

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
(BIODIVERSIDADE NEOTROPICAL)

Fábio Sendim Manoel

Bio-acumulação de metais no bivalve invasor *Mytilopsis leucophaeata* como indicador de contaminação na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro - RJ

Rio de Janeiro

2018

Fábio Sendim Manoel

Bio-acumulação de metais no bivalve invasor *Mytilopsis leucophaeata* como indicador de contaminação na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro - RJ

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Biológicas, no Curso de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, área de concentração: Biodiversidade Neotropical.

Orientadores: Dr. Carlos Henrique Soares Caetano
Dr. Antônio Augusto Fidalgo Neto

Rio de Janeiro

2018

Ficha Catalográfica

SENDIM, F.

Bio-acumulação de metais no bivalve invasor *Mytilopsis leucophaeata* como indicador de contaminação na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro – RJ

48 p.

Orientador: Carlos Henrique Soares Caetano

Coorientador: Antônio Augusto Fidalgo Neto

Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, 2018.

1. Bio-acumulação 2. Metais 3. Contaminação 4. Lagoa Rodrigo de Freitas
5. *Mytilopsis leucophaeata*

Fábio Sendim Manoel

Bio-acumulação de metais no bivalve invasor *Mytilopsis leucophaeata* como indicador de contaminação na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro – RJ

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Biológicas, no Curso de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, área de concentração: Biodiversidade Neotropical, aprovada em 27 de fevereiro de 2018.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Henrique Soares Caetano (Orientador)
(Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro / UNIRIO)

Prof.^a. Dr.^a. Roberta Lourenço Ziulli
(Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro / UNIRIO)

Dr. Sergio Noboru Kuriyama
(Instituto SENAI de Inovação em Química Verde)

Dedico este trabalho ao amor da minha vida, esposa, namorada, amiga, parceira, minha maior inspiração, Stephany.

Agradecimentos

À UNIRIO que ao longo de toda a minha caminhada acadêmica esteve presente como instituição de ensino e qualidade.

Ao PPGBio e professores que mesmo com as adversidades lutam por manter um programa de pós-graduação de qualidade sempre lutando para melhorá-lo e aperfeiçoá-lo.

À todos os membros do Laboratório de Zoologia Marinha – ZooMar que me receberam como membro me apoiando, ajudando e participando de várias coletas ao longo desses 2 anos.

À equipe do Instituto Senai de Tecnologia Ambiental, em especial as Técnicas Natacha Martins Bonfim Barreto e Natasha Leite Fernandes, ao Coordenador do instituto João Ricardo Fonseca Teixeira e a Especialista Genilda Pressato da Rocha que participaram das análises contidas neste estudo.

Ao meu co-orientador Dr. Antônio Augusto Fidalgo Neto que tornou possível esta a realização deste estudo.

Ao meu orientador Professor Dr. Carlos Henrique Soares Caetano que me apoiou desde o início do meu Mestrado, não me deixando desistir e me apoiando de uma forma tão completa que vai além da relação orientando-orientador, sendo um grande amigo que ficará muito além da conquista de uma titulação acadêmica.

À minha amada Esposa Stephany Cristiane Corrêa sem a qual jamais teria nem mesmo conseguido entrar para o Mestrado, que me apoiou para estudar, brigou comigo para eu continuar (mesmo eu querendo pular em seu pescoço), insistiu e não desistiu de mim em nenhum momento. Cada linha dessa dissertação tem seu toque, seu incentivo e apoio para eu dar o meu melhor e não desistir de mim mesmo.

“Se você quer praticar o mal, a ciência pode lhe prover as mais poderosas armas; mas igualmente, se você deseja fazer o bem, a ciência também lhe põe nas mãos as mais poderosas ferramentas.”

Richard Dawkins

Resumo

Grande parte da população mundial vive em áreas costeiras, sendo estas submetidas à forte ação antrópica; como resultado, em geral, estas áreas foram gravemente impactadas e contaminadas. A Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro – RJ, é um ambiente que recebe forte influência antrópica. Entre os contaminantes mais relevantes estão os metais, sendo alguns perigosos até mesmo em baixas concentrações. Organismos que vivem em ambientes contaminados tendem a bio-acumular estes, podendo servir como bio-indicadores de qualidade da água. O bivalve *Mytilopsis leucophaeata* possui uma enorme capacidade de filtração e é encontrado em grande densidade na Lagoa. Portanto, para avaliar os níveis de contaminação da Lagoa Rodrigo de Freitas, foram quantificados metais em amostras de água e partes moles de *M. leucophaeata*. Para tal, durante 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/17) foram coletadas amostras de água e do *M. leucophaeata*. As amostras foram preservadas, processadas e os metais Cu, Zn, Cd, Pb, Cr e Ni foram quantificados através de ICP-EOS e Hg através de ICP-MS. Parâmetros físico-químicos foram medidos com sonda multiparâmetros e os dados de Pluviosidade relativos ao período de avaliação foram adquiridos no site oficial da prefeitura do Rio de Janeiro. Como resultados, os dados obtidos foram: temperatura mínima de 21,3°C (Agosto) e máxima 30,9°C (Março), Salinidade mínima 11,34‰ (Junho) e máxima 20,7‰ (Fevereiro), pH mínimo 7,01 (Maio) e máximo 9,24 (Setembro) e OD mínimo 1,49 mg L⁻¹ (Janeiro) e máximo 11,27 mg L⁻¹ (Novembro). A Pluviosidade registrada (12 meses de estudo) foi de 1184,8mm com média de 98,7mm, mínima 26,2mm (Julho) e Máxima 245,4mm (Junho). Com relação aos metais, apenas o Cu, Zn e Cd apresentaram valores acima do Limite de Quantificação para as amostras de água. O valor médio anual dos metais quantificados ficou abaixo dos valores estabelecidos pela resolução 357 CONAMA para água salobra. Já nas amostras de *M. leucophaeata* os valores médios encontrados foram: Cu 13,67±1,85 mg Kg⁻¹, Zn 79,76±9,81 mg Kg⁻¹, Cd 0,16±0,13 mg Kg⁻¹, Hg 0,11±0,10 mg Kg⁻¹, Pb 1,41±1,23 mg Kg⁻¹, Cr 2,22±1,60 mg L⁻¹ e Ni 5,25±1,85 mg L⁻¹. É importante ressaltar que mesmo os valores mínimos quantificados de Cu, Zn e Cd no *M. leucophaeata*, foram mais altos do que os valores encontrados na água. Em *M. leucophaeata*, os níveis de Cu e Zn apresentaram uma relação significativa (p<0,05) com a Pluviosidade. Mesmo não havendo registros do consumo dessa espécie de molusco por humanos, usar como padrão o Limite Máximo Tolerado (LMT- ANVISA) para consumo humano evidencia os níveis elevados encontrados nos bivalves quando comparados diretamente com os valores encontrados na água. O nível médio anual do Pb encontra-se elevado porém ainda abaixo do LMT. Apenas os metais Cd, Cu e Hg estavam abaixo do LMT em todos os pontos e meses de coleta avaliados neste estudo. O uso de bio-indicadores apresenta-se como a forma mais segura e eficaz de avaliar contaminações a longo prazo e/ou de fontes difusas. Estas podem não ser facilmente quantificadas ou até ficar abaixo de padrões de qualidade, o que não implica em falta de entrada de metais acima do considerado normal em ambientes naturais.

Palavras-chave: Bio-acumulação, Metais, Contaminação, Lagoa Rodrigo de Freitas, *Mytilopsis leucophaeata*.

Abstract

A major percentage of the world's population lives in coastal areas, which are subjected to strong anthropogenic action; as a result, in general, these areas have been severely impacted and contaminated. The Rodrigo de Freitas Lagoon - Rio de Janeiro - RJ, is an environment that receives strong anthropic influence. Among the most relevant contaminants are metals, some of which are hazardous even at low concentrations. Organisms that live in contaminated environments tend to bio-accumulate those, and they can be used as bio-indicators of water quality. The bivalve *Mytilopsis leucophaeata* has a great capacity of water filtration and can be found in high density in Rodrigo de Freitas Lagoon. Thus, to evaluate the contamination levels of the Rodrigo de Freitas Lagoon, metals were quantified in water samples and soft parts of *M. leucophaeata*. In order to achieve this, during 12 months (September/2016 - August/17) water samples and the *M. leucophaeata* were collected. Samples were preserved, processed and the following metals Cu, Zn, Cd, Pb, Cr and Ni were quantified through ICP-EOS and Hg through ICP-MS. Physico-chemical parameters were measured with a multiparameter probe and the rainfall information relative to the evaluated period, were acquired from the official website of the Rio de Janeiro's city hall. As our results, the obtained data were: minimum temperature of 21.3°C (August) and maximum 30,9°C (March), minimum salinity 11.34 ‰ (June) and maximum 20.7 ‰ (February), minimum pH 7.01 (May) and maximum 9.24 (September) and minimum DO 1.49 mg L⁻¹ (January) and maximum 11.27 mg L⁻¹ (November). The recorded rainfall (during 12 months of study) was 1184.8 mm with a mean of 98.7 mm, minimum 26.2 mm (July) and maximum 245.4 mm (June). Regarding the metals analysis, only Cu, Zn and Cd presented values above the Quantification Limit for the water samples. The average annual value obtained from the quantified metals was below the values established by resolution 357 CONAMA for brackish water. In the *M. leucophaeata* samples, the mean values were: Cu 13,67±1,85 mg Kg⁻¹, Zn 79,76±9,81 mg Kg⁻¹, Cd 0,16±0,13 mg Kg⁻¹, Hg 0,11±0,10 mg Kg⁻¹, Pb 1,41±1,23 mg Kg⁻¹, Cr 2,22±1,60 mg L⁻¹ e Ni 5,25±1,85 mg L⁻¹. It's important to note that even the minimum values of Cu, Zn and Cd in *M. leucophaeata* were higher than the values gained from water. In *M. leucophaeata*, Cu and Zn levels showed a significant (p <0.05) relation with rainfall. Even though there is no record of this species of mollusk consumption by humans, *M. leucophaeata* proved to be a bioaccumulator. Thus, the Tolerated Maximum Limit (LMT-ANVISA) for human consumption shows that the reported levels may be higher than those found directly in the water. The annual average level of Pb was comparative higher, but still below the LMT. Only the Cd, Cu and Hg metals were below the LMT at all points and months of collection evaluated in this study. The use of bio-indicators is the safest and most effective way of assessing long-term and/or diffuse contamination. These may not be easily quantified or even be below quality standards, however it does not imply a metal input higher than what is considered normal in natural environments.

Keywords: Bio-accumulation, Metals, Contamination, Rodrigo de Freitas Lagoon, *Mytilopsis leucophaeata*.

Lista de Figuras

Figura 1: Concha e aglomerado de <i>Mytilopsis leucophaeata</i> . na Lagoa Rodrigo de Freitas.4	
Figura 2: Mapa de localização da região de coleta (Brasil, Estado do Rio de Janeiro e Lagoa Rodrigo de Freitas). 7	7
Figura 3: Localização dos quatro pontos de coleta de <i>M. leucophaeata</i> e água na região da Lagoa Rodrigo de Freitas. P1 a P4: pontos 1 a 4. 9	9
Figura 4: Representação gráfica do parâmetro Temperatura ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017). 14	14
Figura 5: Representação gráfica do parâmetro Salinidade ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017). 14	14
Figura 6: Representação gráfica do parâmetro pH ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017). 15	15
Figura 7: Representação gráfica do parâmetro Oxigênio Dissolvido ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017). 15	15
Figura 8: Pluviosidade ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) com base nos dados da estação meteorológica do Jardim Botânico – Jockey Club Brasileiro... 19	19
Figura 9: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cobre em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 22	22
Figura 10: Representação gráfica da variação de concentração do metal Zinco em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 23	23
Figura 11: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cádmio em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 25	25
Figura 12: Representação gráfica da variação de concentração do metal Mercúrio em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 27	27
Figura 13: Representação gráfica da variação de concentração do metal Chumbo em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 28	28
Figura 14: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cromo em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 30	30
Figura 15: Representação gráfica da variação de concentração do metal Níquel em <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média. 32	32

Lista de Tabelas

Tabela 1: Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) dos metais analisados em mg L ⁻¹ .	11
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos da água aferidos para os quatro pontos de coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas (Média ± Desvio padrão).	13
Tabela 3: Resultado da Análises de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de temperatura encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	16
Tabela 4: Resultado da Análises de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de salinidade encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	16
Tabela 5: Resultado da Análise de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de pH encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	17
Tabela 6: Resultado da Análise de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de oxigênio dissolvido encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	17
Tabela 7: Comparativo de dados físico-químicos entre estudos realizados na Lagoa Rodrigo de Freitas (- não analisado pelos autores).	18
Tabela 8: Resultado das análises de regressão linear simples entre Pluviosidade e os parâmetros de água ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) da Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05]).	19
Tabela 9: Quantificação dos metais na água (mg L ⁻¹) ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) na Lagoa Rodrigo de Freitas (Média ± Desvio padrão) e o limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357 (*-valores abaixo do LQ; nd-valores abaixo do LD).	20
Tabela 10: Quantificação dos metais no tecido mole de <i>Mytilopsis leucophaeata</i> (mg Kg ⁻¹) nos quatro pontos de coleta ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) da Lagoa Rodrigo de Freitas (Média ± Desvio padrão) e o limite estabelecido pelas instituições CONAMA e ANVISA.	20
Tabela 11: Resultado das análises de regressão linear simples entre Pluviosidade e a quantificação média dos metais no tecido de <i>Mytilopsis leucophaeata</i> (mg Kg ⁻¹) ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	21
Tabela 12: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cu encontrados na parte mole de <i>M. leucophaeata</i> Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	22
Tabela 13: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Zn encontrados na parte mole de <i>M. leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).	24
Tabela 14: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cd encontrados na parte mole de <i>M.</i>	

<i>leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).....	25
Tabela 15: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Hg encontrados na parte mole de <i>M.</i> <i>leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).....	27
Tabela 16: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Pb encontrados na parte mole de <i>M.</i> <i>leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).....	29
Tabela 17: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cr encontrados na parte mole de <i>M.</i> <i>leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).....	31
Tabela 18: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Ni encontrados na parte mole de <i>M.</i> <i>leucophaeata</i> na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [p>0,05], * - Significativo [p<0,05]).....	33
Tabela 19: Concentrações mínimas e máximas de metais encontrados no tecido mole de bivalves filtradores estuarinos em diferentes estudos, valores em mg Kg ⁻¹ (*valor médio com desvio padrão, os metais Cr, Cu e Ni não foram analisados nas bibliografias citadas).....	33

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
1. Introdução	1
2. Objetivos	5
2.1 Geral	5
2.2 Específicos.....	5
3. Material e Métodos	6
3.1 Área de estudo.....	6
3.2. Amostragem	7
3.3 Etapas pré-analíticas.....	9
3.3.1 Preparo das amostras.....	9
3.3.2 Digestão das amostras biológicas	10
3.4 Etapas analíticas.....	10
3.4.1 Controles de qualidade	10
3.4.2 Avaliação das concentrações de metais	10
3.5 Caracterização do ambiente.....	11
3.5.1 Fatores físico-químicos	11
3.5.2 Pluviosidade	11
3.6 Análise Estatística.....	11
4. Resultados e Discussão.....	13
4.1 Avaliação de Parâmetros físico-químicos na Lagoa Rodrigo de Freitas	13
4.2 Análise quantitativa de Metais	19
4.2.1 Lagoa Rodrigo de Freitas.....	19
4.2.2 <i>Mytilopsis leucophaeata</i>	20
5. Conclusão.....	36
6. Referencias bibliográficas	37

1. Introdução

Atualmente mais da metade da população mundial vive em áreas costeiras e espera-se que até o ano de 2020 este número possa chegar a 75% (UNCED, 1992). As áreas costeiras e estuarinas além da alta densidade populacional possuem atividade humana intensa. Como resultado, essas áreas foram gravemente afetadas e, em geral, apresentam elevados níveis de contaminação (Cui *et al.*, 2005; Rattan *et al.*, 2005). A pressão antrópica sobre estas áreas é estudada há muitas décadas e seus efeitos sobre os organismos podem ser avaliados de diversas formas (Sperling & Borchardt, 1997).

A cidade do Rio de Janeiro (segunda mais populosa do Brasil) sofreu uma urbanização acelerada, sem planejamento, que resultou em uma série de problemas à sua zona costeira. Entre seus vários atrativos naturais, a cidade possui a Lagoa Rodrigo de Freitas, que recebe influência de pequenos rios e córregos da região, escoamento de águas pluviais e possui uma estreita ligação com o mar (Fonseca *et al.*, 2011). Especialmente em áreas como a Lagoa Rodrigo de Freitas, a qual recebe uma grande descarga de esgoto não tratado diariamente (Fonseca *et al.*, 2011; Vilela *et al.*, 2011), efluentes derivados dos despejos contaminam águas e sedimentos, são fonte de efeitos deletérios à biota aquática (Lima Junior, 2002).

Os metais estão naturalmente presentes no ambiente (Tchounwou *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2011) como resultado do intemperismo das rochas, da lixiviação e transporte do material desagregado resultante pelas vias fluviais e eólicas (Loureiro, *et al.*, 2012). O termo metal pesado refere-se a qualquer elemento químico metálico que tenha uma densidade relativamente alta e que também seja tóxico ou venenoso em baixas concentrações em plantas, animais e seres humanos (Singh, 2005).

Cerca de 30 metais ou metalóides (elementos químicos que apresentam algumas, mas não todas, das propriedades físicas de um metal) são potencialmente tóxicos para os seres humanos. Esses elementos químicos podem afetar células e organismos vivos de várias maneiras sendo que alguns metais pesados têm funções essenciais e são tóxicos apenas em altas concentrações, enquanto outros são altamente tóxicos em baixas concentrações (Fraústo da Silva & Williams, 1993; Tamás & Martinoia, 2005). Metais como cobre, chumbo e zinco são de particular interesse em estudos a respeito de descargas urbanas (Hoffman *et al.*, 1984; Sperling & Borchardt, 1997; Walker *et al.*, 1999; Brown &

Peake, 2006); seu aporte de origem antropogênica aumentou nas últimas décadas devido, principalmente, a urbanização e industrialização em regiões costeiras com uma crescente população e intensificação de atividades econômicas (Macfarlane & Burchett, 2000; Small & Nichols, 2003; Brown *et al.*, 2008). A contaminação ambiental por metais pesados recebe cada vez mais atenção especial (Mansour, 2014) e este problema tornou-se um desafio para a sociedade, cientistas e políticos, devido à sua toxicidade, caráter não biodegradável e persistência (bioacumulação e biomagnificação) na biota, tornando-se assim um risco para os ecossistemas e a saúde humana (Rainbow, 2002; Szefer, 2002; Islam & Tanaka, 2004; Islam *et al.*, 2015).

Esses metais e metalóides podem ser classificados como: (1) essenciais para organismos vivos (micronutrientes); (2) não essenciais; (3) elementos cujo papel fisiológico é desconhecido, a classe limite (Chiarelli & Roccheri, 2014).

Devido ao seu peso atômico e densidades maiores que 4gr/cm^3 , o tempo de residência dos metais pesados na água pode ser muito curto (Freitas *et al.*, 2012), muitas vezes tornando os metais indetectáveis (Stankovic *et al.* 2013; Jitar *et al.* 2014). Fonseca *et al.* (2011) em estudo realizado na Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ não observaram concentrações de metais na fase solúvel em amostras de sedimento superficial, sugerindo que os mesmos não se encontram biodisponíveis. Porém, mudanças físico-químicas no ambiente como o aumento da troca de água com o mar ou ainda a dragagem de sedimentos do fundo podem remobilizar metais e tornando-os disponíveis para os organismos aquáticos, e acumulando-se através dos processos de bioacumulação e/ou biomagnificação (Silva *et al.*, 2006).

Bioacumulação é o processo de aumento da concentração de uma substância e/ou elemento em certos tecidos dos organismos devido à absorção no alimento ou no meio ambiente em que vivem, diferente do processo de biomagnificação no qual ocorre uma acumulação ao longo da cadeia trófica, com aumento da concentração nos níveis superiores (Kehrig *et al.*, 2011).

Os metais pesados são contaminantes altamente persistentes e não biodegradáveis que foram relatados como causando efeitos tóxicos em animais e podem ser bioacumulados através da cadeia alimentar a níveis perigosos, colocando riscos potenciais para a saúde (Zhuang *et al.*, 2013). Devido a este processo estes metais podem se acumular nos organismos vivos, alcançando concentrações maiores que em seus alimentos ou no meio ambiente em que vivem e a determinação de sua concentração nos tecidos destes

animais são uma alternativa para estudos de monitoramento (Pereira & Soares-Gomes, 2002). A exposição moderada a metais não essenciais (por exemplo, chumbo e cádmio) pode levar à acumulação gradual no corpo humano, onde estão associados a uma série de doenças, especialmente cardiovasculares, renais, sistema nervoso e ossos (Teliëman et al., 2000; Zhuang *et al.*, 2013)

Neste contexto, os moluscos bivalves com seu hábito sedentário, alimentação por suspensivoria e um ciclo de vida relativamente longo (Lopez *et al.*, 2016) podem ser facilmente utilizados para o monitoramento de metais pesados, apresentando concentrações, em seus tecidos, várias ordens de grandeza mais elevadas do que no meio ambiente (Souza, 2002; Zuykov *et al.*, 2013).

O bivalve *Mytilopsis leucophaeata* (popularmente conhecido como “marisco branco” ou “falso mexilhão”; Freitas, 2009) é um bivalve originário da América do Norte, usualmente associado a ambientes estuarinos, sendo considerado eurialino ocorrendo em salinidades de 0,2 a 22 ppm (Verween *et al.*, 2010) (Figura 1). No Brasil, foi registrado pela primeira vez no estuário dos rios Capibaribe e Tejipló, Recife (Souza *et al.*, 2005), e na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (Rizzo *et al.*, 2014), não havendo registros adicionais em outras regiões do país. Mais recentemente, os registros de Souza *et al.* (2005), Maciel & Souza. (2010) e Galeão & Souza (2015), para o litoral do Recife, foram atribuídos a outra espécie do gênero *Mytilopsis* por Fernandes *et al.* (2018).

Contudo, *M. leucophaeata* foi amplamente introduzida em outros locais da América do Norte, Europa e mesmo na Ásia (Verween *et al.*, 2006; Kennedy, 2011). Este animal filtrador e incrustante vive aderido à superfície de diversos substratos duros - naturais (e.g., rochas, pequenas pedras, conchas) ou artificiais (e.g., pneus, madeira, garrafas e outros objetos submersos ou flutuantes) - sobre os quais se fixa por meio dos filamentos do bisso (Freitas, 2009; Kennedy, 2011), causando também problemas em sistemas de água de refrigeração industrial (Rajagopal *et al.*, 2005; Verween *et al.*, 2010).

Mytilopsis leucophaeata não é bem sucedido ao colonizar substrato inconsolidado, além de possuir uma distribuição vertical usualmente mais restrita ao mesolitoral inferior (Freitas, 2009). As conchas destes animais são pequenas (máximo já registrado de 3,8 cm; Freitas, 2009), assim não sendo comumente detectadas nas fases iniciais de introdução. Contudo, tal espécie tem a capacidade de formar grandes agregados populacionais em pouco tempo, com registros de até 176.800 indivíduos/m², em Pernambuco (Souza *et al.*, 2005; Kennedy, 2011). Na Lagoa Rodrigo de Freitas, a população está amplamente

distribuída ao longo da margem (Rizzo *et al.*, 2014), porém ainda sem uma quantificação mais detalhada do tamanho populacional (Figura 1). Rajagopal *et al.* (2005) indicaram que um indivíduo de 20 mm de comprimento de concha de *M. leucophaeata* é capaz de filtrar 55 mL de água por hora e aproximadamente 480 litros por ano. Assim, apesar do pequeno tamanho dos indivíduos de *M. Leucophaeata*, a grande densidade na qual eles ocorrem na Lagoa Rodrigo de Freitas possibilita a filtração de um enorme volume de água.

Mesmo com sua extensa distribuição geográfica, os aspectos da biologia de *M. leucophaeata* foram pouco explorados até o momento, com estudos sobre a dinâmica populacional (Verween *et al.*, 2006; Freitas, 2009), genética (Heiler *et al.*, 2010), fauna associada (Freitas, 2009) e bioacumulação de metais pesados (Van der Velde *et al.*, 1992). Dessa forma, as grandes densidades na Lagoa Rodrigo de Freitas associado a enorme capacidade de filtração de água tornam *M. leucophaeata* um importante recurso para o monitoramento do impacto ambiental de metais na Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ. O estudo de bioacumulação proporcionará um importante conhecimento acerca do impacto de *M. leucophaeata* na teia trófica local; embora tal espécie não seja usualmente utilizada para consumo humano devido ao seu tamanho reduzido, pode nos afetar indiretamente por ser uma presa comum de peixes (Kennedy, 2011).

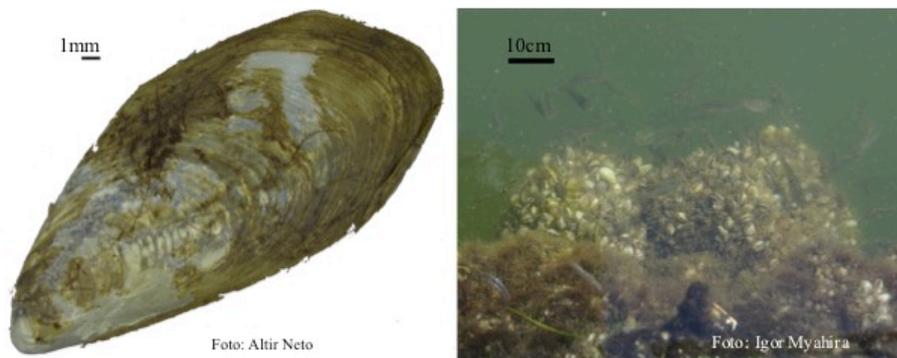


Figura 1: Concha e aglomerado de *Mytilopsis leucophaeata*. na Lagoa Rodrigo de Freitas.

2. Objetivos

2.1 Geral

Avaliar os níveis de contaminação por metais na água e em *Mytilopsis leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas.

2.2 Específicos

- Estudar a variação espaço-temporal das concentrações de metais em *Mytilopsis leucophaeata*;
- Comparar as concentrações de metais na água e nas partes moles de *Mytilopsis leucophaeta*;
- Comparar as concentrações de metais na água com os níveis máximos estabelecidos pela legislação brasileira;
- Comparar as concentrações de metais nas partes moles de *Mytilopsis leucophaeta* com os níveis máximos permissíveis pela legislação brasileira.

3. Material e Métodos

3.1 Área de estudo

A Lagoa Rodrigo de Freitas (22°57'02"-22°58'09"S e 43°11'09"-43°13'03"W) (Figura 2) é um corpo d'água lântico urbano, de clima tropical e estação seca de inverno, e é considerada uma lagoa sufocada (Souza, 2011).

O processo de urbanização da cidade do Rio de Janeiro modificou extremamente as características da Lagoa Rodrigo de Freitas; os sucessivos aterros realizados às suas margens diminuíram em cerca de um terço a área ocupada por seu espelho d'água, para dar lugar a novas construções para ocupação humana (Loreiro *et al.*, 2012).

Até 1921, a Lagoa comunicava-se com o mar através de um canal natural instável, e sua embocadura permanecia obstruída por uma barra de areia com exceção de poucos dias por ano quando ocorriam as súbitas rupturas da barra e o nível de suas águas variavam por mais de 1,0 m (Aragão *et al.*, 1939; Valladares, 1971). Em 1921 foi concluída a primeira etapa da construção do Canal do Jardim de Alah, que apresentava cerca de 140 m de comprimento e 10 m de largura. Seu posterior alongamento aconteceu em 1942, para as dimensões atuais, de cerca de 835 m, largura variando entre 10 e 18 m e profundidade de 0,70 m (AMBIENTAL ENGENHARIA LTDA., 2002).

A bacia de drenagem da Lagoa Rodrigo de Freitas abrange diversos bairros da cidade do Rio de Janeiro como Ipanema, Lagoa, Humaitá, Jardim Botânico e Gávea, e drena as águas da vertente sul da Serra da Carioca com uma área de aproximadamente 23km², sendo composta basicamente por três principais calhas: Rio dos Macacos e Rio Cabeça que desembocam no canal da Rua General Garzon e pelo Rio Rainha que deságua no canal da Avenida Visconde de Albuquerque, este que possui ligação com o mar próximo a praia do Leblon e com o próprio canal da Rua General Garzon (Soares *et al.*, 2012).

Atualmente, tanto o aporte de água salgada quanto doce é controlado por um sistema de comportas que limita o extravasamento destas águas, fazendo com que a sua salinidade se mantenha numa faixa de 15 a 16, assim caracterizando um ambiente estuarino. Mortandades de peixes na lagoa ocorrem em eventos de baixa oxigenação da água, já que se trata de um ambiente altamente eutrófico em decorrência do elevado despejo de matéria orgânica (Soares *et al.*, 2012).

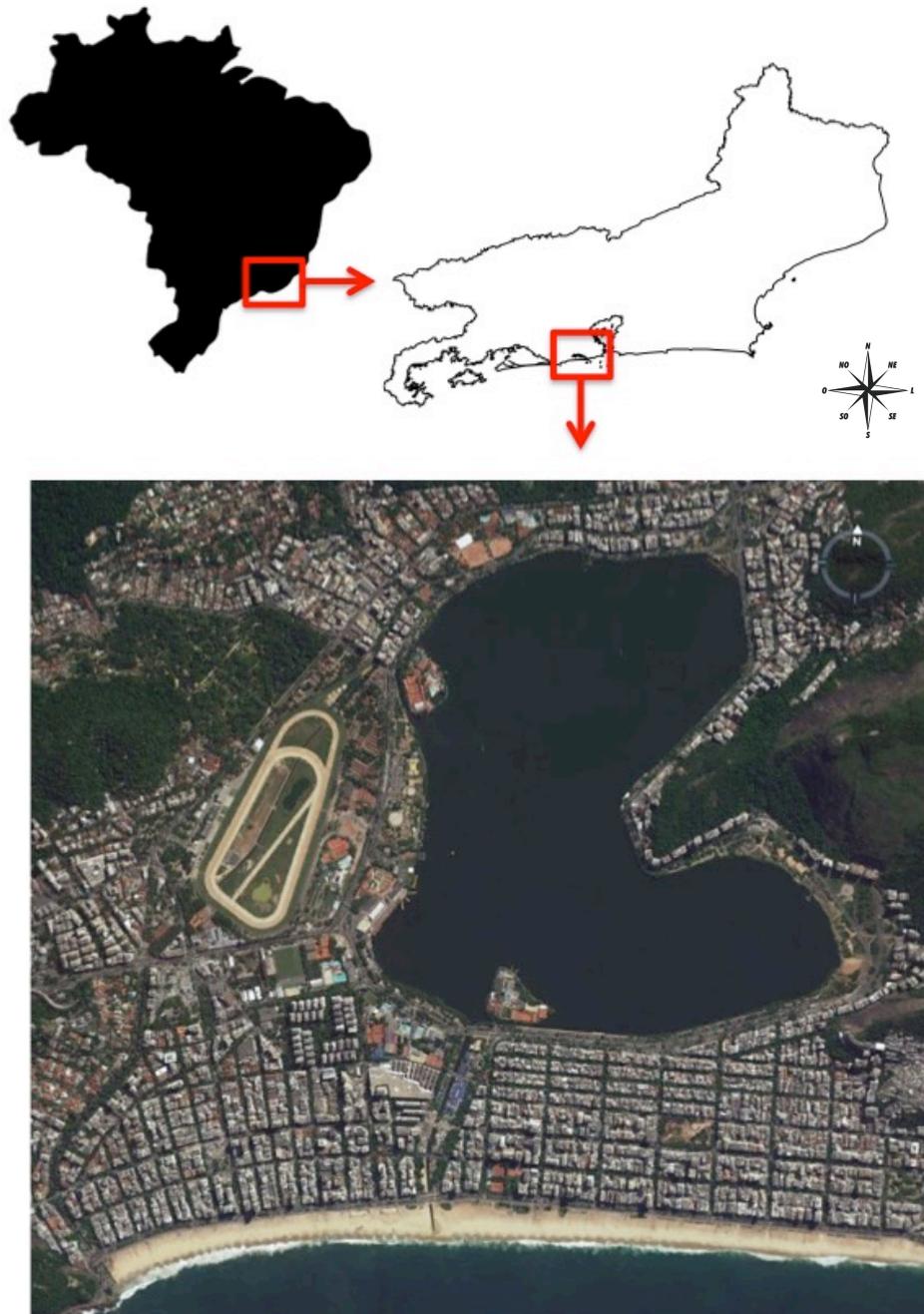


Figura 2: Mapa de localização da região de coleta (Brasil, Estado do Rio de Janeiro e Lagoa Rodrigo de Freitas).

3.2. Amostragem

Foram realizadas coletas mensais durante um ano (Setembro de 2016 a Agosto de 2017) em quatro pontos posicionados ao longo da margem da lagoa (Figura 3):

- Ponto 1: localiza-se próximo a Ilha dos Caiçaras ($22^{\circ}58'45''$ S e $43^{\circ}12'54''$ W) e da entrada

de água do mar oriunda do Jardim de Alah;

- Ponto 2: localiza-se próximo a colônia de Pescadores (22°58'20" S e 43°12'57"W) e do Jockey Club Brasileiro com influência do Rio dos Macacos e do Rio Cabeça que desembocam no Canal da Rua General Garzon;

- Ponto 3: localiza-se próximo à sede náutica do Clube de Regatas do Vasco da Gama (22°57'48" S e 43°12'35"W);

- Ponto 4: localiza-se próximo ao Parque dos Pedalinhos (22°58'31" S e 43°12'05"W).

Os indivíduos de *M. leucophaeata* foram coletados com o auxílio de um amostrador quadrado (0,04 m²), através da raspagem do substrato (uso de espátulas). Os indivíduos coletados foram acondicionados em sacos plásticos, identificados e transportados ao laboratório para armazenamento em freezer a -20 °C. As amostras de água foram coletadas na sub-superfície utilizando-se tubos de polipropileno de 50 mL contendo 0,5 ml de ácido nítrico supra puro em diluição 1:1 com água ultra pura como conservante e armazenadas em caixa térmica com gelo até o laboratório.

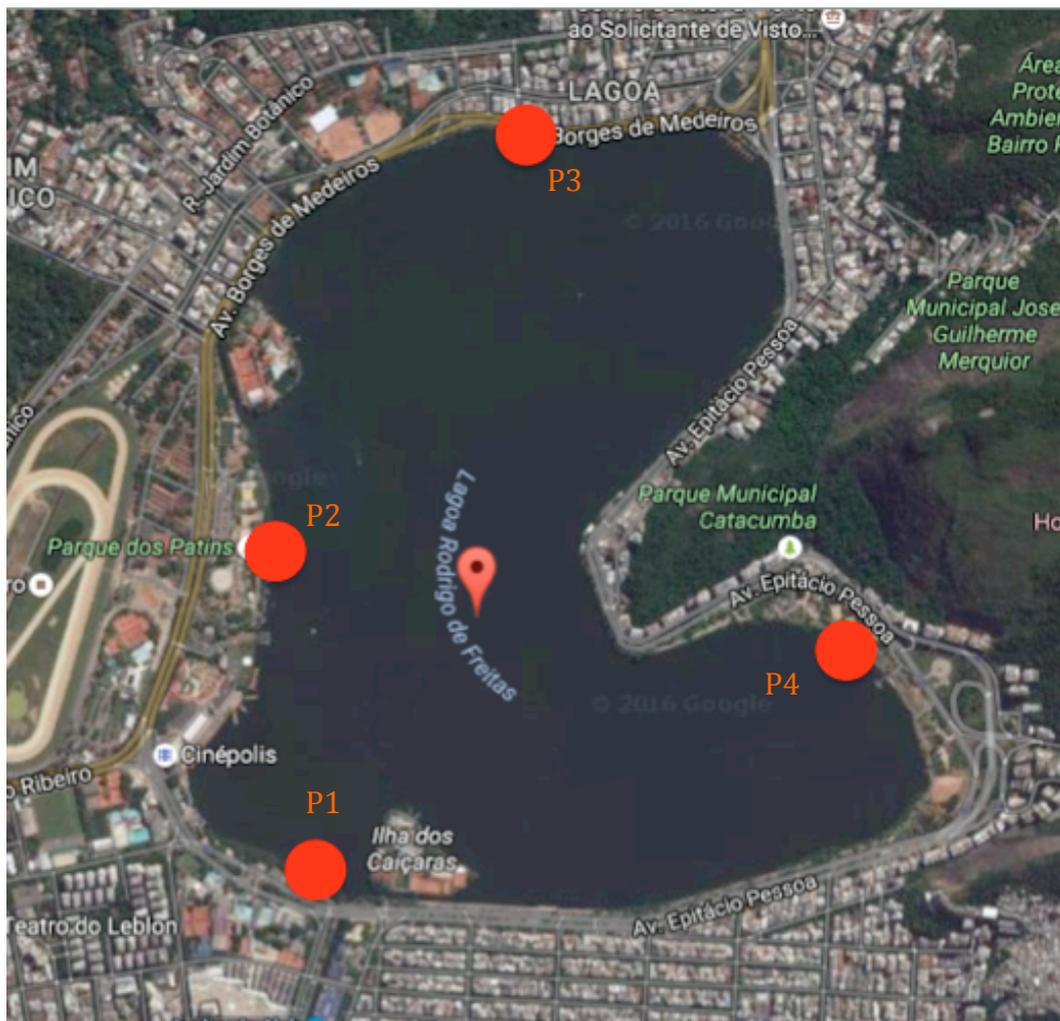


Figura 3: Localização dos quatro pontos de coleta de *M. leucophaeata* e água na região da Lagoa Rodrigo de Freitas. P1 a P4: pontos 1 a 4.

3.3 Etapas pré-analíticas

3.3.1 Preparo das amostras

Os indivíduos de *M. leucophaeata* tiveram suas conchas abertas com o auxílio de uma espátula e suas partes moles retiradas. Em seguida foram agrupados 90 moluscos adultos de tamanho médio 20 mm (“pool” de amostras) do mesmo ponto de coleta para produzir volume suficiente para as análises. Todo o material foi homogeneizado, com o auxílio de um bastão de vidro, até formar uma massa uniforme. Após a homogeneização o material foi identificado e congelado em freezer a -20 °C em tubos de polipropileno de 50 mL. As amostras foram liofilizadas no aparelho da marca Liotop modelo L101 e permaneceram 6 dias sob vácuo para que sua água fosse totalmente retirada. As amostras de água coletadas permaneceram congeladas em freezer a -20 °C até o seu processamento.

3.3.2 Digestão das amostras biológicas

Cada amostra biológica seca após a liofilização foi pesada em duplicada e 0,2g transferidas para tubos próprios para digestão por radiação micro ondas. Foram adicionados 6mL de ácido nítrico concentrado e 0,1 mL de ácido fluorídrico concentrado. Cada amostra foi colocada no forno de micro ondas em aquecimento gradual (programa: 340W – rampa de 1 minuto, 790 W – rampa de 1 minuto, 400 W – rampa de 4 minutos, 400 W – manter por 4 minutos) e estabilização da temperatura e pressão até a digestão. Logo após, a amostra digerida foi transferida para tubos de polipropileno de 50 mL e o volume final ajustado para 50 ml com água ultrapura.

3.4 Etapas analíticas

3.4.1 Controles de qualidade

Para manter a manutenção da qualidade de cada corrida analítica, foram utilizados controles de material de referência certificado multielementar (100 mg L^{-1}) da marca Accustandard – Lote 216105047, branco fortificado de laboratório ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) e branco de reagente para detectar eventual contaminação nos reagentes utilizados.

3.4.2 Avaliação das concentrações de metais

Foram avaliadas as concentrações de sete metais em amostras de água e partes moles de *M. leucophaeata*. Os sete metais estudados estão compreendidos nas três classes (*sensu* Chiarelli & Roccheri, 2014) e são listados a seguir: classe 1(essenciais): Cobre (Cu) e Zinco (Zn); classe 2 (não essenciais): Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb); classe 3 (limite) Cromo (Cr) e Níquel (Ni). A leitura de Hg foi analisada por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer modelo NexION 350X e os demais metais foram determinados por Espectrometria de Emissão Ótica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da marca Agilent modelo 5110 SVDV e as concentrações foram expressas em mg L^{-1} para as amostras de água e em mg Kg^{-1} para as amostras biológicas. Os limite de detecção (LD) e limites de quantificação(LQ) dos metais analisados estão relacionados na tabela 1.

As concentrações de metais encontrados nas amostras de água da Lagoa Rodrigo de Freitas foram comparados aos limites estabelecidos para águas salobras classe I da Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, e as amostras de partes moles de

M. leucophaeata foram comparadas aos mesmos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357 e, complementarmente, aos limites máximos de tolerância (LMT) para a ingestão humana estipulados pela Agência Reguladora Brasileira (ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Tabela 1: Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) dos metais analisados em mg L⁻¹.

	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Cu	0,0003	0,001
Zn	0,002	0,01
Cd	0,0008	0,001
Hg	0,000005	0,00017
Pb	0,003	0,01
Cr	0,001	0,01
Ni	0,001	0,01

3.5 Caracterização do ambiente

3.5.1 Fatores físico-químicos

Os fatores físico-químicos foram mensurados em todos os pontos de coleta e em todas as expedições de coleta utilizando uma sonda multiparâmetros YSI SERIE 6 – 6600 V2 – 4. Os fatores mensurados foram os seguintes: temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e pH.

3.5.2 Pluviosidade

Os dados mensais de pluviosidade (milímetros de chuva a cada 24 horas) foram obtidos na base de dados do Sistema Rio Alerta da Prefeitura do Rio de Janeiro (www.alertario.rio.rj.gov.br) considerando a estação meteorológica do Jardim Botânico – Jockey Club Brasileiro Localizada na Rua Jardim Botânico, 1003 (22°58'22" S e 43°13'26"W) por se encontrar situada mais próximo da Lagoa Rodrigo de Freitas.

3.6 Análise Estatística

Foram realizadas Análises de Variância bifatoriais (two-way ANOVA), considerando os fatores ponto de coleta (espacial) e meses (temporal) para verificar diferenças nas concentrações dos sete metais estudados e também para os fatores físico-

químicos. O teste de Tukey-HSD foi utilizado *a posteriori* para avaliar as diferenças significativas (Zar, 2010).

Devido ao fato da pluviosidade ser um valor estimado para toda a região através da estação meteorológica do Jardim Botânico não foi possível realizar Análises de Variância com esses dados, pois eles não apresentam repetição nem espacial, nem temporal.

Foram realizadas regressões lineares simples entre a pluviosidade e os fatores físico-químicos e entre a pluviosidade e os metais analisados.

4. Resultados e Discussão

4.1 Avaliação de Parâmetros físico-químicos na Lagoa Rodrigo de Freitas

Os valores médios de Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio Dissolvido ficaram muito próximos em todos os quatro pontos de coleta, sugerindo uma baixa flutuação destes parâmetros ao longo da Lagoa Rodrigo de Freitas (tabela 2). A Lagoa Rodrigo de Freitas é um ambiente artificialmente controlado com uma única comunicação com o mar (canal do Jardim de Alah). Apesar de conter três rios em sua bacia de drenagem, devido ao sistema de comportas dos mesmos e a galeria de cintura que abrange cerca de metade da Lagoa, esta possui pouca troca d'água com um tempo de residência superior a 365 dias. Assim, a mesma é caracterizada na categoria de lagoa sufocada (Souza, 2011) e a aparente homogeneidade espacial (que é corroborada pelos resultados estatísticos descritos abaixo) pode estar relacionada a esses aspectos.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos da água aferidos para os quatro pontos de coleta na Lagoa Rodrigo de Freitas (Média \pm Desvio padrão).

	Temp (°C)	Sal	pH	OD (mg L ⁻¹)
P1	26,48 \pm 3,13	17,60 \pm 2,69	8,05 \pm 0,61	6,55 \pm 1,65
P2	26,41 \pm 3,19	17,53 \pm 2,67	7,96 \pm 0,57	5,20 \pm 2,43
P3	26,59 \pm 3,25	17,65 \pm 2,69	7,96 \pm 0,64	5,35 \pm 2,33
P4	26,41 \pm 3,40	17,57 \pm 3,40	8,17 \pm 0,72	6,61 \pm 2,82
Média	26,47 \pm 3,14	17,59 \pm 2,58	8,03 \pm 0,62	5,93 \pm 2,36

Se por um lado há uma homogeneidade espacial (pontos de coleta) na Lagoa Rodrigo de Freitas, de outro há uma expressiva variação temporal (meses) que foi detectada neste estudo. Com relação à Temperatura da água, a temperatura máxima observada foi de 30,9°C em Março enquanto a temperatura mínima foi de 21,3°C em Agosto. A Salinidade apresentou seu máximo de 20,70 em Fevereiro e mínimo de 11,34 em Junho. Para o pH, os valores máximo e mínimo foram, respectivamente, 9,24 (Setembro) e 7,01 (Maio). O Oxigênio Dissolvido variou entre 11,27 mg L⁻¹ (Novembro) e 1,49 mg L⁻¹ (Janeiro). As variações mensais para cada um dos parâmetros são apresentadas nas figuras 4, 5, 6 e 7.

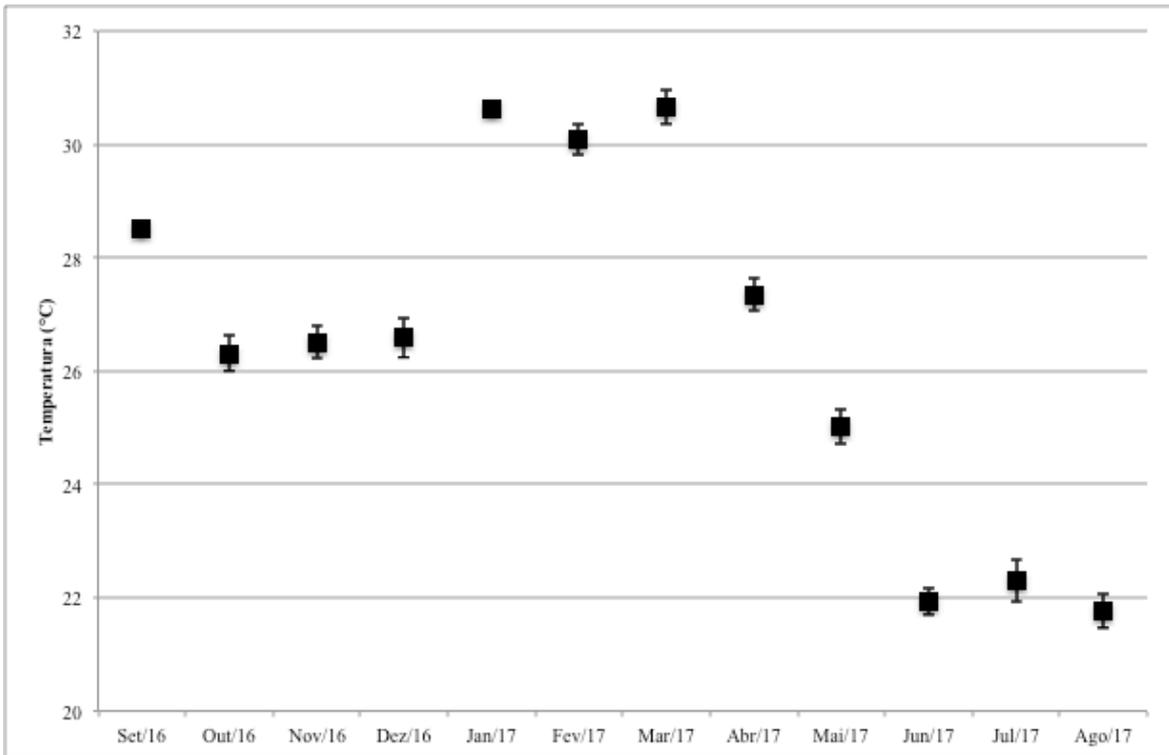


Figura 4: Representação gráfica do parâmetro Temperatura ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017).

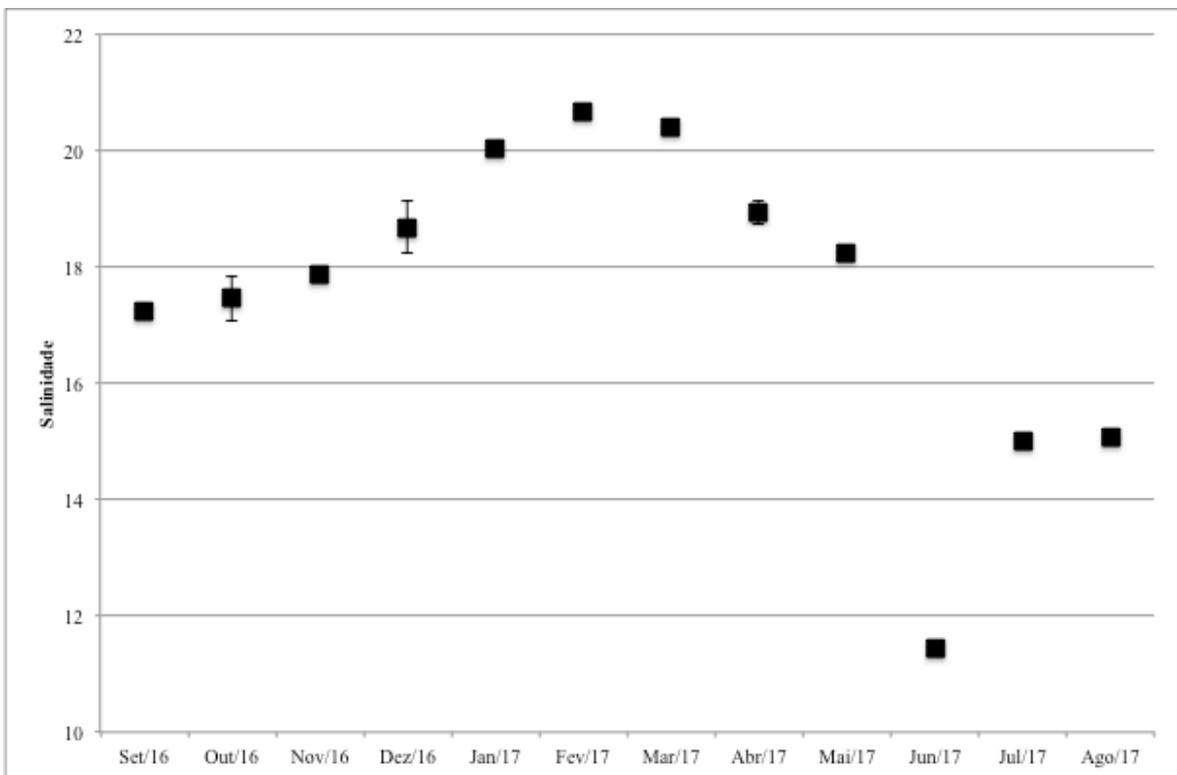


Figura 5: Representação gráfica do parâmetro Salinidade ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017).

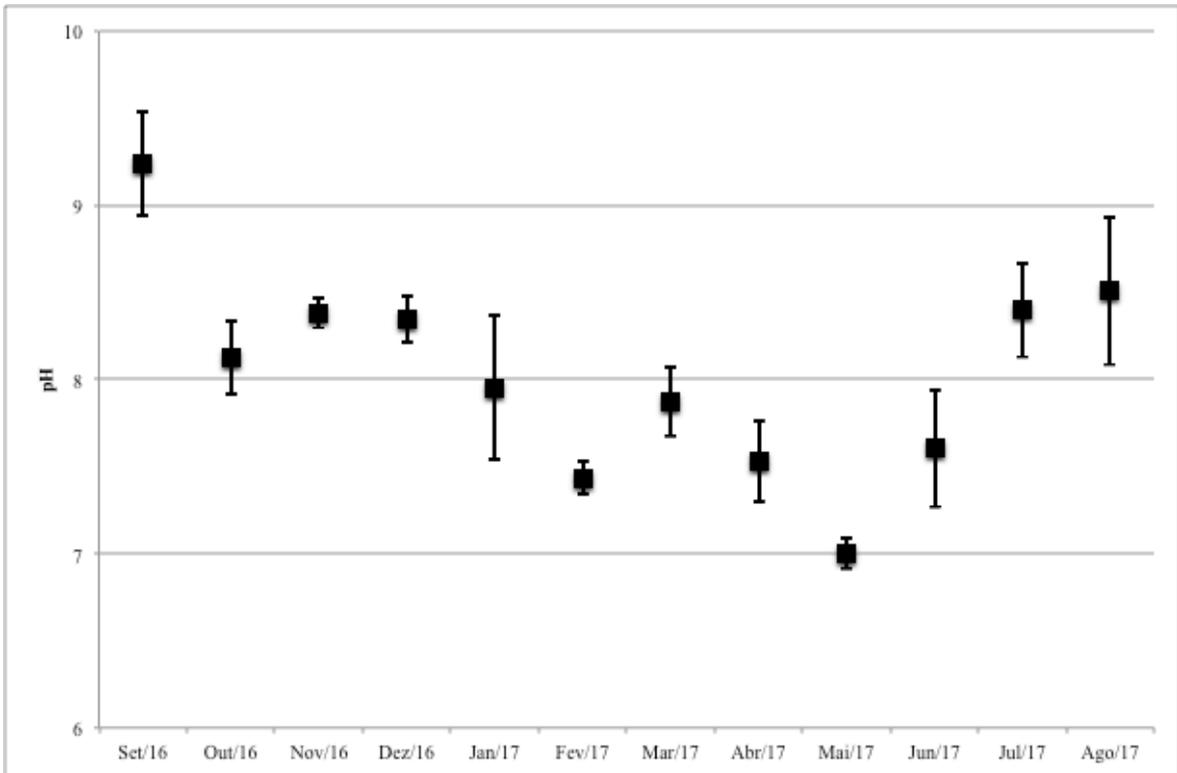


Figura 6: Representação gráfica do parâmetro pH ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017).

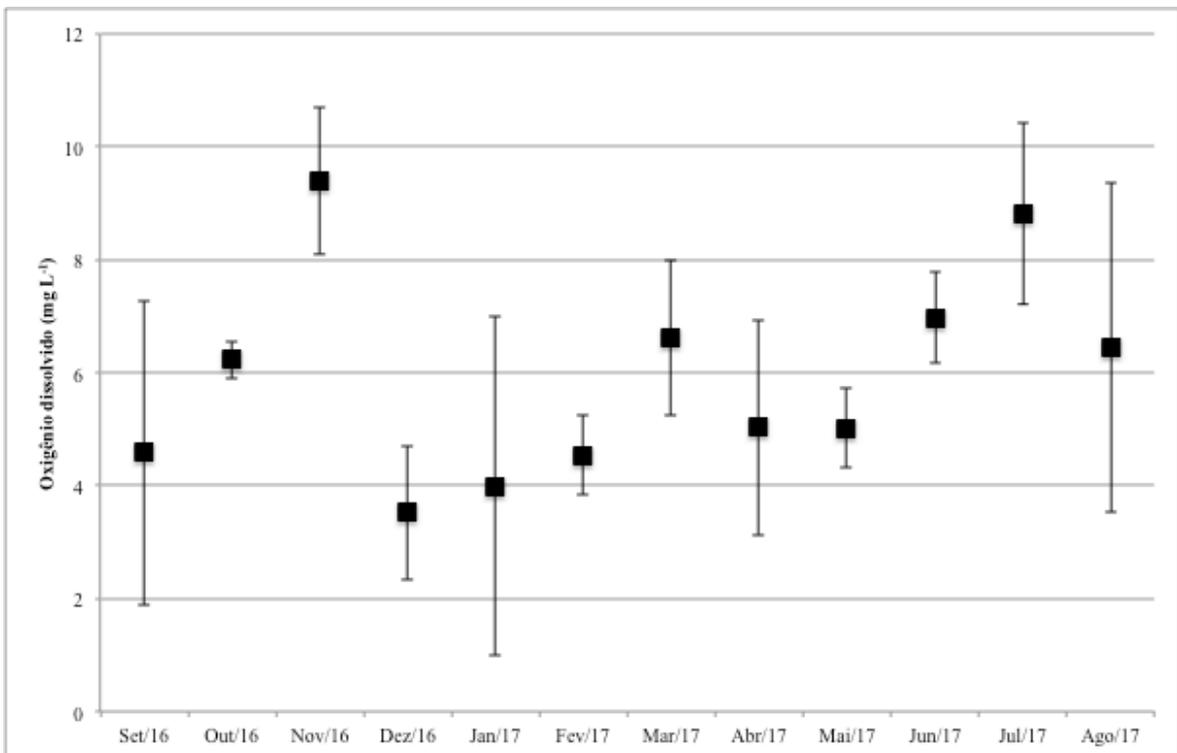


Figura 7: Representação gráfica do parâmetro Oxigênio Dissolvido ao longo de 12 meses com desvio (Setembro/2016 – Agosto/2017).

Os dados de temperatura da água comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 532,7$; $p=0,000$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses de Junho-Julho-Agosto exibiram as temperaturas significativamente menores enquanto os meses de Janeiro-Fevereiro-Março exibiram os maiores valores de temperatura da água. Os demais meses apresentaram valores intermediários. (tabela 3).

Tabela 3: Resultado da Análises de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de temperatura encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Média de temperatura				
Pontos de coleta	1,0	3	33	0,385 ^{ns}
Meses	532,7	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
Média	Agosto	Junho	Julho	Maió	Outubro	Novembro	Dezembro	Abril	Setembro	Fevereiro	Janeiro	Março
21,770	21,938	22,300	25,013	26,310	26,508	26,583	27,348	28,511	30,080	30,640	30,663	
Não significante												

Os dados de salinidade comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 778,6$; $p=0,000$). Os resultados do teste de Tukey-HSD mostraram que há um nítido gradiente de variação da salinidade entre os meses com os valores significativamente menores em Junho e os valores maiores em Janeiro-Fevereiro-Março enquanto nos demais meses, apresentam valores intermediários (tabela 4).

Tabela 4: Resultado da Análises de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de salinidade encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Média de salinidade				
Pontos de coleta	0,8	3	33	0,477 ^{ns}
Meses	778,6	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
Média	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Maió	Dezembro	Abril	Janeiro	Março	Fevereiro
11,450	15,012	15,060	17,229	17,464	17,875	18,225	18,685	18,938	20,032	20,398	20,678	
Não significante												

A comparação dos valores de pH por meio da ANOVA bifatorial mostrou uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 23,1$; $p=0,000$). Os resultados do teste de Tukey-HSD mostraram um nítido gradiente de variação do pH entre os meses estudados. O mês de Setembro apresenta os valores de pH significativamente maiores enquanto nos demais meses apresentam valores intermediários (tabela 5).

Tabela 5: Resultado da Análise de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizada entre os valores de pH encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Média de pH				
Pontos de coleta	2,0	3	33	0,140 ^{ns}
Meses	23,1	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Maio	Fevereiro	Abril	Junho	Março	Janeiro	Outubro	Dezembro	Novembro	Julho	Agosto	Setembro
Média	7,005	7,435	7,527	7,602	7,872	7,950	8,125	8,342	8,382	8,400	8,510	9,239
Não significante												

O resultado de Oxigênio Dissolvido por meio da ANOVA bifatorial mostrou uma variação significativa somente para os meses de coleta ($F_{11,33} = 4,8$; $p=0,000$). O teste de Tukey-HSD foi possível verificar diferença entre os meses com o oxigênio dissolvido médio menores (Setembro, Dezembro, Janeiro e Fevereiro) e os meses com o oxigênio dissolvido médio maiores (Novembro e Julho), com os demais meses exibindo valores intermediários (tabela 6).

Tabela 6: Resultado da Análise de variância (ANOVA bifatorial- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de oxigênio dissolvido encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Média de Oxigênio				
Pontos de coleta	2,4	3	33	0,082 ^{ns}
Meses	4,8	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Setembro	Maio	Abril	Outubro	Agosto	Março	Junho	Julho	Novembro
Média	3,522	3,990	4,542	4,579	5,020	5,025	6,227	6,437	6,615	6,972	8,822	9,405
Não significante												

Soares *et al.* (2012) realizaram monitoramento da Lagoa Rodrigo de Freitas durante 10 anos (2000 até 2010), Souza *et al.* (2011) analisaram apenas os anos de 2001 e 2002, já Barroso-Santos *et al.* (2012) realizaram um estudo pontual de poucos dias no ano de 2011.

Estes autores observaram valores de Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio Dissolvido que são comparados aos valores deste estudo na tabela 7.

Tabela 7: Comparativo de dados físico-químicos entre estudos realizados na Lagoa Rodrigo de Freitas (- não analisado pelos autores).

	Estudo atual	Souza <i>et al.</i>, 2011	Soares <i>et al.</i>, 2012	Barroso-santos <i>et al.</i>, 2012
Temperatura (°C)	21,3 - 30,9	22,0 - 32,0	22,0 - 28,0	-
Salinidade	11,3 - 20,7	10 - 18	0,5 - 30	10 - 40
OD (mg L⁻¹)	1,49 - 11,27	2,0 - 16,0	2,0 - 21,0	-
pH	7,01 - 9,24	-	-	7,62 - 8,72

A pluviosidade total durante os meses de coleta foi de 1184,8 mm com média mensal de 98,7 mm. A flutuação nos valores de Pluviosidade é apresentada na Figura 8. Os meses de Abril e Junho de 2017 exibiram maiores valores de chuvas atingindo 212,0 mm e 245,4 mm, respectivamente, enquanto os meses com menores volumes de chuvas foram Fevereiro e Julho de 2017 com 29,6 mm e 26,2 mm, respectivamente. Desta forma, podemos associar os valores de salinidade significativamente menores em junho (ANOVA, tabela 4) com os elevados índices de pluviosidade registrados para esse mês, indicando uma relação inversa entre as duas variáveis (i.e., maior volume de chuvas promoveria a diluição do teor de sais na água). Por outro lado, os valores significativamente maiores de salinidade durante os meses de Janeiro-Fevereiro-Março (ANOVA, tabela 4) são parcialmente explicados pela pluviosidade uma vez que somente em Fevereiro foram registrados baixos valores de pluviosidade. Contrariando essa possível associação entre a pluviosidade e salinidade, quando se analisa os resultados das regressões lineares as quais foram todas não significativas (pluviosidade vs. Fatores físico-químicos) (tabela 8).

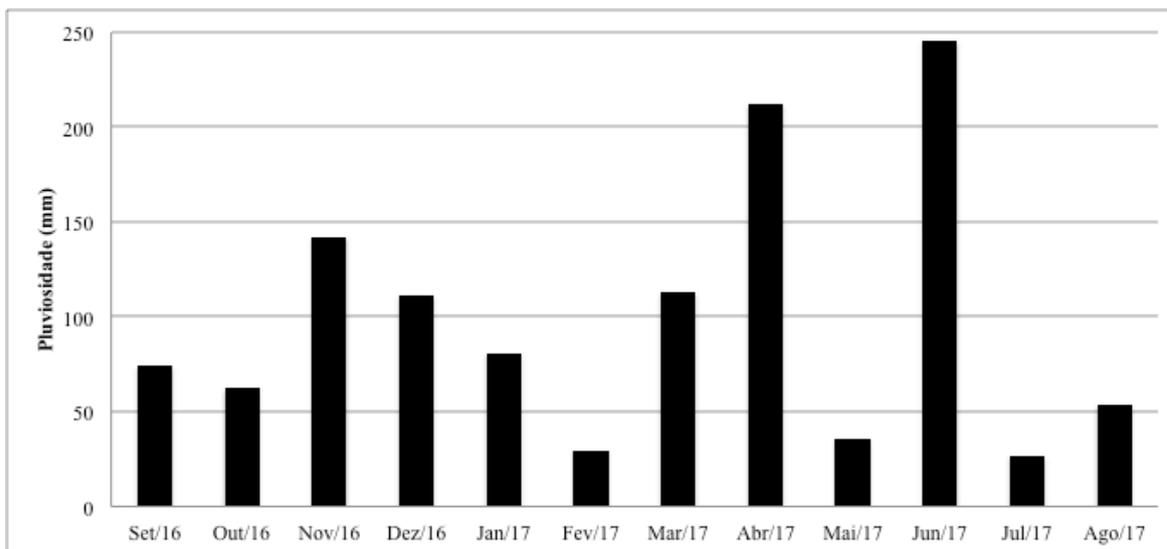


Figura 8: Pluviosidade ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) com base nos dados da estação meteorológica do Jardim Botânico – Jockey Club Brasileiro.

Tabela 8: Resultado das análises de regressão linear simples entre Pluviosidade e os parâmetros de água ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) da Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p > 0,05$]).

Parâmetros	a	b	r ²
Pluviosidade			
Temperatura (°C)	26,95	-0,00	0,01 ^{ns}
Salinidade	18,79	-0,01	0,10 ^{ns}
pH	8,17	-0,00	0,02 ^{ns}
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	5,64	0,00	0,01 ^{ns}

4.2 Análise quantitativa de Metais

4.2.1 Lagoa Rodrigo de Freitas

Os metais Hg, Cr, Ni e Pb analisados na água da Lagoa Rodrigo de Freitas não tiveram valores detectáveis ou ficaram abaixo do limite de quantificação. Os metais Cd e Cu ficaram abaixo de 0,005 mg L⁻¹ (limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357 para águas salobras) ou ficaram abaixo do limite de quantificação (0,001 mg L⁻¹) em todos os pontos de coleta e ao longo dos 12 meses avaliados. O Zn foi o metal que obteve as maiores médias mensais, porém ainda inferior ao limite estabelecido de 0,090 mg L⁻¹ e em alguns meses também ficaram abaixo do limite de quantificação (0,010 mg L⁻¹) ou não foi detectado (tabela 9).

Tabela 9: Quantificação dos metais na água (mg L^{-1}) ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) na Lagoa Rodrigo de Freitas (Média \pm Desvio padrão) e o limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357 (*-valores abaixo do LQ; nd-valores abaixo do LD).

	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Cr	Ni
Set/16	*	*	*	nd	nd	nd	*
Out/16	0,0018 \pm 0,0013	0,0119 \pm 0,0057	*	*	nd	nd	*
Nov/16	0,0017 \pm 0,0021	0,0263 \pm 0,0218	*	*	nd	nd	*
Dez/16	0,0015 \pm 0,0003	*	*	nd	nd	nd	*
Jan/17	*	*	*	nd	nd	nd	*
Fev/17	0,0011 \pm 0,0005	*	*	nd	nd	*	*
Mar/17	0,0013 \pm 0,0009	0,0154 \pm 0,0058	*	nd	*	nd	*
Abr/17	*	0,0133 \pm 0,0108	*	nd	nd	nd	*
Mai/17	*	nd	0,0011 \pm 0,0003	nd	*	*	*
Jun/17	0,0011 \pm 0,0008	0,0334 \pm 0,0218	0,0007 \pm 0,0002	nd	nd	*	*
Jul/17	0,0025 \pm 0,0003	0,0177 \pm 0,0245	0,0016 \pm 0,0006	*	nd	*	*
Ago/17	0,0023 \pm 0,0004	*	0,0011 \pm 0,0006	nd	nd	*	*
Conama	0,005	0,09	0,005	0,0002	0,01	0,05	0,025

O resultado encontrado para as análises dos metais nas amostras de água pode ser considerado previsível devido ao ambiente lagunar ser de baixa energia hidrodinâmica, quando comparado a rios e galerias de água pluvial, e conseqüentemente o material particulado em suspensão oriundo destas descargas fluviais e pluviais perde energia sendo depositado e acumulado rapidamente no fundo (Harrison & Mora, 1996).

4.2.2 *Mytilopsis leucophaeata*

Podemos observar que alguns metais exibiram diferentes variações de quantificação conforme exposto na tabela 10, Cd, Pb, Cr e Hg apresentaram alta variação ao longo dos 12 meses avaliados.

Tabela 10: Quantificação dos metais no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* (mg Kg^{-1}) nos quatro pontos de coleta ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) da Lagoa Rodrigo de Freitas (Média \pm Desvio padrão) e o limite estabelecido pelas instituições CONAMA e ANVISA.

	Cobre	Zinco	Cádmio	Mercúrio	Chumbo	Cromo	Níquel
P1	13,85 \pm 1,70	81,97 \pm 12,32	0,14 \pm 0,11	0,12 \pm 0,12	2,26 \pm 1,35	2,53 \pm 1,23	4,21 \pm 1,47
P2	12,82 \pm 1,15	78,87 \pm 10,16	0,12 \pm 0,12	0,10 \pm 0,11	1,27 \pm 1,47	2,10 \pm 1,65	5,11 \pm 1,22
P3	13,71 \pm 2,32	77,45 \pm 7,10	0,19 \pm 0,16	0,11 \pm 0,08	1,21 \pm 0,79	1,97 \pm 1,08	5,46 \pm 1,89
P4	14,30 \pm 2,01	80,74 \pm 10,10	0,17 \pm 0,14	0,11 \pm 0,11	0,90 \pm 0,90	2,28 \pm 2,38	6,22 \pm 2,34
Média	13,67 \pm 1,85	79,76 \pm 9,81	0,16 \pm 0,13	0,11 \pm 0,10	1,41 \pm 1,23	2,22 \pm 1,60	5,25 \pm 1,85
CONAMA	0,005	0,09	0,005	0,0002	0,01	0,05	0,025
ANVISA	30,00	50,00	2,00	0,50	1,50	0,10	5,00

Ao realizar análises de regressão linear simples houve relação significativa entre a pluviosidade e a quantificação dos metais Cobre e Níquel sugerindo que a entrada de águas pluviais é um fator relevante na concentração desses metais na Lagoa Rodrigo de Freitas porém, não houve relação significativa com os demais metais (Zinco, Cádmio, Mercúrio, Chumbo e Cromo) da Lagoa Rodrigo de Freitas analisados ao longo dos 12 meses de coleta como pode ser visto na tabela 11.

Tabela 11: Resultado das análises de regressão linear simples entre Pluviosidade e a quantificação média dos metais no tecido de *Mytilopsis leucophaeata* (mg Kg^{-1}) ao longo de 12 meses (Setembro/2016 – Agosto/2017) na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p > 0,05$], * - Significativo [$p < 0,05$]).

Parâmetros	a	b	r^2
Pluviosidade			
Cu	12,48	0,01	0,36*
Zn	80,37	-0,01	0,00 ^{ns}
Cd	0,08	0,00	0,09 ^{ns}
Hg	0,09	-0,00	0,03 ^{ns}
Pb	1,25	0,00	0,10 ^{ns}
Cr	1,60	-0,00	0,01 ^{ns}
Ni	5,87	-0,01	0,35*

A quantificação obtida ao longo dos 12 meses de coleta do metal Cu não apresentou grandes variações em relação a média mensal. Os valores de Cu encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em todos os meses e pontos de coleta e abaixo do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em todos os meses e pontos de coleta. Com maior valor encontrado no mês de Outubro ($18,096 \text{ mg Kg}^{-1}$) e o menor valor encontrado foi no mês Maio ($7,906 \text{ mg Kg}^{-1}$) (figura 9).

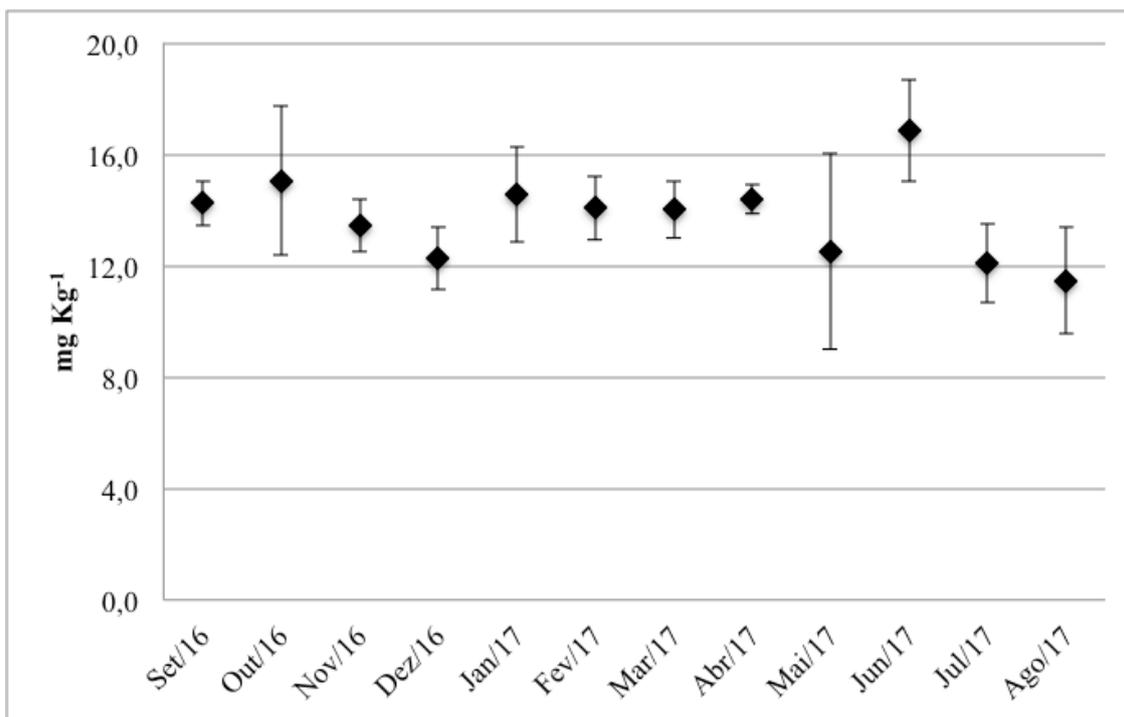


Figura 9: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cobre em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Cobre no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 3,0$; $p=0,005$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses Dezembro-Maio-Julho-Agosto exibiram as concentrações de Cobre significativamente menores enquanto os meses de Outubro-Janeiro-Abril-Junho exibiram as maiores concentrações de Cobre nos tecidos, com os demais meses exibindo valores intermediários (tabela 12).

Tabela 12: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cu encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Cu				
Pontos de coleta	1,7	3	33	0,167 ^{ns}
Meses	3	11	33	0,005 [*]

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Agosto	Julho	Dezembro	Maio	Novembro	Março	Fevereiro	Setembro	Abril	Janeiro	Outubro	Junho
Média	11,472	12,078	12,249	12,526	13,461	14,022	14,081	14,242	14,404	14,547	15,047	16,831
Não significante	_____											

O Cu é um metal que participa de uma série de enzimas e metaloproteínas na maioria dos seres vivos mas em nível tóxicos acomete prioritariamente as brânquias de

animais aquáticos causando danos nas funções regulatórias iônicas e respiratórias (Heath, 1991). Já Jaric *et al.* (2011) observaram níveis de Cu aumentados no fígado em comparação ao músculo de peixes, observação que é corroborada por outros autores (Ploetz *et al.*, 2007. e Ulisal, 2009). Quando comparamos com sedimento Loreiro *et al.* (2012) encontraram valores médios maiores (40,100 mg Kg⁻¹) da mesma forma que Fonseca *et al.* (2011) que encontraram valores médios muito elevados (48,700 mg Kg⁻¹) na mesma área de estudo.

Os valores de Zn encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em todos os meses e pontos de coleta e acima do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em todos os meses e pontos de coleta (exceto em um ponto no mês de Novembro). Conforme esperado, os valores de quantificação de Zn encontrados ao longo dos meses de coleta foram os maiores dentre os metais avaliados. A maior concentração foi encontrada no mês de Setembro (106,940 mg Kg⁻¹) e o menor valor encontrado em um dos pontos de coleta foi no mês de Novembro (41,611 mg Kg⁻¹) (figura 10).

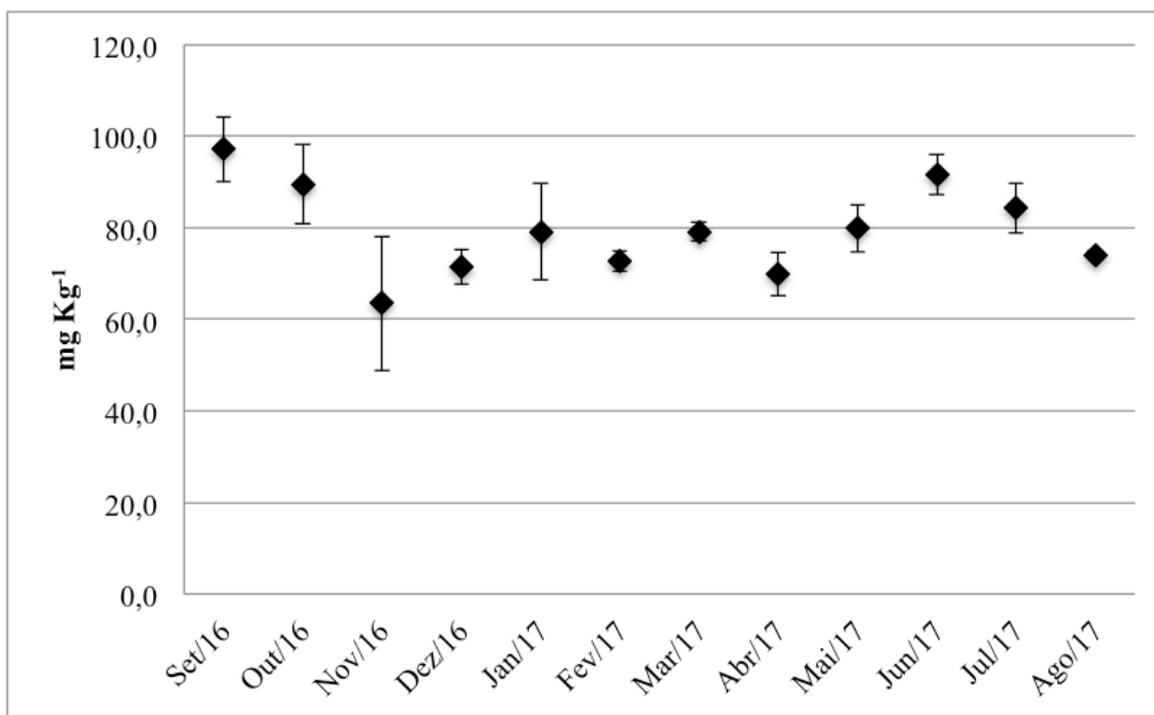


Figura 10: Representação gráfica da variação de concentração do metal Zinco em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Zinco no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata*

comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 3,0$; $p=0,005$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses Novembro-Dezembro-Janeiro-Fevereiro-Março-Abril-Agosto exibiram as concentrações de Zinco significativamente menores enquanto os meses de Setembro-Outubro-Junho-Julho exibiram as maiores concentrações de Zinco nos tecidos, com o mês de Maio exibindo valor intermediário entre os dois grupos (tabela 13).

Tabela 13: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Zn encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$])

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Zn				
Pontos de coleta	0,7	3	33	0,551 ^{ns}
Meses	7,9	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Novembro	Abril	Dezembro	Fevereiro	Agosto	Janeiro	Março	Maio	Julho	Outubro	Junho	Setembro
Média	63,466	69,801	71,484	72,634	74,125	79,071	79,164	79,931	84,229	89,51	91,551	97,142
Não significante												

Zn foi o metal com maiores concentrações médias encontrados na Lagoa Rodrigo de Freitas. Cabrini *et al.*, (2017), em um amplo estudo costeiro do estado do Rio de Janeiro, tiveram resultados de Zn também bastante elevados. Este fato provavelmente se dá devido a importância do Zn na composição de aproximadamente 90 enzimas diferentes no metabolismo de animais (Bowen, 1979). López *et al.* (2016) encontraram na Baía de Chetumal (México) em *Mytilopsis sallei* valores médios ($28,650 \text{ mg Kg}^{-1}$) 2,8 vezes menores do que os obtidos em nosso estudo ($79,760 \text{ mg Kg}^{-1}$). Comparando com estudos realizados com o sedimento na Lagoa Rodrigo de Freitas, os valores médios obtidos foram superiores (Loreiro *et al.*, 2012: $98,000 \text{ mg Kg}^{-1}$; Fonseca *et al.*, 2011: $170,500 \text{ mg Kg}^{-1}$).

Os valores de Cd encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em todos os meses e pontos de coleta e abaixo do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em todos os meses e pontos de coleta. Com maior valor encontrado no mês de Setembro ($0,227 \text{ mg Kg}^{-1}$) e no mês de Fevereiro o valor encontrado em um dos pontos de coleta ficou abaixo do limite de quantificação ($0,001 \text{ mg Kg}^{-1}$) (figura 11).

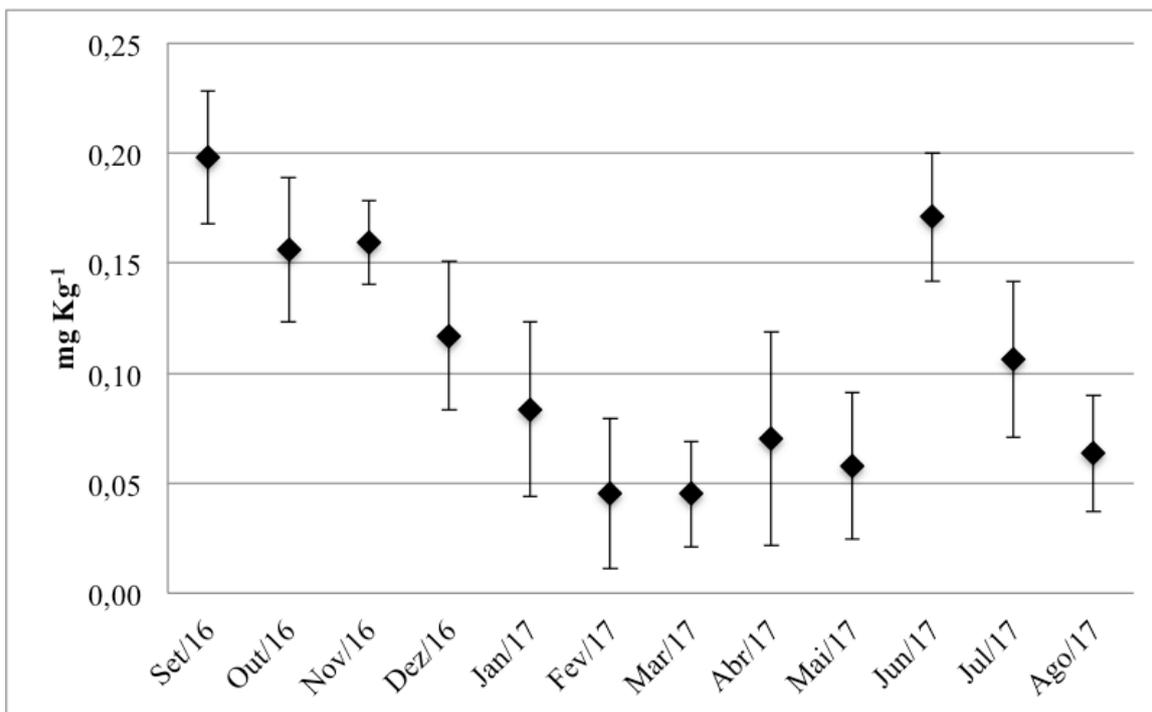


Figura 11: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cádmio em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Cádmio no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 10,5$; $p=0,000$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses de Dezembro-Janeiro-Fevereiro-Março-Abril-Maio-Julho-Agosto exibiram as concentrações de Cádmio significativamente menores enquanto os meses de Outubro-Novembro-Junho-Setembro exibiram as maiores concentrações de Cádmio nos tecidos (tabela 14).

Tabela 14: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cd encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Cd				
Pontos de coleta	1,0	3	33	0,382 ^{ns}
Meses	10,5	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Março	Fevereiro	Maió	Agosto	Abril	Janeiro	Julho	Dezembro	Outubro	Novembro	Junho	Setembro
Média	0,044	0,045	0,057	0,063	0,070	0,083	0,106	0,116	0,156	0,159	0,170	0,198
Não significante												

O Cd é um metal que pode ter origem natural mas quando encontrado em concentrações elevadas pode ser considerado um poluente ambiental (Chiarelli & Roccheri, 2014). É considerado altamente perigoso, não somente por penetrar facilmente nas células, mas também por ser eliminado muito lentamente pelos organismos e não é propenso a desintoxicação bacteriana (Jarup *et al.*, 1998). Como Cd é um metal não essencial que não está fisiologicamente presente nos organismos, ele é irreversivelmente acumulado nas células, interagindo com estruturas celulares e moleculares (Foulkes, 2000). Embora a toxicidade do Cd esteja bem comprovada, seus efeitos são controversos, já que alguns autores indicaram que Cd pode matar células após uma exposição prolongada, enquanto alguns outros enfatizaram suas propriedades cancerígenas tanto em animais como em humanos, mesmo em baixas concentrações (Koizumi & Li, 1992). Segundo Loreiro *et al.* (2002) ao analisar o Cd no sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas na maioria dos resultados foram abaixo do limite de detecção, sendo possível a sua determinação apenas nas camadas superiores de sedimento, indicando contaminação recente (poucos anos) e sendo este metal possível de solubilização na água havendo alguma perturbação considerável neste sedimento. López *et al.* (2016) encontraram na Baía de Chetumal (México) em *Mytilopsis sallei* valores máximos (0,730 mg Kg⁻¹) maiores que nosso estudo (0,220 mg Kg⁻¹).

Os valores de Hg encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em todos os meses e pontos de coleta e abaixo do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em todos os meses e pontos de coleta. Com maior valor encontrado no mês de Setembro (0,246 mg Kg⁻¹) e os menores valores encontrados em um dos pontos de coleta foram nos meses de Março e Maio (0,024 mg Kg⁻¹) (figura 12).

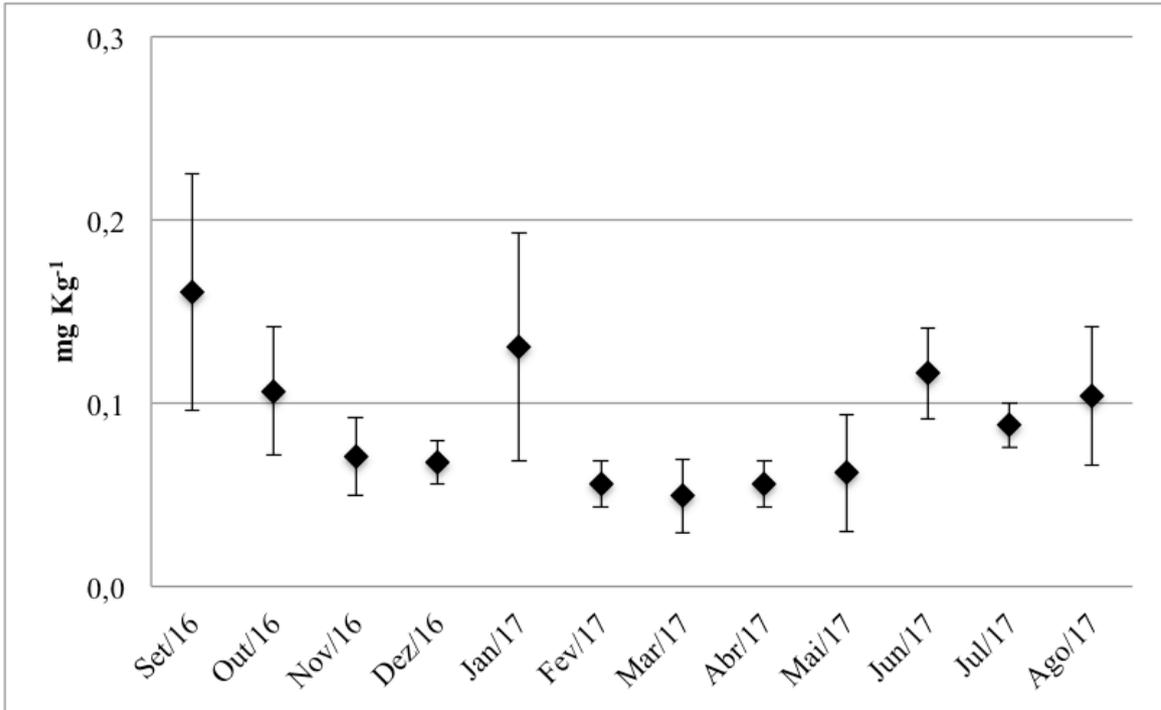


Figura 12: Representação gráfica da variação de concentração do metal Mercúrio em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Mercúrio no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 3,9$; $p=0,001$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses de Outubro até Agosto exibiram as concentrações de Mercúrio significativamente menores enquanto o mês de Setembro exibiu a maior concentração de Mercúrio nos tecidos (tabela 15).

Tabela 15: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Hg encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Hg				
Pontos de coleta	0,1	3	33	0,929 ^{ns}
Meses	3,9	11	33	0,001*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Março	Abril	Fevereiro	Maió	Dezembro	Novembro	Julho	Agosto	Outubro	Junho	Janeiro	Setembro
Média	0,049	0,055	0,055	0,061	0,067	0,070	0,087	0,103	0,106	0,116	0,130	0,160
Não significante	_____											

O Hg pode ocorrer de forma natural no meio ambiente ou pode ser proveniente de fontes antropogênicas como a mineração, a combustão de combustíveis fósseis e etc.

(Chiarelli & Roccheri, 2014). Loreiro *et al.*, 2012 analisaram o mercúrio na água, sedimento e peixes da Lagoa Rodrigo de Freitas e encontraram valores inferiores a 0,01 mg Kg⁻¹ no tecido muscular de peixes; porém no fígado dos mesmos os valores variaram de 0,030 mg Kg⁻¹ a 0,927 mg Kg⁻¹. López *et al.* (2016) encontraram na Baía de Chetumal (México) em *Mytilopsis sallei* valores máximos (2,500 mg Kg⁻¹) 10 vezes maior que o nosso estudo (0,240 mg Kg⁻¹). Para o sedimento Loreiro *et al.* (2012) encontraram valores médios inferiores (0,070 mg Kg⁻¹) na mesma área de estudo.

Os valores de Pb encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em quase todos os meses e pontos de coleta (exceto em 3 amostras que ficaram abaixo do limite de quantificação). Já quando os valores são comparados ao limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano a maioria dos meses ficou acima do limite em pelo menos 1 ponto de coleta, com o ponto 1 tendo 9 meses acima do limite e o ponto 4 tendo apenas 4 meses acima do limite. As maiores concentrações foram encontradas nos meses de Março, Abril, Maio, Junho e Julho de 2017. Com maior valor encontrado no mês de Maio (3,946 mg Kg⁻¹) e nos meses de Novembro e Janeiro os valores encontrados em pelo menos um dos pontos de coleta ficou abaixo do limite de quantificação (0,010 mg Kg⁻¹) (figura 13).

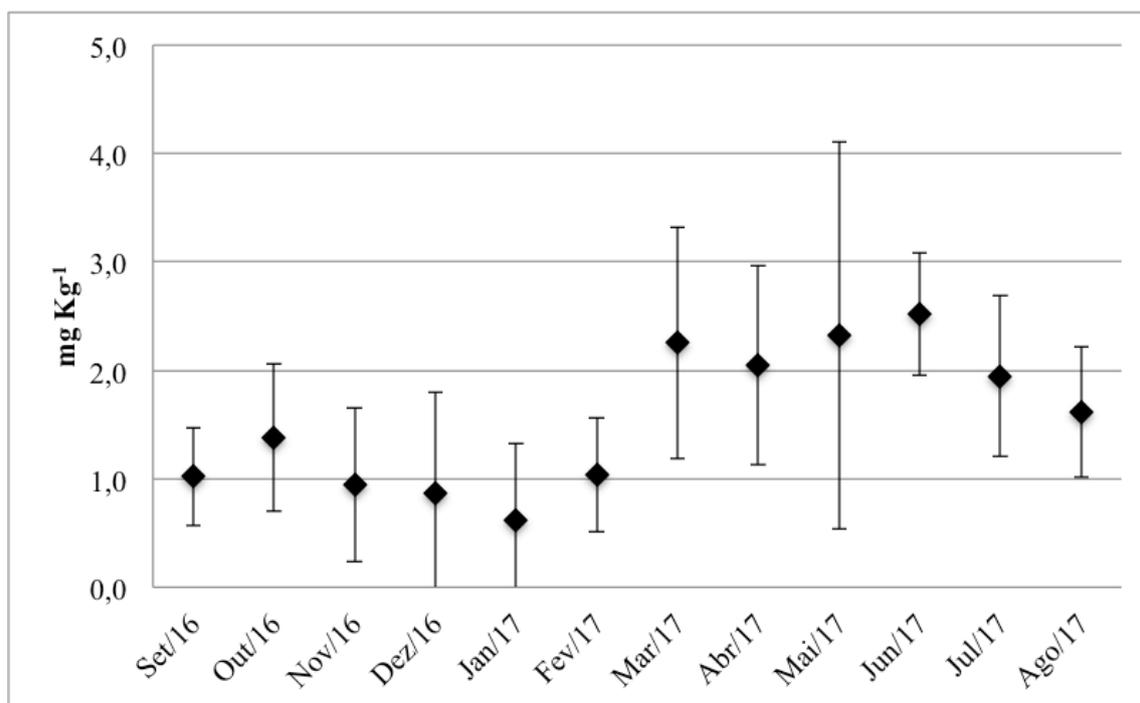


Figura 13: Representação gráfica da variação de concentração do metal Chumbo em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Chumbo no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa entre os pontos de coleta ($F_{3,33} = 8,1$; $p=0,000$) e entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 3,5$; $p=0,002$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os Pontos 2-3-4 exibiram as concentrações de Chumbo significativamente menores enquanto Ponto 1 exibiu as maiores concentrações de Chumbo nos tecidos em relação aos meses Janeiro apresentou a menor concentração de Chumbo e o mês de Junho apresentou a maior concentração de Chumbo (tabela 16).

Tabela 16: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Pb encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p>0,05$], * - Significativo [$p<0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Pb				
Pontos de coleta	8,1	3	33	0,000*
Meses	3,5	11	33	0,002*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD				
	P4	P2	P3	P1
Média	0,953	1,385	1,528	2,32
Não significativa	—————			—————

	Janeiro	Dezembro	Novembro	Setembro	Fevereiro	Outubro	Agosto	Julho	Abril	Março	Mai	Junho
Média	0,617	0,872	0,942	1,018	1,036	1,380	1,615	1,947	2,044	2,253	2,320	2,512
Não significativa	—————											

O Pb é um metal considerado tóxico para humanos e animais quando ingerido, danificando o sistema nervoso e causando diversos distúrbios (Nava-Ruiz *et al.*, 2012). O Pb ocorre naturalmente no ambiente mas, em geral, as concentrações encontradas são de origem antrópicas (Chiarelli & Roccheri, 2014). Hariharan *et al.*, 2014 observaram efeitos tóxicos bioquímicos e histológicos induzidos por concentrações de Pb relevantes para o meio ambiente na espécie de mexilhão verde *Perna viridis*. López *et al.* (2016) encontraram na Baía de Chetumal (México) em *Mytilopsis sallei* valores máximos ($3,230 \text{ mg Kg}^{-1}$) próximos ao nosso estudo ($3,940 \text{ mg Kg}^{-1}$). Já em sedimento Loreiro *et al.* (2012) encontraram valores médios maiores ($26,100 \text{ mg Kg}^{-1}$) da mesma forma que Fonseca *et al.* (2011) que encontraram valores médios muito elevados ($41,000 \text{ mg Kg}^{-1}$) na mesma área de estudo.

Com relação ao Cr os resultados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras e ao limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em quase todos os meses e pontos de coleta (exceto em amostras que ficaram

abaixo do limite de quantificação). As maiores concentrações foram observadas nos meses de setembro, outubro e novembro e as menores entre os meses de Dezembro/16 a Abril/17. Com maior valor encontrado no mês de Outubro ($7,783 \text{ mg Kg}^{-1}$) e nos meses de Dezembro, Janeiro, Fevereiro e Maio os valores encontrados em pelo menos um dos pontos de coleta ficou abaixo do limite de quantificação ($0,010 \text{ mg Kg}^{-1}$) (figura 14).

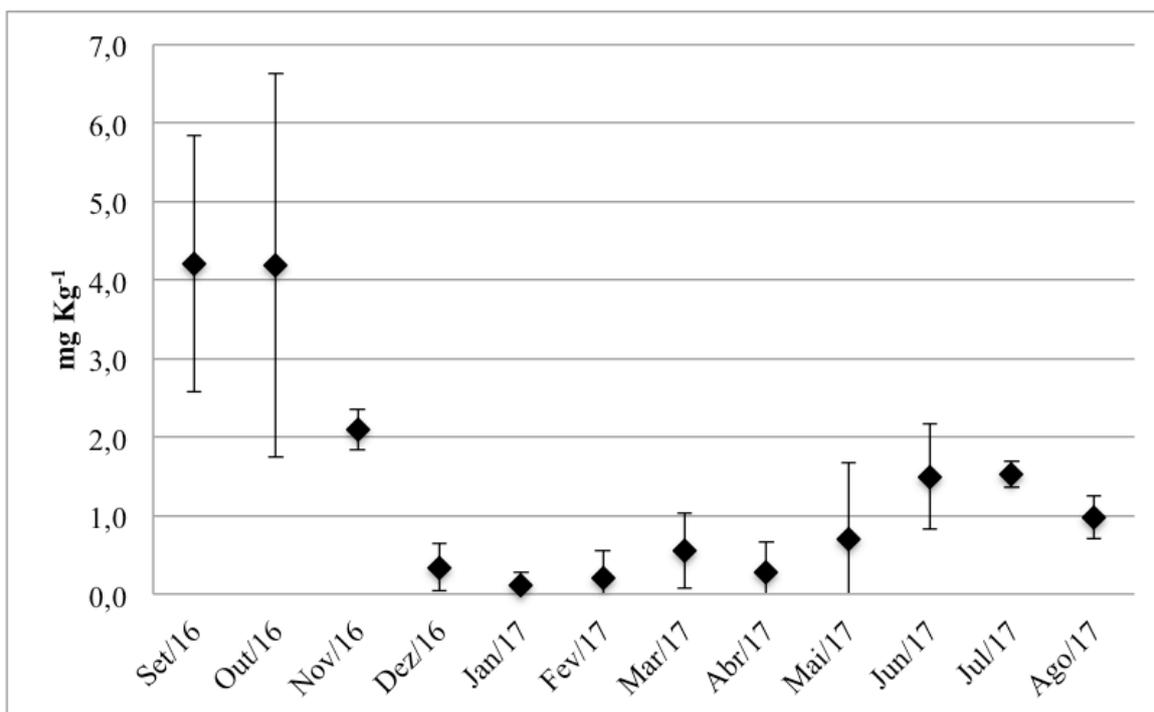


Figura 14: Representação gráfica da variação de concentração do metal Cromo em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Cromo no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa somente entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 8,3$; $p=0,000$). O teste de Tukey-HSD mostrou que os meses de Novembro até Agosto exibiram as concentrações de Cromo significativamente menores enquanto os meses de Outubro-Setembro exibiram as maiores concentrações de Cromo nos tecidos (tabela 17).

Tabela 17: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Cr encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p > 0,05$], * - Significativo [$p < 0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p
Concentração de Cr				
Pontos de coleta	0,4	3	33	0,746 ^{ns}
Meses	8,3	11	33	0,000*

Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Janeiro	Fevereiro	Abril	Dezembro	Março	Maió	Agosto	Junho	Julho	Novembro	Outubro	Setembro
Média	0,117	0,196	0,284	0,341	0,548	0,698	0,977	1,496	1,521	2,093	4,185	4,207
Não significante	_____											

O Cr é um metal traço altamente tóxico que apresenta vários graus de risco para os ecossistemas costeiros (Chiarelli & Roccheri, 2014). Segundo Ciacci *et al.* (2012) para a espécie *Mytilus galloprovincialis*, conhecido como mexilhão do mediterrâneo, a exposição a diferentes concentrações de Cr afetou significativamente parâmetros funcionais e moleculares em brânquias, e que este fator pode indicar que este tecido, em especial, representa o principal alvo em exposições ambientais com alta concentração de Cr. Para sedimento Loreiro *et al.* (2012) encontraram valores médios maiores ($40,900 \text{ mg Kg}^{-1}$) da mesma forma que Fonseca *et al.* (2011) que encontraram valores médios muito elevados ($83,900 \text{ mg Kg}^{-1}$) na mesma área de estudo.

Os valores de Ni encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela norma CONAMA para águas salobras em todos os meses e pontos de coleta e também acima do limite estabelecido pela ANVISA para consumo humano em alguns os meses e pontos de coleta. A maior e menor concentração foram encontradas no mês de Maio ($10,828 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $1,392 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente) (figura 15).

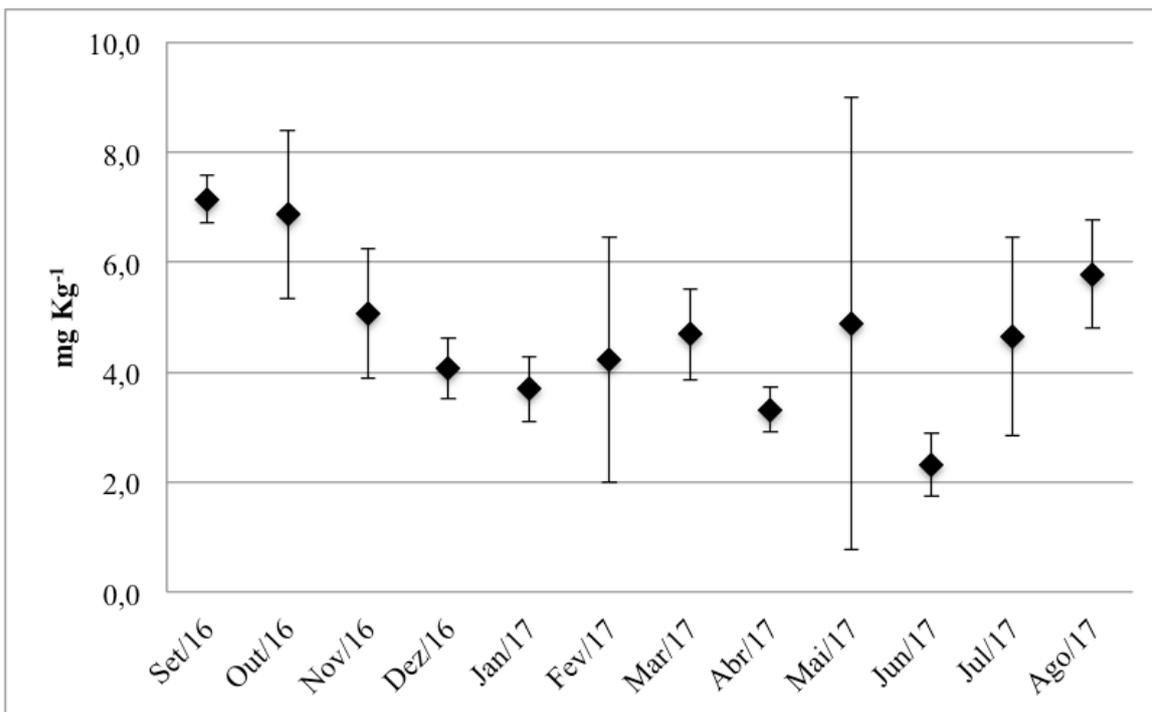


Figura 15: Representação gráfica da variação de concentração do metal Níquel em *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo de 12 meses (Setembro/2016 a Agosto/2017) nos quatro pontos de coleta e sua média.

Os dados de concentração de Níquel no tecido mole de *Mytilopsis leucophaeata* comparados por meio da ANOVA bifatorial apresentaram uma variação significativa entre os pontos de coleta ($F_{3,33} = 3,2$; $p=0,035$) e entre os meses de coleta ($F_{11,33} = 3,4$; $p=0,002$). O teste de Tukey-HSD mostrou que o Ponto 1 exibiu concentrações de Níquel significativamente menores enquanto Ponto 4 exibiu as maiores concentrações de Níquel ficando os Pontos 2-3 com concentrações médias nos tecidos. Em relação aos meses Junho apresentou a menor concentração de Níquel e o mês de Setembro apresentou a maior concentração de Níquel (tabela 18).

Tabela 18: Resultados das Análises de variância (ANOVA bifatoriais- pontos de coleta e meses) realizadas entre os valores de Ni encontrados na parte mole de *M. leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas (ns – não significativo [$p > 0,05$], * - Significativo [$p < 0,05$]).

Variáveis / Fatores	F	gl Efeito	gl Erro	p								
Concentração de Ni												
Pontos de coleta	3,2	3	33	0,035*								
Meses	3,4	11	33	0,002*								
Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	P1	P2	P3	P4								
Média	3,958	4,424	4,721	5,783								
Não significante	_____											
Comparação do teste a posteriori Tukey-HSD												
	Junho	Abril	Janeiro	Dezembro	Fevereiro	Julho	Março	Maior	Novembro	Agosto	Outubro	Setembro
Média	2,309	3,317	3,692	4,070	4,215	4,644	4,686	4,878	5,062	5,777	6,860	7,146
Não significante	_____											

Concentrações de Ni elevadas podem ser um fator carcinogênico e mutagênico (Hauser-Davis *et al.*, 2016). Em peixes, a concentração de Ni nas brânquias representa maior absorção do metal e alteração tecidual por ser a maior superfície em contato com o meio aquático (Yildiz *et al.*, 2010). Para sedimento Loreiro *et al.* (2012) encontraram valores médios maiores ($20,000 \text{ mg Kg}^{-1}$) da mesma forma que Fonseca *et al.* (2011) que encontraram valores médios muito elevados ($25,900 \text{ mg Kg}^{-1}$) na mesma área de estudo.

Tabela 19: Concentrações mínimas e máximas de metais encontrados no tecido mole de bivalves filtradores estuarinos em diferentes estudos, valores em mg Kg^{-1} (*valor médio com desvio padrão, os metais Cr, Cu e Ni não foram analisados nas bibliografias citadas).

Local	Espécie	Zn	Cd	Hg	Pb	Publicação
Visakhapatnam, Índia	<i>Mytilopsis sallei</i>		$0,10 \pm 0,03^*$			Devi, 1995
Bahía de Chetumal, México	<i>Mytilopsis sallei</i>	22,00-35,30	0,20-0,73	0,22-2,50	0,31-3,23	López <i>et al.</i> , 2016
Lagoa Rodrigo de Freitas, Brasil	<i>Mytilopsis leucophaeata</i>	41,61-106,94	0,00-0,22	0,02-0,24	0,01-3,94	Presente estudo

As concentrações de Zinco encontrados por López *et al.* (2016) nas partes moles de *Mytilopsis sallei* na Bahia de Chetumal no México foram inferiores as concentrações encontradas em *Mytilopsis leucophaeata* na Lagoa Rodrigo de Freitas. Para as concentrações dos metais Cádmio e Mercúrio os mesmos autores (López *et al.*, 2016) encontraram concentrações até 3 e 10 vezes maiores (respectivamente) que neste estudo. Já Devi (1996), para *M. sallei*, verificou concentrações máximas de Cádmio inferiores as encontradas neste estudo. As concentrações do metal Chumbo foram muito similares para as duas espécies do gênero *Mytilopsis* na Bahía de Chetumal no México por López *et al.* (2016) e no presente estudo na Lagoa Rodrigo de Freitas (tabela 19).

A partir dos dados obtidos, o valor médio anual de todos os metais analisados na água da Lagoa Rodrigo de Freitas ficaram abaixo dos valores estabelecidos pela resolução 357 CONAMA para água salobra. Devido a estuários e as lagoas costeiras situadas em áreas altamente urbanizadas o escoamento superficial pode ser a principal fonte de metais para o ambiente. Porém sendo ambientes que possuem energia hidrodinâmica menor que os rios e águas pluviais que neles deságuam, o material particulado em suspensão oriundo das descargas fluvial e pluvial são rapidamente depositados no sedimento.

O valor médio anual dos metais analisados para o molusco filtrador *M. leucophaeata* ficaram muito acima (em alguns metais mais de 1000 vezes) dos valores encontrados para a água da Lagoa Rodrigo de Freitas. Fonseca et al, (2011) encontraram valores de metais (Pb, Zn, Cu, Cr e Ni) no sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas milhares de vezes superiores que os encontrados em água neste estudo e sugere que uma grande parte desses metais encontrados nos sedimentos são carregados do entorno da Lagoa pelas água pluviais que lavam o solo impermeabilizado (pavimentado) e acabam por ser despejados pelas galerias de águas pluviais diretamente na Lagoa Rodrigo de Freitas.

Ainda de acordo com Fonseca *et al.* (2011) os metais encontrados no sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas podem sofrer uma possível remobilização devido a uma flutuação físico-química decorrente de uma troca de água volumosa ou, eventualmente, uma dragagem do sedimento de fundo da Lagoa, tornando-se biodisponíveis para os organismos (principalmente os filtradores). Loureiro *et al.* (2012) enfatizaram os efeitos que a dragagem de sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas causaram a algas da espécie *Ruppia maritima* com um grande incremento dos valores do metal Pb.

O uso de bio-indicadores apresenta-se como a forma mais segura e eficaz de avaliar contaminações a longo prazo e/ou de fontes difusas que mesmo não sendo facilmente detectadas ou mesmo ficando abaixo de padrões de qualidade - como a resolução CONAMA 357 - não implicam em falta de entrada de metais acima do considerado normal em ambientes naturais. Apesar de não haver registros do consumo dessa espécie de marisco por humanos, *M. leucophaeata* é um molusco filtrador com enorme capacidade de filtração de água, o qual é amplificado ainda mais pelas grandes densidades populacionais, potencializando o acúmulo de metais em seus tecidos. E o potencial consumo por outros animais (Kennedy (2011) relatou que *M. leucophaeata* é predado regularmente por caranguejos, peixes e patos) pode promover o aumento na concentração desses metais ao longo da cadeia trófica, sendo o homem atingido ao consumir os animais que o predam.

Assim usar como padrão o LMT (ANVISA) de consumo para seres humanos demonstra que mesmo não sendo encontrados valores de metais na água acima da resolução CONAMA 357 esses valores encontrados nos bivalves são muito elevados e que esta poluição podem estar impactando negativamente na cadeia trófica local e, em algum nível, pode representar perigo a populações humanas.

O valor médio anual dos metais Cr, Ni e Zn encontrados na parte mole do bivalve *M. leucophaeata* analisados na Lagoa Rodrigo de Freitas ficaram em um nível elevado quando comparados ao LMT para consumo humano segundo a ANVISA (ANVISA, 1998). O nível médio anual do Pb encontra-se elevado porém ainda abaixo do LMT. Apenas os metais Cd, Cu e Hg estavam abaixo do LMT em todos os pontos e meses de coleta avaliados na Lagoa Rodrigo de Freitas ao longo dos 12 meses (ano).

5. Conclusão

- Apesar do uso de metodologia sensível, apenas os metais Cu, Zn e Cd foram quantificados nas amostras de água da lagoa Rodrigo de Freitas. Os outros metais avaliados ficaram abaixo do limite de quantificação e/ou detecção da metodologia aplicada;
- Todos os metais avaliados neste estudo (Cu, Zn, Cd, Hg Pb, Cr e Ni) foram quantificados temporalmente ao longo dos 12 meses de coleta;
- A concentração dos metais Cu e Ni foi correlacionada com a pluviosidade, sugerindo que a entrada de água da chuva é um fator relevante na concentração de metais na Lagoa Rodrigo de Freitas;
- O *M. leucophaeata* pode ser utilizado como bio-indicador, uma vez que metais puderam ser quantificados em suas partes moles.

6. Referencias bibliográficas

- AMBIENTAL - Ambiental Engenharia e Consultoria Ltda. 2002. Solução integrada de reabilitação ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas, Canal do Jardim de Alah e praias do Arpoador, Ipanema e Leblon., Rio de Janeiro, RJ, 1248p.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1998. Tolerance limits of inorganic contaminants in food. Ordinance nº 685 of August, Brazil.
- ARAGÃO H.B., PENIDO J.C.N., SANTOS M.F., OLIVEIRA L.P.H. 1939. Relatório sobre a situação da Lagoa Rodrigo de Freitas sob o ponto de vista biológico. *Instituto Oswaldo Cruz*, 34:457-472.
- BARROSO-SANTOS M.C., MAROTTA H., ENRICK-PREST A. 2012. Elevadas mudanças de curto prazo e heterogeneidade intralagunar na emissão de amônia de uma lagoa costeira urbana tropical (Lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro) à atmosfera. *Oecologia Australis*, 16(3):408-420.
- BORCHARDT D., SPERLING F. 1997. Urban stormwater discharges: ecological effects on receiving waters and consequences for technical measures. *Water Science & Technology*, 36:173–178.
- BOWEN J.J.M. 1979. Environmental Chemistry of the Elements. *Academic Press, London*, 333p.
- BROWN A.C., NORDSTROM K., MCLACHLAN A., JACKSON N.L., SHERMAN D.J. 2008. Sandy shores of the near future. In: Polutin, N.V.C. (Ed.), *Aquatic Ecosystems. Cambridge University Press, Cambridge - UK*, pp. 263-280.
- BROWN J.N., PEAKE B.M. 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 359:145–155.
- CHIARELLI R. & ROCCHERI M.C. 2014. Marine Invertebrates as Bioindicators of Heavy Metal Pollution. *Open Journal of Metal*, 4:93-106.
- CIACCI C., BARMO C., GALLO G., MAISANO M., CAPPELLO T., D'AGATA A., LEONZIO C., MAUCERI A., FASULO S., CANESI L. 2012. Effects of Sublethal, Environmentally Relevant Concentrations of Hexavalent Chromium in the Gills of *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 120-121:109-118.
- CUI Y., ZHU Y.G., ZHAI R.H., CHEN D.Y., HUANG Y.Z., QIU Y., LIANG J.Z. 2005.

- Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning, China. *Environment International*, 31:784-790.
- DEVI, V. U. 1996. Bioaccumulation and Metabolic Effects of Cadmium on Marine Fouling Dreissenid Bivalve, *Mytilopsis sallei* (Reeluz). *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, 31:47-53.
- FERNANDES, M.R.; SALGUEIRO, F.S.; MIYAHIRA, I.C. & CAETANO, C.H.S. 2018. The invasion of *Mitylopsis* (Bivalvia, Dreissenidae) in Brazil: two different species with high genetic variability. *Hydrobiologia (Special Issue)*, 1-14.
- FONSECA E.M., BAPTISTA NETO J.A., FERNANDEZ M.A., McALISTER J., SMITH B. 2011. Geochemical behavior of heavy metals in different environments in Rodrigo de Freitas Lagoon – RJ/Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 83: 457-469.
- FOULKES E.C. 2000. Transport of Toxic Heavy Metals across Cell Membranes. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 223:234-240.
- FRAÚSTO DA SILVA J.J.R. & WILLIAMS R.J.P. 1993. The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life. *Clarendon Press*, Oxford, 1-561.
- FREITAS R., RAMOS PINTO L., SAMPAIO M., COSTA A., SILVA M., RODRIGUES A.M., QUINTINO V., FIGUEIRA E. 2012. Effects of depuration on the element concentration in bivalves: comparison between sympatric *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 110:43–53.
- GALEÃO, G.M.R.F., SOUZA, J.R.B. 2015. Distribuição espaço-temporal do bivalve exótico *Mytilopsis leucophaeta* (CONRAD, 1831) em áreas estuarinas do Rio Capibaribe, Recife, Estado de Pernambuco. *Arquivos de Ciências do Mar*, v. 48, n. 1, p. 33-38.
- HARIHARAN G., PURVAJA R., RAMESH R. 2014. Toxic Effects of Lead on Biochemical and Histological Alterations in Green Mussel (*Perna viridis*) Induced by Environmentally Relevant Concentrations. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 77:246-260.
- HARRISON R.M. & MORA J. 1996. Introductory chemistry for the environmental science. *Cambridge University Press*, Cambridge, CA, 373p.
- HEATH A.G. 1991 *Water Pollution and Fish Physiology*, 359p.
- HOFFMAN E., MILLS G., LATIMER J.S., QUINN J.G. 1984. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science &*

Technology, 18:580–587.

- ISLAM M.S., AHMED M.K., RAKNUZZAMAN M., HABIBULLAH-AL-MAMUN M., MASUNAGA S. 2015. Assessment of trace metals in fish species of urban rivers in Bangladesh and health implications. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 3:347–357.
- ISLAM M.S., TANAKA M. 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, 48:624–649.
- JARUP L., BERGLUND M., ELINDER C.G., NORDBERG G., VAHTER M. 1998. Health Effects of Cadmium Exposure a Review of the Literature and a Risk Estimate. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 24:1-51.
- JITAR O., TEODOSIU C., OROS A., PLAVAN G., NICOARA M. 2014. Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *N. Biotechnol*, 9:1871- 6784.
- KEHRIG, H. A., MALM, O., PALERMO, E. F. A., SEIXAS, T. G.; BAETA, A. P., MOREIRA, I. 2011. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara, Rio de Janeiro. *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 377-384.
- KENNEDY V.S. 2011. The invasive dark false mussel *Mytilopsis leucophaeata* (Bivalvia: Dreissenidae): a literature review. *Aquatic Ecology*, 45:163–183.
- KOIZUMI T. & LI Z.G.J. 1992. Role of Oxidative Stress in Single-Dose, Cadmium-Induced Testicular Cancer. *Toxicology and Environmental Health*, 37:25-36.
- LIMA JUNIOR R.G.S., ARAÚJO F.G., MAIA M.F., PINTO A.S.S.B. 2002. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section*, 89:171-179.
- LÓPEZ C.D., JIMÉNEZ J.M.C., BUCIO J.L.G. 2016. Estudio de la contaminación por Hg, Pb, Cd y Zn en la bahía de Chetumal, Quintana Roo, México. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 72:1-9.
- LOUREIRO D., FERNANDEZ M., HERMS F., ARAÚJO C., LACERDA L.D. 2012. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, 16(3):353-364.
- MACFARLANE G.B., BURCHETT M.D. 2000. Cellular distribution of Cu, Pb, and Zn in the Grey Mangrove *Avicennia marina* (Forsk) Vierh. *Aquatic Botany*, 68:45–59.
- MACIEL, D. C., SOUZA, J. R. B. 2010. Aspectos da Biologia Reprodutiva de *Mytilopsis*

leucophaeta coletados no estuário do rio Capibaribe, Recife, Pernambuco. Simpósio de Biologia Marinha. Santos.

- MANSOUR S.A. 2014. Heavy metal contamination as a global problem and the need for prevention/reduction measurements, in practical food safety: contemporary issues and future directions (eds R. Bhat and V. M. Gómez-López). *John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK*.
- NAVA-RUIZ C., MÉNDEZ-ARMENTA M., RÍOS C. 2012. Lead Neurotoxicity: Effects on Brain Nitric Oxide Synthase. *Journal of Molecular Histology*, 43:553-563.
- PEREIRA, R.C.; SOARES-GOMES, A. 2002. Biologia Marinha. Rio de Janeiro: Interciência, 382 p.
- PLOETZ D.M., FITTS B.E., RICE T.M. 2007. Differential accumulation of heavy metals in muscle and liver of a marine fish, (King Mackerel, *Scomberomorus cavalla* Cuvier) from the Northern Gulf of Mexico, USA. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78:124–127.
- RAINBOW P.S. 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution*, 120:497–507.
- RAJAGOPAL S., VAN DER GAAG M., VAN DER VELDE G., JENNER H.A. 2005. Upper temperature tolerances of exotic brackish-water mussel, *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad): an experimental study. *Marine Environmental Research*, 60:512–530.
- RATTAN R.K., DATTA S.P., CHHONKAR P.K. 2005. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater-a case study. *Agricultural Ecology and Environment*, 109:310-322.
- RIZZO A.E., MIYAHIRA I.C., MOSER G., SANTOS S.B. 2014. A new record of *Mytilopsis leucophaeata* (Bivalvia: *Dreissenidae*) in Rio de Janeiro (Brazil). *Marine Biodiversity Records*, 7:1-6.
- SILVA, C.A.R., SMITH, B.D., RAINBOW, P.S. 2006. Comparative biomonitoring of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). *Marine Environmental Research*, v.61, p.439–455.
- SINGH R., GAUTAM N., MISHRA A., GUPTA R. 2011. Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3):246-253.
- SINGH V.P. 2005. Metal Toxicity and Tolerance in Plants and Animals. *Sarup & Sons, New Delhi*, 1-328.

- SMALL C., NICHOLLS R.J. 2003. A global analysis of human settlement in coastal zones. *Journal of Coastal Research*, 19:584-599.
- SOARES M.F, DOMINGOS P., SOARES F.F.L, TELLES L.F.R. 2012. 10 Anos de Monitoramento Da Qualidade Ambiental Das Águas Da Lagoa Rodrigo De Freitas. *Oecologia Australis*, 16(3):581-614.
- SOUZA E.M. 2002. Avaliação da contaminação por metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn) nos manguezais dos rios Aribiri, Bubu e Santa Maria da Vitória – Grande Vitória/ES – utilizando *Crassostrea rhizophorae* (Guildins, 1828) e *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) como biomonitoros. Dissertação de Mestrado. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo.
- SOUZA J.R.B., ROCHA C.M.C., LIMA M.P.R. 2005. Ocorrência do bivalve exótico *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad) (Mollusca Bivalvia), no Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, 22(4):1204-1206.
- STANKOVIC S., KALABA P., STANKOVIC A.R. 2013. Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12:63-84.
- SZEFER P. 2002. Metals, Metalloids and Radionuclides in the Baltic Sea Ecosystem. *Elsevier Science, Amsterdam*.
- TAMÁS M.J. & MARTINOIA E. 2005. Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification: From Microbes to Man. *Springer Verlag, Heidelberg*, 1-506.
- TCHOUNWOU P., YEDJOU C., PATLOLLA A., SUTTON D. 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101:133-164.
- TELIĀMAN S, CVITKOVIĆ P, JURASOVIĆ J, PIZENT A, GAVELLA M, ROČIĆ B.2000. Semen quality and reproductive endocrine function in relation to biomarkers of lead, cadmium, zinc and copper in men. *Environ Health Perspect* 108:45–53.
- UNCED. 1992. United Nations Conference on Environment and Development, Agenda 21, Chapter 17: Protection of the Oceans, All Kinds of Seas, Including Enclosed and Semi Enclosed Seas, and Coastal Areas and the Protection, Rational Use and Development of Their Living Resources. *United Nations Divison for Sustainable Development*, New York, 42p.
- VALLADARES, C. P. 1971. Biografia da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Revista Brasileira de Cultura*, v.8, p.55-75.
- VAN DER GAAG, A., VAN DER VELDE, A., WIJNHOFEN, C.S., RAJAGOPAL A.

2014. Temperature dependent larval occurrence and spat settlement of the invasive brackish water bivalve *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad, 1831) (Dreissenidae). *Journal of Sea Research* 87 30–34.
- VAN DER VELDE, G., HERMUS, K., VAN DER GAAG, M., JENNER, H.A. 1992. Cadmium, Zinc and Copper in the Body, Byssus and Shell of the Mussels, *Mytilopsis leucophaeta* and *Dreissena polymorpha* in the Brackish Noordzeekanaal of the Netherlands. *The Zebra Mussel Dreissena polymorpha (3rd Edn), Limnologie aktuell*, Stuttgart, pp. 213-226
- VERWEEN, A., VINCX, M., DEGRAER, S., 2010. *Mytilopsis leucophaeata*: the brackish water equivalent of *Dreissena polymorpha*? A review. Chapter 3. In: Van der Velde, G., Rajagopal, S., Bij de Vaate, A. (Eds.), *The Zebra Mussel in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden/Margraf Publishers, Weikersheim, pp. 29–43.
- VILELA C.G., BATISTA D.S., BATISTA NETO J.A., GHISELLI JR R.O. 2011. Benthic foraminifera distribution in a tourist lagoon in Rio de Janeiro, Brazil: A response to anthropogenic impacts. *Marine Pollution Bulletin*, 62:2055–2074.
- WALKER W.J., MCNUTT R.P., MASLANKA C.A. 1999. The potential of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: sources and chemical characteristics. *Chemosphere*, 38:363–377.
- YILDIZ S., GURCU B., KOCA Y.B., KOCA S. 2010. Histopathological and genotoxic effects of pollution on *Anguilla anguilla* in the Gediz River (Turkey). *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9:2890–2899.
- ZAR J.H. 2010. Biostatistical Analysis. *Pearson*, 960p.
- ZUYKOV M., PELLETIER E., HARPER D.A.T. 2013. Bivalve mollusks in metal pollution studies: From bioaccumulation to biomonitoring. *Chemosphere*, 93(2):201-208.