

12. PROGRAMA DE QUALIDADE DOS ORGANISMOS BIOINDICADORES: ANÁLISE QUÍMICA NOS TECIDOS DE ORGANISMOS AQUÁTICOS NA ÁREA A SER DRAGADA. 1

12.1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
12.2. METODOLOGIA.....	2
12.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
12.3.1. <i>Atividades desenvolvidas no 1º Semestre: Fevereiro a Junho de 2010</i>	11
12.3.2 <i>Atividades desenvolvidas no 2º Semestre: Junho a Novembro de 2010</i>	12
12.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	23
12.5. CRONOGRAMA	24
12.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
12.7. EQUIPE TÉCNICA.....	25
12.8. ANEXOS	26

12. Programa de Qualidade dos Organismos Bioindicadores: Análise Química nos Tecidos de Organismos Aquáticos na Área a Ser Dragada.

12.1. Introdução e Objetivos

Este programa refere-se à amostragem de organismos (peixes e siris) na área a ser dragada, para o monitoramento da concentração dos parâmetros de interesse em seus tecidos.

O objetivo deste programa é acompanhar a qualidade de organismos de interesse para o consumo humano durante as operações de dragagem, por meio do monitoramento de metais e compostos orgânicos em seus tecidos. Os organismos considerados neste monitoramento são: peixe parati (*Mugil curema*) e siri-azul (*Callinectes danae*).

Vale ressaltar que existe uma preocupação com a qualidade do pescado da região por parte da sociedade e a realização de coleta e análises químicas nestes organismos é positiva, porém a relação de causa e efeito com a operação de dragagem não pode ser feita. Entende-se que neste caso, a Codesp estará gerando dados, de interesse público (qualidade do pescado), e que a geração deste banco de dados é bastante relevante, uma vez que não se tem um monitoramento com esta finalidade na região.

Porém, é necessário se ter em mente, que não é possível separar as diversas causas de potencial acumulação de contaminantes nestes organismos, bem como de que se tratam de organismos que não são sésseis. Além disto, diversos elementos que estão sendo analisados são utilizados como micronutrientes pelos organismos, não podendo ser considerados contaminantes a não ser em situações específicas.

Assim, não é possível correlacionar a acumulação de contaminantes com uma operação local, que é a dragagem.

Como o foco deste monitoramento é a avaliação do pescado de interesse comercial, os resultados são comparados com valores nacionais e internacionais estabelecidos para o consumo humano de alimentos ou pescado.

Este relatório apresenta o andamento do programa em questão e as atividades realizadas até o momento, referentes a duas campanhas realizadas no período (Campanha II e III).

12.2. Metodologia

12.2.1. Localização das regiões de amostragem

O monitoramento abrange os quatro trechos do canal do Porto de Santos que estão sendo submetidos à dragagem e uma área no Canal de Bertioga (Largo do Candinho) que é utilizada como área controle, a qual foi incluída no monitoramento a partir da segunda campanha de amostragem (Campanha II) Os organismos são coletados em diversos pontos de cada trecho, de forma a compor uma amostra representativa do mesmo e garantir massa suficiente para as análises químicas.

A descrição e as coordenadas de localização geográfica das áreas monitoradas são apresentadas na Tabela 12.2.1-1, a seguir. Na Figura 12.2.1-1 é apresentado o mapa com a localização das áreas que estão sendo amostradas.

Tabela 12.2.1-1. Coordenadas geográficas dos limites das áreas de amostragem de organismos para análises químicas dos tecidos

Área de amostragem	Descrição	Coordenadas UTM de localização das áreas				
		Zona	Início		Final	
			Eastings (mE)	Northings (mN)	Eastings (mE)	Northings (mN)
Área 1	Barra - Entrepasto de pesca	23K	361760.3	7339150.7	368549.7	7346846.9
Área 2	Entrepasto de pesca - Concaís	23K	368549.7	7346846.9	366745.8	7350273.8
Área 3	Concaís - Armazém 05	23K	366745.8	7350273.8	365334.2	7352778.7
Área 4	Armazém 05 - Bóias de sinalização náutica 14 e 15	23K	365334.2	7352778.7	360382.2	7354455.0
Área 5	Largo do Candinho (Canal de Bertioga)	23K	373844.0	7353642.0	376442.0	7354894.0

*Coordenadas referenciadas ao datum horizontal WGS-84

Figura 12.2.1-1. Mapa com a localização das áreas que estão sendo amostradas.

12.2.2. Frequência de amostragem

Este programa tem frequência de monitoramento trimestral, durante as atividades de dragagem de aprofundamento do canal, nas quais são coletados organismos para análise química de seus tecidos nas áreas de monitoramento anteriormente citadas. Seguindo esta programação, foram realizadas até o presente momento quatro campanhas de amostragem: a prévia realizada entre os dias 19 e 21 de janeiro de 2010, a campanha I, que ocorreu entre os dias 23 e 27 de abril de 2010, a campanha II entre os dias 13, 14, 15 e 20 de julho de 2010 e a campanha III entre os dias 25 e 28 de outubro de 2010.

12.2.3. Seleção de organismos para análise química

Foram selecionados dois organismos com base em critérios pré-definidos para avaliar a bioacumulação nas áreas dragadas antes e depois da dragagem. Os critérios consideram a biologia dos organismos, a associação dos mesmos com a matriz sedimento e a representatividade destes organismos em relação à fauna local. Os critérios considerados são apresentados a seguir:

- Ocorrência das espécies durante o ano todo na região;
- Espécies cujos indivíduos apresentem biomassa suficiente para compor amostras e realizar as análises químicas necessárias;
- Espécies de interesse ao consumo pela população local;
- Hábito alimentar da espécie/associação com ambiente de fundo e;
- Época de reprodução da espécie.

Os organismos selecionados com base nas considerações realizadas, foram, o siri-azul *Callinectes danae* (Smith, 1869) (Figura 1 do Anexo 12.8-1.) e o peixe parati *Mugil curema* (Valenciennes, 1836) (Figura 2 do Anexo 12.8-1.), sendo apresentada a seguir uma breve descrição de suas principais características.

A. Siri Azul (*Callinectes danae* - Smith, 1869)

O siri azul distribui-se de forma descontínua pelas costas dos continentes americanos, sendo encontrado na região da Flórida, Golfo do México e Norte da América do Sul, no Brasil ocorre da Paraíba ao Rio Grande do Sul, em águas salobras a hipersalinas de manguezais e estuários lamosos (Melo, 1996).

De acordo com Branco (1996), *Callinectes danae* alimenta-se basicamente de moluscos, poliquetos e outros crustáceos, podendo ainda consumir de forma secundária peixes ósseos e matéria vegetal.

No Estuário de Santos – São Vicente, onde é observada uma constante atividade de captura e comércio destes organismos, foi constatada uma considerável redução na produção de siris, atribuída principalmente ao comprometimento do ambiente, tanto por contaminação química e de resíduos sólidos como por supressão vegetal, em suas áreas mais internas habitadas por essa população (Severino-Rodrigues *et al.*, 2001).

B. Parati (*Mugil curema* - Valenciennes, 1836)

A espécie é catádroma e pertence à guilda trófica dos detritívoros, alimentando-se de microalgas, algas filamentosas, organismos planctônicos e detritos em suspensão na coluna da água, de acordo com o ambiente onde está inserida. Esta espécie se reproduz entre os meses de março e agosto, e apresenta a primeira maturação com a idade de 2 a 3 anos, com um comprimento total de 23 cm (Froese & Pauly, 2010).

12.2.4. Metodologia de captura dos organismos

Os organismos foram obtidos a partir da aplicação de diferentes artes de pesca nas quatro regiões amostradas, sendo descritas a seguir cada uma destas técnicas aplicadas às diferentes espécies.

- **Metodologia de coleta de siri:** O siri azul, *Callinectes danae*, foi obtido pela aplicação da técnica de espinhel de fundo ou “espinhel de iscas” (Figura 3 do Anexo 12.8-1), descrito como uma técnica que consiste em

uma linha mestra principal, que varia em comprimento, à qual são fixadas linhas secundárias com iscas de vísceras bovinas e um peso de chumbo para mantê-las no fundo. Esta é uma arte de pesca comumente utilizada na Baixada Santista para a captura destes crustáceos (Severino-Rodrigues *et al.*, 2001).

- **Metodologia de coleta de peixes:** A coleta do peixe parati foi realizada com redes de emalhe, de malha de 70 mm entre nós opostos, respeitando a Portaria Ibama nº 42, de 15/03/2001. A técnica de pesca utilizada foi o cerco (Figura 4 do Anexo 12.8-1), na qual as malhadeiras ficam dispostas de maneira a cercar uma determinada área. Os pescadores, em canoas de madeira, afugentam e encaminham os peixes para dentro do cerco batendo os remos na água.

As coletas foram realizadas em pontos na área de abrangência de cada um dos 04 trechos de dragagem de aprofundamento do canal, de forma a abranger toda região e obter massa suficiente para realização das análises químicas.

Imediatamente após a despesca, os organismos devem ser submetidos a um procedimento de choque térmico (Figura 5 do Anexo 12.8-1), sendo imediatamente transferidos para uma caixa de isopor (120L) contendo água do ambiente e gelo de boa qualidade (feito a partir de água potável) na proporção 1:1, e mantidos nesse ambiente até a sua insensibilização. A quantidade de gelo utilizada deve ser suficiente para manter a temperatura da água entre 2 e 6°C (Kietzmann *et al.*, 1974; Meyer & Ludorff, 1978; Kubitza, 2000), sendo garantido rápido abate, menor sofrimento aos animais e preservação da qualidade dos tecidos.

12.2.5. Tratamento das amostras

Em laboratório, os organismos passam por um procedimento biométrico e posterior extração do tecido muscular para análise.

A. Biometria

Na biometria (Figura 6 do Anexo 12.8-1) são aferidas as seguintes medidas para os diferentes organismos:

Paraty:

- Comprimento total (Lt) em cm – comprimento medido a partir das extremidades antero-posterior (extremidade da cabeça ao final da cauda);
- Comprimento padrão (Ls) em cm – comprimento da extremidade anterior ao fim da espinha dorsal;
- Massa em Kg.

Siri-azul:

- Largura da carapaça em mm – comprimento medido de ponta a ponta dos espinhos laterais da carapaça;
- Comprimento da carapaça em mm – comprimento medido a partir das extremidades antero-posterior (extremidade da cabeça ao final da cauda);
- Altura da carapaça em mm – medida do comprimento dorso-ventral.

Adicionalmente, também se realiza a identificação de gênero dos organismos, e no caso dos peixes a identificação do estágio de maturação gonadal (Figura 7 do Anexo 12.8-1), por meio da adaptação da identificação visual de maturação gonadal proposta por Vazzoler (1996), baseada em características das gônadas como: turgidez, coloração, tamanho e proporção de preenchimento da cavidade celomática. Assim sendo, são discriminados cinco estádios de maturação de suas gônadas (IM-imaturo; E1-reposo; E2-em maturação; E3-madura; E4-desovada).

B. Análises químicas

Após a biometria, procede-se a evisceração e a extração dos tecidos musculares (Figura 8 do Anexo 12.8-1) para a composição das amostras que serão submetidas à análise química. As amostras de tecidos musculares são acondicionadas em frascos de vidro, isentos de contaminação, fornecidos pelo

laboratório contratado, e apropriadamente identificados conforme o parâmetro a ser analisado, sendo mantidos congelados até o momento da realização das análises químicas em laboratório.

12.2.6. Parâmetros avaliados nas amostras

Nas análises, são avaliados os seguintes parâmetros:

- Teor de umidade e lipídeos;
- Metais e semi-metais (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Hg);
- PCB total (sete bifenilas);
- Pesticidas organoclorados: alfa-BHC, gama-BHC, beta-BHC, delta-BHC, aldrin, dieldrin, endrin, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, alfa-clordano, gama clordano, heptacloro, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno e toxafeno;
- HPAs: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno;
- Compostos fenólicos: fenol, 2-clorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,5 e 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,4-dinitrofenol, 4-nitrofenol e pentaclorofenol;
- Clorobenzenos: 1,2 e 1,3-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno e 1,2,4,5-tetraclorobenzeno;
- Dienos clorados: 1,3-butadienohexacloro e hexaclorociclopentadieno.

A Tabela 12.2.6-1 apresenta o método de análise, condições de armazenagem, preservação, quantidades de amostra e prazo de análise de cada parâmetro avaliado.

Tabela 12.2.6-1. Métodos analíticos e as condições de armazenamento, preservação e prazo de análise dos parâmetros a serem analisados para a matriz organismo.

Parâmetros	Método de análise	Recipiente de armazenamento	Preservação	Prazo para análise
Metais e semi-metais	EPA 3050B (preparação); EPA 6010C (análise)	Frasco de vidro	Refrigerar a 4±2 °C	6 meses (28 dias para mercúrio)
Pesticidas organoclorados	EPA 3550C (extração); EPA 8081A (análise)	Frasco de vidro	Refrigerar a 4±2 °C	14 dias para extração e 40 dias para análise
Bifenilas policloradas totais	EPA 3550C (preparação); EPA 8082 ^a (análise)	Frasco de vidro	Refrigerar a 4±2 °C	14 dias para extração e 40 dias para análise
HPA (incluindo Semivoláteis)	EPA 8270D	Frasco de vidro	Refrigerar a 4±2 °C	14 dias para extração e 40 dias para análise
Via clássica (unidade e lipídeos)	PORTARIA N° 01 de 07/10/81	Frasco de vidro	Refrigerar a 4±2 °C	28 dias para análise

Adicionalmente, são consideradas amostras de controle de qualidade para as análises químicas, de forma a avaliar a confiabilidade dos métodos analíticos: matriz *spike* e matriz *spike duplicate*. Os procedimentos e parâmetros utilizados na garantia e controle de qualidade, que garantem a validação dos resultados das análises realizadas mediante critérios que insiram credibilidade e confiança a estes resultados, são apresentados no capítulo de Garantia e Controle da Qualidade do Anexo 12.8-2.

12.2.7. Legislações

Os resultados obtidos nestas análises serão comparados com legislações brasileiras que apresentam valores de potenciais contaminantes para consumo humano. Quando o parâmetro não é contemplado pela legislação nacional, optou-se por buscar referências no órgão ambiental americano – USEPA (APPENDIX E-1 DEQ/WQAGM, 2010).

As legislações brasileiras utilizadas são: Portaria do Ministério da Saúde n°685/98 e Decreto Ministério da Saúde n°55.871/65 para metais e semi-metais conforme apresentado na Tabela 12.2.7-1.

No Decreto n°55.871/65, alguns alimentos (p.ex., bebidas e sucos) apresentam valores máximos diferenciados para cada metal. Quando um alimento

não se enquadra em nenhuma das categorias apresentadas no referido decreto, como é o caso dos peixes e siris, ele é classificado como “outros alimentos”. No caso específico do zinco, níquel e cobre, todos os alimentos consumidos são enquadrados na categoria “qualquer alimento”, uma vez que não há diferença nos valores máximos permitidos destes metais para as diferentes categorias alimentícias.

Tabela 12.2.7-1. Considerações sobre os limites para consumo humano, segundo legislações nacionais.

Parâmetro	Legislação	Tipo de alimento
Arsênio	Portaria 685/98	Peixe e produtos de peixe
Cádmio	Portaria 685/98	Peixes e produtos da pesca
Chumbo	Portaria 685/98	Peixes e produtos da pesca
Cobre	Decreto 55.871/65	Outros alimentos
Mercúrio	Portaria 685/98	Peixes e produtos da pesca
Níquel	Decreto 55.871/65	Outros alimentos
Zinco	Decreto 55.871/65	Outros alimentos

Para os compostos orgânicos, a legislação brasileira não contempla valores para consumo humano de alimentos específicos ou pescados, desta forma optou-se por utilizar valores estabelecidos pelo órgão ambiental americano – USEPA, baseados em risco à saúde humana (Tabela 12.2.7-2).

Os valores estabelecidos pela USEPA são baseados em risco de ingestão de organismos (peixes) determinados com cálculos matemáticos e variáveis populacionais muitas vezes não condizentes com a realidade brasileira. Já as legislações brasileiras são antigas e baseiam-se em consumo de produtos pós-processo de conservação ou produto “*in natura*”.

Tabela 12.2.7-2. Considerações sobre os limites para consumo humano, segundo legislações internacionais.

Parâmetro	Legislação	Tipo de alimento
Cromo	USFDA (apud CETESB, 2001)	
Manganês	USEPA (2010)	Peixes
PCBs totais e semi-voláteis (incluindo HPA)	USEPA (2010)	Peixes

12.2.8. Identificação das amostras

A sigla de identificação das amostras foi composta da seguinte maneira: MB – identifica material biológico + número referente à região de coleta + diferenciação dos organismos analisados pelas siglas PY (parati), S ou SI (sirís). Os dados das campanhas e a identificação das amostras referentes a Campanha II são apresentados na tabela a seguir (Tabela 12.2.8-1), como exemplo da identificação utilizada.

Tabela 12.2.8-1. Dados de identificação das amostras obtidas na campanha 2.

Área de amostragem	Paratis (<i>Mugil curema</i>)		Sirís-azuis (<i>Calinectes danae</i>)	
	Amostra	ID Laboratório	Amostra	ID Laboratório
Área 1 - Barra – Entrepósito de Pesca	MB-01-PY	1004168-01A	MB-01-S	1004168-02C
Área 2 - Entrepósito de pesca – Concais	MB-02-PY	1004168-036C	MB-02-S	1004168-04C
Área 3 - Concais - Armazém 6	MB-03-PY	1004168-05C	MB-03-S	1004168-06C
Área 4 - Armazém 6 - Alemoa	MB-04-PY	1004168-07C	MB-04-S	1004168-08C
Área 5 - Largo do Candinho	MB-05-PY	1004168-07C	MB-05-S	1004168-08C

12.3. Resultados e discussão

12.3.1. Atividades desenvolvidas no 1º Semestre: Fevereiro a Junho de 2010

Previamente ao início das atividades de monitoramento deste programa, foi realizada uma campanha de amostragem, denominada Campanha Prévia, realizada entre os dias 19 e 21 de janeiro de 2010.

Após o início da dragagem, iniciou-se o monitoramento, sendo que a primeira campanha foi realizada entre os dias 23 e 27 abril de 2010, (Campanha I).

As análises realizadas, a partir dos tecidos dos organismos coletados, neste período, mostraram que as concentrações de todos os compostos orgânicos avaliados (pesticidas organoclorados (POC), bifenilas policloradas (PCB), compostos semi-voláteis (SVOC), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) estiveram abaixo dos limites de quantificação do método analítico em todas as amostras, para ambos os organismos, nas 04 áreas de amostragem e nas duas

campanhas realizadas (prévia e Campanha I, lembrando que a área 5 foi incluída no monitoramento a partir da Campanha II).

Os metais (cádmio, cromo, chumbo e níquel) e o arsênio, também estiveram sempre em concentrações inferiores aos limites de quantificação do método analítico em todas as amostras nas duas campanhas amostrais realizadas.

Nas duas campanhas realizadas neste período (prévia e Campanha I), foram quantificados os metais Zn e Hg em paratis, e Zn, Cu e Hg em siris. As concentrações foram sempre inferiores aos valores estabelecidos para consumo humano, segundo legislações nacionais. Excetua-se apenas a concentração de Zn nas amostras de siri coletadas nos trechos 01, 03 e 04 (54,3; 52,4 e 51,6 mg/kg, respectivamente aos trechos 01, 03 e 04), na campanha I, as quais foram muito próximas ao valor estabelecido na legislação de 50,0 mg/kg (Decreto 55.871/65).

Portanto, os parâmetros analisados estiveram abaixo do limite de quantificação e quando quantificados estiveram abaixo dos limites estabelecidos para consumo humano, com exceção do zinco. Porém, apesar de o zinco ser o único elemento quantificado próximo ao valor da legislação, não será possível separar as diversas causas de potencial acumulação de contaminantes nestes organismos, não sendo, portanto, possível correlacionar os resultados obtidos com a operação de dragagem de aprofundamento do canal.

12.3.2 Atividades desenvolvidas no 2º Semestre: Junho a Novembro de 2010

Este período corresponde a atividades realizadas durante as Campanhas 2 e 3 de monitoramento do Programa de Qualidade dos Organismos Bioindicadores. A Campanha 2 foi realizada nos dias 13, 14, 15 e 20 de julho de 2010, e a Campanha 3 foi realizada entre os dias 25 a 28 de outubro de 2010.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos a partir das análises químicas dos tecidos dos organismos, referentes a Campanha 2. Os dados das análises químicas referentes a Campanha 3, estão em fase de elaboração pelo laboratório contratado e os resultados serão apresentados no próximo relatório.

12.3.2.1. Biometria

Foram coletados ao todo 98 siris ao longo das 5 áreas amostradas, sendo 92 machos (93,88%) e 6 fêmeas (6,12%). A tabela a seguir (Tabela 12.3.2.1-1) apresenta os dados referente à biometria realizada nos organismos obtidos em cada trecho do Canal de navegação do Porto de Santos e no Largo do Candinho no Canal de Bertioga (campanha 2). Os laudos de biometria encontram-se no Anexo 12.8-3.

Tabela 12.3.2.1-1. Número de indivíduos de siris-azul (*Callinectes danae*) amostrados, peso, comprimento total e comprimento padrão dos organismos amostrados em cada área durante a campanha 2 (julho/2010).

Região de coleta	Qtdd. Organ.	Peso (g)			Largura total (mm)			Comprimento total (mm)			Altura (mm)		
		Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.
Área 1	19	81,86	137,45	44,67	108,74	125,94	89,06	50,87	58,92	43,11	25,49	29,46	21,66
Área 2	21	81,16	169,15	52,68	108,09	140,23	96,06	49,44	65,74	43,30	25,46	36,93	22,17
Área 3	17	88,77	163,31	22,50	110,14	133,76	72,90	50,93	61,89	35,05	25,45	30,94	17,36
Área 4	22	77,12	122,84	13,04	106,01	135,34	64,53	49,25	60,57	29,72	24,51	29,11	15,17
Área 5	19	100,24	321,00	60,38	117,62	170,77	102,92	55,19	79,71	48,20	28,39	54,72	24,27

Os siris provenientes da área do Largo do Candinho, área controle, apresentaram a maior massa média e também as maiores médias de comprimento. O maior tamanho dos siris oriundos do largo do Candinho (área 5) pode ser reflexo de diversos fatores como frequência de mudas e estágio de vida do animal, temperatura ambiental, variações na disponibilidade e qualidade nutricional do alimento, pressões de competição e predação, pelo tamanho populacional ou presença de predadores, outras perturbações e pressões ambientais e efeitos de modificação no habitat. Ao final do monitoramento poderemos verificar se há um padrão de ocorrência de indivíduos de maior peso e tamanho nesta área em relação às demais.

Um total de 120 indivíduos do peixe parati foram coletados ao longo das 5 áreas amostradas, sendo 42 (35%) fêmeas, 35 (29,17%) machos e 43 (35,82%) considerados imaturos (Tabela 12.3.2.1-2). Entre as fêmeas, 34 (80,95%) se encontravam em estágio de maturação 1; 4 (9,52%) em estágio 2, e 4 (9,52%) em estágio 3. Entre os machos, somente um indivíduo foi identificado em estágio de maturação 2 (3,12%), o restante em estágio 1 (94,14%). A alta frequência de

indivíduos com gônadas em maturação é explicada pelas características biológicas desta família de peixes, cuja reprodução se dá entre os meses de março e agosto (Froese & Pauly, 2006), o que é condizente com os dados de maturação gonadal verificados na amostragem de julho (Campanha 2). A escala de estádios de maturação foi adaptada do trabalho de Vazzoler (1996) e encontra-se na Figura 7 do Anexo 12.8-1.

Para os peixes, os maiores valores médios de massa total, comprimento total e comprimento padrão foram observados nos organismos oriundos da área 3, mesmo considerando a área controle, onde foram observados os menores valores médios de todos os parâmetros biométricos. Na campanha prévia os organismos de maior porte (maiores massa e comprimento padrão médios) também foram observados na área 3, e na Campanha 1 na área 4.

Tabela 12.3.2.1-2. Número de paratis (*Mugil curema*) amostrados, peso, comprimento total e comprimento padrão das amostras obtidas em cada área durante a campanha 2 (julho/2010).

Região de coleta	Qtdd. Organ.	Peso total (g)			Comprimento total (cm)			Comprimento padrão (cm)		
		Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.	Média	Máx.	Mín.
Área 1	21	292,24	419,00	184,00	30,66	34,70	26,70	23,60	27,10	20,20
Área 2	15	368,40	567,00	260,00	34,11	38,50	30,00	27,41	31,40	24,20
Área 3	32	284,25	502,00	197,00	37,38	262,00	26,40	23,49	29,30	20,40
Área 4	31	257,23	362,00	180,00	29,67	33,90	26,50	23,03	25,80	20,50
Área 5	21	240,90	324,00	188,00	28,97	31,90	26,40	22,41	24,80	20,60

Os dados biométricos são úteis, pois refletem o padrão de crescimento da população amostrada. Este padrão e a taxa de crescimento dos indivíduos podem ser influenciados por fatores ambientais (Batista-Metri *et al.*, 2005; Branco, 1996) o que torna importante sua investigação como complemento às demais análises realizadas. Os resultados da biometria dos organismos (siri e peixe parati) coletados no canal do estuário de Santos e Largo do Candinho mostraram que esses não possuíam deformidades morfológicas.

O estágio de maturação também é avaliado por estar relacionado a estados fisiológicos específicos de acordo com as necessidades do organismo, como por exemplo a quantidade de gordura acumulada nos tecidos na época de reprodução

e em períodos não reprodutivos. Pelo fato dos contaminantes se acumularem nas camadas lipídicas, a avaliação do estágio de maturação gonadal associado ao teor de gorduras são complementares à análise química dos tecidos, permitindo a elaboração de hipóteses caso sejam quantificados alguns contaminantes.

12.3.2.2. Análises químicas nos tecidos dos organismos

A. Metais

Abaixo são apresentados os resultados obtidos nas análises de metais e arsênio nas amostras de paratis e siris obtidas durante a campanha 2 (Tabela 12.3.2.2-1). Os laudos dos resultados das análises químicas encontram-se no Anexo 12.8-4.

Tabela 12.3.2.2-1. Resultados da análise química de metais no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
Metais e arsênio (mg/kg)		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Arsênio	1*	<0,83	<0,82	<0,82	<0,82	<0,83
Cádmio	1*	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Cromo	11****	<0,83	<0,82	<0,82	<0,82	<0,83
Cobre	30**	<0,83	<0,82	<0,82	<0,82	<0,83
Chumbo	2*	<0,55	<0,55	<0,55	<0,55	<0,56
Manganês	54***	0,32	<0,27	<0,27	0,29	<0,28
Níquel	5**	<0,28	<0,27	<0,27	<0,27	<0,28
Zinco	50**	4,09	3,5	3,42	3,2	3,52
Merúrio	0,5*	<0,015	<0,015	<0,015	0,029	<0,015
Metais e arsênio (mg/kg)		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Arsênio	1*	<0,80	<0,83	<0,82	<0,82	<0,82
Cádmio	1*	<0,13	<0,14	<0,14	<0,13	<0,14
Cromo	11****	<0,80	<0,83	<0,82	<0,82	<0,82
Cobre	30**	16,7	15,7	18,6	10,3	9,0
Chumbo	2*	<0,53	<0,55	<0,55	<0,54	<0,55
Manganês	54***	0,79	0,52	4,62	0,95	0,61
Níquel	5**	<0,27	<0,28	<0,27	<0,27	<0,27
Zinco	50**	41,8	45,2	40,6	40,9	56,0
Merúrio	0,5*	0,125	0,145	0,076	0,107	0,049

* Portaria MS 685/98

** Decreto 55.871/65

*** US EPA

****USFDA (apud CETESB, 2001)

Nas amostras de tecidos dos peixes parati, a concentração da maioria dos metais analisados estava abaixo dos limites de quantificação do método de análise, sendo quantificados o manganês nas amostras MB-01 e MB-04, áreas 1 e 4 respectivamente, o zinco nas amostras das cinco áreas e o mercúrio na amostra da área 4 (MB-04). Os valores encontrados nos tecidos dos peixes estavam abaixo dos valores estabelecidos para consumo humano pelo Decreto 55871/65 e pela Portaria 685/98, do Ministério da Saúde, respectivamente. Nas amostras de siris, a maioria dos metais analisados também apresentou concentrações abaixo dos limites de quantificação do método de análise. Foram quantificados os metais cobre, manganês, zinco e mercúrio nas amostras coletadas em todas as áreas amostradas, inclusive na região controle (MB-05).

As concentrações de cobre, manganês e mercúrio em todas as áreas e as concentrações de zinco nas quatro áreas do canal estavam abaixo dos valores limite para consumo humano estabelecidos na legislação já mencionada. No entanto, o zinco foi quantificado nos tecidos de siris em concentrações acima dos valores limite estabelecidos para consumo humano na área 5, Largo do Candinho – Canal de Bertiooga, área controle. O valor quantificado (56 mg/Kg) encontra-se bastante próximo ao limite estabelecido para consumo humano pelo Decreto 55871/65 (50 mg/Kg). O mesmo ocorreu na campanha 1 para as amostras de siri coletadas nos trechos 01, 03 e 04, onde as concentrações de zinco estiveram acima, porém muito próximas ao valor limite estabelecido na legislação.

É importante considerar que a legislação brasileira não possui um valor específico de zinco para os organismos aquáticos destinados ao consumo humano. A referência adotada, de 50 mg/kg, é a mesma considerada pela Cetesb (2001), presente na categoria “outros elementos” do Decreto 55.871/65, o qual enquadra a matriz analisada. Este valor foi utilizado como base de comparação para mensurar se os valores quantificados podem causar efeitos biológicos adversos.

O zinco, como outros metais considerados micronutrientes, é encontrado naturalmente no ambiente e encontra-se em constante mobilização e transporte, oriundo de processos naturais como erosão, incêndios florestais, erupções vulcânicas, atividade biológica, entre outros. Sua biodisponibilidade depende de

fatores diversos como propriedades químicas e físicas do meio ambiente, processos biológicos, temperatura, pH, dureza da água, idade e tamanho dos organismos, entre outros (Lacerda *et al.*, 1989).

B. Bifenilas policloradas - PCB

Abaixo são apresentados os resultados de PCB (Tabela 12.3.2.2-2) nas amostras de paratis e siris, obtidos durante a campanha 2. Todos os congêneres de PCB analisados nos tecidos de siris estiveram abaixo do limite de quantificação do método de análise. Nos tecidos de paratis foram quantificados diversos congêneres nas amostras do canal, como pode ser observado a seguir.

Tabela 12.3.2.2-2. Resultados da análise química de PCB no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
PCBs (mg/kg)		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
PCB 28	-	0,00037	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 52	-	0,00048	0,0004	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 101	-	0,00077	0,0012	<0,00032	0,00065	<0,00032
PCB 118	-	0,00045	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 153	-	0,00087	0,00135	<0,00032	0,00075	<0,00032
PCB 138	-	0,0009	0,00169	0,00034	0,00069	<0,00032
PCB 180	-	0,00041	0,00075	<0,00032	0,00038	<0,00032
PCBs Totais	0,014***	0,00425	0,00539	0,00034	0,00247	<0,00032
PCBs (mg/kg)		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
PCB 28	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 52	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 101	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 118	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 153	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 138	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCB 180	-	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032
PCBs Totais	0,014***	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032	<0,00032

*** US EPA

Todos os congêneres foram identificados na amostra de tecido muscular de parati da área 1 (MB-01-PY). Alguns congêneres foram quantificados nas amostras de tecido de parati das áreas 2, 3 e 4; na área 5, utilizada como controle (Largo do Candinho no canal de Bertioaga), nenhum dos congêneres foi quantificado. Apesar de quantificados nos tecidos de paratis, as concentrações

estiveram bem próximas aos limites de quantificação e a somatória de PCBs encontrava-se abaixo dos valores estabelecidos para consumo humano na norma consultada. Nas amostras de siris nenhum PCB foi quantificado.

Os PCBs são compostos sintéticos, podendo estar presentes em efluentes industriais e em emissões atmosféricas resultantes da queima de plásticos e de outros resíduos, sendo frequentes em incineradores nos quais o processo de queima é incompleto e na queima de combustíveis. Segundo relatório da Cetesb (2001), as concentrações de bifenilas policloradas na Baixada Santista, sugerem uma contribuição difusa desses poluentes para o meio aquático, ocorrendo em todos os pontos avaliados por eles, com níveis de concentração nos sedimentos acima do TEL (“Threshold Effect Level” - critério estabelecido pela legislação canadense e adotado pela Cetesb, que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) na região da saída do emissário, no rio Cubatão e no canal de Piaçaguera. Neste mesmo relatório da Cetesb, verificou-se acumulação de PCBs em alguns organismos coletados no estuário de Santos, especialmente aqueles que são sésseis e filtradores (ostras e mexilhões), ocorrendo alguns valores acima do critério para consumo humano.

A concentração de PCBs em organismos aquáticos depende de uma série de fatores tais como as espécies expostas, o conteúdo de gordura das mesmas, tamanho, metabolismo e tipo de dieta alimentar. Segundo Moore & Ramamoorthy (1984) *apud* Cetesb (2001) os valores de PCBs nos peixes podem ser bastante variáveis em termos sazonais dependendo do ciclo reprodutivo, alimentação e atividade dos peixes.

Desta forma, apesar de estarem ocorrendo atividades de dragagem no canal do Porto de Santos, não há como estabelecer relação com esta pelos motivos já expostos e também pelo fato de não ter sido quantificado nenhum PCB nas amostras de siris.

C. Compostos semi-voláteis

Na tabela 12.3.2.2-3 são apresentados os resultados de compostos semi-voláteis analisados nas amostras de paratis e siris, obtidas durante a

campanha 2. Todos os compostos semi-voláteis analisados estavam abaixo do limite de quantificação do método de análise nas amostras de siris e de paratis.

Tabela 12.3.2.2-3. Resultados da análise química de compostos semi-voláteis no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
SVOC (mg/Kg)		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
2-dorofenol	54***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4-didorofenol	32***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4,5-tridorofenol	1100***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4,6-tridorofenol	9,8***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3,4,6-tetradorofenol	320***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
Pentadorofenol	0,9***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
Fenol	6500***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4-dimetilfenol	220***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
4-nitrofenol	670***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
2,4-dinitrofenol	22***	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667
Hexadoroícopentadieno	75***	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667
1,3-butadieno-hexadoro	1,4***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2-didorobenzeno	970***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,3-didorobenzeno	960***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,4-didorobenzeno	140***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,4-tridorobenzeno	110***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,4,5-Tetradorobenzeno	3,2***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SVOC (mg/Kg)		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
2-dorofenol	54***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4-didorofenol	32***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4,5-tridorofenol	1100***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4,6-tridorofenol	9,8***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3,4,6-tetradorofenol	320***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
Pentadorofenol	0,9***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
Fenol	6500***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,4-dimetilfenol	220***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
4-nitrofenol	670***	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333	<0,333
2,4-dinitrofenol	22***	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667
Hexadoroícopentadieno	75***	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667	<0,667
1,3-butadieno-hexadoro	1,4***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2-didorobenzeno	970***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,3-didorobenzeno	960***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,4-didorobenzeno	140***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,4-tridorobenzeno	110***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,4,5-Tetradorobenzeno	3,2***	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

*** US EPA

D. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA

Na Tabela 12.3.2.2-4, são apresentados os resultados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) analisados nas amostras de paratis e siris coletados na campanha 2 de amostragem, no mês de julho. Todos os compostos analisados estiveram abaixo do limite de quantificação do método de análise nas amostras de siris e de paratis.

Tabela 12.3.2.2-4. Resultados da análise química de HPAs no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
HPA (mg/Kg)		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Acenafteno	650***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Pireno	320***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoreno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Benzo(b)fluoranteno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(k)fluoranteno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Naftaleno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Antraceno	3200***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fenantreno	3200***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoranteno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Benzo(a)antraceno	0,15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Criseno	15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(a)pireno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HPA (mg/Kg)		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Acenafteno	650***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Pireno	320***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoreno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Benzo(b)fluoranteno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(k)fluoranteno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Naftaleno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Antraceno	3200***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fenantreno	3200***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoranteno	430***	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Benzo(a)antraceno	0,15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Criseno	15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Benzo(a)pireno	0,015***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,15***	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

*** US EPA

E. % Umidade e gordura

Abaixo, são apresentados os resultados da análise do teor de umidade e porcentagem de composição de gorduras totais nos tecidos de paratis e siris coletados na campanha 2 de amostragem (Tabela 12.3.2.2-5). Os resultados obtidos para o teor de umidade e gorduras totais nos tecidos dos organismos analisados apresentaram pouca variabilidade entre as amostras e entre as espécies. O valor médio para paratis foi de 76,64% de umidade e 1,64% de gorduras e para os siris de 80,18% de umidade e 0,428% de gorduras.

Pelo fato da maioria dos contaminantes se acumularem nas camadas lipídicas dos organismos, a avaliação do teor de gorduras são complementares a análise química dos tecidos, permitindo inferências caso sejam quantificados contaminantes. Caso fosse constatada contaminação dos organismos de uma determinada área e nesta mesma amostra fosse verificado maiores teores de lipídios, esses poderiam estar correlacionados. Porém, no presente monitoramento nenhuma correlação deste tipo foi feita até o momento, pois não foram quantificados contaminantes nas amostras acima dos limites estabelecidos pelas legislações utilizadas como base de comparação.

Tabela 12.3.2.2-5. Teor de umidade e gorduras totais no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
Via Clássica		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Umidade (%)	-	75,7	75,8	76,2	79,5	76
Gorduras totais (%)	-	1	1,71	2,02	1,33	2,16
Via Clássica		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Umidade (%)	-	78,6	79,2	81,2	81,4	80,5
Gorduras totais (%)	-	0,26	0,3	0,20	0,77	0,61

F. Pesticidas organoclorados - POC

Na Tabela 12.3.2.2-6, são apresentados os resultados da análise de pesticidas organoclorados (POC) nas amostras de paratis e siris coletados na campanha 2 de amostragem. Todos os pesticidas organoclorados analisados,

tanto nos tecidos de peixes quanto nos de siris, encontraram-se em concentrações abaixo do limite de quantificação do método analítico.

Tabela 12.3.2.2-6. Resultados da análise química de POCs no tecido muscular de paratis (*Mugil curema*) e siris-azuis (*Callinectes danae*) na campanha 2 de amostragem (julho/2010). Para a identificação das amostras ver item 12.2.8.

Parâmetros	Legislações	MB-01-PY	MB-02-PY	MB-03-PY	MB-04-PY	MB-05-PY
POC (mg/Kg)		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
alfa-BHC	0,017***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
gama - BHC	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
beta - BHC	0,06***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
delta - BHC	0,06***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Aldrin	0,0063***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Dieldrin	0,0067***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endrin	3,2***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDD	0,45***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDE	0,32***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDT	0,32***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Alfa-dordano	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Gama-dordano	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Heptadoro	0,024***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Heptadoro epóxido	0,012***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Hexadorobenzeno	0,067***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endossulfan I + II	65***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endossulfan sulfato	-	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Toxafeno	0,098***	<0,086	<0,084	<0,085	<0,084	<0,086
Pesticidas Organoclorados (mg/Kg)		MB-01-S	MB-02-S	MB-03-S	MB-04-S	MB-05-S
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
alfa-BHC	0,017***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
gama - BHC	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
beta - BHC	0,06***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
delta - BHC	0,06***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Aldrin	0,0063***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Dieldrin	0,0067***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endrin	3,2***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDD	0,45***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDE	0,32***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
4,4'-DDT	0,32***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Alfa-dordano	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Gama-dordano	0,083***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Heptadoro	0,024***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Heptadoro epóxido	0,012***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Hexadorobenzeno	0,067***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endossulfan I + II	65***	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Endossulfan sulfato	-	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019	<0,0019
Toxafeno	0,098***	<0,087	<0,087	<0,085	<0,086	<0,086

*** US EPA

12.4. Considerações Finais

As análises realizadas nas amostras de organismos obtidas na Campanha 2 (julho de 2010) indicaram que a maioria dos parâmetros analisados ocorreram em concentrações abaixo dos limites de quantificação dos métodos analíticos pertinentes.

Dentre os parâmetros quantificados, destaca-se a presença de metais nos tecidos de siris (cobre, manganês e mercúrio) na maioria das regiões de amostragem, porém abaixo do limite estabelecido para consumo humano.

O zinco foi quantificado na amostra de siri da região controle, o Largo do Candinho no Canal de Bertioga, em concentração acima dos valores limites estabelecidos para o consumo humano pelo Decreto 55871/65 (50 mg/Kg). Este metal já havia sido detectado acima do limite estabelecido em siris das áreas 1, 3 e 4 na Campanha 1 (abril de 2010). No entanto, as concentrações obtidas excederam em menos de 10% os valores estabelecidos pela legislação considerada. O zinco, assim como outros elementos metálicos, é um micronutriente essencial para mamíferos e peixes e, nas concentrações observadas neste estudo, não causam efeitos prejudiciais aos organismos.

Alguns PCBs foram quantificados nos tecidos de peixes das áreas 1, 2, 3 e 4, pela primeira vez neste estudo. No trecho 5, área utilizada como controle (Largo do Candinho no Canal de Bertioga), nenhum dos congêneres foi quantificado.

Apesar de terem sido quantificados nos tecidos de paratis, a somatória de PCBs encontrava-se abaixo dos valores estabelecidos para consumo humano na norma consultada e nenhum PCB foi quantificado nas amostras de siris. Levantamentos anteriores da Cetesb (2001) já haviam quantificado PCBs em organismos na mesma região.

Desta forma, conclui-se que não há como estabelecer relação direta entre os parâmetros quantificados em siris e paratis com a atividade de dragagem. Esta relação poderá ser melhor discutida ao final do monitoramento. Porém, a partir dos resultados obtidos até o presente monitoramento pode-se concluir que a

qualidade do pescado oriundo do estuário de Santos é boa, não apresentando risco à saúde humana pelo seu consumo.

12.5. Cronograma

A tabela abaixo representa o cronograma de atividades do Programa 12 - Programa de Qualidade dos Organismos Bioindicadores: Análise Química nos Tecidos de Organismos Aquáticos na Área a Ser Dragada, sendo discriminada a periodicidade trimestral de amostragens prevista para o presente programa (Tabela 12.5-1).

Tabela 12.5-1 Cronograma de atividades do programa 12

ATIVIDADES	MÊS																	
	2010												2011					
	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	jan	fev	mar	abr	mai	jun
Programa 12																		
Campanha prévia	■																	
Campanha de campo				■			■			■				■			■	
Relatórios parciais		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Relatórios completos						■						■						■

12.6. Referências Bibliográficas

Baptista-Metri, C., Pinheiro, M.A.A., Blankensteyn, A., Borzone, C.A. (2005) Biologia populacional e reprodutiva de *Callinectes danae* Smith (Crustacea, Portunidae), no Balneário Shangri-lá, Pontal do Paraná, Paraná, Brasil. *Rev. Bras. Zool.*, v. 22, n.2, p.466 - 453.

Branco, J.O. (1996) Ciclo e ritmo alimentar de *Callinectes danae* Smith, 1869 (Decapoda, Portunidae) na Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC. *Arq. Biol. Technol.*, v. 39, n. 4, p. 987-998.

Cetesb, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001). *Sistema Estuarino Santos e São Vicente*. Relatório Técnico.

Decreto Nº 55.871, DE 26 de Março de 1965. Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Referente a normas reguladoras do

emprego de aditivos para alimentos. Disponível em:
http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm (acesso em 2010).

Froese, R.; Pauly, D. Editors. (2010). *FishBase*. World Wide Web electronic publication. Disponível em: www.fishbase.org, version (03/2010).

Kietzmann, U.; Priebe, K.; Rakow, D. & Reichstein, K. (1974). *Inspeccion veterinaria de pescados*. Editora ACRIBIA, Zaragoza Spain. 325p.

Melo, G.A.S. (1996). *Manual de identificação dos Brachyura (Caranguejos e Siris) do litoral brasileiro*. Editora Plêiade/FAPESP, São Paulo, 604p.

Meyer, V. & Ludorff; W. (1978). *El pescado y los productos de la pesca*. Editora ACRIBIA, 1974, Zaragoza Spain. 341p.

Portaria N ° 685, de 27 de Agosto de 1998 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, disponível em:
http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm (acesso em 2010)

Severino-Rodrigues, E.; Pita, J.B.; Graça-Lopes, R. (2001) Pesca artesanal de siris (Crustácea, Decápoda, Portunidae) na região estuarina de Santos e São Vicente (SP), Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 7-19.

USEPA (2010) Water Quality Assessment Guidance Manual for Y2010 305(b)/303(d) Integrated Water Quality Report; APPENDIX E-1 - Fish Tissue Values (TVs). Disponível em: <http://www.deq.virginia.gov/water> (acesso em 2010).

Vazzoler, A.E.A. de M. (1996). *Biologia da reprodução de peixes teleósteos: teoria e prática*. Maringá: EDUEM, 169p.

12.7. Equipe Técnica

Cristal Coelho Gomes - Bióloga

Daniela Cambeses Pareschi - Bióloga

Gimel Roberto Zanin – Oceanógrafo

Lívia Huln Fenili - Oceanógrafa

Lucas Alves Gaulia – Técnico em Meio Ambiente (cursando)

Mariana Beraldo Masutti - Química

Priscilla Bosa - Oceanógrafa

Tábata Sarti Prado - Oceanógrafa

Vanessa Ferreira Rocha - Técnica em saneamento

Victor Carrozza Barcellini – Biólogo

Vitor Yuki - Biólogo

12.8. Anexos

- Anexo 12.8-1. Dossiê fotográfico;
- Anexo 12.8-2. Capítulo de Garantia e Controle da Qualidade;
- Anexo 12.8-3. Laudos de biometria;
- Anexo 12.8-4. Laudos laboratoriais - análises químicas dos tecidos dos organismos.

ANEXO 12.8-1. DOSSIÊ FOTOGRÁFICO



Figura 1. Siri azul - *Calinectes danae*



Figura 2. Parati - *Mugil curema*



Figura 3. Técnica de amostragem de siris (puçá).



Figura 4. Técnica de amostragem de paratis (emalhe)



Figura 5. Procedimento de choque térmico.



Figura 6. Aferição de medidas nos organismos (biometria).

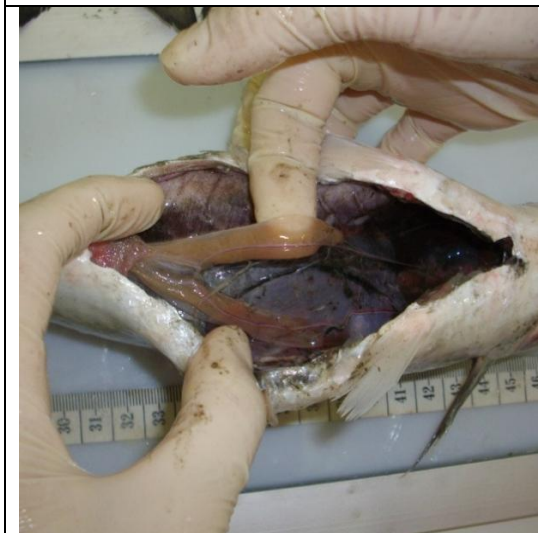


Figura 7. Identificação do gênero e do estágio de maturação das gônadas nos peixes.



Figura8. Extração dos tecidos musculares para análise química em laboratório.

ANEXO 12.8-2. CAPÍTULO DE GARANTIA E CONTROLE DA QUALIDADE

GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE (QA/QC)

No processo de investigação de ambiental, o controle de qualidade das atividades de campo e análises químicas é necessário para verificar a conformidade dos resultados com os padrões e normas pertinentes. Como as tomadas de decisão são baseadas nos resultados analíticos, é importante a credibilidade e confiança nos resultados obtidos. Desta forma, para a investigação da área em questão, preocupou-se desde o início do trabalho com o processo de aquisição de dados primários: amostragem de organismos e análises químicas, conforme apresentado nos itens a seguir.

1. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO

Dentre os diversos equipamentos utilizados nos trabalhos de campo desenvolvidos na área, a maioria deles é utilizada com certa frequência, ou seja, não são descartados após o uso. Assim, a limpeza do equipamento é necessária para evitar contaminações de outras áreas (áreas onde o equipamento foi utilizado anteriormente) e/ou interferências de locais mais contaminados para locais menos contaminados da área avaliada.

Para isto, foi estabelecido como procedimento interno da CPEA, que todos os equipamentos de coleta e triagem, quando não descartáveis devem ser lavados com sabão neutro e água mineral três vezes e enxaguado com água reagente antes do próximo uso.

2. CONTROLE DE QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALITICOS

Com o intuito de obter resultados fidedignos para as amostras de organismo do projeto IDCPEA-895, o laboratório contratado aplicou um Programa de Qualidade Assegurada/Controle de Qualidade, por meio de atividades que demonstram exatidão (proximidade do valor verdadeiro) e precisão (reprodutibilidade dos resultados). Os seguintes controles de qualidade foram realizados:

Branco do Método: amostra processada junto com o lote de amostras reais, passando por todas as etapas analíticas. O branco do método é fundamental para monitorar interferência analítica causada por uma possível contaminação proveniente do laboratório, que poderia induzir a resultados falsos positivos nas amostras reais; esta contaminação pode ser proveniente da manipulação das amostras, dos reagentes utilizados (solventes, ácidos), vidraria, do ambiente de laboratório, equipamento analítico, etc. O valor encontrado para o branco do método deve ser menor que o limite de quantificação praticável.

Amostras de controle laboratorial (LCS – *laboratory control sample*) – são brancos fortificados com uma quantidade conhecida de analitos-alvo. O desempenho de uma técnica analítica é avaliado pelos resultados de LCS. Se não se obtém resultados aceitáveis de LCS (dentro dos critérios de qualidade do laboratório), significa que os resultados das amostras

reais são questionáveis e uma ação corretiva deve ser tomada imediatamente. LCS é usado para testar a exatidão do método.

Surrogate – são traçadores adicionados às análises de compostos orgânicos (como SVOC, PCB e POC – pesticidas organoclorados). São compostos deuterados, bromados ou fluorados, com características químicas similares às dos analitos-alvo, mas não estão presentes em amostras ambientais. Os resultados de surrogate devem estar dentro dos critérios de controle de qualidade do laboratório para serem considerados aceitáveis; por meio de seus resultados é possível acessar exatidão por amostra e avaliar efeito de matriz na recuperação dos analitos-alvo.

Material de referência – trata-se de uma amostra real, com concentração conhecida e certificada por instituto internacionalmente reconhecido. Os resultados obtidos pelo laboratório devem estar dentro do intervalo apresentado no certificado e permitem acessar a exatidão analítica. Para o projeto IDCPEA-895, utilizou-se na análise de mercúrio total, o material de referência da *National Research Council Canada* –DORM-2.

Com a realização de ensaios químicos nas amostras de qualidade descritas acima, viabilizou-se o monitoramento da precisão e exatidão analíticas do laboratório contratado, bem como avaliação de possível interferência nos resultados por manipulação, transporte, preparação e análise das amostras.

A exatidão é definida como o grau de concordância de um valor medido com o valor verdadeiro. Esta foi obtida pela realização de análises de amostras LCS, surrogates e Material de referência..

A precisão pode ser definida como a concordância entre medidas de uma mesma amostra obtidas em um mesmo dia, nas mesmas condições de rotina (repetitividade) ou em dias diferentes, com condições variáveis, tais como analista, temperatura, calibração (reprodutibilidade).

E finalmente, pôde-se confirmar que não houve interferência na qualidade dos resultados obtidos nas amostras pela realização dos ensaios em provas de branco de método.

3. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE CONTROLE DE QUALIDADE

3.1 BRANCO DO MÉTODO

As análises foram feitas recorrendo-se ao método apresentados na tabela 3.3-1 a seguir.

Tabela 3.1-1. Métodos de análise dos Brancos do Método.

Parâmetro	Método
Mercúrio	Espectrofotometria de absorção atômica - PO-LCQ-0903.001.
Metais e semi-metais totais	USEPA 6010C
PCB	USEPA 8082A
POC	USEPA8081B
SVOC	USEPA 8270D

Os resultados analíticos das amostras de referentes ao branco do método encontram-se nos laudos analíticos (Anexo 12.7-4):

Todos os resultados obtidos estiveram abaixo do limite de quantificação do laboratório, comprovando que não houve qualquer tipo de contaminação oriunda de procedimentos de manipulação, preparação e análise das amostras.

3.2. AMOSTRA DE CONTROLE LABORATORIAL (LCS)

A uma amostra sintética adicionou-se quantidade conhecida dos analitos-alvo. Estas amostras foram processadas e analisadas juntamente com as amostras reais, assim como o branco do método.

Os resultados analíticos das amostras controle de qualidade (LCS) encontram-se nos laudos analíticos (Anexo 12.7-4).

Todos os resultados obtidos estiveram dentro dos limites de controle de qualidade do laboratório, os quais são estabelecidos a partir de análise crítica das cartas-controle, comprovando, assim, a exatidão dos métodos analíticos empregados pelo laboratório.

3.3. AMOSTRAS MS/MSD

Até o momento não foi realizada amostragem de MS/MSD neste programa. Tais análises estão previstas de ocorrerem na próxima fase de amostragem.

3.4. MATERIAL DE REFERÊNCIA

Para monitoramento do desempenho do método de análise de mercúrio em organismos, o laboratório contratado analisa regularmente uma amostra de referência da *National Research Council Canada*, DORM-2. A carta-controle dos resultados obtidos é apresentada na Figura 1. Observa-se que:

- Todos os pontos estão dentro dos limites de controle;
- Não há oito pontos consecutivos no mesmo lado da média;
- Não há seis pontos consecutivos decrescentes ou crescentes;
- Não há um modelo cíclico.

Desta forma, pode-se constatar o excelente desempenho do método adotado para determinação de mercúrio em amostras de organismos.

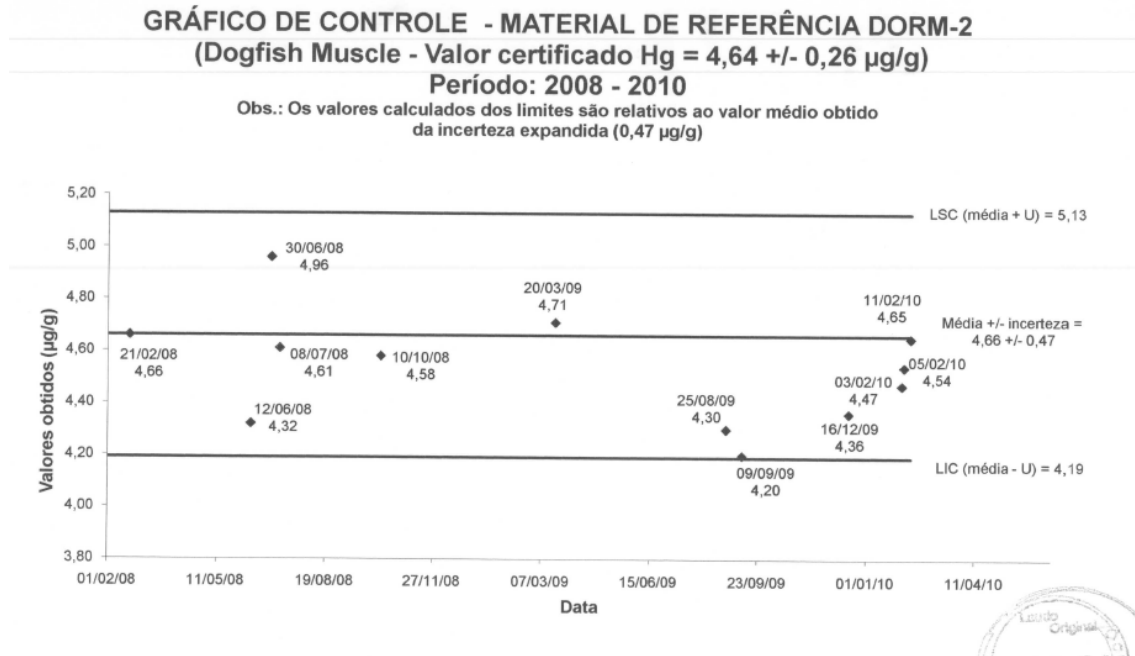


Figura 3.4-1. Carta-control de material de referência DORM-2

3.5. SURROGATES

O laboratório Analytical Technology utilizou os seguintes compostos para atuar como traçador do desempenho do método:

- SVOC: 2-fluorbifenil, 2-fluorfenol; terfenil-d14; fenol-d6; nitrobenzeno-d5; 2,4,6-tribromofenol;
- PCB e POC: tetracloro-m-xileno e decaclorobifenil.

Tais compostos foram adicionados em cada amostra analisada, incluindo MS, MSD, branco do método e LCS. Os resultados de recuperação de surrogate podem ser confirmados nos laudos analíticos (Anexo 12.7-4). De maneira geral, os resultados obtidos estiveram dentro dos limites de controle de qualidade estabelecidos pelo laboratório, os quais são gerados a partir de cartas-control de qualidade.

4. CONCLUSÃO

Com base em todos os resultados de controle de qualidade apresentados, foi possível evidenciar que os resultados obtidos nas amostras de organismo do projeto IDCPEA-895 são fidedignos e tecnicamente válidos.

ANEXO 12.8-3. LAUDOS DE BIOMETRIA

Este anexo pode ser observado no **Volume Relatório de Análises – Programa 12:**

- ID – IDCPEA 8950710MB-B

ANEXO 12.8-4. LAUDOS LABORATORIAIS - ANÁLISES QUÍMICAS DOS
TECIDOS DOS ORGANISMOS

Este anexo pode ser observado no **Volume Relatório de Análises – Programa 12:**

- ID – CEIMIC 1007099