

Estudo de monitorização da qualidade das águas no local de imersão de dragados e acumulação no biota

Relatório Final



Protocolo com a APSS

Autores:

***Joana Raimundo, Miguel Caetano, Cristina Micaelo, Rui Silva, Pedro Brito,
Bárbara Anes, Ricardo Mendes, Isabelina Santos.***

Comprova 2012.

Índice

1	Introdução.....	3
2	Material e Métodos	3
2.1	Descrição do local de amostragem e métodos de amostragem	3
2.2	Descontaminação do material para preparação das amostras.....	4
2.3	Amostragem biológica	4
2.4	Amostragem de água	5
2.5	Determinação de contaminantes em águas	5
2.1	Determinação de contaminantes em organismos	6
3	Resultados.....	7
3.1	Teores de contaminantes na água	7
3.2	Teores de contaminantes em organismos	9
3.2.1	Metais.....	10
3.2.2	Compostos orgânicos	12
3.3	Comparação com dados obtidos no estudo anterior.....	15
4	Considerações finais.....	15
5	Referências Bibliográficas	16

Introdução

A manutenção da navegabilidade dos canais de navegação e das baías de rotação de diversos cais localizados no interior do estuário do Sado tem levado à dragagem continuada dos fundos. O material sedimentar removido tem diversas classificações de acordo com a Portaria 1450/2007 variando entre material limpo (Classe 1) e sedimento ligeiramente contaminado (Classe 3). Os sedimentos dragados têm sido imersos na zona costeira adjacente ao estuário do Sado. Estudos anteriores mostraram que a imersão de sedimentos contaminados pode, em situações extremas, causar um aumento da contaminação nos tecidos de organismos que habitam essa zona costeira (Raimundo et al., 2006).

Diversos estudos de curta e longa escala de tempo mostraram que a ressuspensão de sedimentos contaminados transfere metais da forma particulada para a fracção dissolvida (Caetano et al., 2003). Na fracção dissolvida os metais têm maior disponibilidade para ser absorvidos através das brânquias, sistema digestivo e pele dos organismos marinhos (Bouquegneau et al., 1982). A bioacumulação destes contaminantes é potenciada ao longo da cadeia trófica. De facto, Bouquegneau et al. (1982), considera que a alimentação poderá ser a principal via de acumulação, apesar de associada a esta também ocorrerem mecanismos de eliminação significativos. Quando o organismo é exposto a um metal, os níveis aumentam logaritmicamente até os locais de retenção ficarem completos (Langston et al., 1998), levando a uma diminuição da acumulação. Nesta fase o processo de eliminação passa a ser mais importante levando a uma diminuição dos níveis de metal nos tecidos dos organismos. No entanto, nem todos os metais são rapidamente eliminados. Elementos como o Cu e Zn, em concentrações naturais têm funções essenciais e são indispensáveis para a realização de funções metabólicas dos organismos, enquanto que outros (ex. Cd e Pb) não possuem funções metabólicas conhecidas (Bustamante, 1998). A exposição dos organismos a estes metais pode provocar efeitos nocivos ao nível bioquímico ou celular (Depledge et al., 1995; Goksøyr et al., 1996).

Material e Métodos

Descrição do local de amostragem e métodos de amostragem

Na Tabela 1 são apresentadas as coordenadas geográficas dos locais de colheita de águas e de captura dos organismos marinhos na zona costeira adjacente ao estuário do Sado. As operações de pesca foram efectuadas nas imediações do local de imersão do material dragado. Foram utilizados métodos de pesca tradicionais constituídos por redes de tresmalho e de albitanas.

Tabela 1 – Localização geográfica do local de colheita de águas na zona de imersão do material dragado e das artes de pesca para captura dos organismos na zona costeira adjacente ao Estuário do Sado.

		Latitude	Longitude
Águas	Centro	38° 24.024'N	8° 57.879'W
	Fora	38° 24.421'N	8° 59.385'W
		38° 23.736'N	9° 00.278'W
Organismos	Artes de pesca	38° 23.823'N	8° 59.334'W
		38° 24.221'N	8° 59.439'W
		38° 24.006'N	9° 00.359'W

Preparação do material a utilizar nos procedimentos analíticos

O material utilizado na amostragem, tratamento das amostras e análise de metais foi previamente descontaminado. A descontaminação constou na lavagem com água desmineralizada e posterior imersão em HNO₃ (pa, 25 % v/v) durante dois dias (Kramer et al., 1994). Após este período o material foi lavado com água ultra-pura (18.2 MΩ cm) e seco numa câmara de fluxo laminar no interior de uma sala limpa, para minorar contaminações devido à deposição de poeiras. O material utilizado para o tratamento e análise de compostos orgânicos nas amostras foi também previamente descontaminado. Após a lavagem na máquina de lavar loiça, o material foi colocado 2 dias em detergente Extran a 10 %. De seguida foi passado por água destilada e água Milli-Q. O material não calibrado foi à mufla a 400° C durante pelo menos 12 h. O material calibrado e o esmerilado (material mais sensível a altas temperaturas) foi à estufa a 100° C durante 2 dias. Para a análise dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) todo o material foi testado previamente.

Amostragem biológica

Os organismos capturados foram identificados (Fischer et al., 1987; Fishbase) como pertencentes às espécies apresentadas na Tabela 2. Todos os espécimes foram pesados, medidos (comprimento total) e retirada uma porção da parte edível (músculo) que foi congelada a -20° C. As amostras para análise de metais foram secas por liofilização. Para a determinação de compostos orgânicos as amostras foram utilizadas em fresco.

Tabela 2 – Nome comum, nome específico e mês de captura das espécies capturadas na zona afacente ao Estuário do Sado.

Nome comum	Nome específico	Mês captura
Areeiro	<i>Lepidorhombus whiffiagonis</i>	Abril
Cabrinha	<i>Aspitrigla cuculus</i>	Abril, Julho
Faneca	<i>Trisopterus luscus</i>	Março, Abril, Julho
Linguado-legítimo	<i>Solea vulgaris</i>	Abril
Pata-roxa	<i>Scyliorhinus canicula</i>	Abril
Pescada	<i>Merluccius merluccius</i>	Abril
Raia lenga	<i>Raja clavata</i>	Março, Abril, Julho
Raia-de-quatro-olhos	<i>Raja miraletus</i>	Março, Julho
Ruivo	<i>Lepidotrigla cavillone</i>	Março, Abril
Rascasso	<i>Scorpaena porcus</i>	Março, Abril, Julho
Raposo	<i>Alopias superciliosus</i>	Abril
Besugo	<i>Pagellus acarne</i>	Abril
Sargo	<i>Diplodus anularis</i>	Março

Só foram utilizadas as espécies que apresentaram mais do que um mês de amostragem de modo a ser possível uma comparação dos níveis de contaminantes.

Amostragem de água

As amostras de água foram recolhidas a várias profundidades: superfície (3 m), meio da coluna de água (30 m) e perto do fundo (70 m), com garrafas de Niskin no ponto central do local de imersão do material dragado. Foi também efectuada amostragem fora desta zona a 1 milhas W, onde a dispersão da matéria particulada em suspensão é menor. As amostras foram colocadas em recipientes previamente descontaminados, transportadas para laboratório e divididas em diversas alíquotas em função do tipo de análise a efectuar.

Determinação de contaminantes em águas

Metais. Para a análise de metais as águas foram colocadas em contacto com uma unidade DGT (Diffusive Gradients in Thin films) durante 48 horas a temperatura e velocidade de agitação constante de acordo com o método descrito por Davison et al. (2000). Posteriormente a resina DGT foi eluída numa solução de HNO₃ (1 M) e determinado o teor de metais por ICP-MS.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), Bifenilos Policlorados (PCB) e pesticida organoclorado hexaclorobenzeno (HCB). Às amostras foi adicionado um padrão interno deuterado (SUPELCO) e posteriormente filtradas através de discos BAKERBOND (Speedisk H₂O-Phobic DVB). Os discos foram condicionados com acetona, acetato de etilo e metanol sob vácuo e os compostos de PAHs eluídos. Por último, os extractos foram concentrados em azoto. Os PAHs foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) operando em Selected Ion Monitoring mode. Foram analisados dezasseis

compostos de PAH: acenaftileno (ANY), acenafteno (ANA), fluoreno (F), fenantreno (P), antraceno (A), fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo[α]antraceno (BA), criseno (C), benzo[β]fluoranteno (BBF), benzo[k]fluoranteno (BKF), benzo(e)pireno (BEP), benzo[α]pireno (BAP), indeno[1,2,3-cd]pireno (I), dibenzo[α ,h]antraceno (DBA) e benzo[ghi]perileno (BPE). A quantificação foi efectuada através do método do padrão interno e de rectas de calibração com pelo menos nove concentrações dessa solução padrão.

Identificaram-se e quantificaram-se 8 congéneres de PCBs (CB18, CB52, CB101, CB118, CB138, CB149, CB153 e CB180) e o pesticida organoclorado hexaclorobenzeno (HCB). Estes foram analisados num cromatógrafo gás líquido, Hewlett Packard 6890 com detector ECD, colunas capilares e amostrador automático. A quantificação foi efectuada através do método do padrão externo e de rectas de calibração com pelo menos nove concentrações de soluções padrão.

Determinação de contaminantes em organismos

Metais. Pesou-se cerca de 200 mg de amostra liofilizada de cada indivíduo de cada espécie, adicionou-se 4 cm³ de HNO₃ (sp, 65% v/v) numa autoclave de teflon de acordo com o método descrito por Ferreira et al. (1997). A autoclave foi sujeita a uma temperatura de 60°C durante doze horas, aumentando-se para 100 °C durante uma hora. Em seguida, deixou-se arrefecer até temperatura ambiente e adicionou-se 2 cm³ de H₂O₂ (sp, 30% v/v). A autoclave aberta foi sujeita a uma temperatura de 80°C durante uma hora. A solução final foi aferida a 50 cm³ com água ultra-pura e guardada em frascos de polipropileno para posterior análise de Crómio (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsénio (As), Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) por ICP-MS. A concentração de cada metal foi determinada através do método de rectas de calibração. Foi também determinado o Mercúrio (Hg) através de um analisador de mercúrio (LECO Instruments - AMA 254). Pesou-se cerca de 40 mg de amostra seca que se colocou num recipiente próprio do equipamento, a concentração deste metal foi determinada por absorção atómica a um comprimento de onda de 254 nm.

Bifenilos policlorados (PCB) e pesticida organoclorado hexaclorobenzeno (HCB). Os congéneres de PCB (CB18, CB26, CB31, CB44, CB49, CB52, CB101, CB105, CB118, CB128, CB138, CB149, CB151, CB153, CB170, CB180, CB187e CB194) e o hexaclorobenzeno nas amostras compostas de músculo dos vários indivíduos de cada espécie foram quantificados depois de extraídos em Soxhlet com n-hexano durante 6 horas. Após purificação, com Florisil e H₂SO₄, os extractos foram injectados num cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 6890 com coluna capilar J&W, DB5 (60m) e amostrador automático (Ferreira e Vale, 1995). A quantificação dos vários compostos foi efectuada através de soluções padrão, utilizando o método do padrão externo.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). As amostras foram extraídas num equipamento ASE200 da DIONEX, com uma mistura de hexano/acetona, após a adição de um padrão interno deuterado (SUPELCO), composto por d10-acenafteno, d10-fenantreno, d12-criseno, d12-perileno. Os extractos foram purificados com uma coluna de sílica/alumina (1:1) e os compostos de PAH eluídos com uma mistura de hexano:diclorometano (9:1) e uma mistura de hexano:diclorometano (4:1). Por último, as amostras foram concentradas e os PAH foram injectados num cromatógrafo acoplado a espectrometria de massa (GC-MS) Thermo DSQ, com coluna

capilar J&W, DB5 (30m) e amostrador automático operando em modo SIM ("Selected Ion Monitoring mode"). Os compostos acenaftileno (ANY), acenafteno (ANA), fluoreno (F), fenantreno (P), antraceno (A), fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo[α]antraceno (BA), criseno (C), benzo[β]fluoranteno (BBF), benzo[k]fluoranteno (BKF), benzo(e)pireno (BEP), benzo[α]pireno (BAP), indeno[1,2,3-cd]pireno (I), dibenzo[α ,h]antraceno (DBA) e benzo[ghi]perileno (BPE) foram identificados com base na comparação dos tempos de retenção e na razão dos iões (m/z) de uma solução padrão de referência de PAH (SRM 2260a), contendo os mesmos analitos. A quantificação foi efectuada através de rectas de calibração com pelo menos nove concentrações dessa solução padrão e pelo método do padrão interno.

Unidades. As concentrações de metais na água estão expressas em micrograma de metal por Litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) enquanto os compostos orgânicos estão em nanograma de composto por Litro (ng L^{-1}). Relativamente às amostras de organismos os teores de metais são apresentadas em micrograma de metal por grama de tecido seco ($\mu\text{g g}^{-1}$) e as dos compostos orgânicos em nanograma de composto por grama de tecido fresco (ng g^{-1}).

Materiais certificados de referência. O procedimento analítico utilizado na determinação de metais e compostos orgânicos nas amostras de organismos foi testado através da análise de padrões internacionais certificados SLRS-5, DORM-2 e DORM-3 (National Research Council of Canada). As concentrações dos metais e compostos orgânicos determinados não foram estatisticamente diferentes às certificadas. Deste modo, admitiu-se que as metodologias analíticas utilizadas foram efectivas e a análise credível.

Resultados

Teores de contaminantes na água

As concentrações de Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, PAH, HCB e PCB na coluna de água do local de imersão dos dragados e fora da influencia desta zona à superfície (Sup), meio e fundo, em Março, Abril e Julho de 2012, são apresentadas nas Tabelas 3, 4 e 5, respectivamente.

Metais. Os teores de Cr, Cd e Co foram similares nas três profundidades do local de imersão de materiais dragados. Neste local as concentrações de Cr foram mais baixas em Abril comparativamente com as outras datas de amostragem. Contrariamente a esta variação, os níveis de Ni e Cu foram superiores no final do período de imersão dos dragados em Abril sendo, o incremento, mais evidente do meio da coluna de água até ao fundo. Os níveis de Cd foram irregulares, com um ligeiro incremento no fundo do centro do local de imersão. As concentrações de Pb foram superiores no mês de Julho.

A comparação dos dois locais de imersão de dragados (centro e fora) só foi possível nos meses de Abril e Julho. Em Abril, os teores de Cr, Mn, Co, Cd e Pb foram comparáveis dentro e fora do local de imersão dos dragados. No entanto, os teores de Cu e de Ni foram mais elevados no local de imersão dos dragados, nomeadamente do meio da coluna de água para o fundo. As concentrações de Pb embora tenham sido mais elevadas em Junho foram similares nos dois locais de estudo.

Os teores de Cr, Ni, Cu e Cd na fracção dissolvida observados neste estudo foram similares aos observados pelo IPIMAR na zona costeira. No entanto, o ligeiro aumento das concentrações de Cu e Ni após a imersão dos materiais dragados sugere um efeito pontual destas operações. Este efeito não perdura no tempo porque um mês após as dragagens findarem a composição destes metais na coluna de água foi similar à observada em outros períodos. Salienta-se que as concentrações de Pb nas amostras de água mais profunda, no local de imersão e fora da zona de influência deste, foram mais elevadas que as observadas nos estudos do IPIMAR. Este resultado sugere que outros factores para além da imersão de dragados terão induzido este aumento.

Tabela 3 – Concentrações de Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd e Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na coluna de água no centro do local de imersão dos dragados e fora do mesmo à superfície (Sup), meio e fundo, em Março, Abril e Julho de 2012.

Estação	Mês	Prof.	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
			$(\mu\text{g L}^{-1})$						
Centro	Março 2012	Sup	0.33	-	0.013	0.64	-	0.012	-
		Meio	0.35	0.43	0.009	0.37	0.49	0.009	0.39
		Fundo	0.33	0.30	0.008	0.31	0.31	0.011	0.11
	Abril 2012	Sup	0.13	0.27	0.013	0.53	0.25	0.007	-
		Meio	0.15	0.26	0.018	2.9	1.0	0.008	0.090
		Fundo	0.18	0.11	0.012	9.0	0.73	0.009	0.095
	Julho 2012	Sup	0.31	0.28	0.010	0.70	0.09	0.009	0.34
		Meio	0.31	0.11	0.008	0.30	0.28	0.007	0.65
		Fundo	0.34	0.17	0.013	0.43	0.76	0.012	0.51
Fora	Abril 2012	Sup	0.13	0.27	0.011	0.57	0.21	0.006	0.80
		Meio	0.12	0.10	0.007	0.69	0.59	0.006	0.086
		Fundo	0.14	0.29	0.015	-	-	0.008	0.16
	Julho 2012	Sup	0.29	0.28	0.011	0.32	0.12	0.010	0.38
		Meio	0.31	0.08	0.008	0.22	0.08	0.008	0.20
		Fundo	0.39	0.29	-	0.50	0.16	-	0.41

Contaminantes orgânicos. Os teores de PAH (Tabela 4), PCB e HCB (Tabela 5) no centro e fora da zona de imersão dos dragados foram, de um modo geral, inferiores ao limite de detecção, não se observando qualquer efeito directo resultante da imersão do material dragado. No mês de Julho no centro e fora da zona de imersão dos dragados na superfície e a meio da coluna de água foram detectados teores de benzo[β]fluoranteno (BBF) ligeiramente acima do limite de detecção. O congénere 118 (Tabela 5) apresentou concentrações acima do limite de detecção sem uma tendência definida.

Tabela 4 – Concentrações de PAH (ng L⁻¹) na coluna de água no centro do local de imersão dos dragados e fora do mesmo, à superfície (Sup), meio e fundo, em Março, Abril e Julho de 2012.

Estação	Mês	Prof.	(ng L ⁻¹)															
			ANY	ANA	F	P	A	FL	PY	BA	C	BBF	BKF	BEP	BAP	IN	DBA	BPE
Centro	Março 2012	Sup	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Meio	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Fundo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	Abril 2012	Sup	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Meio	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Fundo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	Julho 2012	Sup	<10	<10	<10	10	<10	<10	10	<10	<10	6.7	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Meio	<10	<10	<10	<10	<10	<10	13	<10	<10	6.2	<5	<5	<5	<5	<5	<5
		Fundo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	11	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fora	Abril 2012	Sup	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
		Meio	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
		Fundo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
	Julho 2012	Sup	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
		Meio	<10	<10	<10	11	<10	<10	<10	<10	<10	9.5	<5	<5	<5	<5	<5	
		Fundo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	

Tabela 5 – Concentrações de PCB e HCB (ng L⁻¹) na coluna de água no centro do local de imersão dos dragados e fora do mesmo, à superfície (Sup), meio e fundo, em Março, Abril e Julho de 2012.

Estação	Mês	Prof.	(ng L ⁻¹)								
			18	52	101	149	118	153	138	180	HCB
Centro	Março 2012	Sup	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.32	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Meio	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.82	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Fundo	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.66	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
	Abril 2012	Sup	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.3	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Meio	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	2.4	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Fundo	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.3	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
	Julho 2012	Sup	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.3	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Meio	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.53	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Fundo	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.69	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
Fora	Abril 2012	Sup	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.3	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Meio	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	0.33	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Fundo	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	<0.3	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
	Julho 2012	Sup	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	1.0	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3
		Meio	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	1.3	<0.4	<0.8	0.51	<0.3
		Fundo	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	2.2	<0.4	<0.8	<0.5	<0.3

Teores de contaminantes em organismos

As concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg, PAH, HCB e PCB nos diversos organismos estudados são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 e nas tabelas 6 e 7. Serão apresentadas representações gráficas das diversas espécies em cada época de captura de forma a procurar possíveis diferenças significativas.

Metais

A figura 1 apresenta os teores de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo de *A. cuculus*, *L. cavillone*, *R. clavata*, *R. Miraletus*, *S. porcus* e *T. luscus* capturados em Março, Abril e Julho na costa adjacente ao estuário do Sado. De um modo geral, os níveis de Cr foram superiores nos espécimes capturados em Abril comparativamente aos meses de Março e Julho. Excepção foi a raia, *R. clavata*, que apresentou teores semelhantes em Março, Abril e Julho. As concentrações de Ni, As e Pb nos três meses de amostragem foram irregulares variando essencialmente com a espécie. Em algumas espécies os teores de Cu, Zn e Cd apresentaram uma tendência crescente no músculo dos indivíduos capturados em Julho. Sendo conhecida a participação de Cu e Zn em algumas funções biológicas, a diminuição ou incremento das concentrações pode ser indicativo de uma resposta por parte dos organismos a diversos factores externos ou da sua biologia. Relativamente ao Cd, não sendo em elemento essencial a funções biológicas, o incremento registado poderá estar associado a uma maior acumulação resultante de uma maior disponibilidade deste elemento no ambiente. Os teores de Hg foram superiores no mês de Julho em todas as espécies capturadas. As espécies, *Raja clavata* e *Scorpaena porcus* foram as que, de um modo geral, apresentaram os níveis mais elevados dos elementos analisados. Salienta-se que este aumento ocorreu quando a imersão de material dragado já tinha terminado à mais de um mês sugerindo que a acumulação no músculo não foi imediata ou que outros factores, como biológicos ou ambientais (não relacionados com a imersão de dragados), induziram a transferência destes contaminantes para este tecido.

Todas as espécies apresentaram níveis de Cd, Pb e Hg abaixo do limite para consumo humano estabelecido pelo Regulamento 629/2008 (que altera o Regulamento 1881/2006).

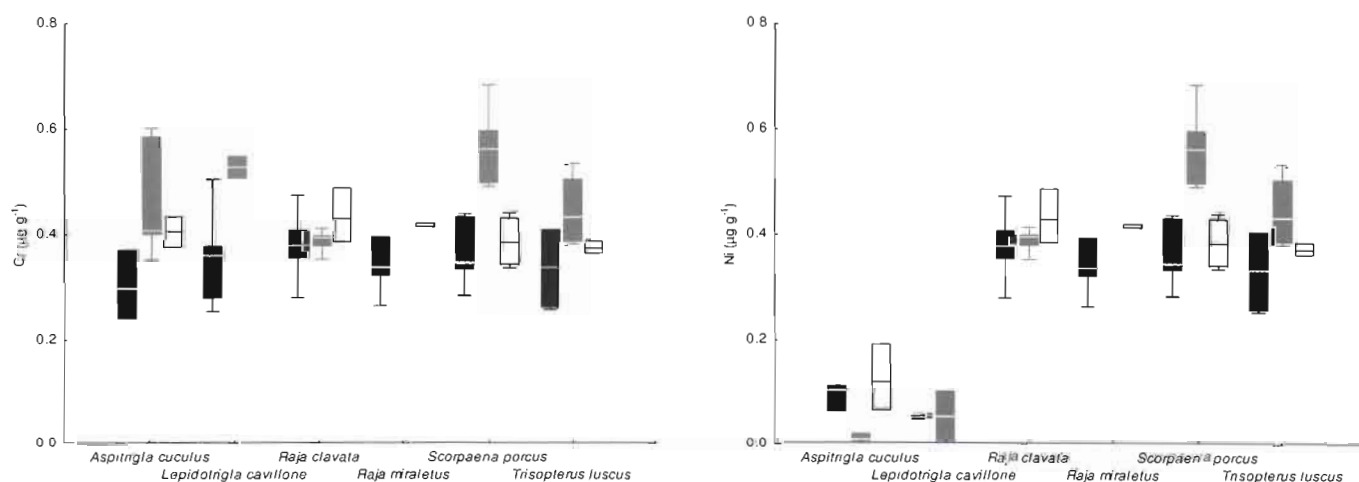


Figura 1 – Níveis de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo de *A. cuculus*, *L. cavillone*, *R. clavata*, *R. miraletus*, *S. porcus* e *T. luscus* capturados em Março (caixas pretas), Abril (caixas cinzentas) e Julho (caixas brancas) na costa adjacente ao estuário do Sado.

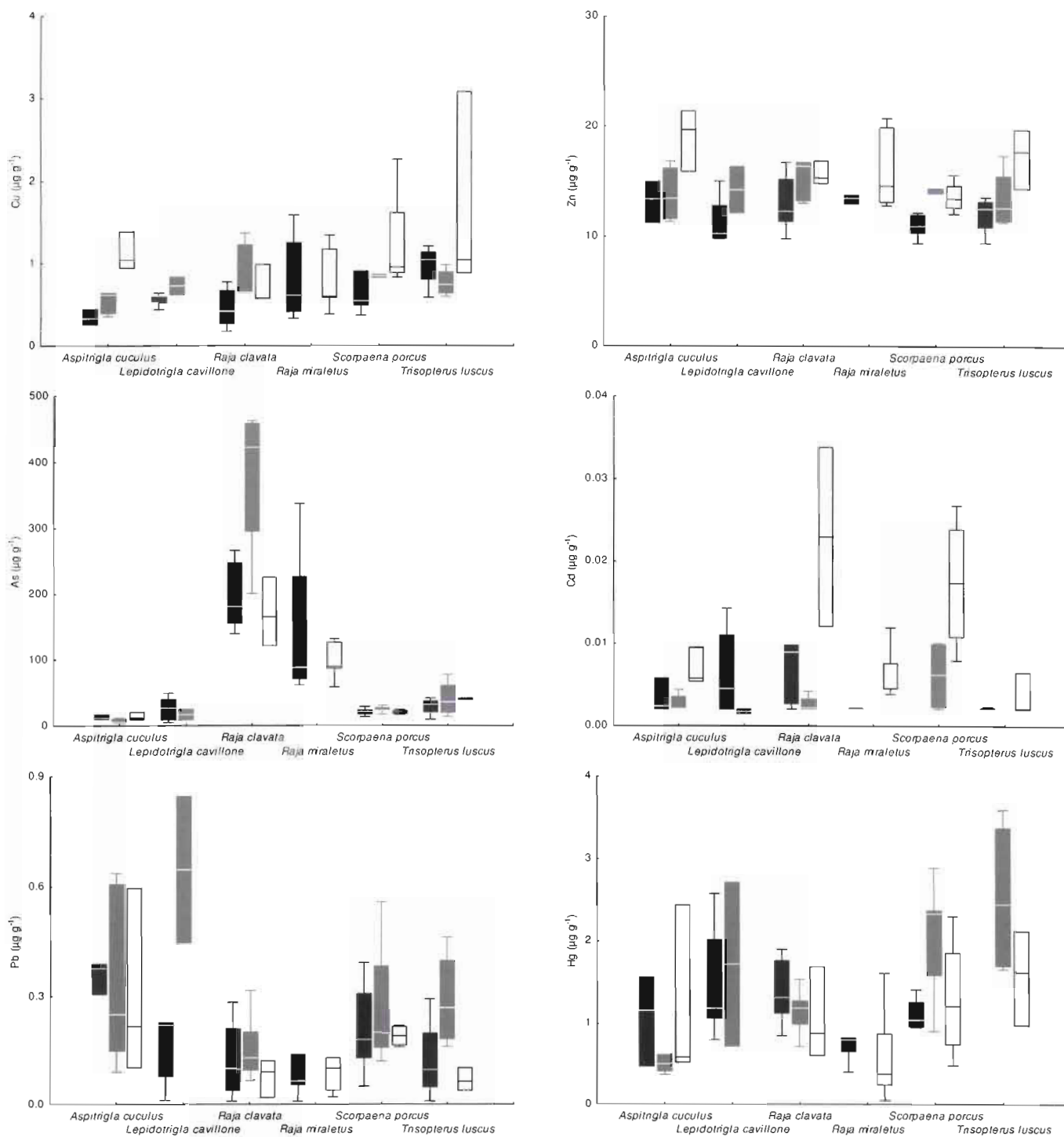


Figura 1(Cont.) – Níveis de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb e Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) no músculo de *A. cuculus*, *L. cavillone*, *R. clavata*, *R. miraletus*, *S. porcus* e *T. luscus* capturados em Março (caixas pretas), Abril (caixas cinzentas) e Julho (caixas brancas) na costa adjacente ao estuário do Sado.

Compostos orgânicos

As concentrações de HCB e dos congêneres de PCB e PAH são apresentadas nas tabelas 6, 7 e 8 respectivamente. De um modo geral, as concentrações destes compostos foram inferiores aos limites de detecção ou muito baixas. Os níveis de HCB em Abril foram, de um modo geral, inferior ao limite de detecção aumento ligeiramente em Abril e de um modo mais significativo em Julho (Figura 3). Observou-se um ligeiro incremento, acima do limite de detecção, da concentração de PCB153 em Abril após a imersão de dragados terminar. No entanto, um mês após estas operações findarem os teores deste congénere de PCB foram de novo abaixo dos limites de detecção. Os níveis de benzo-a-pireno (BAP), níveis legislados para o consumo de peixes, foram abaixo do limite de detecção. Os teores de Fluoranteno (Fl) foram superiores no mês de Março comparativamente aos meses de Abril e Julho. As concentrações totais de PAH (Figura 3), nas 5 espécies capturadas nos três meses de amostragens, apresentaram, de um modo geral, um incremento no mês de Março, diminuindo em Abril e voltando a aumentar no mês de Julho. Excepção foram os indivíduos da espécie *S. solea* que apresentaram um aumento progressivo de Março para Julho.

Tabela 6 – Níveis de HCB (ng g^{-1}) no músculo de *R. clavata*, *L. cavillone*, *T. luscus*, *A. cuculus*, *S. porcus*, *R. miraletus*, *P. acarne*, *A. superciliosus*, *S. vulgaris*, *D. anularis*, *M. merluccius*, *L. whiffiagoni* e *S. canicula* capturadas em Março, Abril e Julho de 2012 na zona adjacente ao Estuário do Sado.

Espécies	Mês	HCB (ng g^{-1})
<i>Raja clavata</i>	Março	<0.01
<i>Lepidotrigla cavillone</i>	2012	<0.01
<i>Trisopterus luscus</i>		0.049
<i>Aspitrigla cuculus</i>		<0.01
<i>Scorpaena porcus</i>		<0.01
<i>Raja miraletus</i>		<0.01
<i>Pagellus acarne</i>		<0.01
<i>Alopias superciliosus</i>		0.038
<i>Solea vulgaris</i>		0.037
<i>Diplodus anularis</i>		<0.01
<i>Raja clavata</i>	Abril	<0.01
<i>Pagellus acarne</i>	2012	<0.01
<i>Merluccius merluccius</i>		0.057
<i>Lepidotrigla cavillone</i>		0.070
<i>Alopias superciliosus</i>		0.045
<i>Lepidorhombus whiffiagonis</i>		0.060
<i>Trisopterus luscus</i>		<0.01
<i>Diplodus anularis</i>		<0.01
<i>Raja miraletus</i>		<0.01
<i>Scyliorhinus canicula</i>		0.073
<i>Solea vulgaris</i>		0.073
<i>Aspitrigla cuculus</i>		0.034
<i>Scorpaena porcus</i>		0.026
<i>Solea vulgaris</i>	Julho	0.17
<i>Aspitrigla cuculus</i>	2012	0.047
<i>Scorpaena porcus</i>		<0.01
<i>Trisopterus luscus</i>		0.087
<i>Raja clavata</i>		0.069
<i>Raja miraletus</i>		0.048

Tabela 7 – Níveis de congéneres de PCB (ng g⁻¹) no músculo de *R. clavata*, *L. cavillone*, *T. luscus*, *A. cuculus*, *S. porcus*, *R. miraletus*, *P. acarne*, *A. supercilius*, *S. vulgaris*, *D. anularis*, *R. clavata*, *M. merluccius*, *L. whiffiagoni* e *S. canicula* capturadas em Março, Abril e Julho de 2012 na zona adjacente ao Estuário do Sado.

Especíes	Mês	18	26	31	52	49	44	101	151	149	118	153	105	138	187	128	180	170	194
		(ng g ⁻¹)																	
<i>Raja clavata</i>	Março	2.5	0.84	<0.01	0.78	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>epidotrigla cavillone</i>	2012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Trisopterus luscus</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Aspitrigla cuculus</i>		0.24	<0.01	0.013	0.011	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.31	<0.01	0.15	0.15	<0.01	0.026	<0.01	<0.01
<i>Scorpaena porcus</i>		0.032	0.026	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.082	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Raja miraletus</i>		0.61	<0.01	<0.01	0.24	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Pagellus acarne</i>		0.073	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.012	0.57	<0.01	0.38	0.47	<0.01	0.25	0.039	<0.01
<i>Alopius supercilius</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.052	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Solea vulgaris</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.18	<0.01	0.15	0.052	<0.01	0.015	<0.01	<0.01
<i>Diplodus anularis</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.26	<0.01	0.15	0.18	<0.01	0.072	<0.01	<0.01
<i>Raja clavata</i>	Abril	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Pagellus acarne</i>	2012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.014	0.029	0.22	0.11	1.1	<0.01	0.74	0.91	<0.01	0.46	0.078	<0.01
<i>Merluccius merluccius</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.22	<0.01	0.15	0.041	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>epidotrigla cavillone</i>		0.022	<0.01	<0.01	0.019	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.18	<0.01	0.093	0.056	<0.01	0.076	<0.01	<0.01
<i>Alopius supercilius</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.095	<0.01	0.015	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>epidorhombus whiffiagonis</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.026	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Trisopterus luscus</i>		0.39	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	<0.01	0.011	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Diplodus anularis</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.40	<0.01	0.27	0.30	<0.01	0.074	<0.01	<0.01
<i>Raja miraletus</i>		0.23	0.35	<0.01	0.28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.014	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Scyllorhinus canicula</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.064	<0.01	0.019	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Solea vulgaris</i>		0.057	<0.01	<0.01	0.058	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Aspitrigla cuculus</i>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.17	<0.01	0.071	0.064	<0.01	0.018	<0.01	<0.01
<i>Scorpaena porcus</i>		0.025	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Solea vulgaris</i>	Julho	0.083	0.59	0.025	<0.01	<0.01	0.012	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Aspitrigla cuculus</i>	2012	<0.01	0.20	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.019	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Scorpaena porcus</i>		2.1	<0.01	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.043	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Trisopterus luscus</i>		0.010	0.268	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.017	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Raja clavata</i>		0.025	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<i>Raja miraletus</i>		0.017	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.018

Tabela 8 – Níveis de compostos de PAH (ng g^{-1}) no músculo de *R. clavata*, *L. cavillone*, *T. luscus*, *A. cuculus*, *S. porcus*, *R. miraletus*, *P. acarne*, *A. superciliosus*, *S. vulgaris*, *D. anularis*, *R. clavata*, *M. merluccius*, *L. whiffiagoni* e *S. canicula* capturadas em Março, Abril e Julho de 2012 na zona adjacente ao Estuário do Sado.

Espécies	Mês	(ng g^{-1})													Total				
		ANY	ANA	F	P	A	FL	PY	BA	C	BBF	BKF	BEP	BAP		IN	DBA	BPE	
<i>Raja clavata</i>	Março 2012	<0.4	0.4	0.85	1.69	<0.1	1.22	1.23	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	5.4
<i>Lepidotrigla cavillone</i>		<0.4	0.8	1.5	3.7	<0.1	1.9	2.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	10
<i>Scorpaena porcus</i>		<0.4	<0.4	3.1	9.6	<0.1	1.4	1.6	0.29	0.47	0.47	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	17
<i>Trisopterus luscus</i>		<0.4	<0.4	0.88	8.07	<0.1	1.18	1.05	<0.1	0.44	0.44	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	12
<i>Solea vulgaris</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.58	<0.1	0.92	0.98	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.5
<i>Alopias superciliosus</i>		<0.4	<0.4	0.8	2	<0.1	1.0	1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.4
<i>Diplodus anularis</i>		<0.4	<0.4	0.66	1.89	<0.1	0.94	1.11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.6
<i>Pagellus acarne</i>		<0.4	<0.4	0.64	1.79	<0.1	0.95	1.06	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.4
<i>Aspitrigla cuculus</i>		<0.4	<0.4	0.84	2.16	<0.1	0.98	1.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	5.0
<i>Raja clavata</i>		<0.4	0.4	0.85	1.69	<0.1	1.22	1.23	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	5.4
<i>Raja miraletus</i>	Abril 2012	<0.4	<0.4	<0.6	1.87	<0.1	1.1	1.15	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.1
<i>Diplodus anularis</i>		<0.4	<0.4	0.61	1.93	<0.1	<0.3	1.04	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.6
<i>Scyliorhinus canicula</i>		<0.4	<0.4	0.6	1.7	<0.1	0.96	1.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.3
<i>Scorpaena porcus</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.63	<0.1	0.91	1.06	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.6
<i>Trisopterus luscus</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.07	<0.1	0.58	0.66	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	2.3
<i>Raja clavata</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.53	<0.1	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	1.5
<i>Pagellus acarne</i>		<0.4	<0.4	0.61	1.81	<0.1	0.96	1.08	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.5
<i>Merluccius merluccius</i>		<0.4	<0.4	0.6	1.69	<0.1	<0.3	0.95	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.2
<i>Lepidotrigla cavillone</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.79	<0.1	0.99	1.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.8
<i>Alopias superciliosus</i>		<0.4	<0.4	0.6	1.7	<0.1	0.93	0.99	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.2
<i>Lepidorthombus whiffiagonis</i>	<0.4	<0.4	0.6	1.47	<0.1	0.64	0.88	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.6	
<i>Solea vulgaris</i>	<0.4	<0.4	0.61	2.04	<0.1	1.14	1.27	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	0.78	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	5.8	
<i>Aspitrigla cuculus</i>	<0.4	<0.4	<0.6	1.32	<0.1	<0.3	0.84	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	2.2	
<i>Solea vulgaris</i>	Julho 2012	<0.4	<0.4	<0.6	4.67	<0.1	0.74	3.31	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	8.7	
<i>Aspitrigla cuculus</i>		<0.4	<0.4	0.6	1.76	<0.1	0.95	1.18	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	0.45	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.9
<i>Scorpaena porcus</i>		<0.4	<0.4	0.65	1.66	<0.1	1.06	1.15	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	0.83	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	5.4
<i>Trisopterus luscus</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.41	<0.1	1.11	1.14	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.7
<i>Raja clavata</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.53	<0.1	0.87	1.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.3	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	3.5
<i>Raja miraletus</i>		<0.4	<0.4	<0.6	1.57	<0.1	0.88	1.11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	0.51	<0.2	<0.4	<0.7	<0.6	<0.7	4.1

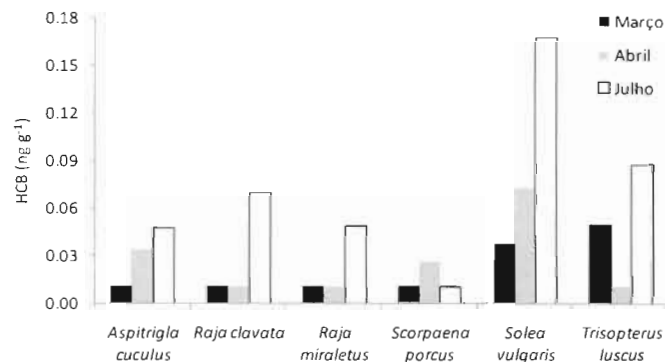


Figura 2 – Níveis de HCB (ng g⁻¹) no músculo de *A. cuculus*, *R. clavata*, *R. miraletus*, *S. porcus*, *S. vulgaris* e *T. luscus* capturadas em Março (barras pretas), Abril (barras cinzentas) e Julho (barras brancas) de 2012 na zona adjacente ao Estuário do Sado.

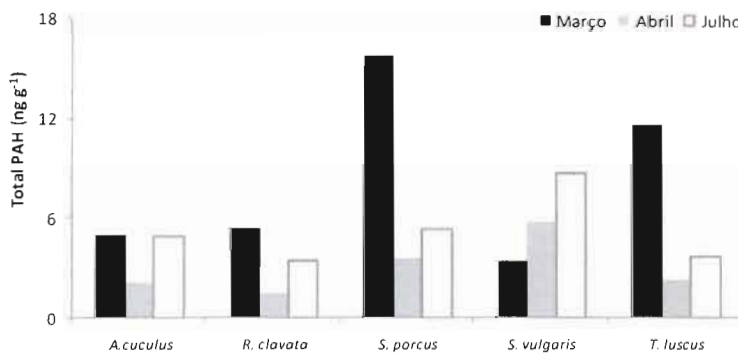


Figura 3 – Níveis de total de PAH (ng g⁻¹) no músculo de *A. cuculus*, *R. clavata*, *S. porcus*, *S. vulgaris* e *T. luscus* capturadas em Março (barras pretas), Abril (barras cinzentas) e Julho (barras brancas) de 2012 na zona adjacente ao Estuário do Sado.

Considerações finais

- Os resultados obtidos neste estudo mostraram um ligeiro aumento das concentrações de Ni e Cr na água amostrada no final do período de imersão dos dragados. No entanto, as concentrações observadas um mês após as operações findarem foram similares aos obtidos em estudos de avaliação das concentrações de base na zona costeira portuguesa.
- Embora se detectasse um aumento das concentrações de Cu, Zn, Cd, PCB153 e HCB no músculo dos organismos marinhos capturados na zona não se detectou uma relação de causa efeito com as operações de imersão de dragados.
- Os teores de Cd, Pb, Hg e BAP registados no músculo das espécies capturadas ao longo deste estudo de monitorização foram abaixo do limite estabelecido para consumo humano.

- Estes resultados persuadem a monitorização da imersão de sedimentos na zona costeira adjacente ao estuário do Sado de modo a avaliar a evolução de possíveis impactos.

Referências Bibliográficas

- Bouquegneau, J., Lomboat, F., Verthe, C., Disteché, A., 1982. The accumulation of heavy metals in marine organisms. Marine Environmental Quality Committee. 1-17 pp.
- Bustamante, P., 1998. Etude des processus de bioaccumulation et de détoxification d'éléments traces (métaux lourds et terres rares) chez les mollusques céphalopodes et bivalves pectinidés. Implication de leur biodisponibilité pour le transfert vers les prédateurs. Tese de Doutoramento, Universidade de La Rochelle, 290 p.
- Caetano, M., M. Madureira, C. Vale, 2003. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment – short-term laboratory study. *Water, Air and Soil Pollution*, 143(1-4):23-40
- Davison, W., Fones, G., Harper, M., Teasdale, P., Zhang, H., 2000. Dialysis, DET and DGT: in situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils. In: J. Buffle e G. Horvai, *In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Depledge, M., Aagaard, A., Györkös, P., 1995. Assessment of trace metal toxicity using molecular, physiological and behavioural biomarkers. *Marine Pollution Bulletin*, 31(1-3): 19-27.
- Directiva 2001/22/CE. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*. Regulamento (CE) Nº 1181/2006 e Nº629/2008 da Comissão.
- Ferreira, A. M. e Vale, C., 1995. The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado Estuary and Ria Formosa. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, 29:211-216.
- Ferreira, A., Micaelo, C., Vale, C., 1997. Levels of metals and PCB congeners in living resources from the Tagus Estuary and adjoining coastal area. *In: Actas do 2º simpósio sobre a margem continental Ibérico Atlântica*, Cadiz, 349 p.
- Fischer, W.; Schneider, M., Bauchot, M., 1987. *Mediterranee et Mer Noire*. FAO. Vol. 1, Itália, 760 p.
- Goksøyr, A., Beyer, J., Egaas, E., Grøsvik, B., Hylland, K., Sandvik, M., Skaare, J., 1996. Biomarker responses in flounder (*Platichthys flesus*) and their use in pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 33(1-6): 36-45.
- Kramer, K., Brockmann, U., Warwick, R., 1994. *Tidal estuaries: manual of sampling and analytical procedures*, A. Balkema, Holanda, 304p.
- Langston, W.J., Bebianno, M.J., Burt, G.R., 1998. Metal handling strategies in molluscs. In: Langston, W.J., Bebianno, M.
- Raimundo, J., Caetani, M., Gil, O., 2006. Níveis de Cd, Pb e Hg em tecidos de organismos. MODES, Protocolo entre APSS e o IPIMAR. 20 p.

INTERNET

<http://www.fishbase.org/search.php>