

TMUP  
273  
2008

PORTO

FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO



**Análise de Metais Pesados em Ruivo**  
**(*Chelidonichthys lucernus*, LINNAEUS, 1758)**



Relatório de Estágio

Mestrado de Ciências e Tecnologia do Ambiente

QL638.T8  
SEIf A  
2008

2008



FC

Biblioteca  
Faculdade de Ciências  
Universidade do Porto



D000119975

**Análise de Metais Pesados em Ruivo**  
**(*Chelidonichthys lucernus*, LINNAEUS, 1758)**

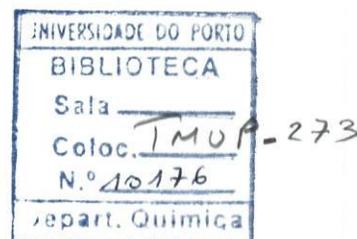


Relatório de Estágio  
Mestrado de Ciências e Tecnologia do Ambiente  
2008

**Análise de Metais Pesados em Ruivo**  
**(*Chelidonichthys lucernus*, LINNAEUS, 1758)**

**Filipa Seixas**

Relatório de Estágio submetido à FCUP para obtenção do grau de mestre  
em  
Ciências e Tecnologia do Ambiente



**Orientador FCUP: Professor Doutor Paulo Santos**

**Orientadores INRB, I.P./IPIMAR Matosinhos: Eng.ª Diana Feijó e Mestre Joana  
Pimenta**

**2008**

Foto conferme a que  
foi decidido pelo júri.  
João Travençolo

## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Paulo Santos pela orientação, paciência e por todos os conselhos úteis que me deu ao longo do estágio.

À Eng.<sup>a</sup> Diana Feijó por todo o incentivo a trabalhar e por me ensinar a ser mais organizada.

À Mestre Joana Pimenta por toda a sapiência transmitida e paciência comigo.

À Dr.<sup>a</sup> Fernanda Castilho por me permitir estagiar no IPIMAR, apesar de todas as dificuldades.

Ao Emanuel Pombal, à Georgina Correia e ao Paulo Castro por toda a sua boa disposição contagiante.

À Dr.<sup>a</sup> Filomena Pombal e à Eng.<sup>a</sup> Adelaide pelo companheirismo e conselhos dados.

À Dr.<sup>a</sup> Marta Gonçalves e à Mestre Mónica Felício por me ensinarem a sobreviver na “selva” que é a lota.

Ao Alberto que me ajudou bastante a integrar no IPIMAR e por toda a amizade.

À Sílvia e à Clarisse por toda a companhia durante o trabalho laboratorial e por fazerem parecer minutos as horas intermináveis em frente ao “terrífico” equipamento Varian SpectrAA 220.

## Resumo

Este trabalho tem por objectivo determinar o teor de metais pesados no ruivo (*Chelidonichthys lucernus*) e relacioná-los com diversos parâmetros biológicos (comprimento, peso e estado de maturação).

As amostras biológicas de ruivos capturados pela Frota do Arrasto, foram obtidas nas instalações da Lota de Matosinhos. Durante a amostragem, foram recolhidos dados de biologia pesqueira úteis ao estudo de *stocks*, tais como comprimento, peso e maturação sexual de cada indivíduo.

Foram retiradas amostras do músculo de ruivo para a quantificação de metais pesados – cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) (mg/kg peso fresco). Os valores determinados em amostras de músculo de *C. lucernus* apresentam-se todos abaixo dos limites estabelecidos por lei (Regulamento CE nº 466/2001): 0,05 mg/kg para o Cd; 0,2 mg/kg para o Pb e 0,5 mg/kg para o Hg.

A relação entre o teor de metais pesados no músculo de *C. lucernus* e os parâmetros biológicos (comprimento, peso e estados de maturação) foi em geral positiva para o Cd e Hg e, negativa para o Pb.

A concentração média de Cd e Hg no músculo do *C. lucernus* nos indivíduos do sexo feminino parece ser maior do que a concentração determinada em amostras de músculo de indivíduos do sexo masculino. A diferença entre o teor nos dois sexos não é significativa. A concentração média de Pb no músculo de *C. lucernus* é maior em indivíduos do sexo masculino do que em indivíduos do sexo feminino e a diferença entre o teor dos dois sexos é significativa.

**Palavras-chave:** *Chelidonichthys lucernus*; biologia pesqueira; metais pesados; cádmio; chumbo; mercúrio; espectrofotometria de absorção atómica com forno de grafite; decomposição térmica com detecção por absorção atómica.

## Abstract

The aim of this work is to access the concentration of trace metals in gurnard (*Chelidonichthys lucernus*) and relate this concentration with the various biological parameters (size, weight and maturation).

The biological samples, from trawling vessels, were obtained at "Lota de Matosinhos" facilities. During sampling, we obtained standard data for fisheries biology analysis like size, weight and sexual maturation.

Samples from gurnard muscle were processed for heavy metal quantification-cadmium (Cd), lead (Pb) and mercury (Hg) (mg/kg fresh weight). The values determined in *C. lucernus* muscle samples are all bellow the legal limits (Regulation EC nº 466/2001): 0,05 mg/kg for Cd; 0,2 mg/kg for o Pb e 0,5 mg/kg for Hg.

The relationship between the concentration of the analyzed metals in *C. lucernus* muscle and the biological parameters (size, weight and maturation) were in general positive for Cd and Hg and negative for Pb.

The mean concentration of Cd e Hg in *C. lucernus* muscle in females appears to be higher than the concentration in males but the differences found in concentration between sexes are not significative. The Pb mean concentration in *C. lucernus* muscle is significantly greater in males than in females.

**Keywords:** *Chelidonichthys lucernus*; fisheries biology; heavy metals; cadmium; lead; mercury; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; flame atomic absorption spectrophotometry.

# Índice

<b>Índice de Tabelas</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>VII</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objectivos	1
1.2 Estado da Arte	1
1.2.1 Ruivo	1
1.2.2 Metais Pesados	2
1.3 Os Metais pesados e o Ruivo	10
<b>2 Metodologia</b>	<b>11</b>
2.1 Amostragem Biológica	11
2.2 Preparação de amostragem	12
2.3 Métodos de detecção de metais pesados	12
2.3.1 Cádmio e chumbo	12
2.3.2 Mercúrio	13
2.3.3 Limite de detecção	14
2.4 Tratamento Estatístico	14
<b>3 Resultados e Discussão</b>	<b>14</b>
3.1 Cádmio	14
3.2 Chumbo	17
2.2. Mercúrio	22
<b>4 Conclusões</b>	<b>26</b>
<b>5 Limitações e trabalhos futuros</b>	<b>27</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>28</b>
<b>6 ANEXOS</b>	<b>36</b>
6.1 Anexo 1 Fotos do processo de filetagem no <i>C. lucernus</i>	36
6.2 Anexo 2 Tabela de valores de cádmio em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	37
6.3 Anexo 3 Tabela de valores de chumbo em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	39
6.4 Anexo 4 Tabela de valores de mercúrio em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	41
6.5 Anexo 5 Tabela de resumo da análise de regressão linear do teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos	45
	IV

<b>6.6 Anexo 6 Tabela de resumo das ANOVA realizadas entre o teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos</b>	<b>46</b>
<b>6.7 Anexo 7 Tabela de resumo da análise de Tukey realizadas entre o teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos</b>	<b>47</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Análises previstas e realizadas para cádmio e chumbo em músculo de <i>C. lucernus</i> .	13
Tabela 2 – Análises previstas e realizadas para mercúrio em músculo de <i>C. lucernus</i> .	13
Tabela 3- Valores de cádmio em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	37
Tabela 4- Valores de chumbo em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	39
Tabela 5- Valores de mercúrio em músculo de <i>C. lucernus</i> e valores dos respectivos parâmetros biológicos	41
Tabela 6- Resumo da análise de regressão linear do teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos.	45
Tabela 7- Resumo das ANOVAS do teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos.	46
Tabela 8- Resumo da análise de Tukey do teor de metais pesados em músculo de <i>C. lucernus</i> e os respectivos parâmetros biológicos.	47

## Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama de extremos e quartis do teor de cádmio em músculo de <i>C. lucernus</i> de cada mês.	15
Figura 2 - Variação do teor de Cd em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do comprimento de cada indivíduo.	15
Figura 3 - Variação do teor de Cd em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do peso de cada indivíduo.	16
Figura 4 - Variação do teor de Cd em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do estado de maturação de cada indivíduo.	16
Figura 5 - Diagrama de extremos e quartis da concentração de Cd no músculo de machos e fêmeas.	17
Figura 6 - Diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> de cada mês.	18
Figura 7 - Variação do teor de Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do comprimento de cada indivíduo.	19
Figura 8 - Variação do teor de Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do peso de cada indivíduo.	20
Figura 9 - Variação do teor do Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do estado de maturação de indivíduos do sexo masculino.	21
Figura 10 - Variação do teor do Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino.	21
Figura 11 - Diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em machos e fêmeas.	22
Figura 12 - Diagrama de extremos e quartis do teor de Hg em músculo de <i>C. lucernus</i> de cada mês.	23
Figura 13 - Variação do teor de Hg em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do comprimento de cada indivíduo.	23
Figura 14 - Variação do teor de Hg músculo de <i>C. lucernus</i> em função do peso para cada indivíduo.	24
Figura 15 - Variação do teor do Hg em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do estado de maturação de indivíduos do sexo masculino.	25
Figura 16 - Variação do teor do Hg em músculo de <i>C. lucernus</i> em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino.	25
Figura 17 - Diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de <i>C. lucernus</i> em machos e fêmeas.	26
Figura 18- Início do corte longitudinal a partir do opérculo	36
Figura 20- Continuação do corte longitudinal do opérculo até à barbatana caudal	36
Figura 19- Remoção da pele do peixe	36
Figura 21- Filetes e peixe remanescente	36

# 1 Introdução

## 1.1 Objectivos

Este estágio teve como objectivos determinar a quantidade de metais pesados, nomeadamente o cádmio, o chumbo e o mercúrio em amostras de músculo de *Chelidonichthys lucernus*; verificar se os valores de concentração de metais pesados em ruivo estão dentro dos limites legais (Regulamento (CE) nº 466/2001) e verificar a relação entre os parâmetros biológicos (comprimento, peso e estado de maturação sexual de cada indivíduo) e os teores dos metais estudados.

## 1.2 Estado da Arte

### 1.2.1 Ruivo

*Chelidonichthys lucernus* (Linnaeus, 1758) é uma das espécies de triglídeos existentes em Portugal, cuja designação comercial é ruivo, cabra-cabaço ou cabra (Portaria nº 473/2005). Entre todos os triglídeos, esta espécie é a de maior importância comercial pois é a que atinge maiores dimensões nas nossas águas e atinge preços por peso superiores aos restantes (Rocha, 2007).

Esta espécie, anteriormente conhecida por *Trigla lucerna*, é um peixe marinho demersal de substrato arenoso, lamacento ou de cascalho. Encontra-se distribuída pelo Mar Atlântico, desde a Noruega ao Cabo Branco, Mar Mediterrâneo e Mar Negro. Distingue-se dos restantes triglídeos pelas suas barbatanas peitorais coloridas, oscilando entre o azul e o violeta, com manchas brancas ou verdes e a margem vermelha ou azul clara. O espinho cleitoral é curto, inferior a 15% do comprimento total do indivíduo. A sua coloração varia entre tons de laranja e castanho (Fischer *et al.*, 1981).

Os seus juvenis colonizam temporariamente os estuários usando-os como área de *maternidade* e abrigo. Em Portugal, foram encontrados juvenis no estuário do Rio Mondego (Jorge, 1991 e 1999; Campos, 2002) assim como no Tejo (Costa, 1982) e na Ria de Aveiro (Pombo *et al.*, 2007).

Este triglídeo é um predador voraz de organismos epibênticos e bênticos (Campos, 2002). A sua alimentação é variada, desde crustáceos (Costa, 1982), peixes e moluscos a outras pequenas presas (Campos, 2002).

## 1.2.2 Metais Pesados

### 1.2.2.1 Cádmio

O cádmio é um elemento relativamente raro, com inúmeras utilizações. As principais fontes naturais de Cd são rochas sedimentares e rochas fosfáticas de origem marítima e da actividade vulcânica (Niagru, 1989; WHO, 1992b; OECD, 1997). As rochas sedimentares e os fosfatos marinhos podem conter grandes concentrações de Cd (WHO, 1992b; Donat & Bruland, 1995). Na crosta terrestre ocorre maioritariamente como componente de minerais com concentrações entre 0,1 ppm e 0,2 ppm (Babich & Stotzky, 1978; ATSDR, 1999a). Este metal pesado é utilizado para o fabrico de baterias (como catalizador e em revestimentos electrolíticos) ou como pigmento. Também é utilizado nas centrais nucleares em barras de grafite para controlar o processo de fissão devido à sua grande capacidade de absorção de neutrões térmicos. É usado no fabrico de ecrãs de televisão e computadores, em células fotovoltaicas, em galvanoplastia e ainda como estabilizador do plástico (Fulkerson e Goeller, 1973; ATSDR, 1999a; Grau, 2003).

A variação da concentração de Cd em águas marinhas é bastante ampla, com valores que variam entre 10 a 100 ng/L (WHO, 1992b; ATSDR, 1999a). A distribuição vertical da concentração de Cd nas águas oceânicas é menor à superfície do que em águas profundas. A razão desta distribuição é devido ao seu transporte para o fundo através do fitoplâncton que absorve o cádmio nas águas superficiais (WHO, 1992b; Donat & Bruland, 1995). Nas águas do Norte do Oceano Atlântico, as concentrações de Cd variam de 100 a 200 pmol/kg à superfície (10 a 20 ng/L), e são de 300 pmol/kg (30 ng/L) nas águas profundas (Donat & Bruland, 1995; Millero, 2006). Nos sistemas aquáticos, o Cd pode ter uma grande variedade de formas químicas que possuem diferentes toxicidades, factores de bioconcentração e solubilidades (U. S. EPA, 1979; WHO, 1992b; ATSDR, 1999a; U. S. EPA, 2001a; Grau, 2003). Na água do mar os complexos de cloreto de cádmio predominam, existindo em menor proporção o Cd livre divalente (U. S. EPA, 2001a). Quando comparado com outros metais pesados, o Cd possui uma mobilidade ambiental mais elevada. Em meios redutores, o cádmio precipita na forma de sulfureto de cádmio acumulando-se nos sedimentos (Baes, 1973; ATSDR, 1999a; Grau, 2003). As formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento são

relativamente imóveis (U. S. EPA, 2001a). Quando associado aos carbonatos a sua mobilidade é reduzida, precipitando-se como compostos sólidos estáveis ou co-precipitando com óxido de ferro hidratado (ATSDR, 1999a). O ião metálico  $Cd^{2+}$  é a forma de cádmio que se encontra mais disponível para os organismos aquáticos (WHO, 1992a).

Grande parte da contaminação antropogénica dos sistemas aquáticos por este metal é proveniente da manufactura, uso ou eliminação de produtos que contêm o Cd intencionalmente (já referidos anteriormente). Ou em situações em que o Cd é um constituinte não intencional do produto que está a ser manufacturado ou consumido, como pesticidas, fertilizantes ricos em Cd, subproduto da refinação do zinco, desperdícios de minérios, queima de combustíveis fósseis (Pickering & Gast, 1972; Hutton, 1983; OECD, 1997; ATSDR, 1999a; WHO, 1992a). A maior contaminação é causada por descargas de efluentes industriais e urbanos, ou mesmo por águas escorrentiais contaminadas provenientes de solos poluídos (U. S. EPA, 1980a; WHO, 1992a; Grau, 2003). Também as fontes naturais são responsáveis pela presença de Cd nos ecossistemas aquáticos. Os incêndios em florestas têm sido citados como fontes naturais dessa contaminação (Niagru, 1989).

O Cd produz efeitos adversos na saúde do ser humano se ingerido em quantidades excessivas. O Cd é normalmente absorvido pelos humanos por ingestão (5%) ou inalação (20-50%) (WHO, 1992b; ATSDR, 1999a). A maior parte da acumulação deste metal pesado dá-se no fígado e nos rins, órgãos estes que possuem metade da concentração de cádmio do corpo (WHO, 1992b; ATSDR, 1999a). O Cd é acumulado nestes órgãos devido à sua ligação à metalotioneína (López-Alonso *et al.*, 2000). Esta proteína ao imobilizar o Cd acumulado protege os órgãos da acção tóxica do metal (ATSDR, 1999a; Cinier *et al.*, 1998). O Cd também pode ser encontrado noutros tecidos como: músculos, pele e ossos. Para a eliminação do Cd no corpo humano, o tempo de semi-vida é de 17 a 38 anos (ATSDR, 1999a). Grande parte do cádmio inalado ou ingerido é excretado directamente pelas fezes. Existem vários factores que afectam a absorção do Cd, tais como as interacções metal-metal e metal-proteína (metalotioneína, glutatona, enzimas com radical sulfidril, que variam com o estado fisiológico), presentes tanto nos alimentos como no organismo. Esta absorção aumenta em pessoas com anemia e deficiências de cálcio (ATSDR, 1999a; WHO, 1992b).

Pode haver uma intoxicação aguda do ser humano, isto é, uma ingestão de alimentos com concentrações elevadas de Cd num curto espaço de tempo. E os sintomas associados a uma intoxicação aguda são gastrointestinais, como náuseas, dores abdominais, vômitos e diarreias que podem levar à morte (ATSDR, 1999a). Os efeitos observados na ingestão a longo prazo de concentrações baixas de Cd, intoxicações crónicas, são o aumento da pressão arterial, a debilitação dos ossos com aparecimento de osteoporose e/ou osteomalacia, também danos a nível renal e hepático (WHO, 1992b; ATSDR, 1999a). O exemplo mais conhecido de intoxicação crónica de cádmio pela ingestão de alimentos é a doença *Itai-Itai*. Esta ocorreu ao longo da bacia do rio Jinzu, durante e depois da II Guerra Mundial. Este síndrome era provocado pelo consumo de arroz contaminado pela água de irrigação proveniente do efluente de uma mina de zinco. Os sintomas consistiam em dores de ossos severas, fracturas espontâneas e distúrbios renais (Nogawa & Ishizaki, 1979; ATSDR, 1999a).

A acumulação do Cd em organismos aquáticos constitui um problema de magnitude e significância ecológica. O cádmio é absorvido e acumulado pelas plantas aquáticas e pelo fitoplâncton, que por sua vez é acumulado em organismos que se alimentam dos mesmos (ATSDR, 1999a). Os moluscos e crustáceos, que fazem parte da dieta alimentar do *C. lucernus*, acumulam concentrações elevadas de cádmio, de 2 a 30 mg/kg peso húmido (U. S. EPA, 1980a; WHO, 1992b). O facto de colonizarem estuários ricos em sedimentos e habitarem zonas aquáticas profundas, onde o cádmio se concentra, contribui para uma maior acumulação de Cd nesta espécie. Os peixes acumulam pequenas quantidades de cádmio no músculo, em comparação com outros tecidos e órgãos como: as brânquias, o fígado e os rins (Benoit *et al.*, 1976; Sangalang & Freeman, 1979; U. S. EPA, 1980a; Jarvinen & Ankley, 1999; U. S. EPA, 2001a). No entanto, a acumulação de Cd no músculo de peixes é bastante importante para a saúde humana (Cinier *et al.*, 1999). A metalotioneína, proteína referida anteriormente, constitui um importante factor na acumulação do Cd nos peixes. Quando a quantidade do metal acumulado no peixe excede a capacidade deste sintetizar esta proteína, presente no fígado e nos rins, o Cd concentra-se noutros órgãos como o músculo, manifestando-se assim a sua toxicidade (Cinier *et al.*, 1999) que aumenta conforme a salinidade decresce (U. S. EPA, 2001a). Em peixes, os efeitos da toxicidade crónica levam a uma significativa redução da taxa respiratória (Calabrese *et al.*, 1975; Dawson *et al.*, 1977; MacInnes *et al.*, 1977; U. S. EPA, 2001a), a uma alteração da actividade

enzimática do fígado e rins (U. S. EPA, 1980a) e finalmente a anemia e anorexia (Cinier *et al.*, 1999). A acumulação deste metal no peixe pode pôr em risco a saúde pública. Por isso foi estipulado, segundo o Regulamento nº 466/2001, que o teor máximo de cádmio permitido é de 0,05 mg/kg de peso fresco.

### 1.2.2.2 Chumbo

O chumbo é um metal relativamente abundante que ocorre naturalmente na crosta terrestre a uma concentração de 10 a 30 mg/kg (U. S. EPA, 1980b; WHO, 1995; U.S. EPA, 2001b; ATSDR, 2007). As maiores fontes naturais de chumbo são emissões vulcânicas, alterações geoquímicas e fontes geológicas de chumbo como as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995). O chumbo está presente numa grande variedade de minérios, sendo a galena (PbS) a mais importante (WHO, 1995; U.S. EPA, 2001b; IARC, 2006; ATSDR, 2007). Por ter propriedades únicas como uma excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, elevada densidade, elevada opacidade aos raios X e gama, elevada resistência à corrosão e estabilidade química tem um amplo uso comercial (WHO, 1995; Tukker *et al.*, 2001; U.S. EPA, 2001b). Pode ser usado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos (ATSDR, 2007). Apenas dois compostos orgânicos de chumbo foram usados em larga escala como aditivos da gasolina: o chumbo tetraetil e o chumbo tetrametil (U.S. EPA, 2001b). O chumbo metálico é utilizado em indústrias químicas, de construção e na indústria de automóveis. Também é usado como protector contra radiações ionizantes, na manufatura de baterias e em revestimento de cabos (U.S. EPA, 2001b; ATSDR, 2007). Os óxidos de chumbo são usados em condensadores eléctricos (PbO), como agentes componentes na manufatura da borracha (PbO), em tintas (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e PbO<sub>2</sub>), como constituintes de produtos de cerâmica e vidros (PbO e Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e em transdutores (PbTiO<sub>3</sub> e PbZrO<sub>3</sub>) (U.S. EPA, 2001b). Os sais de chumbo são usados essencialmente como pigmentos (WHO, 1995; U.S. EPA, 2001b). No entanto, podem ser usados também como estabilizadores de PVC (Pb(OH)<sub>2</sub>.2PbCO<sub>3</sub>) e como componentes da borracha (3PbO.SiO<sub>2</sub>) (U.S. EPA, 2001b).

Os níveis médios de Pb em águas marinhas são de 5 ng/L e a distribuição vertical da concentração de Pb nas águas oceânicas tem valores maiores à superfície do que em águas profundas (U. S. EPA, 1980b). Existem alguns dados sobre as

concentrações de Pb em águas oceânicas. Segundo Donat & Bruland (1995) e Millero (2006), as concentrações de Pb nas águas do Norte do Oceano Atlântico variam de 100 a 150 pmol/kg (21 a 32 ng/L) à sua superfície e em águas profundas são de 20 pmol/kg (4 ng/L). Os sais de chumbo são pouco solúveis na água, com a exceção do clorato e nitrato e a um grau mais reduzido o cloreto (WHO, 1989b e 1995). A especiação do Pb na água é dependente de outros ligandos presentes. Os complexos primários de chumbo formados na água do mar são o cloreto e o carbonato de chumbo (Long & Angino, 1997). O Pb é conhecido por formar fortes complexos com o ácido húmico e outras matérias orgânicas (Gao *et al.*, 1999; Denaix *et al.*, 2001; Guibaud *et al.*, 2003). A formação destes complexos aumenta com o aumento de pH, mas decresce com o aumento da dureza da água (U. S. EPA, 1980b). Em águas marinhas, o chumbo está presente complexado com óxidos de Fe-Mn, sendo esta complexação devida à presença destes óxidos na água do mar (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1984).

A contaminação por fontes antropogénicas é predominante (WHO, 1995; ATSDR, 2007). As principais fontes de Pb no meio aquático são de indústrias de fundição e operações de produção e transformação de ferro (WHO, 1989a e 1995; ATSDR, 2007). O Pb pode aparecer como contaminante na água devido à descarga de efluentes industriais e domésticos, à contaminação da água por passagem em solos contaminados através da poluição atmosférica que se deposita nos mesmos, ao uso de fertilizantes com chumbo e à reciclagem de lamas (Nriagu, 1989; WHO, 1995; Thornton *et al.*, 1995; Tukker *et al.*, 2001).

Pb é um metal tóxico para a saúde humana. As maiores fontes de exposição não ocupacional ao chumbo são os alimentos e as bebidas. (WHO, 1995). Este metal pesado é normalmente absorvido pelos humanos por inalação (20-50%) e por via digestiva (20-70%) (ATSDR, 2007). A absorção do Pb aumenta com a ausência de comida no tracto gastrointestinal (Heard & Chamberlain, 1982; Blake & Mann, 1983; WHO, 1995; Maddaloni *et al.*, 1998), em pessoas com anemia (Mahaffey & Anness, 1986; Marcus & Schwartz, 1987), com falta de cálcio (Heard & Chamberlain, 1982; Blake & Mann, 1983) e durante a gravidez (Lagerkvist *et al.*, 1996; Gulson *et al.*, 1997, 1998b). Este metal depois de ser absorvido é distribuído para o sangue, ossos e tecidos moles (WHO, 1995; ATSDR, 2007). Para a eliminação do Pb no corpo humano o tempo de semi-vida no sangue é de aproximadamente 30 dias (Rabinowitz *et al.* 1976), nos ossos de 27 anos e nos tecidos moles de 40 dias (WHO, 1995; ATSDR, 2007). Os ossos possuem

aproximadamente 94% da concentração Pb no corpo humano (Barry, 1975). A concentração de Pb nos ossos acumula-se ao longo da vida, sendo reabsorvidas pequenas quantidades para o sangue (Schroeder & Tipton, 1968; Barry, 1975 e 1981), que constituem entre 40 a 70 % da quantidade de Pb no sangue (Smith *et al.* 1996). Este facto pode manter os níveis de Pb no sangue muito depois da exposição (Inskip *et al.*, 1996; Smith *et al.*, 1996; Fleming *et al.*, 1997). Ao ser mobilizado dos ossos para o sangue em grávidas, cerca de 90% do Pb é transferido para o feto (Graziano *et al.*, 1990; WHO, 1995; Carbone *et al.*, 1998). Também pode ser transferido durante o período de amamentação em percentagens menores que 0,1% (Gulson *et al.*, 1998a; Ettinger *et al.*, 2006). A maior parte da acumulação do Pb em tecidos moles é no fígado e no córtex dos rins (Barry, 1975; Gerhardsson *et al.*, 1986, 1995; Oldereid *et al.* 1993). As fontes primárias de excreção do Pb ocorrem sob a forma de urina e fezes. O suor, as unhas, o cabelo e leite da amamentação também são fontes de eliminação do Pb (Rabinowitz *et al.*, 1976; Stauber *et al.*, 1994)

Entre os efeitos de toxicidade aguda em humanos, foram observados efeitos nefrotóxicos, obstipação severa, cólicas, anorexia, vômitos intermitentes, encefalopatia e até morte em crianças (ATSDR, 2007). A anemia, retardamento do crescimento, efeitos nefrotóxicos irreversíveis, encefalopatia, alterações comportamentais, deteriorização do equilíbrio postural, aumento da pressão sanguínea e um número de doenças cardiovasculares nos adultos, constituem efeitos da exposição crónica ao chumbo (Tukker *et al.*, 2001). Existem também efeitos nefastos causados a nível reprodutivo e do desenvolvimento humano. Entre estes efeitos constam a diminuição do peso à nascença, redução do tempo de gravidez, deficiências neuro-comportamentais, alteração do ciclo menstrual e do comportamento sexual (SCOAL, 2000).

O chumbo existente na água e no sedimento é captado e acumulado através da respiração e da cadeia trófica pelos organismos aquáticos (WHO, 1989a; Schifer, *et al.*, 2005). A captação e a acumulação do chumbo na água e sedimentos são influenciados por vários factores ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo dos ácidos húmico e algínico. Em crustáceos, que fazem parte da dieta alimentar do ruivo, acumulam-se concentrações maiores no exoesqueleto do que nos tecidos moles (WHO, 1989a). Os peixes acumulam o chumbo inorgânico principalmente nas brânquias, fígado, rins e ossos. Também se concentra no músculo mas em menores quantidades (WHO, 1989a; Schifer, *et al.*, 2005). O chumbo tetralquil, ao contrário dos

compostos inorgânicos de Pb, é rapidamente eliminado pelos peixes (WHO, 1989a). A presença deste metal em peixe põe em risco a saúde pública. Foi estipulado, segundo o Regulamento (CE) nº 466/2001, que o teor máximo recomendado é de 0,5 mg/kg de peso fresco.

### 1.2.2.3 Mercúrio

O mercúrio encontra-se amplamente distribuído pela crosta terrestre a baixas concentrações. Pode existir na sua forma elementar, sob a forma de compostos inorgânicos e sob a forma de compostos orgânicos (WHO, 1989b). O mercúrio ocorre de forma natural em processos de volatilização do metal a partir de depósitos minerais, de vulcões e outros fenómenos do tipo vulcânico como as fumarolas e fontes termais (WHO, 1991; Grau, 2003). O Hg forma amálgamas com o ouro, a prata, o cádmio e o latão. Esta característica é a responsável por uma das causas de contaminação ambiental desse composto. Os dois grupos mais importantes usados industrialmente são os compostos alquil e os hidrocarbonetos aromáticos. As utilizações mais importantes de mercúrio são o uso de cátodo de mercúrio para o depósito electrolítico de soda cáustica e cloro. É também usado para o fabrico de baterias, em lâmpadas fluorescentes e materiais para implantes dentários (WHO, 1989b; ATSDR, 1999; Grau, 2003). É usado em vários tipos de instrumentos de pressão, medição e calibração, em pigmentos, como catalisador em reacções poliméricas, em explosivos, em medicamentos e aplicações químicas, no tratamento de minérios de ouro e prata e para a refinação de metais e na produção de ácido acético e acetaldeído a partir do acetileno (ATSDR, 1999).

A concentração de mercúrio média em águas oceânicas varia entre 0,5-15 ng/L (U. S. EPA, 1984). A concentração de mercúrio no norte do Oceano Atlântico varia de 1 a 7 pmol/kg (0,2 a 1,4 ng/L) à sua superfície e é aproximadamente de 1 pmol/kg (0,2 ng/L) em águas profundas (Donat & Bruland, 1995). O mercúrio inorgânico é convertido em formas orgânicas de mercúrio, como o metilmercúrio e o dimetilmercúrio (que são altamente tóxicos), por mecanismos biológicos através de microrganismos e fungos (D'Itri, 1972).

A sua proveniência antropogénica é originada através da extracção e fusão do próprio mercúrio e outros metais (cobre, ouro, prata, chumbo e zinco) e também, através da queima dos combustíveis fósseis. Estas chegam aos sistemas aquáticos através da

contaminação do ar (Grau, 2003). O mercúrio, que contamina o meio aquático, provém da indústria metalúrgica e cloro-alcalina, assim como das águas residuais domésticas (Grau, 2003).

Este metal é considerado o mais tóxico dos metais pesados. As principais formas de exposição ao mercúrio pelo Homem são através do consumo de animais marinhos que contêm metilmercúrio (ATSDR, 1999b). O Hg é normalmente absorvido pelos humanos por inalação e ingestão. A absorção do mercúrio metálico e inorgânico é bastante reduzida, enquanto para o metilmercúrio é entre 90 a 100 % (Aberg *et al.* 1969; WHO, 1990; EPA, 1997). Ao ser absorvido por via oral, o mercúrio elementar e inorgânico, é distribuído por todo o corpo, sendo também transportado para o cérebro e para fetos, devido à sua natureza lipofílica. A quantidade de mercúrio inorgânico que passa as barreiras sangue-cérebro e da placenta é menor do que o mercúrio orgânico, pois a sua solubilidade lipídica é menor (ATSDR, 1999b). O mercúrio orgânico, assim como o mercúrio elementar, é distribuído por todos os tecidos, incluindo o cérebro e o feto. Aproximadamente 90% do metilmercúrio é transportado no sangue pelos eritrócitos (Kershaw *et al.* 1980 *in* ATSDR, 1999b). O mercúrio orgânico é biotransformado nos rins e no fígado, formando-se complexos entre o mercúrio e das proteínas. O mercúrio é eliminado através da urina e de fezes. (Clarkson, 1997).

A intoxicação aguda de mercúrio inorgânico, em humanos, causa efeitos a nível gastrointestinal, renal e até mesmo a morte, e a crónica a nível renal (ATSDR, 1999b). A ingestão crónica e aguda de mercúrio orgânico afecta principalmente o sistema nervoso central e os rins e o desenvolvimento fetal (U.S. EPA, 1994; ATSDR, 1999b). Um exemplo bastante conhecido de contaminação alimentar por mercúrio é a doença de Minamata. Os sintomas desta doença consistiam em perturbações sensoriais, ataxia, disartria, diminuição do campo visual, perturbações auditivas e tremores. A ingestão de peixe e marisco contaminado por descargas duma fábrica (Chisso Co. Ltd.) na baía de Minamata, no Japão, foram as causas desta doença. Os fetos de grávidas que ingeriam alimentos marinhos contaminados também foram afectados (Harada, 1995).

O mercúrio apresenta uma clara tendência para a bioacumulação (nos indivíduos ao longo da vida) e a bioampliação (nos indivíduos ao longo das cadeias tróficas) (U. S. EPA, 1984; ATSDR, 1999b). Nos peixes, o mercúrio é absorvido pelas brânquias, pele e tracto gastrointestinal, circulando depois pelo sangue até aos órgãos internos. O Hg é reciclado ou eliminado na bÍlis e nos rins (U. S. EPA, 1984). A persistência do

metilmercúrio nos peixes é relativamente alta pois a sua absorção é rápida e a depuração muito lenta. O metilmercúrio persiste durante mais tempo que os compostos fenilmercúricos e do que o mercúrio inorgânico. (Kaiser, 1980; U. S. EPA, 1984; WHO, 1989b). O mercúrio elementar pode ser metilado no fígado e nos intestinos dos peixes (Matsumura *et al.*, 1975; Rudd, *et al.*, 1980; U. S. EPA 1984).

Em exposições agudas, o mercúrio é acumulado em maior quantidade no tegumento do que no músculo. Em exposições crónicas, as quantidades de mercúrio distribuem-se uniformemente pelo organismo (U. S. EPA, 1984).

### **1.3 Os Metais pesados e o Ruivo**

Existem alguns trabalhos que determinaram a concentração média de Cd no músculo de triglídeos. Segundo Cid *et al.* (2001), a concentração média deste metal, no músculo do *C. lucernus*, foi de 0,00559 mg/kg em São Jacinto (Setembro de 1999), 0,00708 mg/kg na Barra na Ria de Aveiro (Setembro de 1999), 0,00631 mg/kg na Barra de Aveiro (Outubro de 1999), e de 0,0127 mg/kg na Barra na Ria de Aveiro (Fevereiro de 2000). Para Camusso *et al.* (1998), a concentração média de Cádmio no músculo de *C. lucernus* capturados de Setembro a Outubro de 1994, na Itália foi de 0,02 mg/kg. Segundo Türkmen *et al.* (2007), a concentração média de Cd no músculo de *Eutrigla gurnardus* capturado de Março a Julho de 2005, na Turquia, foi de 0,02 mg/kg. Canli & Atli (2002) determinaram que o teor médio de Cd em *Aspitrigla cuculus* foi de 0,79 mg/kg. A concentração média determinada por Brooks & Rumsby (1973) no músculo de indivíduos da espécie *Trigla kum* capturados de Março a Julho de 1973 na Nova Zelândia foi de 0,015 mg/kg. Os valores determinados foram quase todos inferiores ao teor máximo do Regulamento (CE) nº 466/2001, com a excepção do *Aspitrigla cuculus*.

Para o músculo da espécie em estudo, o *C. lucernus*, segundo Cid *et al.* (2001) o teor médio de Pb foi de 0,145 mg/kg em São Jacinto (Setembro de 1999), 0,0715 mg/kg na Barra da Ria de Aveiro (Setembro de 1999), 0,115 mg/kg na Barra da Ria de Aveiro (Outubro de 1999) e de 0,0711 mg/kg na Barra da Ria de Aveiro (Fevereiro de 2000). Camusso *et al.* (1998), determinou o valor de 0,2 mg/kg de Pb em músculo de *C. lucernus* em amostras provenientes do delta do rio Po, em Itália, recolhidas em Setembro e Outubro de 1994. O teor médio de Pb no músculo de *Eutrigla gurnardus* foi

de 0,33 mg/kg em indivíduos capturados de Março a Julho de 2005 na Turquia (Türkmen *et al.*, 2007). No músculo de *Aspitrigla cuculus*, capturados na Turquia, esse teor foi de 4,27 mg/kg (Canli & Atli, 2002). A concentração média de Pb no músculo de *Aspitrigla cuculus* foi de 0,16 mg/kg em indivíduos capturados de Março a Julho de 1973 na Nova Zelândia (Brooks & Rumsby, 1973). Quase todos os valores determinados foram inferiores ao teor máximo Regulamento (CE) nº 466/2001, exceptuando o do *Aspitrigla cuculus* e de *Eutrigla gurnardus*.

Segundo Camusso *et al.* (1998), a quantidade média de mercúrio determinada em *C. lucernus*, em Itália, em Setembro e Outubro de 1994, foi de 0,1 mg/kg. Esta quantidade é inferior ao teor máximo do Regulamento (CE) nº 466/2001.

Normalmente, o conteúdo em metais pesados nos tecidos dos peixes tem uma relação variável com o seu tamanho.. Embora esta relação seja importante, para o músculo, só foi consistentemente demonstrada para o mercúrio. As quantidades de Hg aumentam conforme o tamanho (EPA, 1984; Canli & Atli, 2002) e idade dos animais marinhos (U. S. EPA, 1984). Geralmente, a interacção entre os níveis de Cd e o peso e o comprimento do peixe é negativa. Existem vários estudos que suportam que o teor de Pb nos peixes tende a diminuir com o aumento do tamanho (Canlie & Atli, 2002).

## 2 Metodologia

### 2.1 Amostragem Biológica

As amostras biológicas de ruivos (*C. lucernus*) foram obtidas mensalmente, de Janeiro a Abril de 2008, e foram provenientes da frota do arrasto que opera na costa Atlântica Portuguesa. Esta amostragem está enquadrada no Plano Nacional de Amostragem Biológica, apoiado pelo DCR – Data Collection Regulation, realizada na Lota de Matosinhos.

No laboratório de Biologia Pesqueira do IPIMAR, efectuou-se a amostragem biológica de 10 peixes por cada classe de comprimento. Para cada indivíduo foram determinados vários parâmetros biológicos, tais como: comprimento total (mm), peso total (g) e estado de maturação sexual, segundo tabela de maturação sexual em publicação (Feijó, Com. Pess.).

Para a determinação do teor em metais pesados foram retiradas amostras de músculo aos dois primeiros indivíduos de cada classe de comprimento.

## 2.2 *Preparação de amostragem*

Para cada indivíduo, realizou-se a filetagem de aproximadamente 10 g de músculo de *C. lucernus* (ver anexo 1). Cada amostra de músculo foi homogeneizada e congelada para posterior análise química (determinação de mercúrio, de cádmio e de chumbo). Esta preparação foi realizada de acordo com a Norma Portuguesa 4424:2004 e de acordo com U. S. EPA (2000).

## 2.3 *Métodos de detecção de metais pesados*

### 2.3.1 **Cádmio e chumbo**

A determinação das concentrações de cádmio e chumbo foi realizada por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, com o equipamento Varian SpectrAA 220, pelo método normalizado recomendado pela Varian, segundo a Norma Europeia 14084:2003.

Foi necessária uma digestão prévia, realizada num microondas de marca CEM, modelo Mars. Para isso pesou-se aproximadamente 1 g de músculo, com rigor de 0,0001 g (utilizando uma balança analítica Mettler Toledo AG285) para um vaso e adicionaram-se 10 mL de ácido nítrico a 65 %. O processo de digestão teve uma duração de 40 minutos (210 °C e  $2,068 \times 10^6$  Pa ou 300 psi). Após a digestão, transferiram-se as amostras dos vasos do microondas para balões volumétricos de 20 ou 25 mL, para posterior análise dos metais cádmio e chumbo. Foram efectuadas 6 leituras de cada amostra.

Por uma questão de logística do equipamento Varian SpectrAA 220 (nomeadamente gestão do tempo), não foi realizado o número de análises inicialmente previstas. Assim, foram analisadas as amostras referentes ao mês de Janeiro, por ter indivíduos de menor tamanho, e as amostras referentes ao mês de Abril, por ter indivíduos de maior tamanho. Para o cádmio, foi ainda possível analisar 7 amostras referentes ao mês de Fevereiro. Na tabela 1, apresenta-se o número de análises previstos e realizadas para cada metal (Cd e Pb).

**Tabela 1** – Análises previstas e realizadas para cádmio e chumbo em músculo de *C. lucernus*.

Metal	Mês	N ° de análises previstas	N ° de análises realizadas
Cd	Janeiro	14	14
	Fevereiro	19	7
	Março	17	0
	Abril	21	21
Pb	Janeiro	14	14
	Fevereiro	19	0
	Março	17	0
	Abril	21	21

### 2.3.2 Mercúrio

A concentração de mercúrio foi determinada por decomposição térmica com detecção por espectrometria de absorção atómica, segundo o Método EPA 7473 (U. S. EPA, 2007), com o equipamento Milestone DMA-80. Pesaram-se cerca de 0,2 g de cada amostra de músculo, com rigor de 0,0001 g, com uma balança analítica Mettler Toledo AG285. Foram efectuadas 5 réplicas de cada amostra.

O sistema consiste numa barquinha de quartzo que se insere num tubo de combustão que contém um catalisador, onde a amostra sólida é sujeita a uma secagem prévia seguida de combustão a 850 °C, numa atmosfera de oxigénio; o vapor de mercúrio libertado é retido num amalgamador de ouro. Depois de um intervalo de tempo pré-especificado, o amalgamador é aquecido a 900 °C, de forma a libertar quantitativamente o mercúrio que, seguidamente, é transportado para uma “cuvette” aquecida (120 °C). Posteriormente, o mercúrio é analisado por espectrometria de absorção atómica com detector de silicone a 253,7 nm. As condições típicas de operação são: tempo de secagem (90 s), tempo de decomposição (180 s) e tempo de espera (60 s) (Pimenta, 2007).

Devido a uma avaria no equipamento DMA 80, não foi possível determinar a concentração de mercúrio em 11 indivíduos da amostra referente ao mês Abril de 2008. Na tabela 2, apresenta-se o número de análises previstas e realizadas para a determinação do mercúrio.

**Tabela 2** – Análises previstas e realizadas para mercúrio em músculo de *C. lucernus*.

Metal	Mês	N ° de análises previstas	N ° de análises realizadas
Hg	Janeiro	14	14
	Fevereiro	19	19
	Março	17	17
	Abril	21	10

### 2.3.3 Limite de detecção

Na determinação dos metais Cd e Pb, o limite de detecção foi estimado de acordo com a média do sinal analítico dos brancos e o respectivo desvio padrão ( $lod = \text{média} + 3 \text{ stdev}$ ) (Miller & Miller, 2000). Assim, o limite de detecção para o cádmio foi estimado como sendo de 0,083  $\mu\text{g/L}$  e para o chumbo, como sendo de 0,602  $\mu\text{g/L}$ .

Para o caso do mercúrio utilizou-se o limite de detecção fornecido pelo fabricante do equipamento Milestone DMA 80. Assim, o limite de detecção é de 0,02 ng de Hg.

## 2.4 Tratamento Estatístico

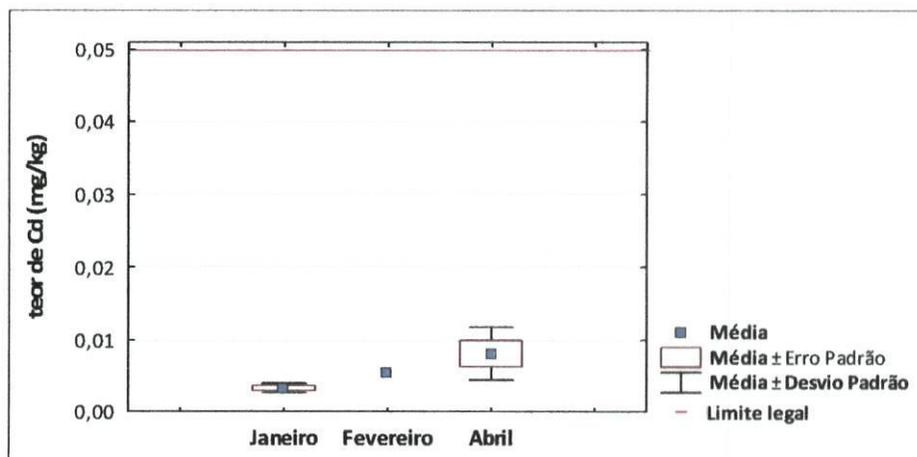
Para o tratamento estatístico (análise ANOVA, regressão linear e diagramas de extremos e quartis) e realização de gráficos utilizaram-se os programas STATISTIC 7 e Microsoft Office Excel 2007.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Cádmio

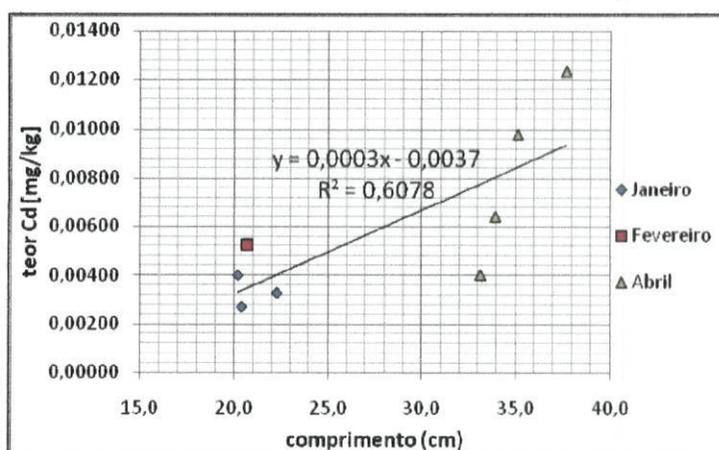
Apenas 9 dos indivíduos amostrados em Janeiro, 1 em Fevereiro e 4 em Abril apresentaram resultados acima do limite de detecção estimado.

Na figura 1 pode ver-se que o teor de cádmio nunca excedeu o limite legal de 0,05 mg/kg e que os valores determinados foram muito baixos. A média da concentração de Cd nas amostras de *C. lucernus* foi de 0,003 mg/kg para o mês de Janeiro, de 0,005 mg/kg para o mês de Fevereiro e de 0,008 mg/kg para o mês de Abril. Neste estudo, as concentrações médias de Cd referentes a Janeiro e Fevereiro determinadas foram inferiores às descritas por Brooks & Rumsby (1973), Camusso *et al.* (1998), Cid *et al.* (2001) Canli & Atli (2002) e Türkmen *et al.* (2007) em músculo de Triglídeos. A concentração média referente ao mês de Abril foi superior aos valores obtidos por Cid *et al.* (2001) em Setembro e Outubro de 1999.



**Figura 1** - Diagrama de extremos e quartis do teor de cádmio em músculo de *C. lucernus* de cada mês. A recta vermelha é o valor do limite legal de Cd em peixes definido pelo Regulamento (CE) nº 466/2001

Com os dados da concentração de Cd em músculo de *C. lucernus* e o seu comprimento de cada indivíduo foi estabelecida uma recta da relação dos dois parâmetros (figura 2).



**Figura 2** - Variação do teor de Cd em músculo de *C. lucernus* em função do comprimento de cada indivíduo.

A análise de regressão linear mostra que existe uma relação positiva significativa entre os mesmos ( $R^2=0,6078$ ;  $n=8$ ;  $P=0,02253$ ). Não foi realizada uma análise ANOVA para verificar se havia diferenças significativas entre o teor de Cd para as várias classes de comprimento, pelo reduzido número de amostras.

Na figura 3 apresenta-se a recta e a equação da recta da relação entre a variação do teor de Cd em músculo de *C. lucernus* e o peso de cada indivíduo.

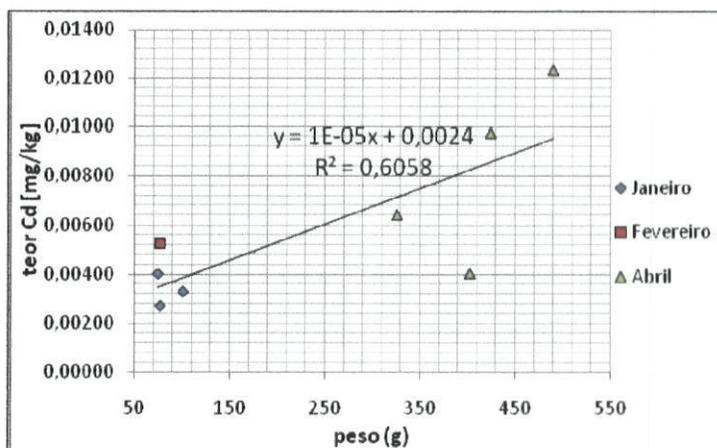


Figura 3 - Variação do teor de Cd em músculo de *C. lucernus* em função do peso de cada indivíduo.

Após a análise de regressão linear verifica-se que a concentração de Cd no músculo aumenta de forma não significativa com o peso dos indivíduos ( $R^2=0,6058$ ;  $n=8$ ;  $P=0,02290$ ). Devido ao reduzido número de amostras, não foi realizada uma análise ANOVA para verificar se havia diferenças significativas entre o teor de Cd para as várias classes de peso.

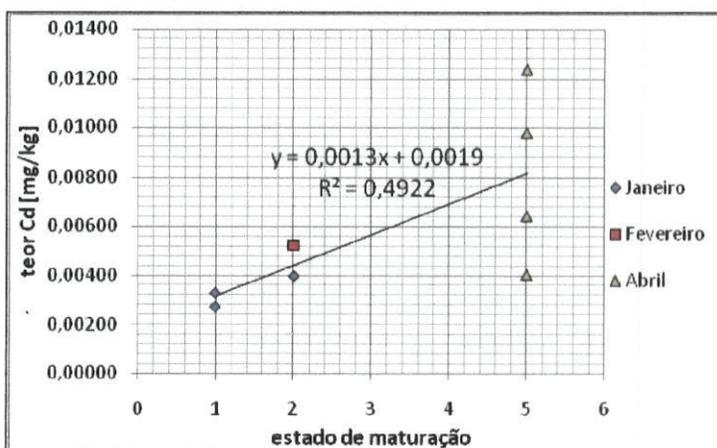


Figura 4 - Variação do teor de Cd em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de cada indivíduo.

A recta e a equação da recta da variação do teor de Cd em função do estado de maturação de cada indivíduo, assim como os valores individuais, podem ser observados na figura 4. Em consequência de haver poucas amostras, optou-se por não separar por sexo. Por isso, estes resultados devem ser analisados com cautela.

O teor de Cd no músculo do *C. lucernus* e o estado de maturação sexual, de machos e fêmeas, estão relacionados, aparecendo maior concentração em estados de maturação mais desenvolvidos. A relação entre o teor de Cd e o estado de maturação é

positiva mas não significativa ( $R^2=0,4922$ ;  $n=8$ ;  $P=0,05247$ ). Não foi realizada uma análise ANOVA para verificar se havia diferenças significativas no teor de Cd para os vários estados de maturação, devido ao reduzido número de amostras.

É apresentado o diagrama de extremos e quartis da concentração de Cd no músculo de machos e fêmeas na figura 5. O teor médio de Cd é superior para indivíduos do sexo feminino (0,00381 mg/kg) do que para indivíduos do sexo masculino (0,0152 mg/kg).

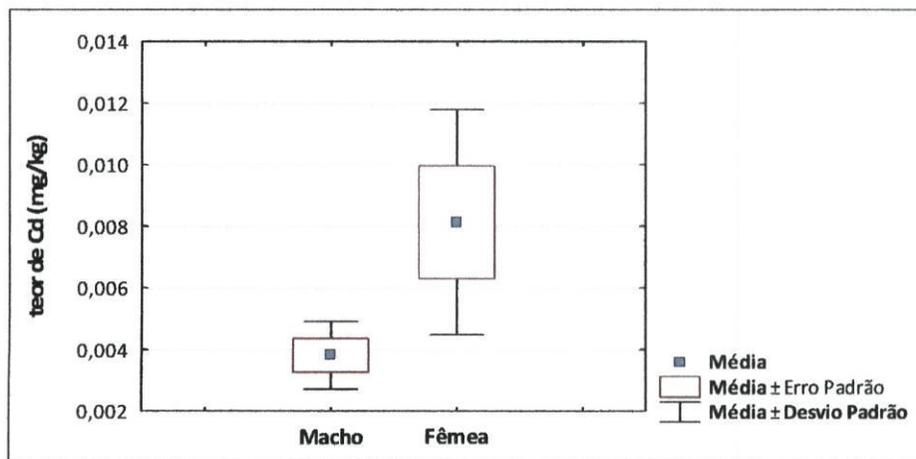


Figura 5 - Diagrama de extremos e quartis da concentração de Cd no músculo de machos e fêmeas.

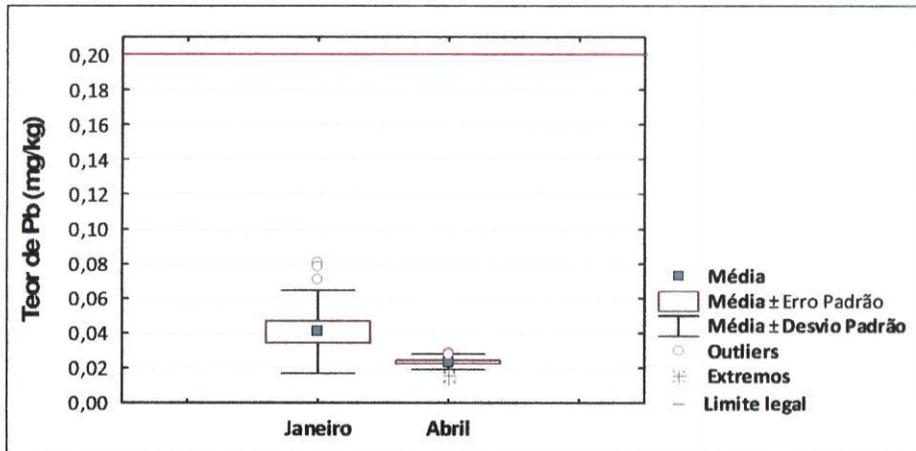
Todas as fêmeas analisadas possuem comprimentos superiores aos dos machos, o que limita a validade da conclusão. Como se observou na figura 2, o Cd varia de forma significativa e positiva com o comprimento, o que pode explicar aquele resultado. A comparação entre os teores de Cd dos indivíduos do sexo feminino e dos indivíduos do sexo masculino por análise ANOVA não exclui a hipótese de haver diferença significativa ( $F=5,138$ ;  $P=0,064$ ). Este resultado poderá ser explicado pelo reduzido número de amostras com valores determinados superiores ao limite de detecção.

As relações por nós encontradas entre o teor de Cd em músculo de *C. lucernus* e os parâmetros biológicos dos indivíduos (comprimento, peso e estado de maturação) apresentam declive positivo. O mesmo não se verificou para o trabalho de Canli & Atli (2002), onde se observou um declive negativo.

### 3.2 Chumbo

Nos meses de Janeiro e Abril de 2008 foi efectuada a análise do teor de chumbo no músculo do *C. lucernus*.

No diagrama de extremos e quartis da figura 6 pode observar-se que todos os valores do teor de Pb em amostras de músculo de Ruivo, não ultrapassaram o teor máximo de 0,2 mg/kg. A concentração média do teor de Pb nestas amostras é de 0,0407 mg/kg em Janeiro e de 0,0234 mg/kg em Abril.



**Figura 6** - Diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* de cada mês. A recta vermelha é o valor do limite legal de Pb em peixes definido pelo Regulamento (CE) nº 466/2001

Nenhum destes teores médios ultrapassou os valores de teor médio de Pb no músculo de Triglídeos descritas por Cid *et al.* (2001), Camusso *et al.* (1998), Türkmen *et al.* (2007), Canli & Atli (2002) e Brooks & Rumsby (1973) (sendo que o valor mais baixo do teor médio de Pb em músculo de *C. lucernus* referido por aqueles autores é de 0,0711 mg/kg).±

Os valores do teor de Pb em músculo de ruivo da figura 7 parecem estar divididos em duas fases: uma primeira fase em que o teor diminui à medida que o comprimento aumenta, e uma segunda fase para comprimentos maiores em que parece estabilizar entre teores de Pb de 0,0140 mg/kg a 0,0300 mg/kg. O ajuste de uma função logarítmica não deu melhor resultado, pelo que, para simplificar e harmonizar a análise com as restantes, fez-se apenas uma análise de regressão linear como se não houvesse esta separação. Também na literatura consultada se efectuaram ajustes lineares. Após a análise de regressão linear, verificou-se que a relação entre a concentração de Pb e o comprimento é negativa e significativa ( $R^2=0,3363$ ;  $n=34$ ;  $P=0,00032$ ).

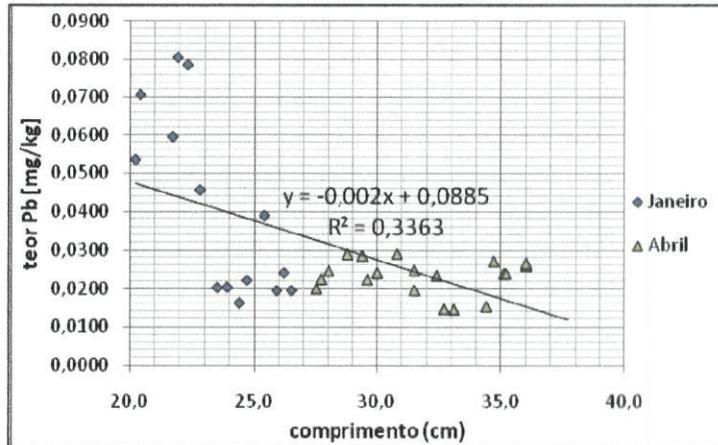
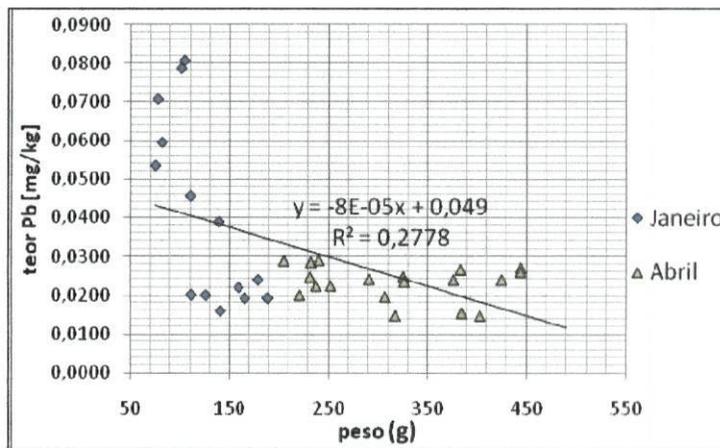


Figura 7 - Variação do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* em função do comprimento de cada indivíduo.

Os dados do teor de Pb, foram divididos em 4 classes de comprimento de 5 cm (20 a 25, 25 a 30, 30 a 35 e 35 a 40 cm). A comparação do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* para as várias classes de comprimentos mostra diferenças significativas, pois os valores de F e de P obtidos na análise ANOVA são de 5,899 e de 0,003, respectivamente. Através do teste de Tukey procuraram-se diferenças significativas entre cada par de classes. Verificou-se que as diferenças entre o teor de Pb das classes de comprimento de 20-25 cm e 25-30 cm ( $F=6,937$ ;  $P=0,017$ ) de 20-25 cm e 30-35 cm ( $F= 8,436$ ;  $P= 0,010$ ), são significativas. Nas diferenças entre as classes de comprimento de 20-25 cm e 35-40 cm ( $F=3,245$ ;  $P=0,095$ ), de 25-30 cm e 30-35 cm ( $F=1,701$ ;  $P=0,210$ ), de 25-30 cm e 35-40 cm ( $F=0,095$ ;  $P=0,763$ ), de 30-35 cm e 35-40 cm ( $F=2,810$ ;  $P=0,119$ ) não se exclui a hipótese nula. Assim, são os indivíduos menores os que se apresentam mais diferenciados das restantes classes. Estas diferenças poderão estar relacionadas com alteração do *habitat* preferencial e/ou com alteração da dieta alimentar.

Na figura 8 observa-se que o teor de Pb em músculo de *C. lucernus* diminui à medida que o peso aumenta, estagnando na mesma gama de valores. O ajuste de uma função logarítmica não deu melhor resultado, pelo se fez apenas uma análise de regressão linear. Também na literatura consultada se efectuaram ajustes lineares. A relação do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* em função do peso é significativa ( $R^2=0,2778$ ;  $n=34$ ;  $P=0,00136$ ). Os dados do teor de Pb, foram divididos em 5 classes de peso de 100 g (100 a 200, 200 a 300, 300 a 400 e 400 a 500 g) para verificar se existem diferenças significativas do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* entre as

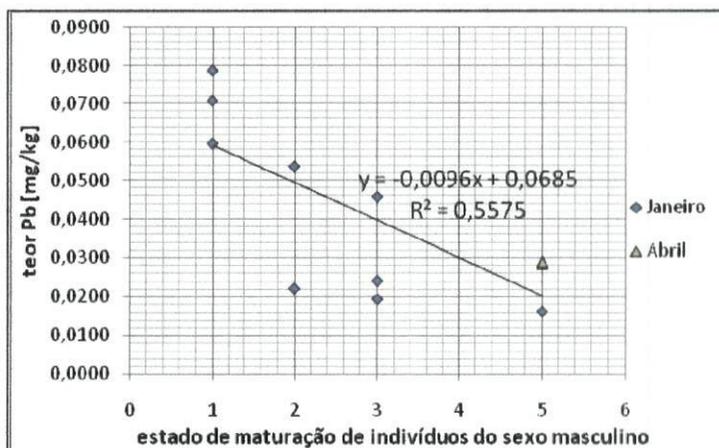
várias classes de peso. Após a realização da análise ANOVA verificou-se que existem diferenças significativas, ( $F= 4,867$ ;  $P= 0,004$ ).



**Figura 8** - Variação do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* em função do peso de cada indivíduo.

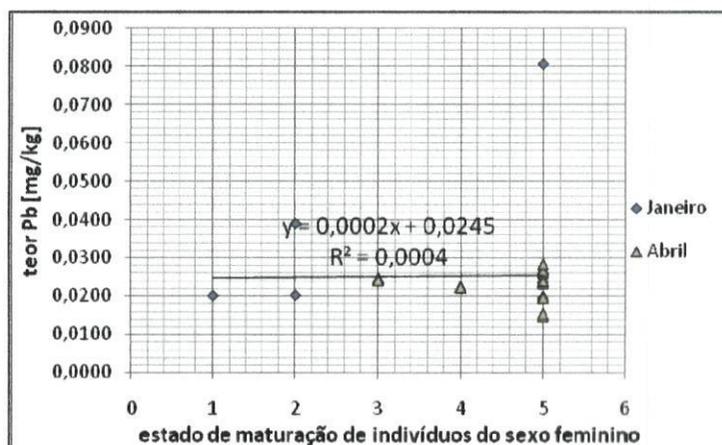
Após a ANOVA foi realizado um teste de Tukey. Verificou-se que as diferenças entre o teor de Pb das classes de peso de 0-100 g e 200-300 g ( $F=110,760$ ;  $P=2,33 \times 10^{-6}$ ), 0-100 g e 300-400 g ( $F=95,657$ ;  $P=1 \times 10^{-5}$ ), e 0-100 g e 400-500 g ( $F=58,035$ ;  $P=0,0003$ ) são significativas. Para as restantes classes de peso de 0-100 g e 100-200 g ( $F=3,335$ ;  $P=0,093$ ), de 100-200 g e 200-300 g ( $F=1,392$ ;  $P=0,254$ ), de 100-200 g e 300-400 g ( $F=2,272$ ;  $P=0,151$ ), de 100-200 g e 400-500 g ( $F=1,022$ ;  $P=0,329$ ), de 200-300 g e 300-400 g ( $F=3,250$ ;  $P=0,095$ ), de 200-300 g e 400-500 g ( $F=1,169$ ;  $P=0,689$ ), de 300-400 g e 400-500 g ( $F=0,904$ ;  $P=0,354$ ) não se exclui a hipótese nula ( $P>0,05$ ). Tal como dissemos em relação ao comprimento, são os indivíduos mais leves os que se apresentam mais diferenciados das restantes classes, sendo a explicação provavelmente a mesma.

De acordo com a figura 9, em que se pode observar a variação do teor do Pb em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo masculino, o teor de Pb diminui nos estados de maturação mais elevados de indivíduos do sexo masculino. A análise de regressão linear mostra que existe uma relação negativa significativa entre os mesmos ( $R^2=0,5527$ ;  $n=12$ ;  $P=0,00527$ ). Foi efectuada uma análise ANOVA e verificou-se que existem diferenças significativas no teor de Hg dos vários estados de maturação ( $F=8,466$ ;  $P=0,007$ ). Não foi efectuada uma análise de Tukey por serem insuficientes os dados.



**Figura 9** - Variação do teor do Pb em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo masculino.

A recta e equação da recta da variação do teor do Pb em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino assim como os valores para cada indivíduo podem ser visualizados na figura 10. Este teor aparenta manter-se constante. Após uma análise de regressão linear verificou-se que essa relação é não significativa ( $R^2=0,0004$ ;  $n=22$ ;  $P=0,92591$ ). A comparação para o teor de Pb em músculo de *C. lucernus* entre os vários estados de maturação de indivíduos pertencentes ao sexo feminino não exclui a hipótese de não serem significativas as diferenças encontradas, pois os valores de F e de P obtidos na ANOVA são de 0,101 e de 0,981 respectivamente. Este resultado poderá ser explicado pelo reduzido número de amostras nos primeiros 4 estados de maturação.



**Figura 10** - Variação do teor do Pb em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino.

Na figura 11 pode ver-se o diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* em machos e fêmeas. O teor médio de Pb é de 0,025 mg/kg para os indivíduos do sexo feminino e de 0,040 mg/kg para indivíduos do sexo masculino. A comparação por análise ANOVA para o teor médio de Pb entre indivíduos do sexo feminino e indivíduos do sexo masculino mostra diferenças significativas ( $F=5,734$ ;  $P=0,023$ ).

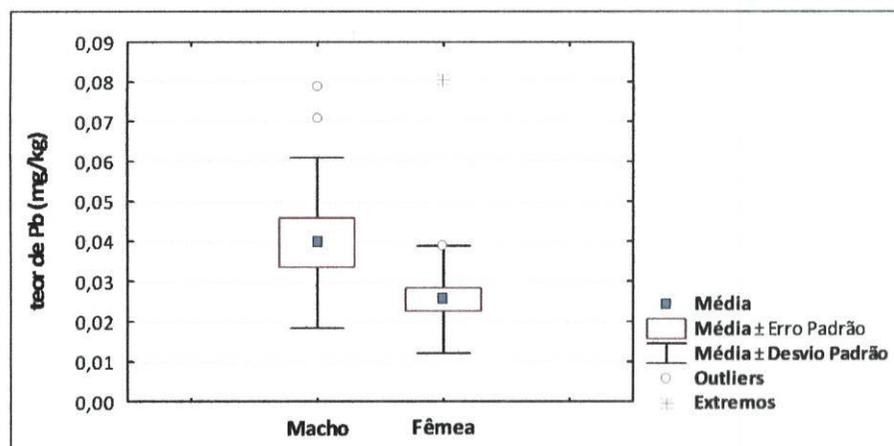
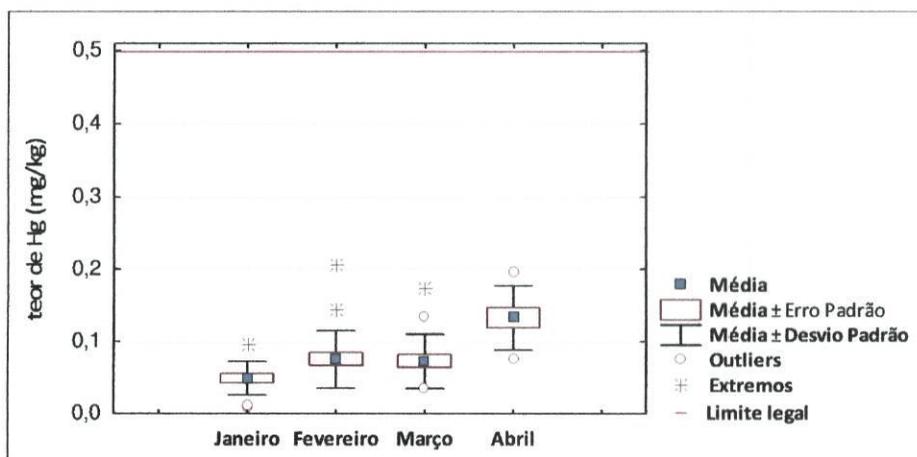


Figura 11 - Diagrama de extremos e quartis do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* em machos e fêmeas.

Como vimos anteriormente, os níveis de Pb nos tecidos dos peixes variam geralmente negativamente com o seu tamanho (Canli & Atli, 2002), tal como os resultados parecem indicar também neste trabalho. Para além do que dissemos acima, isto pode atribuir-se ao facto da actividade metabólica ser maior nos peixes jovens do que nos adultos (Canli & Atli, 2002).

## 2.2. Mercúrio

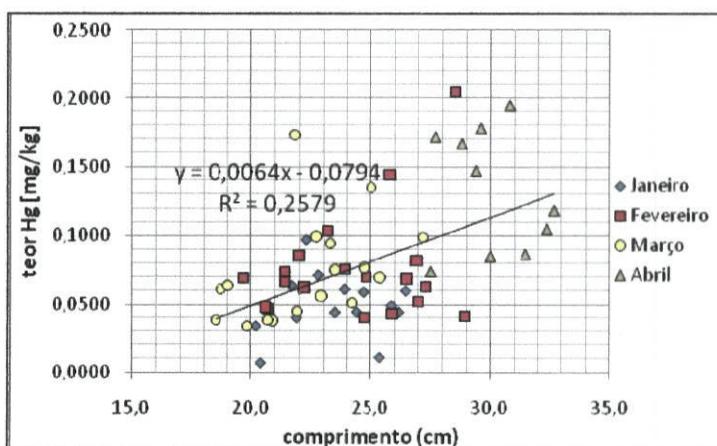
Conforme a figura 12, um diagrama de extremos e quartis do teor de Hg em músculo de *C. lucernus* de cada mês, os valores de Hg não ultrapassaram o teor máximo de 0,5 mg/kg. O teor médio de Hg em músculo de *C. lucernus* em Janeiro foi de 0,0493 mg/kg, em Fevereiro de 0,0759 mg/kg, em Março de 0,0733 e em Abril de 0,1328 mg/kg. Estes valores foram quase todos inferiores à quantidade média de mercúrio (0,1 mg/kg) determinada em músculo de *C. lucernus* por Camusso *et al* (1998), excepto o valor do mês de Abril.



**Figura 12** - Diagrama de extremos e quartis do teor de Hg em músculo de *C. lucernus* de cada mês. A linha vermelha é o valor do limite legal de Hg em peixes definido pelo Regulamento (CE) nº 466/2001

Ao analisar a figura 13, verifica-se que o teor de Hg aumenta conforme o tamanho aumenta e após uma análise de regressão linear verifica-se que a relação entre ambos é positiva e significativa ( $R^2=0,2579$ ;  $n=60$ ;  $P=0,00003$ ).

Os dados do teor de Hg, foram divididos em 4 classes de comprimento de 5 cm (15 a 20, 20 a 25, 25 a 30 e 30 a 35 cm) para verificar se existem diferenças significativas do teor de Pb em músculo de *C. lucernus* entre as várias classes de comprimento. Após a realização da análise ANOVA, verificou-se que essas diferenças são significativas, ( $F=4,362$ ;  $P=0,008$ ) e foi realizado um teste de Tukey. Verificou-se que as diferenças entre o teor de Hg das classes de comprimento de 15-20 e 30-35 cm ( $F=9,278$ ;  $P=0,016$ ), 20-25 cm e 25-30 cm ( $F=6,199$ ;  $P=0,016$ ), de 20-25 cm e 30-35 cm ( $F=11,670$ ;  $P=0,002$ ), são significativas.



**Figura 13** - Variação do teor de Hg em músculo de *C. lucernus* em função do comprimento de cada indivíduo.

Para as restantes classes de comprimento de 15-20 cm e 20-25 cm ( $F=0,700$ ;  $P=0,409$ ), de 15-20 cm e 25-30 cm ( $F=2,673$ ;  $P=0,116$ ), de 25-30 cm e 30-35 cm ( $F=0,701$ ;  $P=0,411$ ) não se exclui a hipótese nula. Verifica-se assim uma gradação significativa no teor dos vários grupos de comprimento.

A figura 14 mostra o teor de Hg em músculo de *C. lucernus* a aumentar em função do peso para cada indivíduo. Verificou-se que a relação entre o teor de Hg e o peso é significativa e positiva ( $R^2=0,2564$ ;  $n=60$ ;  $P=0,00004$ ) após a realização de uma análise de regressão linear.

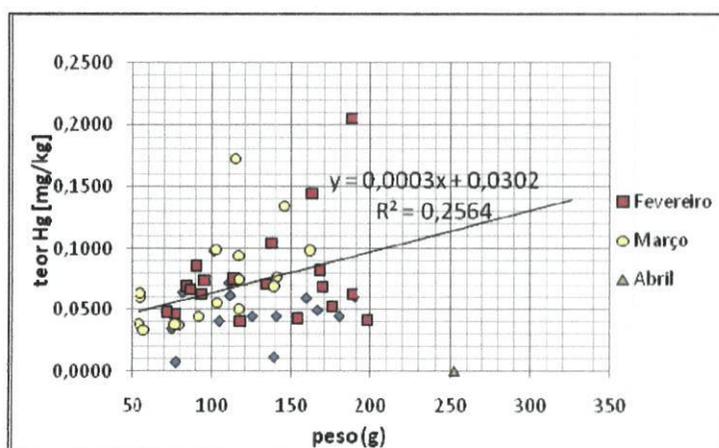
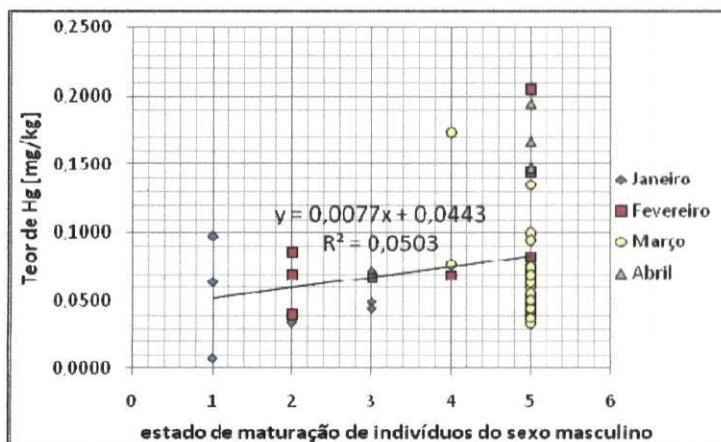


Figura 14 - Variação do teor de Hg músculo de *C. lucernus* em função do peso para cada indivíduo.

Para verificar se existem diferenças significativas do teor de Hg em músculo de *C. lucernus* entre as várias classes de pesos os dados, foram divididos em 5 classes de peso de 100 g (0 a 100, 100 a 200, 200 a 300 e 300 a 400 g). Após a realização duma análise ANOVA verificou-se que essas diferenças são significativas ( $F=11,906$ ;  $P=3,880 \times 10^{-6}$ ) e foi realizado um teste de Tukey. Conclui-se que as diferenças entre o teor de Hg das classes de peso de 200-300 g e 300-400 g ( $F=2,141$ ;  $P=0,182$ ) não se exclui a hipótese nula. As restantes entre as classes de 0-100 g 100-200 g ( $F=5,498$ ;  $P=0,023$ ), de 0-100 g e 200-300 g ( $F=50,148$ ;  $P=4,2 \times 10^{-7}$ ), de 0-100 g e 300-400 g ( $F=19,325$ ;  $P=0,0003$ ), de 100-200 g e 200-300 g ( $F=16,227$ ;  $P=0,0003$ ), 100-200 g e 300-400 g ( $F=1,354$ ;  $P=0,253$ ) são significativas. Verifica-se assim uma gradação significativa no teor dos vários grupos de peso, tal como para o que se verificou anteriormente para o comprimento.

Conforme se verifica na figura 15, que mostra a variação do teor do Hg em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo

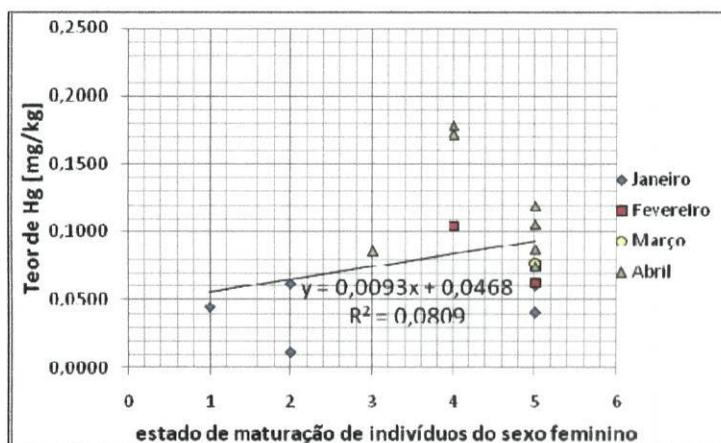
masculino, o teor de Hg parece aumentar para estados de maturação de indivíduos do sexo masculino mais elevados.



**Figura 15** - Variação do teor do Hg em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo masculino.

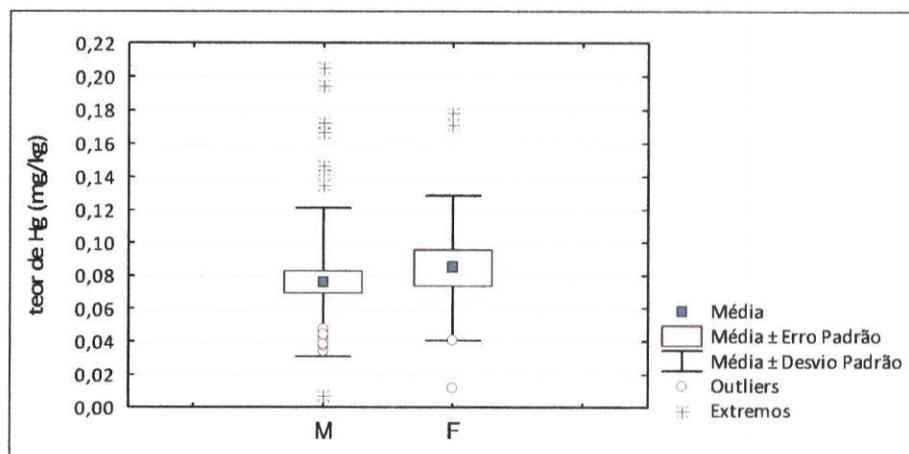
Contudo, verificou-se, após uma análise de regressão linear, que a relação entre a concentração de Hg e o estado de maturação em indivíduos do sexo masculino não é significativa, ( $R^2=0,0503$ ;  $n=23$ ;  $P=0,14826$ ). A comparação entre o teor de Hg em músculo de *C. lucernus* para os vários estados de maturação de indivíduos pertencentes ao sexo masculino mostra diferenças não significativas, pois os valores de F e de P obtidos na ANOVA são de 1,687 e de 0,173, respectivamente.

Na figura 16 pode observar-se que o teor de Hg em músculo de *C. lucernus* parece aumentar em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino.



**Figura 16** - Variação do teor do Hg em músculo de *C. lucernus* em função do estado de maturação de indivíduos do sexo feminino.

Após uma análise de regressão linear verificou-se que a relação entre o teor de Hg em função dos estados de maturação de indivíduos do sexo feminino é positiva mas não significativa ( $R^2=0,0809$ ;  $n=16$ ;  $P=0,286$ ). Foi realizada análise ANOVA para comparar a concentração do Hg nos vários estados de maturação das fêmeas e demonstrou diferenças significativas ( $F=10,045$ ;  $P=0,002$ ). Não foi efectuada uma análise de Tukey pois os dados são insuficientes.



**Figura 17** - Diagrama de extremos e quartis do teor de Hg em músculo de *C. lucernus* em machos e fêmeas.

O teor médio de Hg no músculo de *C. lucernus* é de 0,088412 mg/kg para os indivíduos do sexo feminino e de 0,074472 mg/kg para indivíduos do sexo masculino (fig. 17). O facto do teor de Hg em ruivos fêmeas ser maior que o teor observado nos machos, pode ser explicada pela existência de mais machos em comprimentos menores. A diferença entre o teor de Hg em indivíduos do sexo masculino e indivíduos do sexo feminino não é significativa, de acordo com a análise ANOVA ( $F=1,190$ ;  $P=0,280$ ).

Nos trabalhos consultados (EPA, 1984; Canli & Atli 2002), os valores do teor de Hg relacionam-se positivamente com o tamanho dos peixes, tal como aconteceu para os valores de teor de Hg no músculo do ruivo agora determinados.

## 4 Conclusões

Para os três metais pesados, os valores determinados em amostras de músculo de *C. lucernus* são todos inferiores aos limites legais que são 0,05 mg/kg para o Cd, 0,2 mg/kg para o Pb e 0,5 mg/kg para o Hg.

O teor de cádmio determinado em amostras de músculo de *C. lucernus* parece aumentar conforme os parâmetros biológicos (comprimento, peso e estado de maturação). A relação entre o teor de Cd e o comprimento é significativa enquanto para os restantes parâmetros biológicos não são significativas. O valor médio de Cd nos indivíduos do sexo masculino aparece menor que o valor obtido em indivíduos do sexo feminino mas a sua diferença não é significativa.

A relação entre o teor de Pb determinado em músculo de *C. lucernus* e parâmetros biológicos, como o comprimento e o peso, é negativa para indivíduos com comprimentos e pesos menores, estabilizando depois para indivíduos de comprimentos e pesos maiores, sendo significativa. Em relação à variação deste metal com o estado de maturação, é significativa e negativa para indivíduos do sexo masculino e parece ser constante e é não significativa para indivíduos do sexo feminino. O teor médio de Pb no músculo de *C. lucernus* é maior para indivíduos do sexo masculino do que em amostras de indivíduos do sexo feminino e esta diferença é significativa.

As relações entre o teor de Hg e o comprimento, o peso e o estado de maturação de *C. lucernus* são positivas. A relação entre a concentração de Hg e o comprimento e peso são significativas enquanto para os estados de maturação não são significativas. O valor médio de Hg nos indivíduos do sexo feminino aparenta ser maior que o valor médio observado em peixes do sexo masculino mas a sua diferença não é significativa.

## 5 Limitações e trabalhos futuros

O número de análises a metais pesados foi abaixo do proposto inicialmente no projecto. Seria necessário ultrapassar as limitações de tempo e de disponibilidade dos analisadores, no sentido de efectuar mais análises para verificar a consistência dos resultados obtidos. Seria interessante fazer uma análise toxicológica para saber os valores de intoxicação aguda, intoxicação crónica e factores de bioacumulação em *C. lucernus*. Esta análise permitiria fazer uma comparação crítica entre os valores de metais pesados no triglídeo e o meio.

## Bibliografia

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1999a). *Toxicological profile for Cadmium*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta. 347 pp. Acedido em 16 de Outubro de 2008 em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (1999b). *Toxicological profile for Mercury*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta. 676 pp. Acedido em 16 de Outubro de 2008 em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease) (2007). *Toxicological profile for lead*. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta. 582 pp. Acedido em 4 de Outubro de 2008 em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>
- Babich, H. e Stotzky, G. (1982). Influence of chloride ions on the toxicity of cadmium to fungi. *Zentralblatt fuer Bakteriologie, Mikrobiologie und Hygiene, I. Abt. Original C.* **3**: 421-426.
- Baes, C.F. (1973). The Properties of Cadmium. Em: W. Fulkerson & H.E. Goeller. *Cadmium, the Dissipated Element*. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee. p. 29.
- Barry P. S. I. (1975). A comparison of concentrations of lead in human tissue. *British Journal of Industrial Medicine.* **32**:119-139.
- Barry, P. S. I. (1981). Concentrations of lead in the tissues of children. *British Journal of Industrial Medicine.* **38**:61-71.
- Benoit, D.A., Leonard, E. N., Christensen, G.M., & FiandT, J. T. (1976). Toxic effects of cadmium on three generations of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). *American Fisheries Society.* **105**: 550-560.
- Blake, K. C. H. & Mann, M. (1983). Effect of calcium and phosphorus on the gastrointestinal absorption of <sup>203</sup>Pb in man. *Environmental Research.* **30**:188-194.
- Brooks, R. R. & Rumsby, D. (1973). Heavy metals in some New Zealand commercial sea fishes. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* **8**: 155-166
- Calabrese, A., Thurberg, F. P., Dawson, M. A. & Wenzloff, D. R., (1975). Sublethal physiological stress induced by cadmium and mercury in the winter flounder, *Pseudopleuronectes americanus*. Em: *Sublethal effects of toxic chemicals on aquatic animals*. Elsevier Scientific Publications, Elsevier. 15-21.
- Campos, J. C. V. B. (2002). *Estudo do Crescimento e da Ecologia Alimentar do Cabra-Cabaço (Trigla lucerna LINNAEUS, 1758) no Estuário do Rio Mondego (Portugal)*. Tese de Mestrado em Ecologia Aplicada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. 141 pp.

- Camusso, M., Martinotti, W., Balestrini, R., Guzzi, L. (1998). C and N stable isotopes and trace metals in selected organisms from the river Po Delta. *Chemosphere* **37**: 2911-2920.
- Canli, M. & Atli, G. (2002). The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution* [Versão electrónica] **121**: 129-136. Acedido em 11 de Agosto de 2008 em:  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6VB5-45HWR0C-4&user=2460038&rdoc=1&fmt=&orig=search&sort=d&view=c&version=1&urlVersion=0&userid=2460038&md5=c305848d2d114779751e0b90e4509197](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VB5-45HWR0C-4&user=2460038&rdoc=1&fmt=&orig=search&sort=d&view=c&version=1&urlVersion=0&userid=2460038&md5=c305848d2d114779751e0b90e4509197)
- Carbone, R., Laforgia, N., Crollo, E., Mautone, A. & Iolascon, A. (1998). Maternal and neonatal lead exposure in southern Italy. *Biology of the Neonate*. **73**:362-366.
- Cid, B., Perez, Boia, C., Pombo, L. & Rebelo, E. (2001). Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* **75**: 93-100.
- Cinier, C., Petit-Ramel, M., Faure, R. & Bortolato, M. (1998). Cadmium accumulation and metallothionein biosynthesis in *Cyprinus carpio* tissues. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **61**: 793-799.
- Cinier, C., Petit-Ramel, M., Faure, R., Garin, D. & Bouvet, Y (1999) Kinetics of cadmium accumulation and elimination in carp. *Comparative Biochemistry and Physiology*. **122**: 345-352
- Clarkson, T. W. (1997). The toxicology of mercury. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*. **34**: 369-403
- Costa, M. J. (1982). *Contribuição à l'etude de l'écologie des poissons de l'estuaire du Tage (Portugal)*. Tese de Doutoramento, Universidade de Paris VII, 256 pp.
- D'Itri, F. M. (1972). *The Environmental Mercury Problem*. 1ª edição, CRC Press. Cleveland.
- Dawson, M.A., (1977). Physiological response of juvenile striped bass, *Morone saxatilis*, to low levels of cadmium and mercury. *Chesapeake Science*. **18**: 353-359.
- Denaix, L., Semlali, R. M. & D. F. (2001). Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*. **113**:29-38.
- Donat, J. R. & Bruland, K. W. (1995) Trace elements in the oceans. Em: Salbu, B. & Steinnes, E. (1995). *Trace elements in natural waters*. CRC Press. Boca Raton, Florida. **11**: 247-281.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W. W., & Martin, J. (1984). Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature*. **308**: 409-414.

- EN 14084 (2003). *Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion*. Comité Européen de Normalização. Bruxelas.
- Ettinger, A. S., Tellez-Rojo, M. M., Amarasiriwardena, C., Peterson, K. E., Schwartz, J., Aro, A., Hu, H. & Hernandez-Avila, M. (2006). Influence of maternal bone lead burden and calcium intake on levels of lead in breast milk over the course of lactation. *American Journal of Epidemiology*. **163**:48-56.
- Feijó, D. (2008). Comunicação oral.
- Fischer, W., Bianchi, G. & Scotts, W.B. (1981). *FAO species identification sheets for fishery purposes. Eastern Central Atlantic; fishing areas 34 and 47 (in part)*. Canada Funds-in-Trust. Department of Fisheries and Oceans, Canada by arrangement with the Food and Agricultural Organization of the United Nations, Ottawa. 4º Volume. Acedido em 27 de Setembro em: <http://www.fao.org/docrep/009/ag419e/ag419e00.htm#Vol.IV>
- Fleming, D. E. B., Boulay, D., Richard, N. S., Robin, J., Gordon, C. L., Webber, C. E. & Chettle, D. E. (1997). Accumulated body burden and endogenous release of lead in employees of a lead smelter. *Environmental Health Perspectives*. **105**:224-233.
- Fulkerson, W. e Goeller, H.E. (1973). *Cadmium, the dissipated element*. Oak Ridge National. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. gastrointestinal tract of humans. *Human Toxicology*. **4**: 401-407.
- Gao, K., Pearce J, Jones J, Taylor, C. & Taylor C. (1999). Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environmental Geochemistry and Health*. **21**: 13-26.
- Gerhardsson, L., Brune, D., Nordberg, G. F., & Wester, P. O. (1986). Distribution of cadmium, lead, and zinc in lung, liver, and kidney in long-term exposed smelter workers. *Science of the Total Environment*. **50**:65-85.
- Gerhardsson, L., Endlyst V., Lundström N. G., Nordberg, G., Sandberg, S. & Steinvall F. (1995). Lead in tissues of deceased lead smelter workers. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **9**: 136-143.
- Grau, M. D. (2003). *Toxicología Ambiental- evaluación de riesgo para la salud humana*. 1ª Edição, McGraw Hill.
- Graziano, J. H., Popovac, D., Factor-Litvak, P., ShROUT, P., Kline, J., Murphy, M. J., Zhao, Y., Mehmeti, A., Ahmedi, X., Rajovic, B., Zvicer, Z., Nenezic, D. U., Lolacono, N. J. and Stein, Z. (1990). Determinants of elevated blood lead during pregnancy in a population surrounding a lead smelter in Kosovo, Yugoslavia. *Environmental Health Perspectives*. **89**:95-100.
- Gross, S. B., Pfitzer, E. A. & Yeager, D. W. & Kehoe, R. A. (1975). Lead in human tissues. *Toxicology and Applied Pharmacology*. **32**: 638-651.
- Guibaud, G., Tixier, N., Bouju, A., & Baudu, M. (2003). Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb. *Chemosphere* **52**:1701-1710.

- Gulson, B. L., Jameson, C. W., Mahaffey, K. R., Mizon, K. J., Korsch, M.J. & Vimpani, G. (1997). Pregnancy increases mobilization of lead from maternal skeleton. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*. **130**: 51-62.
- Gulson, B. L., Jameson, C. W., Mahaffey, K. R., Mizon, Patison, N., Law, A. J., Law, K. J., Korsch, M.J. & Salter, M. A. (1998a). Relationships of lead in breast milk to lead in blood, urine, and diet of the infant and mother. *Environmental Health Perspectives*. **106**: 667-674.
- Gulson, B. L., Mahaffey, K. R., Jameson, C. W., K. R., Mizon, K. J., Korsch, M.J., Cameron, M. A. & Eisman, J. A. (1998b). Mobilization of lead from the skeleton during the postnatal period is larger than during pregnancy. *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*. **131**: 324-329.
- Harada, M. (1995). Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology*. **25**: 1-24.
- Heard, M. J. & Chamberlain, A. C., (1982). Effect of minerals and food on uptake of lead from the gastrointestinal tract in humans. *Human Toxicology*. **1**:411-416.
- Henriksen, A. & Wright, R. F. (1978). Concentrations of Heavy Metals in Small Norwegian Lakes . *Water Research*. **12**: 101-112.
- Hutton, M. (1983). Sources of cadmium in the environment. *Ecotoxicology Environmental Safety*. **7**: 9-24.
- Inskip, M. J., Franklin, C. A., Baccanale, C. L., Manton, W. I., O'flaherty, E. J., Edwards, C. M. H., Blenkinsop, J. B. & Edwards, E. B. (1996). Measurement of the flux of lead from bone to blood in a nonhuman primate (*Macaca fascicularis*) by sequential administration of stable lead isotopes. *Fundamental and Applied Toxicology*. **33**:235-245.
- Jarvinen, A.W., & Ankley, G. T. (1999). *Linkage of Effects to Tissue Residues: Development of a Comprehensive Database for Aquatic Organisms Exposed to Inorganic and Organic Chemicals*. 2ª edição. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola.
- Jorge, I. (1991). Contribuição para o conhecimento da ictiofauna do estuário do Mondego. *Relatório Final II*, IPIMAR, Lisboa, Portugal, 33 pp.
- Jorge, I. M. F. B. (1999). *A fauna ictiológica do Estuário do Mondego. Contribuição para o conhecimento da biologia e ecologia das populações*. Dissertação, IPIMAR, Lisboa, Portugal.
- Kershaw T. G., Clarkson, T. W. & Dhahir, P. H. (1980). The relationship between blood levels and dose of methylmercury in man. *Archives of Environmental Health*. **35**: 28-36.
- Lagerkvist, B. J., Ekessydh, S., Englyst, V., Nordberg, G. F., Soderberg, H. & Wikhind, D. (1996). Increased blood lead and decreased calcium levels during pregnancy: A prospective study of Swedish women living near a smelter. *American Journal of Public Health*. **86**:1247-1252.
- Long, D. T. & Angino, E. E. (1977). Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, seawater, and brine solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **41**:1183-1191.

- López Alonso, M., Benedito, J. L., Miranda, M., Castillo, C., Hernández, J. E & Shore, R. F. (2000). Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. *Science Total Environmental*. **246**:237-248.
- MacInnes, J.R., Thurberg, F.P. & Greig, R.A. e Gould, E. (1977). Long-term cadmium stress in the cunner *Tautoglabrus adspersus*. *Fishery Bulletin*. **75**: 199-203. Acedido em 15 de Outubro de 2008 em : [http://docs.lib.noaa.gov/rescue/Fish\\_Commission\\_Bulletins/BFC1977-v75.PDF](http://docs.lib.noaa.gov/rescue/Fish_Commission_Bulletins/BFC1977-v75.PDF)
- Maddaloni, M., Ballew M, Diamond G, Follansbee, M. H., Gefell, D., Goodrum, P., Johnson, M., Koporec, K., Houry, G., Luey, J., Odin, M., Troast, R., Van Leeuwen & P., Zaragoza, L. (2005). Assessing non-residential lead risks at hazardous waste sites. *Human Ecology Risk Assess*. **11**: 967-1003.
- Mahaffey, K. R., Annett, J. L., (1986). Association of erythrocyte protoporphyrin with blood lead level and iron status in the Second National Health and Nutrition Examination Survey, 1976-1980. *Environmental Research* **41**:327-338.
- Marcus, A. H. & Schwartz, J. (1987). Dose-response curves for erythrocyte protoporphyrin vs blood lead: Effects of iron status. *Environmental Research*. **44**:221-227.
- Miller, J. N & Miller, J. C. (2000). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 4ª Edição, Pearson Education. Dorchester, Dorset.
- Millero, F. J. (2006). *Chemical Oceanography*. 3ª edição, CRC Press. Miami.
- Nilsson, R. (1970). *Aspects on the Toxicity of Cadmium and Its Compounds: A Review*. 1ª edição, Swedish Natural Science Council. Estocolmo.
- Nogawa, K. & Ishizaki, A., 1979. A comparison between cadmium in rice and renal effects among inhabitants of the Jinzu River basin. *Environmental Research*. **18**: 410-420.
- Norseth T, Clarkson TW. 1970. Studies on the biotransformation of Hg-203-labeled methylmercurychloride. *Arch Environ Health* **21**:717-727.
- Norseth T. & Clarkson, T. W. (1970). Studies on the biotransformation of Hg-203-labeled methylmercury chloride. *Archives of Environmental Health*. **21**: 717-727.
- NP 4424-1 (2004). Produtos da pesca e da aquicultura. Preparação da amostra para análise físico-química.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. **338**: 47-49.
- OECD (Organization For Economic Cooperation And Development) (1997). *Risk reduction monograph n° 5: Cadmium background and national experience with reducing risk*. OECD Environment Directorate. Paris.
- Oldereid N. B., Thomassen, Y., Attramadal, A, Olaisen, B. & Purvis, K. (1993). Concentrations of lead, cadmium and zinc in the tissues of reproductive organs of men. *Journal of reproduction and fertility*. **99**:421-425.

- Pickering, Q.H. & Gast M. H. (1972). Acute and chronic toxicity of cadmium to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) *Journal of Fishery Resource. Board Can.* **29**: 1099-1106.
- Pimenta, J. M. F. M. (2007). *Poderá Nassarius reticulatus (L.) ser usado como bioindicador da contaminação por mercúrio*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente (Ramo de Gestão e Tratamento de Resíduos Industriais), Aveiro, 71 pp.
- Pombo, L., Rebelo, J. E. & Elliott, M. (2007). The structure, diversity and somatic production of the fish community in an estuarine coastal lagoon, Ria de Aveiro (Portugal). *Hydrobiologia* **578**: 273-268.
- Portaria n.º 473/2005 DR n.º 92, I-B Série, de 2005.05.12, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Acedido em 25 de Janeiro de 2008 em: <http://dre.pt/pdfgratis/2005/05/092B00.pdf>
- Rabinowitz, M. B., Wetherill G. W. & Kopple J. D. (1976). Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigation.* **58**:260-270.
- Regulamento (CE) n.º 466/2001 de 8 de Março de 2001, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios. Acedido em 21 de Janeiro de 2008 em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:077:0001:0013:PT:PDF>
- Rocha, A. (2007). *Gestão de Stocks Pesqueiros com Especial Incidência no Estudo de Capturas de Ruivo e Cabras (Triglídeos)*. Relatório de estágio em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 41 pp.
- Sangalang, G.B. & Freeman, H.C. (1979). Tissue uptake of cadmium in brook trout during chronic sublethal exposure. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* **8**: 77-84.
- Schifer, T., Junior, S. & Montano, M. (2005). Aspectos Toxicológicos do Chumbo. *Infarma* **17**:67-72. Acedido em 6 de Maio de 2008 em: <http://www.cff.org.br/revistas/49/67%20a%2072.pdf>
- Schroeder, H. A. & Tipton I. H. (1968). The human body burden of lead. *Archives of Environmental Health.* **17**: 965-978.
- SCOEL (Comité Científico Europeu de Limites de Exposição Ocupacional) (2000) *Recommendation from Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Lead and its Inorganic Compounds.*
- Smith, D., Osterloh J. D., Flegal A. R. (1996). Use of endogenous, stable lead isotopes to determine release of lead from the skeleton. *Environmental Health Perspectives.* **104**: 60-66.
- Stauber, J. L., Florence T. M., Gulson B. L. & Dale, L. S. (1994). Percutaneous absorption of inorganic lead compounds. *Science of the Total Environment.* **145**: 55-70.
- Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L. & van der Voet, E. (2001). *Risk to health and environment of the use of lead in products in the EU*. Relatório da Organisation

- For Applied Scientific Research (TNO) para a Comissão Europeia, Bruxelas. 102 pp. Acedido em 22 de Outubro de 2008 em: <http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/docs/studies/tno-lead.pdf>.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y. & Gökkus, K. (2007). Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry* **108**: 794-800
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1980a). *Ambient water criteria for cadmium*. EPA. Washington, DC.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1980b). *Ambient water criteria for lead*. EPA. Washington, DC.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1984). *Ambient water criteria for Mercury*. EPA. Washington, DC.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1984). *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Volume 1 – Fish sampling and analysis third edition*. Office of Science and Technology Office of Water. Washington, DC. Acedido em 30 de Outubro de 2008 em: <http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/qa/docs/QAPPtool/Mod5%20EPA%20Refs/Supplemental/volume1.pdf>
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (2001a). *2001 update of ambient water criteria for cadmium*. EPA. Washington, DC. Acedido em Setembro de 2008 em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/cadmium/cad2001upd.pdf>
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (2001b). *Emergency planning and community right-to-know act - section 313: guidance for reporting releases and other waste management quantities of toxic chemicals: lead and lead compounds*. EPA. Washington, DC.
- U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (2007). *Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*. EPA. Washington, DC. Acedido em 21 de Setembro de 2008 em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>
- WHO (World Health Organization) (1989a). *Lead – Environmental aspects. Environmental Health Criteria 85*. Genebra. Acedido em 21 de Outubro de 2008 em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc85.htm>
- WHO (World Health Organization) (1989b). *Mercury – Environmental aspects. Environmental Health Criteria 86*. Genebra. Acedido em 26 de Outubro de 2008 em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>
- WHO (World Health Organization) (1992a). *Cadmium – Environmental Aspects, Environmental Health Criteria 135*. Genebra. Acedido em 16 de Outubro de 2008 em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm#PartNumber:2>

- WHO (World Health Organization) (1992b). *Cadmium – Environmental Health Criteria 134*. Genebra. Acedido em 16 de Outubro de 2008 em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>
- WHO (World Health Organization) (1995). *Inorganic Lead. Environmental Health Criteria 165*. Genebra. Acedido em 21 de Outubro de 2008 em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>

## 6 ANEXOS

### 6.1 Anexo 1 *Fotos do processo de filetagem no C. lucernus*



**Figura 18-** Início do corte longitudinal a partir do opérculo



**Figura 19-** Continuação do corte longitudinal do opérculo até à barbatana caudal



**Figura 20-** Remoção da pele do peixe



**Figura 21-** Filetes e peixe remanescente

**6.2 Anexo 2** Tabela de valores de cádmio em músculo de *C. lucernus* e valores dos respectivos parâmetros biológicos

**Tabela 3-** Valores de cádmio em músculo de *C. lucernus* e valores dos respectivos parâmetros biológicos

Data	nº	m (g)	V(L)	[µg/L]	[mg/kg]	média	STD	CV	Lt	Wtotal	E.	Sexo
07/01/2008	R1	1,0357	0,020	0,202 0,195 0,224	0,00390 0,00377 0,00433	0,00400	0,00029	7,31	20,2	74,58	2	M
07/01/2008	R2	1,0335	0,020	0,134 0,135 0,152	0,00259 0,00261 0,00294	0,00272	0,00020	7,21	20,4	77	1	M
07/01/2008	R3	1,0334	0,020	-	-	-	-	-	21,9	104,02	5	F
07/01/2008	R4	1,0195	0,020	-	-	-	-	-	21,7	81,35	1	M
07/01/2008	R5	1,0195	0,020	0,166 0,168 0,168	0,00326 0,00330 0,00330	0,00328	0,00002	0,69	22,3	100,83	1	M
07/01/2008	R6	1,0182	0,020	-	-	-	-	-	22,8	110,16	3	M
07/01/2008	R7	1,0851	0,020	-	-	-	-	-	23,5	125,3	1	F
07/01/2008	R8	1,0825	0,020	-	-	-	-	-	25,4	138,84	2	F
07/01/2008	R9	1,0843	0,020	-	-	-	-	-	23,9	110,77	2	F
07/01/2008	R10	1,0820	0,020	-	-	-	-	-	24,4	140,38	5	M
07/01/2008	R11	1,0882	0,020	-	-	-	-	-	24,7	159,07	2	M
07/01/2008	R12	1,0812	0,020	-	-	-	-	-	25,9	165,95	3	M
07/01/2008	R13	1,0870	0,020	-	-	-	-	-	26,5	189,34	5	F
07/01/2008	R14	1,0826	0,020	-	-	-	-	-	26,2	179,68	3	M
19/02/2008	R1	1,0075	0,025	-	-	-	-	-	19,7	83,95	5	M
19/02/2008	R2	1,0004	0,025	0,213 0,209 0,209	0,00532 0,00522 0,00522	0,00526	0,00006	1,10	20,7	77,20	2	M
19/02/2008	R3	1,0042	0,025	-	-	-	-	-	20,6	71,84	5	M
19/02/2008	R4	1,0060	0,025	-	-	-	-	-	21,4	94,98	5	M
19/02/2008	R5	1,0055	0,025	-	-	-	-	-	21,4	86,38	5	M
19/02/2008	R6	1,0018	0,025	-	-	-	-	-	22,0	89,79	3	M

☐ valores abaixo do limite de detecção do cádmio (0,083 µg/L)

Data	Nº	m (g)	V(L)	[µg/L]	[mg/kg]	média	STD	CV	Lt	Wtotal	E.	Sexo
19/02/2008	R7	1,0054	0,025	-	-	-	-	-	22,2	92,96	2	M
28/04/2008	R1	1,0744	0,025	-	-	-	-	-	27,7	251,88	4	F
28/04/2008	R2	1,0718	0,025	-	-	-	-	-	27,5	220,88	5	F
28/04/2008	R3	1,0721	0,025	-	-	-	-	-	28,0	231,40	3	F
28/04/2008	R4	1,0540	0,025	-	-	-	-	-	28,8	205,21	5	M
28/04/2008	R5	1,0718	0,025	-	-	-	-	-	29,4	232,29	5	M
28/04/2008	R6	1,0721	0,025	-	-	-	-	-	29,6	237,41	4	F
28/04/2008	R7	1,0540	0,025	-	-	-	-	-	30,0	290,51	3	F
28/04/2008	R8	1,0540	0,025	-	-	-	-	-	30,8	240,11	5	M
28/04/2008	R9	1,0584	0,025	-	-	-	-	-	31,5	324,73	5	F
28/04/2008	R10	1,0508	0,025	-	-	-	-	-	31,5	306,29	5	F
28/04/2008	R11	1,0545	0,025	-	-	-	-	-	32,4	325,59	5	F
28/04/2008	R12	1,0535	0,025	-	-	-	-	-	32,7	316,63	5	F
28/04/2008	R13	1,0530	0,025	0,273 0,258 0,280	0,00648 0,00613 0,00665	0,00642	0,00027	4,16	33,9	326,20	5	F
28/04/2008	R14	1,0524	0,025	0,172 0,160 0,177	0,00409 0,00380 0,00420	0,00403	0,00021	5,15	33,1	402,73	5	F
28/04/2008	R15	1,0261	0,020	-	-	-	-	-	34,4	384,56	5	F
28/04/2008	R16	1,0247	0,020	-	-	-	-	-	34,7	443,58	5	F
28/04/2008	R17	1,0213	0,020	0,514 0,478 0,504	0,01007 0,00936 0,00987	0,00977	0,00036	3,73	35,1	424,38	5	F
28/04/2008	R18	1,0244	0,020	-	-	-	-	-	35,2	376,17	5	F
28/04/2008	R19	1,0291	0,020	-	-	-	-	-	36,0	443,29	5	F
28/04/2008	R20	1,0207	0,020	-	-	-	-	-	36,0	383,34	5	F
28/04/2008	R21	1,0215	0,020	0,646 0,608 0,635	0,01265 0,01190 0,01243	0,01233	0,00038	3,11	37,7	489,86	5	F

■ - valores abaixo do limite de detecção do cádmio (0,083 µg/L)

**6.3 Anexo 3** *Tabela de valores de chumbo em músculo de C. lucernus e valores dos respectivos parâmetros biológicos*

**Tabela 4-** Valores de chumbo em músculo de *C. lucernus* e valores dos respectivos parâmetros biológicos

Data	n	m (g)	V(L)	[ug/L]	[mg/kg]	média	STD	CV	Lt	Wtotal	E.	Sexo
07/01/2008	R1	1.0357	0,020	2,804 2,800 2,722	0,0541 0,0541 0,0526	0,0536	0,0009	1,67	20,2	74,58	2	M
07/01/2008	R2	1.0335	0,020	3,402 3,609 3,947	0,0658 0,0698 0,0764	0,0707	0,0053	7,53	20,4	77	1	M
07/01/2008	R3	1.0334	0,020	4,231 4,024 4,243	0,0819 0,0779 0,0821	0,0806	0,0024	2,96	21,9	104,02	5	F
07/01/2008	R4	1.0195	0,020	2,853 2,994 3,258	0,0560 0,0587 0,0639	0,0595	0,0040	6,77	21,7	81,35	1	M
07/01/2008	R5	1.0195	0,020	3,689 4,324 4,015	0,0724 0,0848 0,0788	0,0787	0,0062	7,92	22,3	100,83	1	M
07/01/2008	R6	1.0182	0,020	2,445 2,287 2,246	0,0480 0,0449 0,0441	0,0457	0,0021	4,52	22,8	110,16	3	M
07/01/2008	R7	1.0851	0,020	1,084 1,063 1,137	0,0200 0,0196 0,0210	0,0202	0,00070	3,48	23,5	125,3	1	F
07/01/2008	R8	1.0825	0,020	2,065 1,958 2,306	0,0382 0,0362 0,0426	0,0390	0,00329	8,45	25,4	138,84	2	F
07/01/2008	R9	1.0843	0,020	1,210 1,072 1,015	0,0223 0,0198 0,0187	0,0203	0,00185	9,12	23,9	110,77	2	F
07/01/2008	R10	1.0820	0,020	0,805 0,982 0,834	0,0149 0,0184 0,0154	0,0161	0,00175	10,87	24,4	140,38	5	M
07/01/2008	R11	1.0882	0,020	1,178 1,099 1,336	0,0217 0,0202 0,0246	0,0221	0,00222	10,02	24,7	159,07	2	M
07/01/2008	R12	1.0812	0,020	0,982 0,988 1,051	0,0182 0,0194 0,0206	0,0194	0,00124	6,39	25,9	165,95	3	M
07/01/2008	R13	1.0870	0,020	0,894 1,066 1,006	0,0176 0,0209 0,0198	0,0194	0,00171	8,83	26,5	189,34	5	F
07/01/2008	R14	1.0826	0,020	1,423 1,231 1,257	0,0263 0,0227 0,0232	0,0241	0,00192	7,99	26,2	179,68	3	M
28/04/2008	R1	1.0744	0,025	1,003 0,947 0,951	0,0232 0,0219 0,0220	0,0224	0,00072	3,23	27,7	251,88	4	F
28/04/2008	R2	1.0718	0,025	0,884 0,895 0,812	0,0205 0,0207 0,0188	0,0200	0,00104	5,22	27,5	220,88	5	F
28/04/2008	R3	1.0721	0,025	1,013 1,087 1,081	0,0235 0,0252 0,0251	0,0246	0,00095	3,88	28,0	231,40	3	F
28/04/2008	R4	1.0540	0,025	1,238 1,253 1,231	0,0288 0,0292 0,0286	0,0289	0,00026	0,91	28,8	205,21	5	M
28/04/2008	R5	1.0718	0,025	1,208 1,214 1,238	0,0282 0,0283 0,0289	0,0285	0,00037	1,30	29,4	232,29	5	M
28/04/2008	R6	1.0721	0,025	0,927 0,915 1,003	0,0216 0,0213 0,0239	0,0223	0,00142	6,37	29,6	237,41	4	F

Data	n	m (g)	V(L)	[ug/L]	[mg/kg]	média	STD	CV	Lt	Wtotal	E.	Sexo
28/04/2008	R7	1,0540	0,025	1,095 0,991 0,959	0,0260 0,0235 0,0227	0,0241	0,00169	7,01	30,0	290,51	3	F
28/04/2008	R8	1,0540	0,025	1,217 1,229 1,223	0,0289 0,0292 0,0290	0,0290	0,00014	0,49	30,8	240,11	5	M
28/04/2008	R9	1,0584	0,025	1,058 0,982 1,095	0,0250 0,0232 0,0259	0,0247	0,00136	5,51	31,5	324,73	5	F
28/04/2008	R10	1,0508	0,025	0,805 0,834 0,828	0,0192 0,0198 0,0197	0,0196	0,00036	1,86	31,5	306,29	5	F
28/04/2008	R11	1,0545	0,025	0,935 1,099 0,927	0,0222 0,0261 0,0220	0,0234	0,00230	9,84	32,4	325,59	5	F
28/04/2008	R12	1,0535	0,025	0,554 0,648 0,656	0,0131 0,0154 0,0156	0,0147	0,00135	9,16	32,7	316,63	5	F
28/04/2008	R13	1,0530	0,025	-	-	-	-	-	33,9	326,20	5	F
28/04/2008	R14	1,0524	0,025	0,613 0,582 0,650	0,0146 0,0138 0,0154	0,0146	0,00081	5,54	33,1	402,73	5	F
28/04/2008	R15	1,0261	0,020	0,723 0,823 0,818	0,0141 0,0160 0,0159	0,0154	0,00110	7,15	34,4	384,56	5	F
28/04/2008	R16	1,0247	0,020	1,484 1,389 1,288	0,0290 0,0271 0,0251	0,0271	0,00191	7,07	34,7	443,58	5	F
28/04/2008	R17	1,0213	0,020	1,195 1,249 1,217	0,0234 0,0245 0,0238	0,0239	0,00053	2,23	35,1	424,38	5	F
28/04/2008	R18	1,0244	0,020	1,326 1,393 1,272	0,0234 0,0245 0,0238	0,0239	0,00053	2,23	35,2	376,17	5	F
28/04/2008	R19	1,0291	0,020	0,960 0,875 1,064	0,0259 0,0272 0,0248	0,0260	0,00118	4,56	36,0	443,29	5	F
28/04/2008	R20	1,0207	0,020	1,311 1,361 1,393	0,0257 0,0267 0,0273	0,0266	0,00081	3,05	36,0	383,34	5	F
28/04/2008	R21	1,0215	0,020	1,477 1,356 1,492	0,0289 0,0265 0,0292	0,0282	0,00146	5,17	37,7	489,86	5	F

□ - valores abaixo do limite de detecção do chumbo (0,602 µg/L)

**6.4 Anexo 4** Tabela de valores de mercúrio em músculo de *C. lucernus* e valores dos respectivos parâmetros biológicos

**Tabela 5-** Valores de mercúrio em músculo de *C. lucernus* e valores dos respectivos parâmetros biológicos

Data	N	[mg/kg]	média	STD	%STD	Lt (cm)	Wtotal (g)	E. Mat.	Sexo
07/01/2008	R1	0,03454 0,03402 0,03490 0,03325	0,0342	0,0007	2,10	20,2	74,58	2	M
07/01/2008	R2	0,00758 0,00658 0,00727 0,00749 0,00709	0,0072	0,0004	5,51	20,4	77	1	M
07/01/2008	R3	0,04225 0,04038 0,03879	0,0405	0,0017	4,28	21,9	104,02	5	F
07/01/2008	R4	0,06365 0,06353 0,06494 0,065,88	0,0640	0,0008	1,22	21,7	81,35	1	M
07/01/2008	R5	0,09826 0,09745 0,09683	0,0975	0,0007	0,74	22,3	100,83	1	M
07/01/2008	R6	0,07865 0,06624 0,07045	0,0718	0,0063	8,79	22,8	110,16	3	M
07/01/2008	R7	0,04665 0,04193	0,0443	0,0033	7,54	23,5	125,3	1	F
07/01/2008	R8	0,01075 0,01087 0,01126 0,01223	0,0113	0,0007	5,95	25,4	138,84	2	F
07/01/2008	R9	0,06075 0,06071 0,06265	0,0614	0,0011	1,81	23,9	110,77	2	F
07/01/2008	R10	0,04583 0,04471 0,04309	0,0445	0,0014	3,09	24,4	140,38	5	M
07/01/2008	R11	0,06014 0,05879 0,05894	0,0593	0,0007	1,25	24,7	159,07	2	M
07/01/2008	R12	0,04879 0,05362 0,04902 0,04520 0,05011	0,0493	0,0007	6,12	25,9	165,95	3	M
07/01/2008	R13	0,06232 0,05790 0,05851 0,06166	0,0601	0,0022	3,69	26,5	189,34	5	F
07/01/2008	R14	0,04380 0,04372 0,04588	0,0445	0,0012	2,75	26,2	179,68	3	M
19/02/2008	R1	0,07158 0,06599 0,06961	0,0691	0,0028	4,11	27,7	251,88	4	F
19/02/2008	R2	0,05256 0,04691 0,04536 0,04706 0,04894	0,0464	0,0009	5,95	27,5	220,88	5	F
19/02/2008	R3	0,04778 0,04810 0,04818	0,0480	0,0002	0,44	28	231,4	3	F

Data	N	[mg/kg]	média	STD	%STD	Lt (cm)	Wtotal (g)	E. Mat.	Sexo
19/02/2008	R4	0,07472 0,07368 0,07320 0,07299 0,07215	0,0733	0,0009	1,29	28,8	205,21	5	M
19/02/2008	R5	0,06823 0,06571 0,06791 0,06510	0,0667	0,0016	2,34	29,4	232,29	5	M
19/02/2008	R6	0,11233 0,11276 0,11803	0,0858	0,0032	3,70	29,6	237,41	4	F
19/02/2008	R7	0,06387 0,06304 0,06105	0,0627	0,0014	2,31	30	290,51	3	F
19/02/2008	R8	0,07376 0,07696 0,08115 0,07533 0,07143	0,0754	0,0016	4,85	23,9	113,22	5	F
19/02/2008	R9	0,10271 0,10457 0,10374 0,10383	0,1037	0,0008	0,74	23,2	137,64	4	F
19/02/2008	R10	0,04020 0,04108 0,04024	0,0405	0,0005	1,23	24,7	117,20	2	M
19/02/2008	R11	0,07070 0,06857 0,07168	0,0703	0,0016	2,26	24,8	134,20	5	M
19/02/2008	R12	0,14885 0,12743 0,14486 0,13164 0,13953	0,1444	0,0047	6,18	25,8	162,86	5	M
19/02/2008	R13	0,04290 0,04366 0,04187	0,0428	0,0009	2,10	25,9	153,93	5	M
19/02/2008	R14	0,08168 0,08142 0,08333 0,08217	0,0822	0,0008	1,03	26,9	167,77	5	M
19/02/2008	R15	0,06853 0,06901 0,06759 0,06978	0,0687	0,0009	1,33	26,5	169,53	4	M
19/02/2008	R16	0,06264 0,06069 0,06259	0,0628	0,0011	1,77	27,3	188,26	5	F
19/02/2008	R17	0,05416 0,05257 0,05038	0,0524	0,0019	3,62	27,0	175,51	5	M
19/02/2008	R18	0,21014 0,20756 0,19697	0,2049	0,0070	3,41	28,5	187,89	5	M
19/02/2008	R19	0,04167 0,03872 0,04351	0,0413	0,0024	5,85	28,9	198,17	5	M
10/03/2008	R1	0,06042 0,06069 0,06073	0,0606	0,0002	0,28	18,7	54,71	5	M
10/03/2008	R2	0,03623 0,03760 0,03645	0,0368	0,0007	2,00	18,5	54,29	5	M
10/03/2008	R3	0,06933 0,05919 0,06284	0,0638	0,0051	8,05	19,0	54,84	5	M

Data	N	[mg/kg]	média	STD	%STD	Lt (cm)	Wtotal (g)	E. Mat.	Sexo
10/03/2008	R4	0,03471 0,03324 0,03424 0,03337	0,0339	0,0007	2,08	19,8	56,80	5	M
10/03/2008	R5	0,03703 0,03795 0,03857	0,0379	0,0008	2,05	20,9	78,74	5	M
10/03/2008	R6	0,03890 0,03822 0,03734	0,0382	0,0008	2,05	20,7	76,46	5	M
10/03/2008	R7	0,17577 0,17212 0,17045	0,1728	0,0027	1,57	21,8	114,01	4	M
10/03/2008	R8	0,04598 0,04404 0,04448	0,0448	0,0010	2,27	21,9	91,13	5	M
10/03/2008	R9	0,09987 0,09900 0,09929		0,0994	0,0004	0,45	22,7	102,06	5
10/03/2008	R10	0,05597 0,05547 0,05619	0,0559	0,0004	0,66	22,9	102,83	5	M
10/03/2008	R11	0,09490 0,09407 0,09546 0,09368	0,0945	0,0008	0,85	23,3	116,09	5	M
10/03/2008	R12	0,07556 0,07431 0,07510	0,0750	0,0006	0,84	23,5	116,25	5	M
10/03/2008	R13	0,05065 0,05210 0,05013	0,0510	0,0010	2,00	24,2	116,52	5	M
10/03/2008	R14	0,07735 0,07713 0,07586	0,0768	0,0008	1,05	24,7	140,81	5	F
10/03/2008	R15	0,13564 0,13492 0,13424	0,1349	0,0007	0,52	25,0	145,19	4	M
10/03/2008	R16	0,07146 0,06800 0,06910	0,0695	0,0018	2,54	25,4	138,74	5	M
10/03/2008	R17	0,10073 0,09717 0,09798	0,0986	0,0019	1,89	27,2	161,12	5	M
28/04/2008	R1	0,17116 0,17464 0,16929	0,1717	0,0027	1,58	27,7	251,88	4	F
28/04/2008	R2	0,07602 0,07461 0,07196	0,0742	0,0021	2,78	27,5	220,88	5	F
28/04/2008	R4	0,16691 0,16970 0,16362	0,1667	0,0030	1,83	28,8	205,21	5	M
28/04/2008	R5	0,15234 0,14386 0,14545	0,1472	0,0045	3,06	29,4	232,29	5	M
28/04/2008	R6	0,17987 0,17802 0,17608	0,1780	0,0019	1,06	29,6	237,41	4	F
28/04/2008	R7	0,08307 0,08497 0,08825	0,0854	0,0026	3,07	30,0	290,51	3	F
28/04/2008	R8	0,20966 0,19672 0,19042 0,19645 0,18772	0,1945	0,0036	1,83	30,8	240,11	5	M

Data	N	[mg/kg]	média	STD	%STD	Lt (cm)	Wtotal (g)	E. Mat.	Sexo
28/04/2008	R7	0,08307 0,08497 0,08825	0,0854	0,0026	3,07	30,0	290,51	3	F
28/04/2008	R8	0,20966 0,19672 0,19042 0,19645 0,18772	0,1945	0,0036	1,83	30,8	240,11	5	M
28/04/2008	R10	0,08367 0,08765 0,08846	0,0866	0,0026	8,66	31,5	306,29	5	F
28/04/2008	R11	0,10442 0,10723 0,10365	0,1051	0,0019	1,79	32,4	325,59	5	F
28/04/2008	R12	0,11483 0,12023 0,12088	0,1186	0,0033	2,80	32,7	316,63	5	F

**6.5 Anexo 5** Tabela de resumo da análise de regressão linear do teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos

**Tabela 6-** Resumo da análise de regressão linear do teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos.

Parâmetros Biológicos		Análise de regressão linear			
		Equação da recta	n	R <sup>2</sup>	P
Cd	comprimento	$y = 0,0003x - 0,0037$	8	0,6078	0,02253
	peso	$y = 0,00001x - 0,0024$	8	0,6058	0,0229
	estado de maturação	$y = 0,0013x + 0,0019$	8	0,4922	0,05247
Pb	comprimento	$y = -0,0002x + 0,0885$	34	0,3363	0,00032
	peso	$y = -0,00008x + 0,049$	34	0,2778	0,00136
	estado de maturação de machos	$y = -0,0096x + 0,0685$	12	0,5527	0,00527
	estado de maturação fêmeas	$y = 0,0002x + 0,0245$	22	0,0004	0,92591
Hg	comprimento	$y = 0,0064x - 0,0794$	60	0,2579	0,00003
	peso	$y = 0,0003x + 0,0302$	60	0,2564	0,00004
	estado de maturação de machos	$y = 0,0077x + 0,0443$	23	0,0503	0,14826
	estado de maturação de fêmeas	$y = 0,0003x + 0,0468$	16	0,0809	0,28574

**6.6 Anexo 6** Tabela de resumo das ANOVA realizadas entre o teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos

**Tabela 7-** Resumo das ANOVAS do teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos.

Parâmetros Biológicos		ANOVA		
		F	P	F crítico
<b>Cd</b>	machos Vs fêmeas	5,138	0,064	5,987
<b>Pb</b>	comprimento	5,899	0,003	2,922
	peso	4,867	0,004	2,701
	estado de maturação de machos	8,466	0,007	4,066
	estado de maturação de fêmeas	0,101	0,981	2,965
	machos Vs fêmeas	5,734	0,023	4,149
<b>Hg</b>	comprimento	4,362	0,008	2,769
	peso	11,906	3,88x10 <sup>-6</sup>	2,769
	estado de maturação de machos	1,687	0,173	2,619
	estado de maturação de fêmeas	10,045	0,002	3,478
	machos Vs fêmeas	1,190	0,280	4,007

**6.7 Anexo 7** Tabela de resumo da análise de Tukey realizadas entre o teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos

**Tabela 8-** Resumo da análise de Tukey do teor de metais pesados em músculo de *C. lucernus* e os respectivos parâmetros biológicos.

Parâmetros Biológicos		Classes		ANOVA		
				F	P	F crítico
Pb	Comprimento (cm)	20-25	25-30	6,937	0,017	4,414
			30-35	8,436	0,010	4,451
			35-40	3,245	0,095	4,667
		25-30	30-35	1,701	0,210	4,451
			35-40	0,095	0,763	4,667
		30-35	35-40	2,810	0,119	4,747
	Peso (g)	0-100	100-200	3,335	0,093	4,747
			200-300	110,760	$2,33 \times 10^{-6}$	5,117
			300-400	95,657	$1 \times 10^{-5}$	5,318
			400-500	58,035	0,0003	5,987
		100-200	200-300	1,392	0,254	4,451
			300-400	2,272	0,151	4,494
			400-500	1,022	0,329	4,600
		200-300	300-400	3,250	0,095	4,667
			400-500	0,169	0,689	4,844
			300-400	400-500	0,904	0,364
Hg	Comprimento (cm)	15-20	20-25	0,700	0,409	4,139
			25-30	2,673	0,116	4,279
			30-35	9,278	0,016	5,318
		20-25	25-30	6,199	0,016	4,043
			30-35	11,670	0,002	4,139
		25-30	30-35	0,701	0,411	4,279
	Peso (g)	0-100	100-200	5,498	0,023	4,043
			200-300	50,148	$4,2 \times 10^{-7}$	4,301
			300-400	19,325	0,0003	4,414
		100-200	200-300	16,227	0,0003	4,098
			300-400	1,354	0,253	4,130
		200-300	300-400	2,141	0,182	5,318