b> |        |        |       |       |       |        |       |       |         |
| Seca                | Média  | 202,76 | 0,13  | 2,70  | 22,02 | 182,93 | 18,17 | 0,22  | 653,63  |
|                     | DP     | 112,88 | 0,09  | 1,58  | 4,98  | 74,55  | 5,19  | 0,14  | 245,77  |
|                     | Máximo | 415,31 | 0,33  | 4,01  | 29,38 | 337,42 | 24,24 | 0,39  | 932,62  |
|                     | Mínimo | 91,70  | 0,05  | 0,20  | 15,54 | 110,15 | 8,12  | 0,02  | 328,78  |
| Chuva               | Média  | 301,36 | 0,12  | 4,08  | 30,42 | 262,87 | 14,64 | 0,18  | 1196,58 |
|                     | DP     | 135,71 | 0,09  | 0,27  | 5,55  | 120,89 | 2,10  | 0,07  | 513,74  |
|                     | Máximo | 483,95 | 0,31  | 4,48  | 39,25 | 459,57 | 18,03 | 0,28  | 1967,20 |
|                     | Mínimo | 107,26 | 0,04  | 3,57  | 22,28 | 85,93  | 10,30 | 0,04  | 340,52  |

Tabela C. Comparação da ANVISA com os níveis de bioacumulação de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em *C. gasar* ao longo de diferentes gradientes físicos e químicos no ERP, durante o período seco (out e nov/17) e chuvoso (mar e abr/18). Valores expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.u.

| Camp.                         | Estações | Al    | Cd   | Cr          | Cu   | Fe    | Mn   | Pb   | Zn            |
|-------------------------------|----------|-------|------|-------------|------|-------|------|------|---------------|
| $\mu\text{g g}^{-1}$ de p. ú. |          |       |      |             |      |       |      |      |               |
| out/17                        | P1       | 61,08 | 0,01 | 0,06        | 3,25 | 49,62 | 3,56 | 0,04 | <b>137,15</b> |
|                               | P2       | 59,52 | 0,01 | <b>0,10</b> | 3,21 | 42,37 | 3,50 | 0,06 | <b>129,61</b> |
|                               | P3       | 28,38 | 0,01 | 0,03        | 3,66 | 28,13 | 1,97 | 0,06 | <b>128,25</b> |
|                               | P4       | 25,83 | 0,02 | <b>0,56</b> | 3,56 | 28,22 | 3,40 | 0,01 | <b>73,24</b>  |
|                               | P5       | 23,90 | 0,03 | <b>0,59</b> | 4,28 | 21,18 | 1,19 | 0,00 | <b>52,50</b>  |
| nov/17                        | P1       | 23,90 | 0,01 | <b>0,53</b> | 2,62 | 16,20 | 2,77 | 0,02 | <b>113,61</b> |
|                               | P2       | 23,38 | 0,01 | <b>0,52</b> | 2,28 | 23,74 | 3,05 | 0,02 | <b>136,60</b> |
|                               | P3       | 13,49 | 0,02 | <b>0,50</b> | 2,29 | 16,95 | 2,52 | ND   | <b>70,86</b>  |
|                               | P4       | 21,07 | 0,02 | <b>0,53</b> | 2,92 | 22,68 | 2,70 | ND   | <b>71,05</b>  |
|                               | P5       | 17,64 | 0,05 | <b>0,55</b> | 4,32 | 19,91 | 2,04 | ND   | 48,35         |
| mar/18                        | P1       | 70,77 | 0,01 | <b>0,64</b> | 4,16 | 46,38 | 1,92 | 0,03 | <b>198,65</b> |
|                               | P2       | 54,62 | 0,01 | <b>0,59</b> | 4,41 | 43,26 | 1,52 | 0,03 | <b>261,36</b> |
|                               | P3       | 38,79 | 0,02 | <b>0,57</b> | 4,80 | 31,96 | 2,30 | 0,02 | <b>168,92</b> |
|                               | P4       | 35,56 | 0,02 | <b>0,66</b> | 4,85 | 36,77 | 2,12 | 0,03 | <b>154,80</b> |
|                               | P5       | 15,77 | 0,05 | <b>0,55</b> | 5,42 | 16,99 | 2,35 | 0,04 | <b>70,48</b>  |
| abr/18                        | P1       | 71,17 | 0,01 | <b>0,62</b> | 3,87 | 67,58 | 2,21 | 0,01 | <b>207,91</b> |
|                               | P2       | 60,63 | 0,01 | <b>0,61</b> | 4,79 | 62,97 | 2,38 | 0,04 | <b>289,29</b> |
|                               | P3       | 44,09 | 0,01 | <b>0,62</b> | 5,77 | 41,01 | 2,65 | 0,03 | <b>212,31</b> |
|                               | P4       | 35,66 | 0,01 | <b>0,61</b> | 3,28 | 27,02 | 2,00 | 0,01 | <b>145,89</b> |
|                               | P5       | 16,12 | 0,04 | <b>0,52</b> | 3,39 | 12,64 | 2,07 | 0,03 | <b>50,08</b>  |
| Limites ANVISA                |          |       | 2,0  | 0,1         | 30,0 |       |      | 1,5  | 50            |

Cd e Pb: (RDC 42/2013-ANVISA); Cr, Cu e Zn: (ANVISA, 1965; ANVISA, 1998)

Tabela D. Matriz de correlação de Pearson dos níveis de bioacumulação de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em *C. gasar* com os parâmetros Salinidade, pH, OD e MPS, considerando todas as campanhas e estações de amostragens.

| Matriz de Correlação de Pearson |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                 | Al | Cd    | Cr    | Cu    | Fe    | Mn    | Pb    | Zn    | Sal   | pH    | OD    | MPS   |
| Al                              |    | -0,59 | -0,10 | 0,44  | 0,93  | 0,08  | 0,34  | 0,78  | -0,76 | -0,74 | -0,32 | 0,36  |
| Cd                              |    |       | 0,12  | -0,04 | -0,52 | -0,26 | -0,23 | -0,69 | 0,65  | 0,70  | 0,25  | -0,19 |
| Cr                              |    |       |       | 0,13  | -0,03 | -0,44 | -0,61 | 0,16  | -0,10 | -0,03 | -0,41 | 0,20  |
| Cu                              |    |       |       |       | 0,46  | -0,27 | 0,43  | 0,48  | -0,42 | -0,39 | 0,03  | 0,35  |
| Fe                              |    |       |       |       |       | 0,09  | 0,30  | 0,81  | -0,71 | -0,70 | -0,31 | 0,55  |
| Mn                              |    |       |       |       |       |       | 0,28  | -0,10 | -0,03 | -0,02 | 0,33  | 0,04  |
| Pb                              |    |       |       |       |       |       |       | 0,30  | -0,38 | -0,35 | 0,17  | 0,11  |
| Zn                              |    |       |       |       |       |       |       |       | -0,86 | -0,84 | -0,54 | 0,56  |
| Sal                             |    |       |       |       |       |       |       |       |       | 0,88  | 0,56  | -0,30 |
| pH                              |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 0,57  | -0,47 |
| OD                              |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | -0,15 |
| MPS                             |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

