



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA

CAMILA GUERREIRO FROTA

METAIS EM RAIAS DA COSTA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
NO FINAL DO SÉCULO XX

FORTALEZA

2021

CAMILA GUERREIRO FROTA

METAIS EM RAIAS DA COSTA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
NO FINAL DO SÉCULO XX

Monografia apresentada ao Curso de Graduação
em Oceanografia da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Dr. Vicente Vieira Faria

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F961m Frota, Camila Guerreiro.
Metais em raias da costa do estado do Rio de Janeiro no final do século XX / Camila Guerreiro
Frota. –2021.
24 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de
Ciências doMar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Vicente Vieira Faria.

1. Metais traço. 2. Raias demersais. 3. Bioacumulação. 4. Poluição marinha. I. Título.

CDD 551.46

CAMILA GUERREIRO FROTA

METAIS EM RAIAS DA COSTA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
NO FINAL DO SÉCULO XX

Monografia apresentada ao Curso de Graduação
em Oceanografia da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em 09/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Vicente Vieira Faria (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Luiz Drude de Lacerda
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Carlos Eduardo de Rezende
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)

A Deus.

Aos meus pais, Cleyton e Alexssandra.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Vicente Faria, pela excelente orientação e apoio na ciência.

Aos professores participantes da banca examinadora, Luiz Drude de Lacerda, do Instituto de Ciências do Mar – Labomar/UFC e Carlos Eduardo de Rezende, do Laboratório de Ciências Ambientais – LCA/UENF, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Minha pesquisa de TCC pode ser dividida em dois períodos: pré e pós início da pandemia da COVID-19. Em relação ao período pré-pandemia, agradeço: (1) aos pescadores que desembarcam pescado na enseada do Mucuripe em Fortaleza pelo acesso a material biológico de tubarões e raias; (2) minha equipe de campo, colegas Letícia Falcão (Biologia UFC) e Belquior Gonçalves Neto (Ciências Marinhas Tropicais/UFC), orientador Vicente Faria e meus pais Cleyton e Alexssandra; (3) minha parceira de análise de material em laboratório, Anna Lycia Barros (Biologia UFC); (4) Natália Dantas sobre metodologias de laboratório.

Para o período pós-início da pandemia, quando atividades de campo e laboratório foram interditadas e o projeto de TCC foi mudado, agradeço a: (1) Cyntia Moraes por todo ensinamento sobre metais; (2) a todos os cientistas e as tripulações que participaram dos embarques para coletas e do processamento das amostras que geraram os dados utilizados no presente TCC; dentre estes, destaco Carlos Eduardo de Rezende (UENF), Ilana Zalmon (UENF), Flávio Fernandes (IEAPM), Eduardo Fagundes Netto (IEAPM), Luiz Ricardo Gaelzer (IEAPM), Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (UENF), Vicente Faria (UENF) e Marcelo Paes Gomes (UENF). As coletas foram realizadas no âmbito do Programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho (MoMAM), liderado pelo Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IAEPM), da Marinha do Brasil.

Aos colegas da turma de graduação em oceanografia da UFC, pela parceria nos estudos e pela amizade que tornaram leve, os momentos difíceis.

Aos colegas do Laboratório de Evolução e Conservação de Vertebrados Marinhos (EvoVe), por todas as discussões e aprendizado compartilhado sobre vertebrados marinhos. Estes momentos sempre me proporcionaram crescimento científico.

A minha família, pelo amor, apoio e esforço à minha educação, formação e sempre acreditar em minha capacidade. Ao Davi Melo que me apoiou e me incentivou em persistir em momentos de aflição.

A Deus, pelo dom da vida e o privilégio de refletir a respeito da natureza.

“Tenho esperança de que um maior conhecimento do mar, que há milênios dá sabedoria ao homem, inspire mais uma vez os pensamentos e as ações daqueles que preservarão o equilíbrio da natureza e permitirão a conservação da própria vida.”

- Jacques Cousteau

RESUMO

Os metais podem ser necessários para as ações metabólicas nos organismos, porém, em concentrações elevadas causam efeitos tóxicos. No ambiente aquático, a elevada biodisponibilidade desses elementos acarreta bioacumulação, causando danos à biota e, em caso de consumo, estes danos são também estendidos à saúde humana. Muitas espécies de raias são predadoras demersais e, com isso, estão susceptíveis à ingestão desses metais, com potencial posterior disponibilização deles para populações humanas. Dentro desse contexto, o objetivo deste estudo foi determinar a concentração de metais em raias, a partir de dados pretéritos inéditos. Os dados foram obtidos por meio do Programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho (MoMAM), coordenado pelo Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM), da Marinha do Brasil, em parceria com diversas instituições de pesquisa do país. Uma dessas instituições foi a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), onde as amostras de raias foram processadas e os dados de metais foram gerados. As amostragens foram realizadas na costa do estado do Rio de Janeiro, utilizando-se rede de arrasto-de-portas e embarcação de pesquisa do IEAPM. Os pontos de coleta (com respectivas datas) foram: Macaé (Jul/1997), Rio de Janeiro (Baía de Guanabara e Barra de Guaratiba) (Set/1997), Arraial do Cabo e Cabo Frio (Abr/1998), São João da Barra (Atafona) (Nov/1998) e Paraty (Dez/1998). Foram coletadas as seguintes espécies de raias (com indicação do respectivo tamanho amostral): *Zapteryx brevirostris* (n = 29), *Rioraja agassizi* (n = 11), *Rioraja castelnaui* (n = 2), *Sympterygia bonapartii* (n = 1), *Sympterygia acuta* (n = 1), *Psammobatis* sp. (n = 3), *Myliobatis freminvillii* (n = 1) e *Hypanus guttatus* (n = 1). De cada raia, foram retirados cerca de 20 g de tecido muscular, que foram mantidos sob refrigeração e levados até a UENF. Para cada amostra, foram determinadas as concentrações dos seguintes metais: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, utilizando-se ICP-AES. Os resultados foram expressos em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso seco e posteriormente convertidos em peso úmido para comparação com valores de concentração máxima permitida (CMP) pela legislação Brasileira. As concentrações dos metais Cádmio e Chumbo em raias do Rio de Janeiro, no final do século XX, estavam acima da CMP e de outras regiões do Brasil. Esses metais não são responsáveis por atividades biológicas e provavelmente bioacumularam. Já as concentrações de Cobre, Zinco e Níquel, que são metais essenciais aos organismos, estavam em níveis aceitáveis para manutenção das funções biológicas. Quanto as concentrações de Alumínio, Ferro e Manganês, que não possuem CMP estabelecidas, Fe e Mn tiveram concentrações menores que os de raias do Mar Mediterrâneo, ao passo que os de Al tiveram concentrações maiores que as de raias da costa do estado do Paraná.

Palavras-chave: metais traço, raias demersais, bioacumulação, poluição marinha.

ABSTRACT

Metals may be necessary for metabolic actions in organisms, however, in high concentrations they have toxic effects. In the aquatic environment, the high bioavailability of these elements leads to bioaccumulation, causing damage to the biota and, in case of consumption, these damages are also extended to human health. Many species of batoids are demersal predators and, as a result, are susceptible to the ingestion of these metals, with the potential for later availability to human populations. Within this context, the goal of this study was to determine the concentration of metals in batoids, based on previously unpublished data. The data were obtained through the Marine Environment Monitoring Program (MoMAM), coordinated by the Brazilian Navy's Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM), in partnership with several research institutions in the country. One of these institutions was the Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), where the muscle samples from batoids were processed and the metal data were generated. Sampling was carried out on the coast of the state of Rio de Janeiro using otter trawl and IEAPM research vessel. The sampling localities (with respective dates) were: Macaé (Jul., 1997), Rio de Janeiro (Guanabara Bay and Barra de Guaratiba) (Sep., 1997), Arraial do Cabo and Cabo Frio (Apr., 1998), São João da Barra (Atafona) (Nov., 1998), and Paraty (Dec., 1998). The following species of batoids were collected (with indication of the respective sample size): *Zapteryx brevirostris* (n = 29), *Rioraja agassizi* (n = 11), *Rioraja castelnaui* (n = 2), *Sympterygia bonapartii* (n = 1), *Sympterygia acuta* (n = 1), *Psammobatis* sp. (n = 3), *Myliobatis freminvillii* (n = 1) and *Hypanus guttatus* (n = 1). About 20 g of muscle tissue were removed from each batoid, which were kept under refrigeration and taken to UENF. For each sample, the concentrations of the following metals were determined: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn, using ICP-AES. The results were expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight and later converted to wet weight for comparison with values of maximum allowed concentration (CMP) by Brazilian legislation. The concentrations of cadmium and lead in batoids of Rio de Janeiro, at the end of the 20th century, were above the CMP and above those found in batoids from other regions of Brazil. These metals are not responsible for biological activities and probably bioaccumulated. The concentrations of copper, zinc and nickel, which are essential metals for organisms, were at acceptable levels for maintaining biological functions. As for the concentrations of aluminum, iron, and manganese, which do not have an established CMP values, Fe and Mn had lower concentrations than the batoids from the Mediterranean Sea, whereas those of Al had higher concentrations than batoids from the coast of Paraná State.

Keywords: trace metals, demersal batoids, bioaccumulation, marine pollution.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Concentrações médias de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso seco), Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, em raias, por localidade de amostragem, no âmbito do Programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho - MoMAM. As amostragens foram realizadas entre julho de 1997 e dezembro de 1998, utilizando rede de arrasto em embarcação motorizada. O processamento do material e as concentrações dos metais foram realizados na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF imediatamente após as coletas..... 14
- Tabela 2. Concentrações médias de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso úmido) por espécie de raia coletada na costa do estado do Rio de Janeiro entre 1997 e 1998. O número de exemplares utilizado de cada espécie é indicado ao lado da espécie. Valores de concentração máxima permitida (CMP) vigente e anterior (revogada) são indicados para alguns metais..... 16
- Tabela 3. Concentração média dos metais Cádmio e Chumbo na raia demersal *Zapteryx brevirostris* ($\mu\text{g.g}^{-1}$; peso úmido) na área estudo (costa do estado do Rio de Janeiro) comparada com concentrações médias obtidas para esta mesma espécie na costa dos estados de São Paulo (Martins *et al.*, 2020) e Paraná (Carmo, 2015). 17

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4. CONCLUSÕES.....	19
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	19
REFERÊNCIAS.....	20

1. INTRODUÇÃO

Os metais podem ser necessários para as ações metabólicas ou causar efeitos tóxicos dependendo da sua concentração nos organismos (LUCKEY; VENUGOPAL, 1977; KALAY; CANLI, 2000). A introdução no meio ambiente ocorre principalmente por atividade industrial, agrícola, mineradora, erosiva e deposição atmosférica. Os metais são considerados uma das mais importantes formas de poluição aquática devido à acumulação nos organismos (MERT *et al.*, 2014). Dentre a fauna aquática suscetível a esta poluição por metais estão as raias.

As raias são peixes cartilagosos predominantemente marinhos de longa vida e crescimento lento, sendo a maioria demersal se alimentando de crustáceos, moluscos, poliquetas e peixes (FRISK, 2010), tornando-as altamente suscetíveis a bioacumulação de metais. Uma vez acumulados nos tecidos dos peixes, torna-se difícil a eliminação dos metais (KALAY; CANLI, 2000), podendo produzir substâncias tóxicas que perturbam as atividades fisiológicas, processos bioquímicos, reprodução e o crescimento, chegando a ser fatal, danificando a população e comunidade biológica (LARSSON; HAUX; SJÖBECK, 1985; KALAY; CANLI, 2000; ASLAM; YOUSAFZAI, 2017). Além de sofrerem pesca excessiva, principalmente como fauna acompanhante, frequentemente as raias são consumidas por humanos (FURTADO-NETO; BARROS-JÚNIOR, 2006; CONSALES; MARSILI, 2021).

Quando humanos ingerem alimentos contaminados por metais, sua acumulação excessiva causa desequilíbrio orgânico e resulta em intoxicação (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). Situações de exposição aguda têm efeitos críticos mais imediatos, porém a ingestão de metais de maneira crônica também preocupa, pois causa danos no sistema gastrointestinal, renal, nervoso, cardiovascular e, dependendo do tempo de exposição, pode gerar câncer e ser letal (OLSON, 2014). Devido a esses riscos, instituições e órgãos oficiais frequentemente estabelecem Concentrações Máximas Permitidas (CMP) para metais em alimentos, visando a manutenção da saúde humana. Nesse contexto, faz-se necessário uma constante avaliação do teor de metais em organismos que possam ser consumidos por populações humanas, principalmente se oriundo de regiões com alto nível de urbanização e poluição.

Um dos estados com maior densidade demográfica do Brasil e alto nível de urbanização é o Rio de Janeiro (IBGE, 2010). As atividades antrópicas intensificam a disponibilidade dos metais para todos os sistemas da natureza. A ampla faixa de concentração de metais em alimentos, de origem animal ou vegetal, reflete a vasta distribuição destes elementos no

ambiente (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). E infelizmente, ainda há muitas lacunas de conhecimento sobre os impactos à saúde de raias e tubarões em exposição desse tipo de poluição (TIKTAK, 2020). Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações de metais em raias da costa do estado do Rio de Janeiro no final do século XX.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As coletas de peixes demersais utilizados no presente estudo foram realizadas no âmbito do Programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho – MoMAM, liderado pelo Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM. Além do IEAPM, o MoMAM contou com a participação de diversas instituições, incluindo, por exemplo, os Instituto de Radiometria e Dosimetria – IRD, Universidade Federal Fluminense – UFF, Universidade de São Paulo – USP, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Nesta última, foram realizadas as quantificações de metais reportadas no presente estudo.

As amostragens de peixes demersais foram realizadas a bordo do Batelão Miguel dos Santos, embarcação do IEAPM, em sete pontos ao largo da costa do estado do Rio de Janeiro, entre julho de 1997 e dezembro 1998. As sete localidades foram amostradas durante cinco campanhas: (1) Macaé, em julho de 1997; (2) Rio de Janeiro e Barra de Guaratiba, em setembro de 1997; (3) Arraial do Cabo e Cabo Frio, em abril de 1998; (4) São João da Barra (Atafona), novembro 1998; e (5) Paraty, em dezembro de 1998. Em cada local, foram realizados arrasto de 20 minutos utilizando rede de arrasto de portas, com abertura horizontal de 10m e malha de 1cm. Imediatamente após a coleta, os espécimes eram colocados em sacos plásticos e congelados.

Todo o processamento dos exemplares e das amostras foi realizado no Laboratório de Ciências Ambientais – LCA, da UENF. Os exemplares foram identificados ao nível de espécie utilizando-se chaves de identificação (BIGELOW; SHROEDER, 1953; FIGUEIREDO, 1977). De cada exemplar, retirou-se cerca de 20g da musculatura. Cada amostra foi seca em estufa (80°C/48h), macerada, acondicionada em triplicatas de 1,0g. As triplicatas foram então calcinadas em forno mufla (450°C por 48h). As cinzas obtidas foram submetidas à digestão com ácidos concentrados (HCl + HNO₃ conc. 3:1) em cadinhos de Teflon, por aproximadamente 24h, em placa aquecedora, sendo posteriormente rediluídas à 20ml com HCl 0,5N (CARVALHO et al. 1991). Todas as determinações da concentração dos metais (Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão atômica de plasma induzido (ICP-AES, Varian modelo Liberty II). O limite de detecção do aparelho para cada um dos elementos analisados foram as seguintes: Al = 2 ng/mL; Cd = 0,02 ng/mL; Cr = 0,3 ng/mL; Cu = 0,1 ng/mL; Mn = 0,06 ng/mL; Ni = 0,4 ng/mL; Pb = 2 ng/mL e Zn = 2 ng/mL (FASSEL; KNISELEY, 1974). Os resultados foram obtidos em peso seco (p.s.). Os resultados obtidos das amostragens realizadas em Macaé foram publicados na época (CARVALHO *et al.*

2000). Os demais dados da concentração de metais nas raias permaneceram não-publicados. Nesse contexto, o presente estudo incluiu os dados de concentração dos metais obtidos no âmbito do Programa MoMAM para todas as raias amostradas nas sete localidades mencionadas (Tabela 1).

Tabela 1. Concentrações médias de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso seco), Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, em raias, por localidade de amostragem, no âmbito do Programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho - MoMAM. As amostragens foram realizadas entre julho de 1997 e dezembro de 1998, utilizando rede de arrasto em embarcação motorizada. O processamento do material e as concentrações dos metais foram realizados na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, imediatamente após as coletas.

Espécies	Local	N amostral	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Zapteryx brevirostris</i>	Macaé	6	94.5	<0.20	< 0.01	0.00	32.8	1.00	0.00	0.00	0.00
	Cabo Frio	5	55.1	2.72	< 0.01	1.22	1.00	1.00	0.65	2.53	20.6
	Rio de Janeiro – Baía de Guanabara	4	18.0	5.78	0.09	2.44	11.7	1.00	0.00	0.68	19.1
	Rio de Janeiro - Barra de Guaratiba	9	37.6	6.55	0.14	1.15	30.7	1.00	0.06	0.70	15.5
	Paraty	5	55.5	<0.20	0.37	0.34	38.3	1.10	0.19	0.00	17.8
	Média		52.1	3.03	0.12	1.03	22.9	1.02	0.18	0.78	14.60
<i>Rioraja agassizi</i>	Macaé	1	1.00	5.48	0.46	0.34	2.37	1.00	2.18	0.25	17.9
	Cabo Frio	7	24.2	2.60	0.49	0.46	26.9	1.12	1.94	1.18	18.1
	Arraial do Cabo	3	16.3	<0.20	0.67	0.28	29.6	1.00	0.84	0.70	17.0
	Média		20.3	4.17	0.54	0.36	19.6	1.04	1.65	0.71	17.7
<i>Atlantoraja castelnaui</i>	Cabo Frio	2	31.3	2.09	0.11	< 0.05	21.5	< 0.02	0.25	2.07	19.2
<i>Sympterigya bonapartii</i>	Macaé	1	1.95	4.36	0.37	0.36	89.8	< 0.02	0.37	1.65	13.8
<i>Sympterigya acuta</i>	Macaé	1	4.12	2.48	< 0.01	0.91	1.00	< 0.02	< 0.03	< 0.20	19.1
<i>Psammobatis</i> sp.	Cabo Frio	2	99.0	2.49	< 0.01	1.40	24.0	< 0.02	0.66	2.77	17.3
<i>Myliobatis freminvillei</i>	Arraial do Cabo	1	22.1	8.33	0.14	4.03	23.2	< 0.02	0.50	0.56	24.5
<i>Hypanus guttatus</i>	São João da Barra (Atafona)	1	36.60	0.30	0.50	5.30	27.3	< 0.02	20.00	0.40	16.40

A partir desses dados (Tabela 1), os valores em peso seco (p.s.) foram convertidos para peso úmido (p.u.) (MAGALHÃES *et al.*, 2007). Para isso, utilizou-se uma transformação que considera o teor de umidade de 74% para elasmobrânquios (ESCOBAR-SANCHEZ; *et al.*, 2016), através da seguinte fórmula:

$$\text{Peso úmido} = \text{Peso seco} \times \frac{(100 - 74)}{100}$$

Foi então verificado se a concentração média dos metais para cada espécie, por localidade de amostragem, ultrapassava ou não a concentração máxima permitida (CMP) pela legislação brasileira atual ou anterior. Considerando os metais determinados no presente estudo, apenas Pb e Cd têm seus valores de CMP em carne de peixes atualmente estabelecidos para o Brasil (RDC N° 42 de 29 de agosto de 2013 da Anvisa; Instrução Normativa N° 13, de 15 de julho de 2015 do MAPA). No passado, o Brasil já teve valores de CMP para Cr, Cu, Ni e Zn em alimentos em geral (Decreto N° 55.871, de 26 de março de 1965), mas estes limites foram revogados (Decreto n° 9.917, de 18 de julho de 2019). As concentrações de metais obtidas no presente estudo e convertidas em peso úmido ($\mu\text{g.g}^{-1}$) são diretamente comparáveis com os valores de CMPs de peso úmido de Cd e Pb (g/kg) das leis atuais e de CMPs em peso úmido de Cr, Cu, Ni e Zn (p.p.m.; partes por milhão) da lei revogada, porque as diferentes unidades em questão estão na mesma proporção.

Já os demais metais, Al, Fe e Mn, nunca tiveram valores de CMP estabelecidos para o Brasil. Para estes, as concentrações obtidas foram comparadas com concentrações para estes metais obtidas para raias de outras partes do Brasil e do mundo.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi coletado um total de 48 exemplares de oito espécies de raias: *Zapteryx brevirostris* (n = 29), *Rioraja agassizi* (n = 11), *Atlantoraja castelnaui* (n = 2), *Psammobatis* sp. (n = 2), *Sympterigya bonapartii* (n = 1), *Sympterigya acuta* (n = 1), *Myliobatis freminvillei* (n = 1) e *Hypanus gutattus* (n = 1). Estas são raias demersais e se alimentam de organismos invertebrados e pequenos peixes encontrados no assoalho marinho; três dessas espécies têm reprodução vivípara (*Z. brevirostris*, *M. freminvillei* e *H. gutattus*), ao passo que as demais são ovíparas (Gomes *et al.*, 2019).

Tabela 2. Concentrações médias de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso úmido) por espécie de raia coletada na costa do estado do Rio de Janeiro entre 1997 e 1998. O número de exemplares utilizado de cada espécie é indicado ao lado da espécie. Valores de concentração máxima permitida (CMP) vigente e anterior (revogada) são indicados para alguns metais.

Espécie (n amostral)	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Zapteryx brevirostris</i> (29)	13,54	0,78	0,03	0,26	5,95	0,26	0,04	0,2	3,79
<i>Rioraja agassizi</i> (11)	5,20	1,08	0,14	0,09	5,09	0,27	0,42	0,18	4,6
<i>Atlantoraja castelnaui</i> (2)	8,13	0,54	0,02	0,01	5,59	0	0,06	0,53	4,99
<i>Psammobatis</i> sp. (2)	25,74	0,64	0	0,36	6,24	0	0,17	0,72	4,49
<i>Sympterigya bonapartii</i> (1)	0,50	1,13	0,90	0,09	23,34	0	0,09	0,42	3,58
<i>Sympterigya acuta</i> (1)	1,07	0,64	0	0,23	0,26	0	0	0,05	4,9
<i>Myliobatis freminvillei</i> (1)	5,70	2,16	0,30	1,04	6,08	0	0,13	0,14	6,37
<i>Hypanus gutattus</i> (1)	9,51	0,09	0,13	1,37	7,09	0	5,2	0,1	4,26
CMP – Revogada*	-	1	0,10	30	-	-	5	8	50
CMP – Vigente**	-	0,05	-	-	-	-	-	0,03	-
CMP – Vigente***	-	0,05	-	-	-	-	-	0,03	-

* Decreto Nº 55.871, de 26 de março de 1965 – Brasil (p.p.m.)

** Resolução Nº 42, 29 de agosto de 2013 – ANVISA (g/kg)

*** Instrução Normativa Nº 13, de 15 de julho de 2015- MAPA (g/kg)

As concentrações médias de Cádmio estavam acima da concentração máxima permitida (CMP) vigente em todas as espécies (Tabela 2). Ainda não é conhecido se esse metal exerce papel importante na biologia dos organismos (KALAY; CANLI, 2000). Dessa forma, sua presença nas concentrações observadas pode ser considerado um indicador de poluição. Em altas concentrações, o Cádmio pode gerar efeitos tóxicos, tanto nos peixes, como a humanos

através de uma ingestão contínua de alimento contaminado (LARSSON; HAUX; SJÖBECK, 1985; OLSON, 2014). Outro resultado alarmante foi o obtido para o Chumbo, que teve concentrações médias superiores à CMP vigente em *Atlantoraja castelnaui* e *Psammobatis* sp. (Tabela 2). O chumbo não é assimilado em atividades biológicas dos organismos e, dessa forma, este elemento não é eliminado e se acumula nos organismos causando efeitos deletérios (KALAY; CANLI, 2000). Cádmio e Chumbo estão dentre entre as dez substâncias mais frequentemente liberadas no meio ambiente por ações antrópicas (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). As concentrações médias de Cádmio e Chumbo determinadas no presente estudo para *Zapteryx brevirostris* na costa do estado do Rio de Janeiro são consideravelmente maiores que os reportados para esta mesma espécie na costa dos estados de São Paulo (MARTINS *et al.* 2020) e do Paraná (CARMO, 2015) (Tabela 3). Isto sugere um acúmulo desses metais nas raias da costa do estado do Rio de Janeiro.

Tabela 3. Concentração média dos metais Cádmio e Chumbo na raia demersal *Zapteryx brevirostris* ($\mu\text{g g}^{-1}$; peso úmido) na área estudo (costa do estado do Rio de Janeiro) comparada com concentrações médias obtidas para esta mesma espécie na costa dos estados de São Paulo (Martins *et al.*, 2020) e Paraná (Carmo, 2015).

Metal	Rio de Janeiro	São Paulo	Paraná
Cd	0,78	0,03	0,03
Pb	0,24	0,02	0,01

Quanto ao metal Cromo, apenas a concentração média de *Rioraja agassizi* excedeu a CMP revogada (Tabela 2). O Cromo é um metal necessário para promover a ação da insulina em humanos, porém seu excesso pode afetar o sistema imunológico (SHRIVASTAVA *et al.*, 2002). Nos peixes, o Cromo altera atividades enzimáticas, afetando o seu mecanismo de defesa (ASLAM; YOUSAFZAI, 2017), tornando-os suscetíveis a doenças, potencialmente reduzindo a sobrevivência de indivíduos e o sucesso de uma população.

A concentração média de Cobre, Zinco e Níquel nas raias foram menores que a CMP revogada de cada um desses metais (Tabela 2). Os peixes conseguem excretar e controlar a taxa de eliminação desses metais (KALAY; CANLI, 2000; DENKHAU; SALNIKOW, 2002), o que pode justificar os valores baixos encontrados. O Cu e o Zn são componentes essenciais de metaloproteínas no metabolismo dos peixes (KALAY; CANLI, 2000). Além disso, o Ni também contribui para a ação de enzimas envolvidas no metabolismo de carboidratos, aminoácidos e lipídeos (DENKHAU; SALNIKOW, 2002). Como esses metais estão

envolvidos em processos essenciais, a assimilação e excreção ocorrem de maneira mais eficaz, dificultando a acumulação nos organismos.

Os últimos três metais, Alumínio, Ferro e Manganês, ainda não possuem CMP estabelecida por legislação no Brasil, sendo que, além disso, são escassos valores de referência para esses metais disponíveis para raias. Em relação ao Alumínio, as raias do Rio de Janeiro com n amostral de dois indivíduos ou mais tiveram concentração duas vezes maior que o determinado para a raia *Zapteryx brevirostris* do Paraná (6,5 µg.g⁻¹; CARMO, 2015) e cinco vezes maior que a determinada para o tubarão azul, *Prionace glauca*, do Atlântico Sul – uma espécie oceânica (1,7 mg/kg; VIGNATTI; SCHNEIDER; POLETTO, 2019). Já a concentração média de Ferro das raias do Rio de Janeiro foi cinco vezes menor que o determinado para raias do mar Mediterrâneo (38,62 mg/kg; TÜRKMEN *et al.*, 2013; 37,82 mg/kg; TÜRKMEN *et al.*, 2014). Por fim, concentração média de Manganês das raias do Rio de Janeiro foi $\frac{3}{4}$ do obtido para raias do mar Mediterrâneo (0,39 mg/kg; TÜRKMEN *et al.*, 2013; 0,47 mg/kg; TÜRKMEN *et al.*, 2014)

3. CONCLUSÕES

As concentrações de Cádmio e Chumbo em raias da costa do estado do Rio de Janeiro, ao final do século XX, estavam acima do limite máximo atualmente estabelecido para a legislação brasileira, bem como o observado para estes mesmos organismos em outros estados.

As concentrações de Cobre, Zinco e Níquel estavam em níveis aceitáveis para manutenção das funções biológicas.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido as taxas pretéritas elevadas, sugere-se que sejam realizados novos estudos para determinação das concentrações de Cádmio e Chumbo atualmente presentes nas raias ao largo da costa do estado do Rio de Janeiro.

Sugere-se que sejam estabelecidas normas para as concentrações máximas de Ferro, Manganês, Cromo, Cobre, Níquel e Zinco visto que não há mais legislação vigente para o Brasil para esses metais.

Sugere-se que sejam realizados estudos adicionais que determinem a concentração de Alumínio, Ferro e Manganês em raias e os possíveis danos ao organismo desses animais.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. MINISTÉRIO DA SAÚDE.

BRASIL. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília.

ASLAM, S.; YOUSAFZAI, A.M. Chromium toxicity in fish: A review article. **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 5, n. 3, p. 1483-1488, 2017.

BEZERRA, M. F.; LACERDA, L. D.; LAI, Chun-Ta. Trace metals and persistent organic pollutants contamination in batoids (Chondrichthyes: Batoidea): A systematic review. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 684-695, 2019.

BIGELOW, H. Br.; SCHROEDER, W. C. **Fishes of the Gulf of Maine**. US Government Printing Office, 1953.

BILLER, D. V.; BRULAND, K. W. Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season. **Marine Chemistry**, v. 155, p. 50-70, 2013.

BRASIL. Decreto nº. 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Revogado pelo Decreto nº 9.917, 18 de julho de 2019. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 abr. 1965. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº13, de 15 de julho de 2015. **Diário Oficial da União**, 20 jul. 2015.

CARMO, W. P. D. **Caracterização da reprodução, idade e crescimento e acúmulo de metais em *Zapteryx brevirostris* (Elasmobranchii: Rhinobatidae), uma espécie endêmica do Atlântico Sul**. 2015. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

- CARVALHO, G. R. *et al.* Marked genetic divergence revealed by allozymes among populations of the guppy *Poecilia reticulata* (Poeciliidae), in Trinidad. **Biological Journal of the Linnean Society**, v. 42, n. 3, p. 389-405, 1991.
- CONSALES, G.; MARSILI, L. Assessment of the conservation status of Chondrichthyans: underestimation of the pollution threat. **The European Zoological Journal**, v. 88, n. 1, p. 165-180, 2021.
- DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, n. 1, p. 35-56, 2002.
- EISLER, R. **Nickel Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review.** 1998–0001. Biological Science Report. United States Geological Survey, Biological Resources Division, Washington, District of Columbia, 1998
- ESCOBAR-SÁNCHEZ, O. *et al.* Mercury concentrations in pacific angel sharks (*Squatina californica*) and prey fishes from Southern Gulf of California, Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 96, n. 1, p. 15-19, 2016.
- FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N. Inductively coupled plasma. Optical emission spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 1110A-1120a, 1974.
- FIGUEIREDO, J. L. **Manual de Peixes Marinhos do Sudeste do Brasil.** I. Introdução. Cações, raias e quimeras. Museu de Zoologia da USP, São Paulo, 1977, 105 pp.
- FRISK, M.G. **Life history strategies of batoids.** Sharks and their Relatives. II. Biodiversity, adaptive physiology, and conservation. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 283-318, 2010.
- FURTADO-NETO M. A. A., BARROS-JÚNIOR F. V. P. Análise da produção pesqueira de elasmobrânquios no Estado do Ceará, Brasil, de 1991 a 2003. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 39, n. 1-2, p. 110-116, 2006

- GOMES, U. L. *et al.* Guia para identificação dos tubarões, raias e quimeras do estado Rio de Janeiro (Chondrichthyes: Elasmobranchii e Holocephali). **Revista Nordestina de Biologia**, 2019.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). CIDADES. **Rio de Janeiro**; 2010 Disponível em:< <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/panorama>>. Acesso em : 21 mar. 2021.
- KALAY, M.; CANLI, M. Elimination of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) metals from tissues of a freshwater fish *Tilapia zilli*. **Turkish Journal of Zoology**, v. 24, n. 4, p. 429-436, 2000.
- KIM, S. W. *et al.* Heavy metal accumulation in and food safety of shark meat from Jeju island, Republic of Korea. **PloS One**, v. 14, n. 3, p. e0212410, 2019.
- LARSSON, Å.; HAUX, C.; SJÖBECK, M.-L. Fish physiology and metal pollution: results and experiences from laboratory and field studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 9, n. 3, p. 250-281, 1985.
- LUCKEY, T. D.; VENUGOPAL, B. Introduction to heavy metal toxicity in mammals. In: **Physiologic and chemical basis for metal toxicity**. Springer, Boston, MA, 1977. p. 1-37.
- MAGALHÃES, M.C. *et al.* Intra-and inter-specific variability in total and methylmercury bioaccumulation by eight marine fish species from the Azores. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 10, p. 1654-1662, 2007.
- MERT, R. *et al.* Determination of heavy metal contents in some freshwater fishes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 11, p. 8017-8022, 2014.
- MUEHE, D.; VALENTINI, E. **O litoral do estado do Rio de Janeiro: uma caracterização físico-ambiental**. Rio de Janeiro: Fundação de Estudos do Mar, 1998.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. 3. ed. São Paulo. 2008.

OLSON, K.R. **Manual de toxicologia clínica**. 6ª ed. AMGH Editora, 2014.

SHRIVASTAVA, R. *et al.* Effects of chromium on the immune system. **FEMS Immunology & Medical Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 1-7, 2002.

TIKTAK, G. P. *et al.* Are concentrations of pollutants in sharks, rays and skates (Elasmobranchii) a cause for concern? A systematic review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, p. 111701, 2020.

TÜRKMEN, M.; TÜRKMEN, A.; TEPE, Y. Comparison of metal levels in different tissues of seven ray species from Antalya Bay, Mediterranean Sea. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 93, n. 2, p. 159-164, 2014.

VIGNATTI, G.; SCHNEIDER, V. E.; POLETTO, M. Biological assessment and metals concentration in blue shark (*Prionace glauca*) caught in the southeast-south coast of Brazil. **Scientia cum Industria**, v. 6, n. 3, p. 7-11, 2019.