



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO SOCIEDADE, NATUREZA E
DESENVOLVIMENTO

FÁBIO EDIR AMARAL ALBUQUERQUE

ACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO E OUTROS ELEMENTOS TÓXICOS EM ÁREAS DE
EXPLORAÇÃO MINERAL ASSOCIADOS A ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS NA REGIÃO OESTE
DO ESTADO DO PARÁ (BRASIL)

SANTARÉM, PA
2020

FÁBIO EDIR AMARAL ALBUQUERQUE

**ACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO E OUTROS ELEMENTOS TÓXICOS EM ÁREAS DE
EXPLORAÇÃO MINERAL ASSOCIADOS A ECOSISTEMAS AQUÁTICOS NA REGIÃO OESTE
DO ESTADO DO PARÁ (BRASIL)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento – PPGSND, da Universidade Federal do Oeste do Pará -UFOPA, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais.

Área de concentração: Ciências Ambientais.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO HUMBERTO HAMAD MINERVINO

ORIENTADORA: PROF.^a Dra. MARTA LÓPEZ ALONSO

**SANTARÉM, PA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

A345 Albuquerque, Fábio Edir Amaral
Acumulação de mercúrio e outros elementos tóxicos em áreas de exploração mineral associados a ecossistemas aquáticos na região Oeste do Estado do Pará (Brasil)./ Fábio Edir Amaral Albuquerque. – Santarém, 2020.
150 p. : il.
Inclui bibliografias.

Orientador: Antonio Humberto Hamad Minervino
Coorientadora: Marta López Alonso
Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação Doutorado em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento.

1. Metal pesado. 2. Poluição. 3. Mineração. I. Minervino, Antonio Humberto Hamad, *orient.* II. Alonso, Marta López, *coorient.* III. Título.

CDD: 23 ed. 615.925663



Ao trigésimo primeiro dia do mês de março do ano de dois mil e vinte, às nove horas, no auditório do Núcleo Tecnológico de Bioativos, da Universidade Federal do Oeste do Pará, realizou-se a SESSÃO restrita de defesa da Tese de Doutorado em Ciências Ambientais – área de concentração SOCIEDADE, NATUREZA E DESENVOLVIMENTO, linha de pesquisa RECURSOS NATURAIS, BIODIVERSIDADE E BIOPROSPECÇÃO NA AMAZÔNIA, intitulada ESTUDO SOBRE A ACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO E OUTROS ELEMENTOS TÓXICOS ASSOCIADOS A EXPLORAÇÃO MINERAL EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS NA REGIÃO OESTE DO ESTADO DO PARÁ (BRASIL), do discente FABIO EDIR AMARAL ALBUQUERQUE, orientado pelo Prof. Dr. ANTONIO HUMBERTO HAMAD MINERVINO e coorientado pela Prof.^a Dr.^a Marta Lopez-Alonso. A Banca Examinadora e Julgadora, aprovada e homologada pelo Colegiado, constitui-se dos seguintes professores doutores: PRESIDENTE: ANTONIO HUMBERTO HAMAD MINERVINO (Orientador/ PPGSND/UFOPA); TITULAR 1: JOSE MAX BARBOSA DE OLIVEIRA JUNIOR (PPGSND/UFOPA); TITULAR 2: SERGIO DE MELO, via sistema de videoconferência (PPGSND/UFOPA); TITULAR 3: GUSTAVO DA SILVA CLAUDIANO (UFOPA); TITULAR 4: MARTA INÉS MIRANDA CASTAÑÓN, via sistema de videoconferência (Universidade de Santiago de Compostela - USC); TITULAR 5: VICTOR PEREIRA LESTAYO, via sistema de videoconferência (Universidade de Santiago de Compostela - USC). Em conformidade com o Regimento Interno do Programa, o Presidente da Banca, Prof. Dr. ANTONIO HUMBERTO HAMAD MINERVINO, abriu a sessão, passando a palavra ao discente, que fez a exposição do trabalho, seguido da arguição de todos os membros da Banca. Finda a arguição, a Banca Examinadora e Julgadora se reuniu, sem a presença do doutorando e do público, deliberando pelo seguinte parecer: (X) aprovada; () sujeita à reformulação; () reprovada, seguindo o prazo definido no Regimento do Programa. Nada mais havendo por constar, lavrou-se e fez-se a leitura da presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora e Julgadora, Presidente da Banca e Doutorando. Santarém (PA), trigésimo primeiro dia do mês de março do ano de dois mil e vinte, às doze horas.

Dra. MARTA INÉS MIRANDA CASTAÑÓN, USC

Examinadora Externa à Instituição

Dr. VICTOR PEREIRA LESTAYO, USC

Examinador Externo à Instituição


Dr. GUSTAVO DA SILVA CLAUDIANO, UFOPA

Examinador Externo ao Programa



Universidade Federal do Oeste do Pará

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO EM SOCIEDADE NATUREZA E
DESENVOLVIMENTO

Jose Max B. de O. Junior
Dr. JOSÉ MAX BARBOSA DE OLIVEIRA JUNIOR, UFOPA
Examinador Interno

Dr. SERGIO DE MELO, UFOPA

Examinador Interno

Antonio H. Minervino
Dr. ANTONIO HUMBERTO HAMAD MINERVINO, UFOPA
Presidente

Fabio Edir A. Albuquerque
FABIO EDIR AMARAL ALBUQUERQUE
Doutorando

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força em todos os momentos difíceis da minha vida e por ter colocado em minha vida pessoas maravilhosas as quais me ajudaram ao longo do caminho.

As minhas mães pelo amor, dedicação e incentivo sempre.

À minha filha, **Fabiana Emily Oliveira Albuquerque**. Eu lhe dei a vida, mas você deu significado, força e felicidade à minha. Te amo!

À minha esposa, **Kelly Cristiny Gomes da Paixão Albuquerque**, pelo amor, dedicação e compreensão durante todos esses anos de união. Eu te Amo.
Aos professores Antonio Humberto Hamad Minervino, Marta Miranda e Marta Lopez Alonso pela orientação e pela oportunidade concebida.

Aos professores e funcionários do PPGSND que contribuíram para que eu chegasse a este momento.

Aos amigos do Laboratório de Sanidade Animal: LARSANA/UFOPA onde adquiri muitos conhecimentos e fiz grandes amizades.

À fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (FAPESPA) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da Bolsa de Doutorado, uma oportunidade majestosa frente á realidade de nosso país.

Aos amigos de laboratório da Universidade de Santiago de Compostela/USC e da UFOPA/LARSANA,

RESUMO

Nos últimos vinte anos, a região do baixo Amazonas passou por um grande crescimento econômico, aspecto que se deve a criação de uma nova fronteira agrícola do país, vindo a se tornar a segunda maior região produtora de grãos da Amazônia Brasileira. Diante dos recentes avanços e projetos de exploração mineral implantados na região, o objetivo desta tese foi avaliar as concentrações de metais tóxicos: Arsênio (As), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb) e essenciais Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se) e Zinco (Zn) em organismos aquáticos oriundos de diferentes municípios da região Oeste do Pará e compará-las com os limites máximos permitidos pela legislação. No capítulo 1, foi realizada uma revisão da literatura existente sobre os níveis de metais pesados encontrados nas principais espécies pesqueiras consumidas na região e identificação dos locais de captura. Os resultados obtidos sugerem que existe disponível uma grande quantidade de estudos sobre a concentração de mercúrio em peixes na região, com resultados que variam em função de aspectos biológicos e alimentares e da localização de seu habitat. Os resultados revelam, que a contaminação por Hg é evidenciada principalmente nos peixes carnívoros. Isso é preocupante, pois esses peixes estão entre as espécies mais consumidas na região, acumulam metais através dos processos de bioacumulação e biomagnificação. Nos resultados do capítulo 2, o nível de acúmulo de metais tóxicos e essenciais em camarões foi semelhante ao descrito em outras regiões afetadas por atividades antropogênicas no Brasil, e não representa um risco significativo para o consumo humano. A acumulação de metais entre os rios Amazonas e Tapajós parece estar relacionada às minas de bauxita e ouro nas duas regiões, respectivamente. Já no capítulo 3, que incluíram amostras de tecido muscular de espécies de peixes (Acarí, Piranha, Pirarucu, Caparari e Tucunaré) coletadas durante as estações de seca e cheia entre os anos de 2015 e 2016, os resultados mostraram que o acúmulo de elementos tóxicos variaram de 2-238 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso fresco para As, 1-77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para Cd, 4-1922 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para Hg e 1-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para Pb, excedendo apenas (16% das espécies carnívoras) as concentrações máximas de mercúrio nos peixes para consumo humano estabelecidas na legislação brasileira (0,5 mg/kg). Foram encontradas associações entre o mercúrio e os elementos essenciais, ferro, cobalto e manganês, uma vez que esses elementos podem ter um papel na ciclagem e metilação do mercúrio e merecem uma avaliação mais aprofundada para reduzir a toxicidade do mercúrio em ambientes aquáticos. O capítulo 4 teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso de diferentes espécies de peixes (Acarí e Tucunaré) e tecidos (fígado e músculo) para monitorar o acúmulo de elementos tóxicos e essenciais no ecossistema aquático do oeste paraense. Os resultados demonstraram claramente a possibilidade de utilização dessas espécies de peixes para estudos sobre biomonitoramento de concentrações de elementos tóxicos e essenciais no ambiente aquático. Enquanto o fígado de Tucunaré é o melhor tecido para o biomonitoramento de elementos que se acumulam na cadeia alimentar (como mercúrio), o fígado de Acarí reflete melhor os elementos comumente acumulados em sedimentos (como o arsênio). Além disso, os perfis de metais essenciais estudados usando técnicas quimiométricas multivariadas mostraram uma clara diferença entre peixes capturados em águas da Cordilheira dos Andes (curso principal da Bacia Amazônica) com altas concentrações de sedimentos, em relação aos peixes capturados nas águas da Guiana e dos escudos brasileiros (Porto Trombetas

e Itaituba nos rios Trombetas e Tapajós, respectivamente). Nossos resultados também indicam que a deposição de elementos em peixes nesta área (rios Trombetas e Tapajós) parece estar relacionada principalmente à origem geológica dos solos; grandes quantidades de elementos tóxicos podem ser mobilizados para o ecossistema aquático devido a atividades humanas (incluindo agricultura intensiva, extração mineral, desmatamento e/ou hidrelétricas), que representam um sério perigo para o meio ambiente e a saúde das comunidades ribeirinhas.

Palavras chaves: Metal pesado. Poluição. Crustáceos e peixes. Oeste do Pará. Mineração.

ABSTRACT

In the last twenty years, the region of the lower Amazon has experienced great economic growth, which is due to the creation of a new agricultural frontier in the country, which has become the second largest grain producing region in the Brazilian Amazon. In view of the recent advances and mineral exploration projects implemented in the region, the objective of this thesis was to evaluate the concentrations of toxic Arsenic (As), Cadmium (Cd), Mercury (Hg) and Lead (Pb) and essential Cobalt (Co), Chrome (Cr), Copper (Cu), Iron (Fe), Manganese (Mn), Molybdenum (Mo), Nickel (Ni), Selenium (Se) and Zinc (Zn) in aquatic organisms from different municipalities in the Western region of Pará and compare them with the maximum limits allowed by law. In chapter 1, a review of the existing literature on the levels of heavy metals found in the main fishing species consumed in the region and identification of capture sites was carried out. The results obtained suggest that there is a large number of studies available on the concentration of mercury in fish in the region, with results that vary depending on biological and dietary aspects and the location of their habitat. The results reveal that contamination by Hg is evidenced mainly in carnivorous fish. This is worrying, as these fish are among the most consumed species in the region, they accumulate metals through bioaccumulation and biomagnification processes. The results of the chapter 2 study, the level of accumulation of toxic and essential metals in shrimp was similar to that described in other regions affected by anthropogenic activities in Brazil, and does not represent a significant risk for human consumption. The accumulation of metals between the Amazon and Tapajós rivers seems to be related to the bauxite and gold mines in the two regions, respectively. In the study of chapter 3, which included samples of muscle tissue from fish species (Acari, Piranha, Pirarucu, Caparari and Tucunaré) collected during the dry and flood seasons between the years 2015 and 2016. The results showed that the accumulation of toxic elements ranged from 2-238 $\mu\text{g} / \text{kg}$ of fresh weight for As, 1-77 $\mu\text{g} / \text{kg}$ for Cd, 4-1922 $\mu\text{g} / \text{kg}$ for Hg and 1-30 $\mu\text{g} / \text{kg}$ for Pb, exceeding only (16% of the carnivorous species) the maximum concentrations of mercury in fish for human consumption established in Brazilian legislation (0.5 mg / kg). Associations have been found between mercury and essential elements, iron, cobalt and manganese, since these elements may have a role in mercury cycling and methylation and deserve further evaluation to reduce mercury toxicity in aquatic environments. The results found in the study of chapter 4, which aimed to assess the feasibility of using various species of fish (Acari and Tucunaré) and tissues (liver and muscle) to monitor the accumulation of toxic and essential elements in the aquatic ecosystem. The results clearly demonstrated the possibility of using these fish species for studies on the biomonitoring of concentrations of toxic and essential elements in the aquatic environment. While the Tucunaré liver is the best tissue for biomonitoring elements that accumulate in the food chain (such as mercury), the Acari liver better reflects the elements commonly accumulated in sediments (such as arsenic). In addition, the profiles of essential metals studied using multivariate chemometric techniques showed a clear difference between specimens from the waters of the Andes Mountains (sampling sites located in the main course of the Amazon Basin) with high concentrations of sediments, from Guyana and Brazilian shields (Porto Trombetas and Itaituba on the Trombetas and Tapajós rivers, respectively). Our results also indicate that the deposition of elements in fresh fish in this area seems to be mainly related to the geological origin of the soils; large quantities of toxic

elements can be mobilized for the aquatic ecosystem due to human activities (including intensive agriculture, mineral extraction, deforestation and / or hydroelectric), which pose a serious danger to the environment and the health of coastal communities.

Keywords: Heavy metal. Pollution. Crustaceans and Fish. West of Pará.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Fig. 1. Location of the sampling sites in the Amazon and Tapajos river.....	56
Fig. 2. (a) PCA score-plot of the samples in the space defined by the first three principal components, 66.0 % of total variance explained. (b) HCA of the samples using squared Euclidean distance and Ward agglomerative method (codes 1: Tapajos river; 2: Amazon river).....	63
Fig. 3. (a) PCA-biplot of the samples and variables in the space defined by the first three principal components, 66.0 % of the total variance explained. (b) HCA of the variables determined using squared Euclidean distance and Ward agglomerative method.....	64
Fig. 4. Box-and-Whisker Plots showing toxic and trace element accumulation in shrimps depending on the size (small-S-, medium-M- and large-L-) in the Tapajos (ST, MT and LT) and Amazon (SA, MA and LA) rivers. Data are presented in dry matter in $\mu\text{g}/\text{kg}$ for all elements, except for Cu, Fe, Mn and Zn that are in mg/kg	70
Fig. 5. (a) 2D-score plot of the shrimp samples from the Amazon river according to size. (b) 2D score plot of the shrimp samples from the Tapajos river according to size (small, medium and large).....	71
Fig. 6. Box-and-Whisker Plots showing toxic and trace element accumulation in different parts of large shrimps from the Amazon river. 1: peeled shrimp; 2: no tail/head shrimp; 3: unpeeled shrimp. Data are presented in dry matter in $\mu\text{g}/\text{kg}$ for all elements, except for Cu, Fe, Mn and Zn that are in mg/kg	73

CAPÍTULO 3

Fig. 1. Study site. (A). Map of Brazil with the Amazon biome marked in light green; (B). Region impacted by mining activity: 1 Santarém city; 2 Porto Trombetas district (bauxite exploitation); 3 Itaituba (artisanal gold mining); 4 Jurutí city (bauxite exploitation). Light blue arrows indicate the rivers flux direction; (C). Santarém urban area and the location of the main fish market. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).....	85
Figure 2. Toxic element concentrations (expressed as geometric mean and geometric intervals in fish from Western Pará. Different letters indicate statistically significant differences between species for each season, * indicates statistically significant differences between seasons for each fish species.....	91
Figure 3. (A). Loadings-plot for the toxic elements in the space of the two first principal components. (B) Bubble diagrams for the score-plots of the fish samples according to the season (the size of the bubble is proportional to the concentration of the indicated element in fish flesh).....	94
Figure 4. Hg concentration vs. fish length according to the species and season (small bubbles: dry season: large bubbles: wet season).....	102
Figure 5. Hg vs. Se concentrations in fish flesh according to species and season (small bubbles: dry season: large bubbles: wet season).....	103
Figure 6. Hg vs. Fe concentrations in fish flesh according to species and season (small 785 bubbles: dry season: large bubbles: wet season).....	103

CAPÍTULO 4

Figura 1. localização dos pontos de amostragem (P1 a P5), no oeste do Pará, Brasil.....	117
Figura 2. Concentrações de elementos tóxicos (em mg/kg peso fresco) no fígado e músculo de Acarí e Tucunaré para os cinco locais de amostragem considerados neste estudo. Códigos de locais de amostragem, 1: Faro; 2: Jurutí; 3: Santarém; 4: Itaituba; e 5: Porto Trombetas.....	125
Figura 3. Concentrações de elementos essenciais (em mg/kg peso fresco) no fígado e músculo de Acarí e Tucunaré para os cinco locais de amostragem considerados neste estudo. Códigos de locais de amostragem, 1: Faro; 2: Jurutí; 3: Santarém; 4: Itaituba; e 5: Porto Trombetas.....	126
Figura 4. a) Amostras de fígado de Acarí e Tucunaré no espaço de três primeiros componentes principais (63,0% da variância total dos dados). b) PCA das mostras de peixe Acarí e Tucunaré do fígado no espaço de três primeiros componentes principais.....	129
Figura 5. HCA-Dendrograma das amostras de fígado de Acarí e Tucunaré (Códigos (a) em azul: Acarí; (t) em vermelho: Tucunaré).....	129
Figura 6. a) Amostras dos músculos de Acarí e Tucunaré no espaço dos três primeiros componentes principais (45,5 % da variância total dos dados). b) PCA das mostras de peixe Acarí e Tucunaré do músculo no espaço dos três primeiros componentes principais.....	130

Figura 7. HCA-Dendrograma das amostras de peixe Acarí e Tucunaré do <i>músculo.set.</i> (Códigos (a) em azul:Acarí; (t) em vermelho: Tucunaré).....	130
Figura 8. Gráficos de PCA-Pontuação das amostras de peixe e tecidos alvo de acordo com o local de amostragem.....	131

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Resultados das concentrações de mercúrio em amostras de tecidos peixes na Região Amazônica disponíveis na literatura..... 45

CAPÍTULO 2

Table 1. Analytical quality program expressed as mean \pm standard deviation used in the determination of trace elements in this study..... 59

Table 2. Summary of the mixed model to evaluate the influence of the river (Amazon versus Tapajos) and size (small, medium and large) as main factors and collection point as random factor on toxic and essential trace element accumulation in freshwater shrimp. Statistically significant effects at a level of $P < 0.05$ (*), $P < 0.01$ (**) and $P < 0.001$ (***). – no significant..... 61

Table 3. Descriptive data of toxic and essential trace element concentrations (in dry matter) in freshwater shrimp collected in the Amanon and Tapajos rivers..... 62

Table 4. Published data on toxic and essential element concentrations in freshwater shrimp..... 68

Table 5. Maximum residue levels (MRL) (expressed in mg/kg fresh weight) in the Brazilian Legislation and other countries and % of samples of *M. Amazonicum* in our study that exceeded regulatory limits in the Amazon (A) and Tapajos (T) rivers. Samples have been converted to fresh weight by considering 23.5% dry matter (determined in our study). -- no samples exceeding MRL..... 69

CAPÍTULO 3

Table 1. Analytical quality program expressed as mean \pm standard deviation used to determine trace element..... 87

Table 2. Summary of the general linear model used to evaluate the influence of fish species and season as main factors and length as covariate on toxic and essential trace element accumulation in fish flesh. Statistically significant effects at $P < 0.05$ (*), $P < 0.01$ (**) and $P < 0.001$ (***). – not significant..... 90

Table 3. Mercury concentrations in fish (expressed in mg/kg fresh weight, unless indicated) from the Amazon River. Only studies including at least three of the fish species considered in our study are shown..... 98

Table 4. Toxic and trace element concentrations in fish (expressed in mg/kg fresh weight, except * in dry matter) from the Amazon region..... 99

Table 5. Essential trace element concentrations (expressed in mg/kg fresh weight) in fish from Western Pará. GM: geometric mean. MRL: maximum recommended levels. Different superscript letters within each column indicate statistically significant differences between species..... 100

Table 6. Summary of the correlation analysis (Spearman rank correlation coefficient) showing the association between the length of the fish specimen and trace element concentrations in the flesh, as well as between mercury and trace elements in the flesh..... 101

CAPÍTULO 4

Tabela 1. Resultados do programa de qualidade analítica aplicado na determinação por ICP-MS de elementos tóxicos e essenciais neste estudo..... 119

Tabela 2. Resumo do modelo lineal geral para avaliar a influência do ponto de amostragem e das espécies de peixes (Acarí e Tucunaré) procedentes da região oeste do estado do Pará no acúmulo de elementos tóxicos e essenciais no fígado e nos músculos. Efeitos estatisticamente significativos nos níveis de $P < 0,05$ (*), $P < 0,01$ (**) e $P < 0,001$ (***), - não significativos..... 124

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1 A IMPORTÂNCIA DOS ESTUDOS DE MONITORAMENTO AMBIENTAL AQUÁTICO.....	13
2.2 OS METAIS PESADOS NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS.....	13
2.3 ESTUDOS DOS METAIS PESADOS NA AMAZÔNIA.....	15
3. OBJETIVOS.....	19
3.1 OBJETIVO GERAL.....	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
ESTRUTURA DA TESE.....	20
REFERÊNCIAS.....	21
CAPÍTULO 1- Metais pesados em organismos aquáticos do Oeste do Pará.....	34
1. INTRODUÇÃO.....	34
1.2 OS METAIS PESADOS NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS.....	34
2. CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
3. REFERÊNCIAS.....	49
CAPÍTULO 2- Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp <i>Macrobrachium amazonicum</i> in the Lower Amazon, Brazil.....	54
1. INTRODUCTION.....	54
2. MATERIAL AND METHODS.....	56
2.1 AREA OF STUDY AND SAMPLE COLLECTION.....	56
2.2 SAMPLE PREPARATION.....	57
2.3 TRACE ELEMENT ANALYSIS.....	57
2.4 STATISTICAL AND CHEMOMETRIC ANALYSIS.....	58
3. RESULTS AND DISCUSION.....	60
3.1 TOXIC AND ESSENTIAL TRACE ELEMENT CONCENTRATION IN RELATION TO RIVER.....	61
3.2 COMPARISON WITH OTHER POLLUTED AREAS IN BRAZIL AND ELSEWHERE.....	65

3.3 COMPARISON WITH MAXIMUM RESIDUE LEVELS ALLOWED IN THE PREVAILING LEGISLATION.....	66
3.4 EFFECT OF SIZE ON TOXIC AND ESSENTIAL TRACE ELEMENT CONCENTRATION BY RIVER.....	67
3.5 TOXIC AND ESSENTIAL TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS WITHIN THE DIFFERENT PARTS OF SHRIMPS.....	71
4. CONCLUSIONS.....	74
REFERENCES.....	75
CAPÍTULO 3 - Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil.....	82
1. INTRODUCTION.....	82
2. MATERIAL AND METHODS.....	84
2.1 SAMPLE COLLECTION.....	84
2.2 SAMPLE PREPARATION.....	85
2.3 TRACE ELEMENT ANALYSIS.....	86
2.4 STATISTICAL AND CHEMOMETRIC ANALYSIS.....	87
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	88
3.1 TOXIC ELEMENT CONCENTRATIONS.....	89
3.2 ESSENTIAL ELEMENT CONCENTRATIONS.....	95
3.3 EFFECT OF FISH LENGTH ON TRACE ELEMENT ACCUMULATION.....	96
4. CONCLUSIONS.....	103
REFERENCES.....	104
CAPÍTULO 4 - Biomonitoramento de elementos tóxicos e essenciais na região do baixo Amazonas usando tecidos de peixes.....	114
1. INTRODUÇÃO.....	114
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	116
2.1 ESPÉCIES DE PEIXES E PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM.....	116
2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	117
2.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS.....	117
2.4 MATRIZ DE DADOS E PROCEDIMENTOS QUIMIOMÉTRICOS.....	119
3. RESULTADOS.....	121

3.1 CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TÓXICOS E ESSENCIAIS NO FÍGADO E MÚSCULO DE PEIXES.....	121
3.2 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA MULTIVARIADA.....	127
3.2.1 Espécies de peixes.....	122
3.2.2 Distribuição geográficas/locais de amostragem.....	131
4. DISCUSSÃO.....	132
5. CONCLUSÕES.....	137
6. REFERÊNCIAS.....	137
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	141
APÊNDICE.....	143

1. INTRODUÇÃO

O atual modelo de exploração mineral implementado no Brasil reflete a dinâmica contemporânea de acumulação capitalista, que resulta em danos ambientais muitas vezes irreversíveis (PASSOS, COELHO, DIAS, 2017). Um desses casos foi o rompimento da barragem da mineradora da Samarco S/A em Bento Rodrigues, distrito de Mariana no Estado de Minas Gerais-MG em 2015 e o recente desastre do rompimento da barragem 1 da mina do Córrego do Feijão, da Companhia Vale S.A, no município de Brumadinho, no mesmo estado, em 2019, causando um desastre ambiental sem precedentes na história do Brasil. Com a ruptura, rejeitos de minério, foram diretamente lançados no meio ambiente, ceifou vidas humanas, contaminou rios e destruiu florestas inteiras (BRASIL, 2015; LOPES, 2016; FREITAS; BARCELLOS; LUZ, 2019). De acordo com Lopes et al. (2016) e Freitas et al. (2019) os efeitos das tragédias em Mariana e Brumadinho causados ao meio ambiente e às populações atingidas são indeterminados, imprevisíveis, incalculáveis e, as consequências sociais e ambientais do acidente foram de grande amplitude e, em alguns casos, com perdas irreversíveis tanto para o ambiente quanto para a vida das comunidades locais.

De acordo com Zonta e Trocate, (2016) as consequências desses rompimentos para os recursos hídricos são as mais diversas: contaminação dos rios por metais, assoreamento, elevada mortalidade de peixes, destruição de mata ciliar e interrupção de sistemas de abastecimento público. Segundo Milanez (2017) só entre os anos de 1986 e 2015, houve, apenas no estado de Minas Gerais, oito grandes eventos dessa natureza.

A Amazônia é amplamente conhecida por suas exuberantes florestas e suas funções climáticas, grande disponibilidade de água doce e presença em seu subsolo de riquezas minerais (LIMA, 2016). Embora a exploração mineral esteja distribuída por diversos estados da Amazônia, é possível destacar os polos onde a mineração é mais intensa e acarreta efeitos graves, são eles: no Estado do Amapá com a exploração de bauxita, manganês, caulim e ouro; e no Estado do Pará nos municípios de Oriximiná (Porto Trombetas) e Juruti, com a extração da bauxita pela *Aluminium Limited of Canadá* (Alcan), Mineração Rio do Norte (MRN) e *Aluminum Company of America* (ALCOA); e o último também no estado do Pará, no município de Carajás com a exploração de ferro, manganês, cobre, níquel e ouro pela Companhia Vale do Rio Doce (NETO, 2014).

A atividade de transformação mineral na região amazônica há décadas tem sido uma atividade fundamental geradora de riqueza e desenvolvimento, não apenas pelos impostos que acolhe, mas pela geração de empregos diretos e indiretos (SILVA; MEDEIROS; CHAGAS,

2014). No entanto, a atividade de exploração dos recursos naturais na Amazônia pode ocasionar impactos ambientais generalizados e profundas alterações ambientais pelas próprias características do empreendimento uma vez que despeja nos ecossistemas aquáticos originais uma variada quantidade de contaminantes que representam um risco em potencial para saúde dos indivíduos expostos (SILVA; ANDRADE, 2017). Tais aspectos contribuem significativamente para o aumento da concentração de poluentes químicos de natureza orgânica e principalmente a inorgânica, alterando o equilíbrio dos ecossistemas terrestres e aquáticos.

A pesquisa, extração e transformação mineral no estado do Pará ocorrem em quatro principais regiões: à Oeste, envolvendo os municípios de Oriximiná, Juruti, Monte Alegre, Alenquer e Óbidos; à Nordeste: Paragominas, São Domingos do Capim e Barcarena; à Sudeste: Marabá, Curionópolis, Parauapebas e Canaã dos Carajás e ao Sul: Xinguara, Ourilândia do Norte, Tucumã, São Félix do Xingu, Rio Maria, Floresta do Araguaia, Santa Maria das Barreiras e Conceição do Araguaia (IBRAM, 2015; NETO, 2014).

No estado do Pará acidentes relacionados à mineração já foram relatados, como no caso do transbordamento da barragem de contenção de um igarapé na Serra de Carajás que continha rejeitos oriundos da exploração do minério de ferro; a contaminação dos ecossistemas aquáticos ocorridos desde 2001 em Barcarena; o passivo deixado, desde a década de 1970, no fundo do Lago do Batata, em Oriximiná, e o histórico lançamento de mercúrio devido à mineração artesanal de ouro na bacia do rio Tapajós desde a década de 1970 (NETO, 2014; LIMA 2016).

Fazendo parte desses contaminantes, os metais pesados têm sido considerados substâncias tóxicas relevantes, devido a sua reatividade e toxicidade. Uma vez no ambiente, esses elementos tendem a se acumular em biota aquática e seus consumidores (CARMO et al., 2011; KUMAR et al., 2012),

No oeste do Pará, os históricos da atividade mineral está presente há décadas e comumente localizadas próximas as áreas utilizadas pelos pescadores para captura dos recursos pesqueiros, com isso, a exploração da riqueza aquícola do Oeste Paraense exige estudos monitoramento toxicológicos, pois os organismos aquáticos de água doce, além de cumprirem uma importante função como fontes proteicas acessíveis ou renda para muitas comunidades humanas, também fazem parte dos componentes fundamentais para o funcionamento e a manutenção dos ecossistemas aquáticos naturais, são considerados, também, como a principal fonte de intoxicação por metais pesados para os seres humanos, devido ocuparem diferentes níveis tróficos, podendo acumular metais pesados através do processo de bioacumulação e biomagnificação, configurando-se como bons indicadores da qualidade ambiental (LASHEEN

et al., 2012; JESUS et al., 2014; VOIGT et al., 2016). Além disso, nos últimos vinte anos a região passou por um grande crescimento econômico, aspecto que se deve a criação de uma nova fronteira agrícola do país vindo a se tornar uma das maiores regiões produtora de grãos da Amazônia Brasileira (CONAB, 2007; FAPESPA, 2015), assim como, a implantação recentemente da empresa mineradora Alcoa no município de Juruti, voltada para o beneficiamento primário da bauxita, o que reforça a importância do desenvolvimento de estudos ecotoxicológicos de forma sistemática, sobretudo frente aos poucos trabalhos desenvolvidos no que diz respeito a estimativa e concentração de metais pesados em organismos aquáticos na região até o presente momento.

Entretanto, na contramão do desenvolvimento regional, as estimativas encontram-se nos poucos trabalhos desenvolvidos com a finalidade de identificar e estimar as concentrações de metais pesados em organismos aquáticos na região. Estudos de contaminação de metais tóxicos em organismos aquáticos, de diferentes ecossistemas próximos a exploração mineral, são raros na região Oeste do Pará, visto que a maioria das pesquisas que envolve a ictiofauna estão relacionadas ao desembarque das espécies de peixes que ocorrem nessa região (BAYLEY & PETRERE Jr., 1989; RUFFINO et al., 1998; RUFFINO, 2008). Outros recursos frequentemente consumidos pelas populações locais são os crustáceos dulcícolas, apesar de sua importância econômica e alimentar, pouco se sabe, assim como os peixes, sobre a acumulação de metais pesados, em especial, os inorgânicos. Assim, as análises da vida selvagem e comunidades humanas que vivem na área do Oeste do estado do Pará, vindo a proporcionar um modelo único para estudar este tipo de exposição de origem antropogênica, pois as populações ribeirinhas da região são habituais consumidores de peixes (BERZAS-NEVADO et al., 2010).

A região oeste do estado do Pará compreende boa parte da bacia Amazônica, cuja maior cidade e polo comercial é o município de Santarém. Estudos já demonstraram a contaminação de diferentes espécies de peixes por metais pesados na Região Oeste do Pará (URYU et al., 2001; MARTÍN-DOIMEADIOS et al., 2014; FAIAL et al., 2015). Em todos esses estudos, a contaminação por Hg é evidenciada principalmente nos peixes carnívoros, embora esses estudos, em sua maioria, tenham sido realizados em peixes de mercados municipais. Além da exploração de ouro, responsável pela contaminação por Hg na região, existem também, outros novos empreendimentos de exploração mineral, como bauxita, no município de Juruti, na qual as concentrações dos metais pesados, posterior a implantação, ainda não foram determinadas, e não se sabe se tais concentrações estão de acordo com o limite máximo aceitável pela

legislação brasileira e internacional, podendo implicar em efeitos nocivos, tanto para os organismos aquáticos quanto para os consumidores de recurso pesqueiro.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A IMPORTÂNCIA DOS ESTUDOS DE MONITORAMENTO AMBIENTAL AQUÁTICO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente e sua diversidade biológica é a poluição química orgânica e/ou inorgânica. Tal fato, é decorrente dos despejos residenciais e do aumento das atividades industriais e de mineração, as quais tem contribuído para a contaminação dos ambientes aquáticos. Define-se como poluição qualquer desequilíbrio físico, químico ou biológico que possa produzir modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da biota aquática. Os ambientes aquáticos são altamente vulneráveis às substâncias químicas tóxicas. Diversas classes de compostos são agressivas a estes ecossistemas podendo ser quantificadas através do monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos (ZEITOUNI et al., 2007; DALZOCHIO et al., 2016).

O monitoramento ambiental torna-se fundamental para avaliar os impactos ambientais, pois desempenham um papel importante e crescente nos estudos envolvendo a saúde pública. Tanto nos centros urbanos como nas regiões ribeirinhas há preocupação referente aos impactos sobre a saúde humana de substâncias usadas e geradas das atividades socioeconômicas. É uma importante ferramenta para o controle, regulamentação e classificação e quantificação das substâncias tóxicas quanto ao seu potencial de risco ambiental. Portanto, o conhecimento das características geoquímicas do ambiente é fundamental nos estudos de toxicologia ambiental, o qual pode ser obtido mediante uso de protocolos de amostragem, protocolos analíticos de amostras representativas do meio (ar, água, sedimento, solo biota), pode-se determinar e distinguir a fonte (natural ou antrópica) das substâncias nocivas tanto para os animais quanto para o ser humano (USEPA, 2002; ZEITOUNI et al., 2007; SILVA, 2015; MAGALHÃES et al., 2016; DALZOCHIO et al., 2016).

2.2 OS METAIS PESADOS NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Os metais pesados é uma classificação usada para descrever os elementos que possuem uma densidade maior que 5g/cm^3 ou que possuem número atômico superior a 20, e compõe o grupo de substâncias poluidoras. Podem ser denominados elementos traços e ou metais traços. Esses elementos têm atraído cada vez mais atenção devido à necessidade de melhor compreensão de sua importância toxicológica nos ecossistemas e na saúde humana (MALAVOLTA 1994; OLIVERO-VERBEL, CABALLERO-GALLARDO, 2015).

A presença de metais potencialmente tóxicos tem despertado interesse sob vários aspectos, sobretudo em relação ao destino e os possíveis efeitos desses contaminantes sua ciclagem biogeoquímica e seus comportamento e/ou distribuição na cadeia alimentar aquática (CAJUSTE et al., 1991; MORAES, JORDÃO, 2002; SEYLER et al., 2003; SEYLER & BOAVENTURA, 2003; FIGUEIRAS et al., 2004; PAULA, 2006; ERGENE et al. 2007; OLIVI, BOTTA, ESPINDOLA, 2008; GOMES, SATO, 2011; OGUNDIRAN, OJO 2012; NASCIMENTO et al., 2015; SCHEPIS et al., 2016). Apesar de alguns deles em baixas concentrações serem essenciais aos organismos aquáticos, como Ferro (Fe), Zinco (Zn) e Manganês (Mn), por outro lado, em altas concentrações, eles podem ser tóxicos (VOLPATO et al., 2017). Outros considerados tóxicos como mercúrio (Hg), Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd), Cromo (Cr) e Níquel (Ni), não tem função biológica conhecida e geralmente apresentam toxicidade aos organismos (ESTEVEES, 1998)

Os metais pesados, ao longo dos anos, acabam se acumulando nos organismos a partir da sua exposição direta (bioacumulação) ao sedimento ou água contaminada (LIMA, SIQUEIRA, LIMA, 2006; OLIVEIRA, OLIVEIRA, MELO, 2017). Por isso, a utilização espécies de peixes com diferentes níveis tróficos na cadeia alimentar e com diferentes habitats são importantes indicadores ambientais de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais (GOMES, SATO, 2011). De acordo com os mesmos autores os peixes demersais são razoáveis bioindicadores da exposição recente de material particulados no sedimento e de possíveis contribuições antropogênicas. Peixes demersais vivem a maior parte do tempo em contato com os substratos arenosos e rochosos dos rios e lagos. Por outro lado, o fenômeno da biomagnificação é o acúmulo por via alimentação com transferência gradativa do contaminante de um nível trófico a outro (PAIM, 1995; VOIGT et al., 2016). Neste caso, os peixes pertencentes ao topo de cadeia alimentar são comumente utilizados por possuírem intrínseca relação com toda a cadeia inferior, indicando respostas de efeitos crônicos, acumulativos e persistentes no nível de cadeia além de efeitos diretos no nível do indivíduo (LINS et al., 2010).

Estudos de quantificação e qualificação de metais pesados com o objetivo de avaliar a contaminação de peixes, sedimentos e águas vêm sendo realizados no Brasil (CARMO et al., 2011; LIMA et al., 2015; VOIGT, SILVA, CAMPOS, 2016; MORAIS et al., 2016). Entretanto, no Brasil assim como na Amazônia legal, ainda são incipientes (DALZUCHIO et al., 2016).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é a responsável pela fiscalização de contaminantes em alimentos por meio dos Limites Máximos de Tolerância

(LMT) para contaminantes orgânicos e inorgânicos publicados pela Resolução Anvisa no 42 de 29 de agosto de 2013 (ANVISA, 2013). Os valores máximos estabelecidos para os metais pesados em águas, são regulamentados pelo Conselho nacional de Meio Ambiente-CONAMA, Resolução N° 357, março de 2005 (BRASIL, 2005).

2.3 ESTUDOS DOS METAIS PESADOS NA AMAZÔNIA

A região amazônica possui uma das maiores bacias hidrográficas do nosso planeta. Estudos ecotoxicológicos recentes foram realizados nos principais rios da bacia amazônica, em peixes nos seus principais rios (DÓREA et al., 2004; DURRIEU, MAURY-BRACHET; BOUDOU, 2005; BELGER; FORSBERG, 2006; BASTOS et al., 2007; BASTOS, et al., 2008; FARIAS et al., 2010; RABITTO et al., 2011; BASTOS et al., 2015; LIMA et al., 2015; VERBEL; GALLARDO, 2015; MAGALHÃES et al., 2016; SOARES et al., 2016; FERREIRA et al., 2017).

De todos os elementos contaminantes o mercúrio é sem dúvida, o mais estudado nos ecossistemas aquáticos amazônicos. É considerado como sendo um dos poluentes ambientais, com o maior impacto na biosfera. As emissões de mercúrio para o meio ambiente podem ser naturais ou antropogênicas. As emissões naturais decorrem de transformações da crosta terrestre, erupções vulcânicas e da evaporação de corpos aquáticos e minas de mercúrio. Ou por fatores socioeconômicos através de indústrias no processo da queima de combustíveis fósseis, na produção eletrolítica de cloro-soda, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos eletrônicos e odontológicos. Na agricultura como pesticida e fungicida e na mineração para agregar as partículas de ouro durante a lavagem do cascalho no processo de extração utilizadas em muitos países desenvolvidos se tornando uma das principais fontes de contaminação (LACERDA & PFEIFFER, 1992; MICARONI et al., 2000; KITAHARA et al., 2000; FADINI & JARDIM, 2001; MILLER et al., 2011; TOMIYASU et al., 2013).

Na Amazônia, a fonte de poluição por mercúrio está intimamente relacionada com a sua utilização na atividade de mineração desorganizada ou tradicional além de desmatamento, erosão do solo, e a implantação de reservatórios nos rios com a finalidade de geração de energia (CRESPO-LOPEZ et al., 2005; BERZAS-NEVADO et al., 2010; RABITTO et al., 2011; ARRIFANO et. al., 2018).

Na região amazônica, incluindo o Pará, as pesquisas executadas sobre este assunto, são voltadas principalmente para ecossistemas aquáticos que apresenta ou apresentaram histórico de exploração mineral.

Levando em consideração que um dos principais objetivos nos estudos de biomonitoramento é a avaliação das mudanças ocorridas no ambiente no decorrer do tempo, em geral, causados por ação antropogênica. Um exemplo disso é a comparação de valores de concentrações de substâncias químicas, em locais onde foram instalados grandes empreendimentos, tais como: Usinas hidrelétricas e empresas mineradoras, bem como o crescimento demográfico de uma determinada região. Sendo assim, nessas circunstâncias, tais comparações, permitem estimar as alterações causadas ao meio ambiente, levando à subsídios para distinguir os efeitos das ações humanas dos naturais (CAIRNS et al., 1993).

No estado do Pará, estudos recentes já foram conduzidos para avaliarem os níveis de metais pesados em peixes, como indicador da contaminação do sistema aquático e por razões de saúde pública (PORVANI, 1991; LACERDA et al., 1994; PALHETA & TAYLOR, 1995; LIMA et al., 2005; COLINO et al., 2009; KEHRIG et al., 2009; BARROS et al., 2010; AMARO et al., 2014; SERRÃO et al., 2014; CRUZ et al., 2015).

Na região do Oeste Paraense, as pesquisas executadas sobre este assunto, são voltadas para a contaminação de mercúrio e suas descrições e ocorrências são realizadas por meio das espécies de peixes e, atualmente, nenhuma pesquisa utilizou os crustáceos como indicadores de qualidade ambiental para a região em questão. Sendo raros os trabalhos com outros tipos de metais pesados, assim como, eventuais estudos de variações espaço-temporais que avaliem as concentrações de metais nos compartimentos dos ecossistemas aquáticos em organismos aquáticos provenientes de áreas que contenham ou não exploração mineral na região (BERZAS-NEVADO et al., 2010).

Os estudos supracitados mostram que a maioria dos estudos com o objetivo de monitorar diferentes espécies de peixes como potencial risco aos seres humanos para o Oeste do Pará, está praticamente restrita e geograficamente para a bacia do rio Tapajós, que está localizada em uma das maiores regiões dedicadas à exploração de ouro na Amazônia desde 1950, mostrando susceptibilidade dos ecossistemas aquáticos ao referido metal pesado, como mostra o capítulo 1: Metais pesados em organismos aquáticos do Oeste do Pará, página 32.

Em relação aos estudos de metais pesados nas águas dos ecossistemas aquáticos oriundos da região do Oeste paraense, Miranda et al (2009) ao trabalharem com amostras de águas ao longo da cidade de Santarém no rio Tapajós, entre o ponto comercial e a foz do rio

Maicá, no sentido montante para jusante, encontraram níveis elevados de Ferro (Fe) e Alumínio (Al) acima do permitido pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA de 2005. O metal Fe apresentou a sua maior concentração (1000,20 µg/L) em quase todos os pontos amostrados. Já as concentrações de Al foram 788,14 µg/L vindo apresentar 2,80 vezes acima, em termos de média, do permitido pelo CONAMA que é de 100,00 µg/L. Segundo o autor, esses altos valores obtidos para o Fe e Al, podem ser explicados pela característica geoquímica da região devido tais metais apresentarem mobilidade relativa regular uma vez que são constituintes naturais nas rochas da região amazônica. Oliveira, França e Rocha (2015) avaliaram a presença de metais pesados (Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Al, Zn e Hg) na água e sedimento de fundo do rio Tapajós, próximo à cidade de Itaituba, e identificaram concentrações em conformidade com a resolução ambiental (CONAMA 357/05), porém Cd, Al e Zn apresentaram concentrações superiores às definidas como máxima pela legislação. No sedimento, as concentrações dos metais analisados estiveram a baixo do limite permitido. Cd, Pb e As, são metais não essenciais, de alta toxicidade e de difícil excreção (KALAY; CANLI, 2000; MOLLERKE et al., 2003; COSTA; HARTZ, 2009). Portanto, fato dos peixes terem apresentados níveis de Cd, Pb e As abaixo do limite permitido pela legislação, indica que estes metais estão impactando os ecossistemas aquáticos da região, apresentando certo grau de disponibilidade para organismos aquáticos através da bioacumulação e biomagnificação.

A exploração dos recursos minerais na Amazônia implica num significativo impacto ambiental que não pode ser negligenciado, pois a compreensão dos ciclos naturais e as possíveis fontes de contaminação ambiental, torna os estudos de monitoramentos ecotoxicológicos fundamentais para distinguir se a origem de substâncias tóxicas no ambiente é natural ou antropogênica, e quais são os efeitos na saúde humana.

Segundo Salopek, Strazisar (1993) a produção de alumínio apresenta certas consequências ecológicas como: devastação da terra pela exploração da bauxita, usurpação de grandes áreas de terras para a construção de locais de disposição da lama vermelha, poluição em águas superficiais e subterrâneas e poluição do ar por gases resultantes de processos de eletrólise e trituração do alumínio.

Tais consequências foram evidenciadas por Pereira et al (2007) ao determinarem macroelementos, microelementos e elementos traços (Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Ba, Mn, Sr, Zn, Ni, Pb e Cu) em amostras de águas provenientes do rio Murucupi, localizado próximo a uma planta de produção de alumínio no município de Barcarena. Assim como Miranda et al (2009) também encontraram níveis de alumínio (Al: 356,04 µg/L) e Ferro (Fe: 1080,80 µg/L) acima

do limite permitido pela legislação. Estes resultados apontam para uma possível influência antropogênica na contaminação dos rios da Amazônia por efluentes da produção do alumínio.

Segundo Ruyters et al (2011) a “lama vermelha” pode aumentar a concentração de outros metais como Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe) e Níquel (Ni) no solo e ainda em sedimentos de ecossistemas aquáticos. Vale considerar que a pesquisa, extração e transformação mineral de Bauxita no baixo amazonas ocorrem em duas principais regiões: No município de Oriximiná-Pa onde existe exploração mineral de bauxita pela Mineradora Rio do Norte (MRN) desde 1969. O despejo de rejeitos de bauxita para o Lago Batata causou sérios impactos afetando principalmente a comunidade fitoplanctônica que é considerada importante para a manutenção e a resiliência das cadeias alimentares dos ecossistemas aquáticos (BOZELLI et al., 2000; HUSZAR, 2000). Assim como ocorreu no Lago do Batata, em Porto Trombetas, distrito de Oriximiná, possivelmente, os impactos produzidos pela exploração da Bauxita podem estar ocorrendo no município de Juruti, pois a menos de quinze anos foi iniciado um projeto de exploração pela mineradora ALCOA.

Os metais pesados têm sido relatados como potencialmente causadores de efeitos nocivos em diversas espécies aquáticas. Os organismos aquáticos são bons indicadores da qualidade ambiental porque ao ocuparem diferentes níveis tróficos, podem acumular metais pesados nocivos armazenando quantidades suficientes, capazes de induzir efeitos deletérios nos indivíduos expostos (MARTINEZ et al., 2004; SCHMIDT et al., 2001; LIMA Jr et al., 2002; VITEK et al., 2007; PANDEY et al., 2008; LINS et al., 2010; DAMATO, BARBIERI, 2012).

Um grande exemplo disso, está pautado na associação entre a exposição de metais pesados considerados essenciais, tais como: Manganês (Mn), Ferro (Fe) e Cobre (Cu) à certas doenças degenerativas, como a de Parkinson (GARRUTO et al., 1990). Outra, de igual relevância concentra-se na bioacumulação de Alumínio (Al) em determinadas células do cérebro de pacientes diagnosticados com a doença de Alzheimer (GOYER, 1996; BROWN, et al., 2005).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese de doutorado é identificar os principais contaminantes associados às atividades de exploração mineral na região oeste do Pará e avaliar diferentes espécies de organismos aquáticos (camarões e peixes) como indicadores de poluição da água na região do oeste do Pará.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a contaminação por mercúrio e outros elementos tóxicos em diferentes espécies de organismos aquáticos (carnívoros e filtradores) nas regiões geográficas que compõem o Estado do Pará em relação à sua presença em operações de mineração.
- Analisar o efeito da sazonalidade (período seco e chuvoso) no acúmulo de mercúrio e outros elementos tóxicos nos organismos aquáticos.
- Avaliar o grau de acúmulo de elementos tóxicos e essenciais em camarões de água doce provenientes dos rios Amazonas e Tapajós.
- Estudar o efeito da sazonalidade (período seco e chuvoso) sobre o acúmulo de elementos tóxicos e essenciais em função das zonas de captura.
- Comparar a viabilidade do uso de tecidos hepáticos e musculares de peixes (detritívoro e carnívoro) como substratos potenciais para monitorar o acúmulo de elementos tóxicos e essenciais nos ecossistemas aquáticos do oeste do Pará.

ESTRUTURA DA TESE

Esta tese foi elaborada no formato de capítulos, onde os capítulos 1, 2 e 3, representam artigos publicados em produções bibliográficas específicas da área de ciências ambientais (livro e periódico científico). O capítulo 4, será submetido em breve para periódicos científicos, seguindo a mesma linha dos capítulos aceitos.

O Capítulo 1 trata de um levantamento da literatura existente sobre os níveis de metais pesados encontrados nos principais recursos pesqueiros consumidos na região, identificando seus locais de captura.

O Capítulo 2 aborda os estudos e avaliação das concentrações de elementos tóxicos (As, Cd, Hg, Pb) e elementos traços essenciais (Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) no camarão de água doce *Macrobrachium amazonicum* na região de Santarém (Baixo Amazonas) afetada pelas atividades de mineração.

O Capítulo 3, trata do estudo do grau de contaminação por elementos tóxicos e essenciais nas principais espécies de peixes (incluindo espécies detritívoras, onívoras e carnívoras) consumidas na região do Baixo Amazonas (oeste do Pará, norte do Brasil).

O capítulo 4, aborda avaliar e comparar a viabilidade do uso de fígado e músculo de duas diferentes espécies de peixes de água doce Tucunaré *Cichla temensis*, Acarí *Pterygoplichthys pardalis* em locais de amostragem selecionados em toda a região como substratos potenciais para monitorar o acúmulo de elementos tóxicos e essenciais no ecossistema aquático na parte oeste do Estado. Por fim, as considerações finais desta tese.

4. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução no 42 de 29 de ago. 2013. **Dispõe sobre o regulamento técnico Mercosul sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 ago. 2013. Seção 1, p. 33-35.
- AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y.; HAMADA, M.; BRANCHES, F. J. P.; PFEIFFER, W. C.; KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon, **Brazil. Science of the Total Environment**, v. 175, p. 85-95, 1995.
- AKAGI, H.; NAGANUMA. Human exposure to Mercury and the accumulation of Methylmercury that is associated with gold mining in the Amazon basin, Brazil. **Journal of Health Science**, v. 46, n. 5, p. 323-328, 2000.
- AMARO, C. S. O.; JUNIOR, D. R.; SILVA, M. C. F.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, G. F. S.; PINHEIRO, M. C. N. Total Mercury (Hg-T) concentration in marketable fish in diferente seasonal periods at Ver-o-Peso Market, Belém, Pará State, Brazil. **Revista Pan-Amazônica de Saúde**, v. 5, n. 1, p. 53-60, 2014.
- ARRIFANO, G. P. F.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R. C. R.; JIMÉNEZ-MORENO, M.; RAMÍREZ-MATEOS, V.; da SILVA, N. F. S.; SOUZA-MONTEIRO, J. R.; AUGUSTO-OLIVEIRA, M.; PARAENSE, R. S. O.; MACCHI, B. M.; do NASCIMENTO, J. L. M.; CRESPO-LOPEZ, M. E. Large-scale projects in the amazon and human exposure to mercury: The case-study of the Tucuruí Dam. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 299-305, 2018.
- BARROS, B. C. V.; PINHEIRO, S. F.; PALHETA, D. C.; SILVA, C. S. Determinação de Cd, Cr e Al em tecido de peixes provenientes do rio Gelado/APA, Floresta de Carajás-PA. **HOLOS Environmental**, v. 10, n. 2, p. 195, 2010.
- BAYLEY, P. B. & M. PETRERE J. R, M. Amazon Fisheries: Assessment Methods, Current Status and Management Options. p. 385-398. In: Dodge, D. P. (Ed). Proceedings of the International Large River Symposium. **Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences**. 106. 1989.

BASTOS, W. R.; ALMEIDA, R., DÓREA, J. G.; BARBOSA, A. C. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon). **Ecotoxicology**, v. 16, p. 341-346, 2007.

BASTOS, W. R.; DÓREA, J. G.; BERNARDI, J. V. E.; LAUTHARTTE, L. C.; MUSSY, M. H.; HAUSER, M.; DÓRIA, C. R. da C.; MALM, O. Mercury in muscle and brain of catfish from the Madeira river, Amazon, Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 118, p. 90-97, 2015.

BASTOS, W. R.; REBELO, M. F.; FONSECA, M. F.; ALMEIDA, R.; MALM, O. A description of mercury in fishes from the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. **Acta amazônica**, v. 38, n. 3, p. 431 - 438, 2008.

BELGER, L.; FORSBERG, B. R. Factors controlling Hg levels in two predatory Fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 451–459, 2006.

BERZAS-NEVADO, J. J.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R.; BERNARDO, F. J. G.; MORENO, M. J.; HECULANO, A. M.; NASCIMENTO, J. L. M.; CRESPO-LÓPEZ, M. E. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: A review. **Environmental International**, v. 36, n. 6, p. 593-608, 2010.

BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; CID DE SOUZA, T. M.; LACERDA, L. D. Fish contamination and human exposure to Mercury in the Tapajós River basin, Pará State, Amazon, Brazil: a screening approach. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v. 59, p. 194-201, 1997.

BOURDINEAUD, J. DURRIEU, G.; SARRAZIN, S. L. F.; da SILVA, W. C. R.; MOURÃO, R. H. V.; OLIVEIRA, R. B. Mercurial exposure of residents of Santarém and Oriximiná cities, Pará, Brazil through fish consumption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 16, p. 12150-12161, 2015.

BOZELLI, R. L., ESTEVES, F. A.; ROLAND, F. 2000. **Lago Batata: Impacto e Recuperação de um Ecossistema Amazônico**. Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Sociedade Brasileira de Limnologia, Rio de Janeiro, 342 pp.

BRASIL. Laudo Técnico Preliminar: **Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais**. In:

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA. Minas Gerais, 2015. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticiaambientais.pdf>
Acesso em: 20 de agosto, 2016.

BRASIL, **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente** – CONAMA. Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Resoluções do CONAMA. Brasília: MMA, 2006. 808p.

BRABO, E. S.; SANTOS, E. O.; JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F. Mercury levels in fish consumed by the Sai Cinza indigenous Community, Munduruku Reservation, Jacareacanga County, State of Pará, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 15, n. 2, p. 325-331, 1999.

BRABO, E.; SANTOS, O, E.; JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F.; FAIAL, K. F. Mercury contamination of fish and exposures of an indigeneous community in Pará State, Brazil. **Environmental Research**, v. 84, p. 197–203, 2000.

BROWN, R. LOCKWOOD, A. H.; SONAWARE, B. R. Neurodegenerative diseases: an overview of environmental risk factors. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 9, p. 1250-1256, 2005.

CAIRNS Jr., J.; McCORMICK, P. V.; NIEDERLEHNER, B. R. A proposal framework for developing indicators of ecosystem health. **Hydrobiologia**, 263:1-44, 1993.

CAJUSTE, J. L., CARRILLO, G., COTA, G. E. and LARID, R. J. The distribution of metals from water in the Mexican valley of Mezquital. **Water Air Soil Pollut.**, v. 57, n. 58: 763–771, 1991.

CARMO, C. A.; ABESSA, D. M. S.; NETO, J. G. M. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. **O mundo da Saúde**, v. 35, n. 1, p.- 64-70, 2011.

CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. Increase of the background human exposures to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v. 61, p. 202-9, 1998.

COLINO, E. C.; PALHETA, D. C.; SARAIVA, A.; CARDOSO, E. C. Níveis de metais pesados em Piramutabas (*Brachyplatystoma vailantii*) capturadas na Baía do Marajó e comercializadas no município de Belém/PA. **Veterinária em Foco**, v. 6, p. 147-153, 2009.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Corredores de Escoamento da Produção Agrícola** - Corredor do Rio Madeira. Brasília, 2007. 78 p.

BRASIL, **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente** – CONAMA. Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Resoluções do CONAMA. Brasília: MMA, 2006. 808p.

COSTA, S. C. C.; HARTZ, S. M. Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba lake, Southern Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 241-250, 2009.

CRESPO-LÓPEZ, M. E.; HERCULANO, A. M.; CORVELO, T. C.; do NASCIMENTO, J. L. M. Mercurio y neurotoxicidad. **Revista de Neurologia**, v. 40, p. 441–7, 2005.

CRUZ, A. S.; PEREIRA J, JOÃO B.; CARVALHO, F. I. M.; NUNES, P. O.; ALVES, B. S. F.; PALHETA, D. C.; DANTAS F.; HERONIDES A.; DANTAS, K. G. F. Study of the Distribution of Metals in Tissues of Fish from Amazon Region. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1935-1951, 2015.

DALZUCHIO, T.; RODRIGUES, G. Z. P.; PETRY, G. G.; SILVA, L. B. The use of biomarkers to assess the health of aquatic ecosystems in Brazil: a review. **International Aquatic Research**, v.8, n. 4, p. 283-298, 2016.

DAMATO, M.; BARBIERI, E. Estudo da toxicidade aguda e alterações metabólicas provocadas pela exposição do Cádmio sobre o peixe *Hyphessobrycon callistus* utilizado como indicador de saúde ambiental. **O mundo da Saúde**, v. 36, n. 4, p. 574-581, 2012.

DÓREA, J. G.; BARBOSA, A. C.; SOUZADE, J.; FADINI, P.; JARDIM, W. Piranhas (*Serrasalmus* spp.) as markers of mercury bioaccumulation in Amazonian ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 57–63, 2004.

DURRIEU, G.; MAURY-BRACHET, R.; BOUDOU, A. Goldmium and Mercury contamination of the piscivorous Fish *Hoplias aimara* in French Guiana (Amazon basin). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 60, p. 315–323, 2005.

ERGENE, S.; ÇAVAS, T.; ÇELIK, A.; KÖLELI, N.; KAYA, F.; KARAHAN, A. Monitoring of nuclear abnormalities in peripheral erythrocytes of three fish species from the Goksu Delta (Turkey): genotoxic damage in relation to water pollution. **Ecotoxicology**, v. 16, n. 4, p. 385-391, 2007.

- ESTEVES, F. A. (1998) **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 602p
- FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. **Science of the Total Environment**, v. 275, p. 71-82, 2001.
- FAIAL, K. R. F.; SANTOS, E. C. O.; BRABO, E. S.; SÁ, G. C.; de JESUS, I. M.; LIMA, M. O.; MENDES, R. A.; MASCARENHAS, A. F. S. Níveis de mercúrio em peixes do rio Trombetas no Baixo rio Amazonas: Uma área sem influência da garimpagem. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 13, n. 1, p. 237-248, 2005.
- FAIAL, K.; DEUS, R.; DEUS, S.; NEVES, R.; JESUS, I.; SANTOS, E.; ALVES, C. N.; BRASIL, D. Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 30, p. 66-76, 2015.
- FAPESPA, Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas do Pará. **Boletim Agropecuário do Estado do Pará 2015**. Belém, nº 1, julho 2015. 38 p.
- FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I.; SANTOS, J. O.; VASCONCELLOS, M. B.; PESSÔA, A.; AGUIAR, J. P. L.; YUYAMA, L. Cooking process evaluation on Mercury content in fish. **Acta Amazonica**, v. 40, n. 4, p. 741-748, 2010.
- FERREIRA, C. M. A.; EGLER, S. G.; YALLOUZ, A. V.; IGNÁCIO, A. R. A. Semiquantitative determination of total Mercury in *Pygocentrus nattereri* Kner, 1858 and sediment at the plateau of Upper Paraguai River, Brazil. **Chemosphere**, v. 174, p. 604-612, 2017.
- FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of the Total Environment**, v. 330, p. 115–129, 2004.
- FREITAS, C. M.; BARCELLOS, C.; HELLEN, L.; LUZ, Z. M. P. Desastres em barragens de mineração: lições do passado para reduzir riscos atuais e futuros. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 28, n. 1, p. 1-4, 2019.
- GARRUTO, R. M.; YANAGIHARA, R.; GAJDUSEK. Models of environmental induced neurological disease: epidemiology and etiology of amyotrophic lateral sclerosis and parkinsonism-dementia in the Western Pacific. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 12, n. 1-2, p. 137-151, 1999.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Saúde & Ambiente em Revista**, v. 6. n. 1, p. 24-30, 2011.

GOYER, R. A. **Toxic effects of metals**. IN: Amdur MO, Dull J, Klaassen CD, eds. Casareh and Doulls. **Toxicology The Basic Science of Poisons**. 4. ed. New York: Pergamon Press; p. 639-646, 1996.

HUSZAR, V. L. M., 2000. Fitoplâncton. In Bozelli, R. L., F. A. Esteves & F. Roland (eds), **Lago Batata: Impacto e Recuperação de um Ecossistema Amazônico**. Instituto de Biologia -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Limnologia, Rio de Janeiro: 89–104.

IBRAM, **Informações sobre a economia mineral Brasileira**, (2015), IBRAM, p. 25.

JESUS, I. S.; MEDEIROS, R. L. S.; CESTARI, M. M. BEZERRA, M. A.; AFFONSO, P. R. A. M., **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v. 92, p. 551-556, 2014.

KALAY, M.; CANLI, M. Elimination of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) metals from tissues of a freshwater fish *Tilapia zilli*. **Turkish Journal of Zoology**, v. 24, p. 429-436, 2000.

KEHRING, H. A.; HOWARD, B. M.; MALM. Methylmercury in a predatory fish (*Cichla* spp.) inhabiting the Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, v. 154, p. 68-76, 2008.

KEHRIG, H. A.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; SANTOS, H. S. B.; MALM, O.; AKAGI, H. Methyl and total Mercury found in two Man-Made Amazonian reservoirs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1142-1152, 2009.

KITAHARA, S. E.; OKADA, I. A.; SAKUMA, A. M.; ZENEBON, O.; JESUS, R. S.; TENUTA-FILHO, A. Mercúrio total em pescado de água doce. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 267-273, 2000.

KUMAR, B.; SAJWAN, K. S.; MUKHERJEE, D. P. Distribution of heavy metals in value coastal fishes from north east coast of India. **Turk Journal Fishsries and Aquattic Science**, v. 12, p. 81-88, 2012.

LACERDA, L. D.; BIDONE, E. D.; GUIMARÃES, A. F.; PFEIFFER, W. C. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas River System. Carajas Region, Amazon. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 66, p- 373–379. 1994.

LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C. Mercury from gold mining in the amazona environmental: an overview. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 155-160, 1992.

LASHEEN, M. R.; ABDEL-GAWAD, F. K.; ALANENY, A.; ABD EL BARY, H. M. H. Fish as Bio indicators in aquatic environmental pollution assessment: A case study in Abu-Rawash area, Egypt. **World Applied Sciences Journal**, v. 19, n. 2, p. 265-275, 2012.

LIMA, M. O. Amazônia, uma história de impactos e exposição ambiental em paralelo à instalação de grandes empreendimentos na região. **Revista Pan-Amazônica de Saúde**, v. 7, n. 2, p. 9-11, 2016.

LEBEL, J.; ROULET, M.; MERGLER, D.; LUCOTTE, M.; LARRIBE, F. Fish diet and Mercury exposure in a riparian amazonian population. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 97, p. 31-44, 1997.

LIMA, A. P. S.; MÜLLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. S.; ALVES, C. N.; BENTES, M. H. S.; BRABO, E.; SANTOS, E. O. Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. **Environmental Research Section A**, v. 15, n. 2, 325-331, 2000.

LIMA, D. P.; SANTOS, C.; SILVA, R. S.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta amazônica**, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015.

LIMA, A. P. S.; SARKIS, J. E. E. S.; SHIHOMATSU, H. M. S.; MÜLLER, R. C. S. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State, Brazil. **Environmental Research**, v. 97, n. 3, p. 236–244, 2005.

LIMA, E. A. R.; SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N. Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeld. Ciências Naturais**. v. 1, n. 1, p. 105-114, 2006.

LIMA Jr, R. G. S.; ARAÚJO, F. G.; MAIA, M. F.; PINTO, A. S. S. B. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande bays, Rio de Janeiro. **Brazil Environmental Research**, 89: 171-179, 2002.

LINO, A. S.; KASPER, D.; GUIDA, Y. S.; THOMAZ, J. R.; MALM, O. Mercury and selenium in fishes from the Tapajós River in the Brazilian Amazon: An evaluation of human exposure. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 48, p. 196-201, 2018.

- LINS, J. A. P. N.; KIRSCHNIK, P. G.; QUEIROZ, V. S.; CIRIO, S. M. Uso de peixes como biomarcadores para o monitoramento ambiental aquático. **Revista Acadêmica: Ciência Agrárias e Ambientais**, v. 8, n. 4, p. 468-484, 2010.
- LOPES, L. M. N. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. **Sinapse múltipla**, v. 5, n. 1, p. 1-14, 2016.
- MAGALHÃES, G. C.; FANTIN-CRUZ, I.; DORES, E. F. G de C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 4, 2016.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Produquímica, 95p. 1994.
- MALM, O.; BRACHES, F. J.; AKAGI, H.; CASTRO, M. B.; PFEIFFER, W. C.; HARADA, M.; BASTOS, W. R.; KATO, H. Mercury and methylmercury in Fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. **Science Total Environmental**, v. 11, p. 141-50, 1995.
- MARTÍN-DOIMEADIOS, R. C. R. M.; NEVADO, J. J. B.; BERNARDO, F. J. G.; MORENO, M. J.; ARRIFANO, G. P. F.; HERCULANO, A. M.; NASCIMENTO, J. L.; CRESPO-LÓPEZ, M. E. Comparative study of Mercury speciation in comercial fishes of the Brazilian Amazon. **Environmental Science Pollution Research**, v. 21, p, 7466-7479, 2014.
- MARTINELLI, M. C.; McGRATH, D. Mercury acumulation in the pirarucu *Arapaima gigas* (Cuvier, 1829) in the lower Amazonian varzea. **Boletim do Museu Emílio Goeldi. Zoologia** v. 15, n. 1, p. 7-22 1999.
- MARTINEZ, C. B. R.; NAGAE, M. Y.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Acute morphological and physiological effects of lead in the neotropical fish *Prochilodus lineatus*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 64, n. 4, p. 797-807, 2004.
- MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487-495, 2000.
- MILANEZ, B. Mineração, ambiente e sociedade: Impactos complexos e simplificação da legislação. **Boletim Regional, Urbano e Ambiental**, v. 16, p. 93-101, 2017.
- MILLER, M. B.; GUSTIN, M. S.; ECKLEY, C. S. Measurement and scaling of air–surface mercury exchange from substrates in the vicinity of two Nevada gold mines. **Science Total Environmental**, v. 409, n. 19, p. 3879–3886, 2011.

- MIRANDA, R. G.; PEREIRA, S. F. P.; ALVES, D. T. V.; OLIVEIRA, G. R. F. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia-Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. **Revista Ambiente & Água**. v. 4, n. 2, p-75-92, 2009.
- MÖLLERKE, R.; NOLL, L. B.; SANTO, M. A. B. E.; NORTE, D. M. Níveis de arsênio total como indicador biológico, na avaliação da Qualidade do pescado (*Leporinus obtusidens* and *Pimelodus maculatus*) do Lago Guaíba em Porto Alegre, RS-Brasil. **Revista Instituto Adolfo Luz**, v. 62, n. 2, p. 117-121, 2003.
- MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.
- MORAIS, C. R.; CARVALHO, S. M.; ARAUJO, G. R.; SOUTO, H. N.; BONETTI, A. M.; MORELLI, S.; JÚNIOR, E. O. C. Assesment of water quality and genotoxic impacto by toxic metals in *Geophagus brasiliensis*. **Chemosphere**, v. 152, p. 328-334, 2016.
- NASCIMENTO, B. L. M.; GOMES, D. R. C. S.; COSTA, G. P.; ARAÚJO, S. S.; SANTOS, L. C. A.; OLIVEIRA, J. D. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb (II), e Fe (III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz-MA, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, v. 3, p. 369-378, 2015.
- NETO, R. C. A (2014) **expansão da exploração mineraria na Amazônia e suas consequências**. Disponível em: <[http:// www.forumcarajas.org.br](http://www.forumcarajas.org.br) >. Acesso em: 01 de outubro. 2015.
- OLIVEIRA, H. S. P.; FRANÇA, S. C. A.; ROCHA, E. J. P. Atividades de mineração e avaliação de metais em água superficial, sedimento de fundo e peixes no rio Tapajós. pp. 195-221. *In*: VIEIRA, I. C. G.; JARDIM, M. A. G.; ROCHA, E. J. P. (org). **Amazônia em tempo: estudos climáticos e socioambientais**. Belém: UFPA: MPEG: EMBRAPA. pp. 461, 2015.
- OLIVEIRA, E. S.; OLIVEIRA, G. M. T. S.; MELO, N. F. A. C. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de Vila do Conde, Rio Pará-Brasil. **Revista Espacios**. v. 38, 39, p. 25-36, 2017.
- OLIVERO-VERBEL, J.; CABALLERO-GALLARDO, K.; TURIZO-TAPIA, A. Mercury in the gold mining district of San Martin de Loba, South of Bolivar (Colombia), **Environmental Science. Pollution. Research**, v. 22, p. 5895–5907, 2015.

- OGUDIRAN, M. B.; OJO, A. S. Determination of fat contents, Iodine values, trace an toxic metals in commonly consumed frozen fish in Nigeria. **American Journal of Food Technology**, v. 7, n. 1, p. 34-42, 2012.
- OLIVI, C. R. C. P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão de avaliação. **Química nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- PAIM, D. J. **Lead in the environment**. In: Hoffman, D. J.; Rattner, B. A.; Burton, G. A.; Cairns, J (Eds.). Handbook of ecotoxicology. Boca Raton: Lewis, 1995; 356-391.
- PALHETA, D.; TAYLOR, A. Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 168, p.63-69, 1995.
- PANDEY, S.; PARVEZ, S.; ANSARI, R. A.; ALI, M.; KAUR, M.; HAYAT, F.; AHMAD, F.; RAISUDDIN, S. Effects of exposure to multiple trace metals on biochemical, histological and ultrastructural features of gills of a freshwater fish, *Channa punctata* Bloch. **Chemico-Biological Interactions**, 174 (2008) 183–192, 2008.
- PASSOS, F. L.; COELHO, P.; DIAS, A. (Des) territórios da mineração: planejamento territorial a partir do rompimento em Mariana, MG. **Cadernos Metrópole**, v. 19, n. 28, p. 269-297, 2017.
- PASSOS, C. J. S; SILVA, D. S; LEMIRE, M.; FILLION, M.; GUIMARÃES, J. R. D.; LUCOTTE, M.; MERGLER, D. Daily mercury in take in fish-eating populations in the Brazilian Amazon. **Journal Exposure Science Environmental Epidemiology**, v. 18, p. 76-87, 2008.
- PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. **Tchê-Química**, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.
- PEREIRA, S. F.; LIMA, M. A.; FREITAS, K. H.; MESCOUTO, C. S.; SARAIVA, A. F. Estudo químico ambiental do rio Murucupi-Barcarena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Revista Ambiente e Água**, v. 2, n. 3, p. 62-82, 2007.
- PORVARI, P. Mercury levels of fish in Tucurui hydroelectric reservoir and in river Moju in Amazonia, in the state of Para, Brazil. **Science Total Environmental**, v. 175, n. 2, p. 109-117, 1995.
- RABITTO, I. S.; BASTOS, W. R.; ALMEIDA, R.; ANJOS, A.; HOLANDA, I. B. B.; GALVÃO, R. C. F.; NETO, F. F.; MENEZES, M. L.; SANTOS, C. A. M.; RIBEIRO, C. A. O.

Mercury and DDT exposure risk to fish-eating human population in Amazon. **Environment International**. v. 37,56–65, 2011.

RODRIGUES, R. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; ICHIARA, A. H.; SOUZA, T. M. C.; BIDONE, E. D.; BELLIA, V.; HACON, S.; SILVA, A. R. B.; BRAGA, J. B. & FILHO, B. S., 1994. Introdução. *In: Estudo dos Impactos Ambientais Decorrentes do Extrativismo Mineral e Poluição Mercurial no Tapajós – Pré-Diagnóstico* (E. D. Bidone & R. M. Rodrigues, org.), pp. 1-28, Rio de Janeiro: Editora Cetem/CNPq.

RUFFINO, M. L.; ISAAC, V. J. & MILSTEIN, A. Fisheries ecology in the lower Amazon: a typical artisanal practice in the tropics. **Ecotropica**, v. 4, p. 99-114, 1998.

RUFFINO, M. L. Sistema integrado de estatística pesqueira Para a Amazônia. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 3, p. 193-204, 2008.

RUYTERS, S.; MERTENS, J.; VASSILIEVA, E.; DEHANDSCHUTTER, B.; POFFIJN, A.; SMOLDERS, E. The red mud accident in Ajka (Hungary): plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. **Environmental Science Technology**., v. 45, n. 4, p. 1616–1622, 2011.

SANTOS, E. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S.; FAYAL, K. F.; FILHO, G. C.; LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C.; SILVA, A. P. CÂMARA, V. M. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 6, n. 2, p. 171-185, 2003.

SANTOS, L. S. N.; MÜLLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. S.; ALVES, C. N.; BRABO, E. S.; SANTOS, E. O. Evaluation of total mercury concentrations in fish consumed in the municipality of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. **Science Total Environmental**, v. 261, p. 1-8, 2000.

SALOPEK, B.; STRAZISAR, J. **The influence of Red Mud impoudments on the enviroment. Light Metals**, ISBN: 0-87339-197-7 p. 41-44, fevereiro,1993.

SCHEPIS, W. R.; MEDEIROS, T. V.; SILVA, S. A.; ABESSA, D. M. S. Toxicidade aguda e contaminação por metais em sedimentos do rio dos Bugres, Ilha de São Vicente, SP. **Braz. Journal Aquatic Science Technology**, v. 20, 1, p. 42-53, 2016.

- SCHMIDT, C. J.; CALDWELL, C. A.; OLSEN, B.; SERDAR, D. Inhibition of Erythrocyte δ -Aminolevulinic Acid Dehydratase (ALAD) Activity in Fish from Waters Affected by Lead Smelters. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 77 n. 1, p. 99-119, 2001.
- SERRAO, C. R. G.; PONTES, A. N.; PALHETA, D. C.; DANTAS, K. G. F.; DANTAS-FILHO, H. A. Biomonitoring of Metallic Elements in Freshwater Fish of Amazon. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1661-1676, 2014.
- SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1345–1361, 2003.
- SILVA, M. L.; ANDRADE, M. C. K. Os impactos ambientais da atividade mineradora. **Cadernos Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 11, n. 6, p. 67-82, 2017.
- SILVA, D. S.; LUCOTTE, M.; PAQUET, S.; DAVIDSON, R. Influence of ecological factors and of land use on mercury levels in fish in the Tapajós River basin, Amazon. **Environmental Research**, v. 109, p. 432-446, 2009.
- SILVA, D. S.; LUCOTTE, M.; ROULET, M.; POIRIER, H.; MERGLER, D.; CROSSA, M. Mercúrio nos peixes do rio Tapajós, Amazônia Brasileira. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 1, n. 1, p. 1-31, 2006.
- SILVA, J. M. P.; MEDEIROS, G. R. N.; CHAGAS, C. A. N. Geografia e Mineração no Pará. **Revista do Instituto Histórico e Geográfico do Pará**, v. 1, n. 1, p. 01-12, 2014.
- SILVA, C. G.; OLIVEIRA, F. F.; GOMES, J. B.; MONTEIRO, I. P. Limites planetários: Poluição química, uma questão de saúde pública. **Revista do CDS**, v. 1, n. 4, p. 1-46, 2015.
- SILVA, N. M. N.; SILVA, A. A.; BRAGA, T. M. P.; JÚNIOR, C. H. F. Diagnóstico do comércio de Pirarucu nos mercados e feiras de Santarém, Pará. **Biota amazônica**, v. 6, n. p. 49-53, 2016.
- SOARES, J. L. F.; GOCH, Y. G. F.; PELEJA, J. R. P.; FORSBERG, B. R.; LEMOS, E. J. S.; SOUSA, O. P. Bioacumulação de Mercúrio total (HgT) e hábitos alimentares de peixes da bacia do Rio Negro, Amazônia, Brasil. **Biota Amazônia**, v. 6., n. 1, p-102-106, 2016.
- TOMIYASU, T.; KONO, Y.; KODAMATANI, H.; HIDAYATI, N.; RHAJOE, J. The distribution of Mercury around the small-scale gold mining are along the Cikaniki river, Bogor, Indonesia. **Environmental Research**, v. 125, p. 12-19, 2013.

URYU Y.; MALM, O.; THORNTON, I. PAYNE, I.; CLEARY, D. Mercury contamination of fish and its implications for other wildlife of the Tapajós Basin, Brazilian Amazon. **Conservation Biology**, v. 15, n. 2, p-438-446, 2001.

USEPA, (United States Environmental Protection Agency). **Guidelines for the health: risk assessment guidance for superfund (RAGS)**, 2002.

VERA, Y. M.; CARVALHO, R. J.; CASTILHO, Z. C.; KURTZ, M. J. R. **Acumulo de mercúrio em Tucunarés da Amazônia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007, 60 p. (Série Gestão e Planejamento Ambiental, 08)

VERBEL, J. O.; GALLARDO, K. C. Mercury in the gold mining district of San Martín de Loba, South of Bolívar (Colombia). **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 5895-5907, 2015.

VIEIRA, J. L. F.; GOMES, A. L. S.; SANTOS, J. P. N.; LIMA, T. C. D.; FREITAS Jr., J. A.; PINHEIRO, M. C. N. Mercury distribution in organs of two species of fish from Amazon region. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87, p. 377-380, 2011.

VITEK, T.; SPURNY, P.; MARES, J.; ZIKOVA, A. Heavy metal contamination of the Loucka River water ecosystem. **Acta Veterinaria Brno**. v. 76, p. 149-154, 2007.

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P.; CAMPOS, S. X. Avaliação de bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com sedimento e água de reservatório. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p.180-188, 2016.

VOLPATO, S. B.; MENEZES, C. T. B.; SAILVA, J. V. F. Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na bacia hidrográfica do rio Urussanga, Santa Catarina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 313-316, 2017.

ZEITOUNI, C. F.; BERTON, R. S.; ABREU, C. A. Fitoextração de Cádmio e Zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia, Campinas**, v.66, n.4, p. 649-657, 2007.

ZONTA, M.; TROCATE, C. (Eds.). **Antes fosse mais leve a carga: reflexões sobre o desastre da Samarco/Vale/BHP**. Marabá: Editorial Iguana, v. 2. p. 237, 2016.

CAPÍTULO 1- Metais pesados em organismos aquáticos do Oeste do Pará ¹

1. Introdução

A região do oeste do Pará é conhecida por atividade pecuária e mais recentemente agricultura mecanizada (principalmente soja), bem como por atividades de mineração. Além da exploração do ouro, responsável pela contaminação por mercúrio (Hg) na região, existem projetos de exploração de bauxita em Oriximiná e novos empreendimentos de exploração mineral, como bauxita, em Juruti. Essas atividades podem ter impactos negativos no ecossistema aquático, levando à presença e/ ou acúmulo de resíduos de elementos tóxicos em peixes que fazem parte do cotidiano alimentar da região (ALBUQUERQUE et al., 2020).

O monitoramento dos ecossistemas torna-se fundamental para avaliar os impactos ambientais de atividades de exploração mineral, uma vez que a contaminação de alimentos por elementos minerais é importante em relação à saúde pública uma vez que o excesso de metais tóxicos ou potencialmente tóxicos é relacionado com efeitos deletérios a saúde humana (PASSOS et al., 2008). O monitoramento ambiental torna-se uma importante ferramenta para o controle, regulamentação, classificação e quantificação das substâncias tóxicas, sendo que o conhecimento das características geoquímicas do ambiente é fundamental nos estudos de toxicologia ambiental, o qual pode ser obtido mediante uso de protocolos de amostragem, protocolos analíticos de amostras representativas do meio (ar, água, sedimento, solo e biota), pode-se determinar e distinguir a fonte (natural ou antrópica) das substâncias nocivas tanto para os animais quanto para o ser humano (USEPA, 2002; SILVA, 2015; MAGALHÃES et. al., 2016). Com isso, o objetivo do nosso estudo é realizar um levantamento da literatura existente sobre os níveis de metais pesados encontrados nos principais recursos pesqueiros consumidos na região, identificando seus locais de captura.

1.2 Os metais pesados nos ecossistemas aquáticos

Os metais podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de maneira natural, por meio do aporte atmosférico e chuvas, pela liberação e transporte a partir da rocha matriz ou outros compartimentos do solo onde estão naturalmente. E, artificialmente, através das

¹ Capítulo publicado no livro Sociedade, Natureza e Desenvolvimento na Amazônia: Volume I. Sua formatação segue as normas do livro.

atividades socioeconômicas, por meio de efluentes urbanos e industriais, além do escoamento de resíduos de áreas agrícolas e minerais (PAULA, 2006; GOMES; SATO, 2011). No ambiente aquático, os metais pesados são distribuídos nos diversos compartimentos do ambiente, como solo, plantas, animais e sedimentos. Especificamente nos sedimentos, além de acumularem contaminantes, funcionam como um sistema de depósito e como uma fonte de contaminação para a biota aquática (SCHEPIS et al., 2016). Ao longo dos anos, acabam se acumulando nos organismos a partir da sua exposição direta (bioacumulação e biomagnificação) ao sedimento ou água contaminada (OLIVEIRA et al., 2017). Por isso, a utilização de espécies de peixes com diferentes níveis tróficos na cadeia alimentar e com diferentes habitats são importantes indicadores ambientais de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais (GOMES; SATO, 2011; PANDEY et al., 2008; DAMATO; BARBIERI, 2012).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é a responsável pela fiscalização de contaminantes em alimentos por meio dos Limites Máximos de Tolerância (LMT) para contaminantes orgânicos e inorgânicos publicados pela Resolução Anvisa nº 42 de 29 de agosto de 2013. (ANVISA, 2013).

Na Amazônia Brasileira, o oeste do Pará é um dos mais afetados pelas atividades de mineração. No município de Itaituba, a extração de ouro é uma atividade comum, geralmente não regulamentada; em Porto Trombetas (Oriximiná), a exploração de bauxita é realizada desde 1969; e em Juruti, um projeto de exploração de bauxita foi iniciado nos últimos 10 anos. Inúmeros acidentes relacionados à mineração têm sido relatados na região, como a descarga direta de efluentes compreendendo rejeitos de bauxita ricos em óxidos de ferro (Fe), alumínio (Al) e silício (Si) no Lago Batata, em Oriximiná, entre 1979 e 1989 (LIN; CARAMASCHI, 2005) e o histórico acidente de contaminação por mercúrio na bacia do Rio Tapajós, associado à mineração artesanal de ouro (MIRANDA et al., 2009; LIMA, 2016). A região também é conhecida por atividades agrícolas, principalmente o cultivo de milho e soja, que levaram a um intenso desmatamento (TOLEDO, 2013, AGUIAR et al., 2014). É provável que todas essas atividades tenham um impacto significativo na poluição, mas apenas o impacto do mercúrio foi avaliado (BERZAS-NEVADO et al., 2010).

Estudos já relataram a interação de metais com os habitats da região. Miranda et al 2009, avaliaram Ca, Mg, Al, Fe, Ba, Mn, Sr, Ti, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn e Hg na qualidade da água do Rio Tapajós, no encontro com o Rio Amazonas, às margens da cidade de Santarém e encontraram concentrações de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) abaixo da estabelecida

pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA 357/ 05. Cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As), são metais não essenciais, de alta toxicidade e de difícil excreção (COSTA; HARTZ, 2009). Portanto, o fato dos metais terem apresentados níveis de cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênio (As) abaixo do limite permitido pela legislação, indica que estes metais estão impactando os ecossistemas aquáticos da região, apresentando certo grau de disponibilidade para organismos aquáticos através da bioacumulação e biomagnificação. Apesar disso, apenas mercúrio (Hg), cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e selênio (Se) foram estudados utilizando os peixes como bioindicadores de contaminação ambiental na região. Desde a grande história da poluição por mercúrio (Hg) na região Amazônica, um grande número de estudos avaliou o acúmulo de mercúrio em peixes para consumo humano no oeste do Pará (Tabela 1), apresentando concentrações da mesma magnitude ou ainda maior que os registrados em outros ecossistemas no Pará (PORVANI, 2005; LACERDA et al., 1994; LIMA et al., 2005; KEHRING et al., 2009; VIEIRA et al., 2011; AMARO et al., 2014) na Amazônia brasileira (REUTHER, 1994; MÁRSICO et al., 1999; HYLANDER et al., 2000; LEADY; GOTTGENS, 2001; BELGER; FORSBERG, 2006; OLIVEIRA et al., 2010; LACERDA et al., 2014; HACON et al., 2014; BASTOS et al., 2015; LIMA et al., 2015; AZEVEDO-SILVA et al., 2016; SOUZA-ARAÚJO et al., 2016; FERREIRA et al., 2017; DA SILVA et al., 2019), em outros ecossistemas no Brasil (RODRIGUES; FORMOSO, 2006; KASPER et al., 2009; ANJO et al., 2010; ARANTES et al., 2016).

Para avaliar a extensão da poluição ambiental causada pelo mercúrio na Amazônia, Akagi et al. (1995) avaliaram as concentrações de mercúrio total em peixes, provenientes de cinco aldeias de pescadores situadas na bacia do Rio Tapajós. Os resultados encontrados para o mercúrio total variaram entre 0,08 em pirarucu (*Arapaima* sp.), coletado próximo da cidade de Santarém a 3,82 ng/mg, maior concentração em *Brachyplatystoma filamentosum*. Mais de 58% das amostras continham concentrações acima de 0,5 µg/g, limite permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Os valores médios de mercúrio total das amostras de peixes estudados foram de 0,78 ng/mg no Rio Rato, 0,49 ng/mg no Rio Tapajós, em pontos próximos a Brasília Legal, 0,7 ng/mg em Itaituba e 0,22 ng/mg para peixes coletados próximos ao município de Santarém.

Malm et al. (1995) avaliaram amostras de espécies de peixes das principais cidades e vilarejos ao longo da bacia do Rio Tapajós (Alta Floresta, Rio Rato, Itaituba, Brasília Legal, Ponta de Pedra e Santarém). 80% dos peixes analisados eram predominantemente de hábito carnívoro e somente estes apresentaram concentrações de mercúrio acima do limite permitido

pela legislação brasileira. Os peixes da parte superior do sistema fluvial apresentaram valores mais altos, em vários lugares acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (0,5 ppm). Esse é o caso da Alta Floresta, Rio do Rato, Itaituba e Brasília Legal, o valor médio de 0,69 $\mu\text{g/g}$ em 43 peixes carnívoros coletados. Todavia, as concentrações de mercúrio extremamente elevadas assemelham-se com as concentrações encontradas por Akagi et al. (1995), ou seja, são da mesma espécie *B. filamentosum* originário do ponto de amostragem de Alta Floresta (2,95 e 3,77 $\mu\text{g/g}$). Entretanto, na parte inferior da bacia do Rio Tapajós (Ponta de Pedras e Santarém), o valor médio para o mesmo grupo carnívoro (17 espécimes) foi de 0,19 $\mu\text{g/g}$.

Bidone et al. (1997) analisaram 238 espécimes de peixes (41% carnívoros e 59% não carnívoros), provenientes do Rio Tapajós, entre as cidades de Jacareacanga e Itaituba. As concentrações médias de mercúrio encontradas em espécies carnívoras foram de 420 $\mu\text{g/kg}$ e 62 $\mu\text{g/kg}$ para espécies não-carnívoras. Entre os peixes analisados, 27 espécimes (11,3%) apresentaram concentrações médias de mercúrio superiores a 500 $\mu\text{g/kg}$, acima do limite permitido pela legislação brasileira. Ainda no mesmo ano, Lebel et al., 1997 avaliaram tecido muscular de 181 peixes coletados em março de 2005 (período chuvoso na região) em ecossistemas aquáticos de uma pequena aldeia localizada as margens do Rio Tapajós, próximo ao município de Brasília Legal. Infere que 34 peixes (25,8% das espécies) apresentaram níveis acima de 0,5 $\mu\text{g/g}$ de mercúrio e que todos estavam entre as espécies piscívoras. Entretanto, diferentemente de Akagi et al. (1995) e Malm et al. (1995) que encontraram em seus estudos as maiores concentrações de mercúrio em exemplares de *B. filamentosum* provenientes do alto Rio Tapajós, Lebel et al., 1997 encontraram em sua pesquisa a maior concentração de mercúrio 1,34 $\mu\text{g/g}$ em peixe da família Anostomidae.

Castilho et al., 1998, avaliaram os níveis de mercúrio de 542 espécimes pertencentes a 22 espécies de peixes classificadas como carnívoras (onívoras predadoras e consumidores ictiófagos ou terciários); e não carnívoras (detritívoras, herbívoras, onívoras e planctívoras) provenientes de duas localidades situadas às margens do Rio Tapajós. A primeira zona de coleta, considerada pelos autores como área contaminada pela exploração do ouro ocorreu entre as cidades de Jacareacanga e Itaituba com um total coletado de 238 espécimes de 15 espécies de peixes do local contaminado. Todavia, o segundo local de coleta foi proveniente de um rio pertencente ao sistema lacustre próximo da cidade de Santarém, a 250 km a jusante do primeiro ponto amostral e, de acordo com os autores, não possui contaminação, com um total de 303 espécimes coletados, pertencente a 16 espécies. Os resultados mostraram que as concentrações

médias de mercúrio foram maiores em peixes carnívoros 420 µg/kg (ictiófagos ou terciários 448 µg/kg e onívoros 381 µg/kg) em relação aos peixes não carnívoros que apresentaram uma média de 62 µg/kg (detritívoros 90 µg/kg, herbívoros 49 µg/kg, onívoros 72 µg/kg), oriundos da área contaminada. Não foram mensurados os valores das concentrações de mercúrio para os peixes planctívoros. As concentrações de mercúrio nos peixes coletados no ecossistema lacustre próximo da cidade Santarém, também foram maiores para os peixes carnívoros 228 µg/kg (ictiófagos ou terciários 236 µg/kg e onívoros 206 µg/kg) em relação aos peixes não carnívoros que apresentam uma média de 39 µg/kg. A qual, a maior concentração encontrada foi para os peixes planctívoros com 149 µg/kg, seguidos por onívoros 36 µg/kg, herbívoros 30 µg/kg, e detritívoros com 26 µg/kg).

Martinelli e McGrath (1999) avaliaram, entre os meses de outubro e novembro de 1996, período considerado de baixa precipitação na região, a concentração de mercúrio total em tecido muscular de 42 peixes do gênero *Arapaima*, provenientes da Ilha de São Miguel, que está localizada na planície de inundação em lados opostos do Rio Amazonas, a montante do Rio Tapajós e oriundos da comunidade de Ituqui, situada na margem sul do rio, a jusante da foz do Rio Tapajós. A concentração de mercúrio em amostras de peixes provenientes da Ilha de São Miguel variou de 0,025 a 0,320 µg/g, apresentando uma concentração média de 0,127 µg/g. A concentração de mercúrio em amostras oriundas de Ituqui variou de 0,087 a 0,776 µg/g, com uma concentração média de 0,221 µg/g.

Brabo et al. (1999) determinaram os níveis de mercúrio de 80 espécimes de peixes de diferentes hábitos alimentares capturados em lagos situados nas proximidades da comunidade indígena Sai Cinza, próximo ao município de Jacareacanga. As espécies carnívoras foram identificadas como: *Cichla ocellaris*, *Hoplias malabaricus*, *Pinirampus pinirampu*, *Serrasalmus* sp., *Pseudoplatystoma fasciatum* e *Osteoglossum bicirrhosum*. Todavia, os peixes de hábitos não carnívoros incluem os detritívoros: *Satanoperca* sp.; herbívoros: *Leporinus* sp., *Mylossoma* sp. e *Pimelodus omatus*; e onívoros: *Lelaurlus marmoratus*. Os autores observaram que a concentração média de mercúrio nas espécies carnívoras foi de 0,293 µg/g. Desse grupo, as espécies *P. pinirampu*, *P. fasciatum* e *H. malabaricus* apresentaram concentrações médias de mercúrio no intervalo de 0,322 a 0,419 µg/g. Os dados analíticos indicaram que apenas um espécime de traíra, com 0,546 µg/g, ultrapassou o valor de 0,5 µg/g adotado como limite máximo permitido pelo Ministério da Saúde, para ingestão de pescado (Brasil, 1975). Nas amostras de espécies não carnívoras, a média da concentração de mercúrio foi de 0,112 µg/g. Nesse grupo, nenhuma das amostras atingiu o valor de referência acima mencionado.

Santos et al. (2000) avaliaram as concentrações de mercúrio de 105 espécimes de 10 espécies coletadas das seguintes localidades: São Luís do Tapajós, Rio Itapacurazinho, Rio Cipotuba, Rio Cupari, cidade de Itaituba, Peruaçu, Brasília legal e Boca da Onça. As amostras foram adquiridas entre abril e junho de 1998 (período chuvoso na região). A amostragem foi concentrada em espécies carnívoras (*Brachyplatystoma flavicans*, *Brachyplatystoma filamentosum*, *Pseudoplatystoma* sp., *Plagioscion squamosissimus*, *Cichla* sp. *Pellona* sp.), detritívoras (*Prochilodus nigricans*) e herbívoras (*Mylossoma* sp. e *Colossoma macropomum*). Os resultados mostraram que as maiores concentrações de mercúrio foram encontradas nas espécies carnívoras. Essas espécies apresentaram níveis médios de mercúrio de 634,2 µg/g. com um valor mínimo de 112,4 µg/g e um máximo de 2250 µg/g. Somente as espécies carnívoras apresentaram valores médios de mercúrio acima dos limites permitidos para o consumo humano. Entre as espécies carnívoras estudadas, *P. squamosissimus* (pescada; 2250 µg/g), *Pseudoplatystoma* sp. (surubim; 1757 µg/g), *Cichla* sp. (tucunaré; 610,5 µg/g) e *B. flavicans* (dourada; 1356 µg/g) foram as que apresentaram valores acima do limite máximo para consumo humano, 500 µg/g (WHO, 1972). As espécies detritívoras, onívoras e herbívoras apresentaram níveis médios de mercúrio de 80,5 µg/g, com uma faixa mínima de 3,2 µg/g encontradas em espécimes do gênero *Mylossoma* sp. e máxima de 309,8 µg/g, em indivíduos da espécie *P. nigricans*. Tais valores estão bem abaixo do limite permitido para o consumo humano de 0,5 µg/g.

Akagi e Naganuma (2000) analisaram as exposições de mercúrio orgânico e inorgânico em peixes oriundos do Rio Tapajós. Os resultados da análise dos níveis de mercúrio total e metilmercúrio nos peixes do Rio Tapajós variaram de 0,08 a 3,82 ppm. A maioria dos peixes amostrados da parte superior do rio apresentaram níveis relativamente altos de mercúrio que ultrapassaram o limite legal. Níveis extremamente elevados de mercúrio foram observados em peixes do Rio Teles Pires, perto da cidade de Alta Floresta, na região do Rio Tapajós. No entanto, em regiões muito a jusante do Rio Tapajós, perto de Santarém, era menor, mesmo em peixes carnívoros.

Lima et al. (2000) determinaram a concentração de mercúrio total em 11 espécies de peixes adquiridas do mercado municipal de Santarém. Verificou-se que as espécies carnívoras atingiram uma média de 222,1 ng/g, sendo elas *Brachyplatystoma flavicans* (129,2-429,6 ng/g); *Hydrolycus* sp. (75,2-302,8 ng/g); *Plagioscion squamosissimus* (113,5-317,8 ng/g); *Serrasalmus nattereri* (184,1-19,5 ng/g); *Pellona* sp. (91,0-400,7 ng/g); *Pseudoplatystoma* sp.

(100,0 - 357,0 ng/g) e *Cichla* sp. (112,7-878,4 ng/g) mais elevada do que as espécies herbívoras 31,9 ng/g e as espécies omnívoras com 68,7 ng/g.

Brabo et al. (2000) avaliaram a concentração de mercúrio em 80 espécimes de peixes capturados na comunidade indígena de “Sai Cinza”, reserva Munduruku, na cidade de Jacareacanga, nas margens do Rio Tapajós. Observaram que as maiores concentrações médias de mercúrio total foram em peixes carnívoros 0,297 µg/g, todavia, apenas um espécime de traíra dentre o grupo, apresentou concentração acima do permitido de 0,5 ppm, sendo elas tucunaré (0,173-0,338 µg/g); traíra (0,160-0,546 µg/g); barbado (0,349-0,474 µg/g) e piranha (0,065-0,450 µg/g). Todavia, espécimes de peixes conhecidos como surubim e aruanã apresentaram valores médios de 0,385 e 0,174 µg/g, respectivamente. Em peixes herbívoros e omnívoros, a média de mercúrio total foi de 0,095 µg/g, com faixa entre 0,026 e 0,201 µg/g. Dentre os indivíduos desse grupo, espécimes de jaraqui (0,074-0,201 µg/g); caratinga (0,067-0,201 µg/g); jandiá (0,051-0,130 µg/g) e aracu (0,097-0,120 µg/g) excederam o limite recomendado pela legislação brasileira.

Uryu et al. (2001) avaliaram as tendências espaciais nas concentrações de mercúrio nos peixes na bacia do Rio Tapajós e seus afluentes (Rio Teles Pires, Jacareacanga, Rio Rato, São Luís do Tapajós, Itaituba, Brasília Legal e Santarém), e observaram que os hábitos alimentares dos peixes foram determinantes na sua concentração de mercúrio. Em geral, as concentrações de mercúrio no músculo do peixe aumentaram à medida que a sua classificação mudava na cadeia alimentar. Assim, omnívoros e piscívoros estavam sujeitos ao maior risco de intoxicação do mercúrio, devido à bioconcentração. O segundo fator que influenciou a concentração de mercúrio foi o delineamento das capturas. As tendências espaciais nas concentrações de mercúrio nos peixes foram observadas na bacia do Rio Tapajós. As concentrações médias de mercúrio em peixes diminuíram entre Rio Teles Pires (0,960 µg/g) e Jacareacanga (0,543 µg/g); e entre Rio Rato (0,696 µg/g) e São Luís do Tapajós (0,591 µg/g). Concentrações em peixes coletados entre São Luís do Tapajós e Brasília Legal eram semelhantes, porém, eram muito maiores do que nos peixes oriundos de Santarém, um local classificado pelos autores como área controle no presente estudo. Todavia, para toda a zonas de captura, a estação de menor precipitação apresentou maior contaminação por mercúrio do que a estação chuvosa.

Castilho et al. (2001) determinaram as concentrações musculares de mercúrio em *Cichla ocellaris* coletados entre dois ecossistemas aquáticos as margens do Rio Tapajós. A primeira zona de coleta, foram entre as cidades de Jacareacanga e Itaituba, uma zona considerada impactada pela extração do ouro. O segundo ponto de coletas, ocorreu próximo à cidade de

Santarém, a 250 km a jusante do primeiro ponto amostral. Os autores observaram que peixes coletados na área contaminada apresentaram as maiores concentrações teciduais de mercúrio (0,300 mg/kg) em relação aos peixes capturados próximos a cidade de Santarém (0,100 mg/kg).

Santos et al. (2003) também observaram que as concentrações médias de mercúrio foram maiores em peixes carnívoros (0,332 mg/g), com destaque para as comunidades de Barreiras (0,451 mg/g) e Brasília Legal (0,436 mg/g) que obtiveram as maiores concentrações, em relação às espécies não carnívoras (média de 0,084 mg/g), todas abaixo do limite permitido pela legislação brasileira.

Faial et al. (2005) avaliou a bioacumulação de mercúrio em peixes de diferentes níveis tróficos e hábitos alimentares provenientes do Rio Trombetas. Observaram que as concentrações de mercúrio variaram amplamente com a posição ocupada na cadeia trófica e hábito alimentar, com os valores mais elevados verificados nas espécies carnívoras e piscívoras, com a concentração de mercúrio de 0,218 µg/g (variação entre 0,047 e 0,875 µg/g) e 0,357 µg/g (variação entre 0,036 e 1,336 µg/g).

Silva et al. (2006) determinou a concentração de mercúrio em peixes capturados durante os anos 2000 e 2001 em três lagos: Bom Intento, Cupu e Pereira localizados no baixo Tapajós. As comparações dos resultados entre os períodos sazonais e entre os locais de coletas, indicaram que somente as espécies piscívoras ultrapassaram o limite legal de 500 ng/g (peso úmido) de mercúrio. Entretanto, 12% do total dos peixes capturados apresentaram concentrações de mercúrio superiores a esse valor durante os dois períodos de coleta. Durante a cheia, 31% dos peixes piscívoros (n=137) apresentaram concentrações acima de 500 ng/g, contra 28% dos piscívoros (n=184), na época da enchente do rio. No Lago Bom Intento, elas variaram de 23 a 551 ng/g durante a cheia e de 13 a 1.177 ng/g na enchente. No Lago Cupu, a variação foi de 22 a 819 ng/g e de 39 a 1.576 ng/g nos respectivos períodos analisados. No Lago Pereira, a variação foi, respectivamente, de 11 a 1.067 ng/g e de 18 a 1.267 ng/g na cheia e na enchente. Entre os níveis tróficos para o mercúrio analisado no tecido muscular, de acordo com os autores, os peixes predadores apresentaram, em média, cinco vezes mais mercúrio que os peixes não predadores, ou seja, as concentrações médias de mercúrio nos peixes predadores em 2000 foram, respectivamente: 210 ng/g; 455 ng/g e 400 ng/g. No entanto, os peixes não predadores provenientes dos lagos Bom Intento, Cupu e Pereira foram, respectivamente: 59 ng/g; 82 ng/g e 60 ng/g, todavia, as concentrações médias de mercúrio nas espécimes de peixes não predadores dos três lagos acima mencionados em 2001, foram, respectivamente: 80 ng/g; 114

ng/g e 106 ng/g, enquanto as concentrações médias de mercúrio nos predadores foram, respectivamente: 478 ng/g; 443 ng/g e 521 ng/g.

Vera et al. (2007) determinaram a concentração de mercúrio de espécimes de peixes dos gêneros *Cichla* sp. Os peixes foram coletados em 1992 e em 2001, em duas regiões as margens da bacia do Rio Tapajós. O primeiro local de captura foi entre as cidades de Itaituba e Jacareacanga. Já a segunda área de captura, ocorreu a 250 quilômetros a jusante da primeira zona de coleta no complexo de lagos Maicá, perto da cidade de Santarém. As comparações entre os pontos amostrais indicaram que os peixes coletados entre as cidades de Itaituba e Jacareacanga (0,42 µg/g em 1992 e 0,73 µg/g em 2001), apresentaram concentrações de mercúrio superiores aos espécimes capturados no Lago Maicá (0,12 µg/g em 1992 e 0,24 µg/g em 2001).

Dentro da Amazônia Brasileira, Kehring et al. (2008) avaliaram as concentrações de metilmercúrio em músculos de peixes do gênero *Cichla* sp. de três rios (Negro, Madeira e Tapajós) e dois reservatórios hidrelétricos (Balbina e Tucuruí). Os autores observaram que as maiores concentrações do mercúrio orgânico foram nas cidades de Itaituba (0,89 µg/g), Jacareacanga (0,62 µg/g), Brasília Legal (0,50 µg/g) e Santarém (0,16 µg/g), às margens do Rio Tapajós.

Passos et al. (2008) realizou medições das concentrações mercuriais nas espécies de: *Plagioscion squamosissimus*, *Cichla monoculus* e *Cichla temensis*, *Geophagus proximus*, *Mylossoma* sp., *Semaprochilodus insignis*, *Pygocentrus* sp., *Curimata inordata*, *Liposarcus pardallis*, *Hemiodus unimaculatus*, *Auchenipterus nuchalis*, *Raphiodus vulpins*, *Pseudoplatystoma* sp., *Hoplias malabaricus*, *Pellona castelnaeana*, *Schizodon* sp., *Prochilodus nigricans*, *Colossoma macropomum*, *Brycon cephalus* e *Pachypops furcraeus*. na bacia do Rio Tapajós (São Luís do Tapajós, Nova Canaã, Santo Antonio, Vista Alegre, Mussum e Açaituba) e observaram que as concentrações de mercúrio foram em média de 0,33 µg/g para as 1.123 amostras de peixes, dos quais as 702 espécimes não carnívoros apresentaram uma concentração média de 0,11 µg/g, com destaque para peixes do gênero *Schizodon* sp., *Prochilodus* sp. e *Geophagus* sp. que apresentam as maiores concentrações de mercúrio 0,20 µg/g, 0,19 e 0,18 µg/g capturados em São Luis do Tapajós, respectivamente, enquanto os carnívoros atingiram a média de 0,52 µg/g de mercúrio no tecido muscular, sendo maiores em espécimes de *Raphiodus* sp. 0,91 µg/g provenientes de Santo Antônio e peixes do gênero *Pellona* sp. apresentando médias de 0,77 µg/g oriundos de Vista Alegre e Mussum.

Da Silva et al. (2013) compararam as concentrações de mercúrio e selênio nas espécies *Geophagus proximus*, *Anostomoides laticeps*, *Hemiodus unimaculatus*, *Plagioscion squamosissimus* e *Acestrorhynchus falcistrostris* entre ecossistemas lóticos (dois locais: Itapacurazinho e Cupari) e lênticos (três localidades: Jacaré, Restinga e Capituã), capturadas entre dois períodos distintos do ano (junho-agosto de 2003 e outubro e novembro de 2004). Os autores observaram que os níveis de selênio e mercúrio em peixes variaram de 50 ng/g em *A. falcistrostris* a 1.006 ng/g em *G. proximus* e de 17 ng/g em *H. unimaculatus* a 3.502 ng/g também para a espécie *A. falcistrostris*, respectivamente. Para ambas as estações, os peixes dos ecossistemas lóticos apresentaram maiores concentrações de selênio. Observou-se um padrão inverso entre as concentrações de selênio e mercúrio dentro da cadeia trófica, isso em ambas as estações. As concentrações médias mais altas de selênio e as menores concentrações médias de mercúrio foram medidas nas espécies herbívoras e o oposto nas espécies piscívoras.

Martín-Doimeadios et al. (2014) avaliaram as concentrações de mercúrio inorgânico, metilmercúrio e mercúrio total em peixes obtidos dos municípios de Itaituba (Mercado Municipal de Itaituba) e de Belém (Mercado do Ver-o-Peso), este último, considerado pelos autores como uma área exposta à contaminação por mercúrio de origem antropogênica. O mercúrio total em peixes piscívoros de Itaituba variou de 0,04 a 8,7 µg/g e foi maior que o encontrado em Belém, que variou de 0,03 a 4,0 µg/g, com destaque para espécimes de dourada (0,91 a 8,71 µg/g), filhote (0,27 a 2,81 µg/g) e sarda (1,02 a 5,70 µg/g), que continham concentrações totais de mercúrio acima do limite aceitável pela Organização Mundial de Saúde (OMS). As maiores concentrações de metilmercúrio (MeHg) foram encontrados em dourada (0,80 a 8,47 µg/g) e sarda (1,00 a 5,39 µg/g) adquiridos em Itaituba, enquanto o tucunaré apresentou as maiores concentrações (0,59 a 3,92 µg/g) na área não exposta (Belém).

Faial et al. (2015) analisaram os níveis de mercúrio e selênio em nove espécies de peixes capturados no Rio Tapajós. Para o mercúrio, os autores observaram que os peixes carnívoros apresentaram uma média de 0,66 µg/g, acima do limite tolerável pela legislação vigente brasileira, apresentando uma faixa de 0,30 µg/g em *Calophysus macropterus* a 0,98 µg/g em *Plagioscion squamosissimus*. As espécies não carnívoras apresentaram valores inferiores ao recomendado pela legislação, como uma média de 0,09 µg/g, variando entre 0,02 µg/g em peixes do gênero *Leporinus* sp. e 0,08 µg/g no gênero *Mylossoma* sp. Os autores citaram que a maior concentração de mercúrio foi para espécie *Astronotus crassipinnis* com 0,44 µg/g. Porém, de acordo com a literatura *A. crassipinnis* é carnívoro e alimenta-se de peixes, moluscos, crustáceos e insetos aquáticos (GRANADO-LORENCIO et. al., 2005). Por isso, vamos adotar

como a maior faixa da concentração de mercúrio encontrada pelos autores de 0,22 µg/g em peixes do gênero *Leporinus* sp. As concentrações de selênio entre os peixes carnívoros variaram entre 0,18 µg/g em *Cichla* sp. e 0,54 µg/g na espécie *Brachyplatystoma filamentosum*, com média de 0,34 µg/g. Em peixes não carnívoros, a média de selênio foi de 0,32 µg/g. Esses valores foram da ordem de 0,16 µg/g nos gêneros *Leporinus* sp. e 0,56 µg/g na espécie *Eugerus brasiliensis* (= *Eugerres brasiliensis* (Cuvier, 1830)).

Bourdineaud et al. (2015) quantificaram a concentração de mercúrio total em peixes obtidos por compras de pescadores locais e em mercados públicos, entre os meses de outubro de 2009 a junho de 2010, nos municípios Oriximiná e Santarém, localizados na mesorregião do Baixo Amazonas, região oeste do Pará. Verificou-se que as espécies carnívoras *Plagioscion squamosissimus* e *Pellona castelnaeana* e espécies não carnívoras *Mylossoma duriventre* e *Schizodon fasciatus* apresentaram uma concentração média de mercúrio 1,44 mg/kg, 1,66 mg/kg, 0,48 mg/kg e 0,49 mg/kg de peso seco, respectivamente, com destaque para a espécie *P. castelnaeana* que veio apresentar as maiores concentrações: 4,58 mg/kg para a estação seca no ano de 2009 e 7,48 mg/kg capturados na estação de maior precipitação em 2010.

Lino et al. (2018) avaliaram as concentrações musculares de mercúrio de 129 espécimes de peixes pertencente a 23 espécies de peixes. Os peixes foram adquiridos de pescadores provenientes da região de Buburé e Itaituba (alto e médio Rio Tapajós). Todavia, na porção inferior do Rio Tapajós, as coletas foram realizadas entre a cidade de Santarém e a comunidade de Alter do Chão. Os autores também evidenciaram um padrão hierárquico neste estudo, em que as espécies carnívoras apresentaram as maiores concentrações de mercúrio no tecido muscular (0,40-1,51 µg/g) em comparação aos peixes não carnívoros (0,03-0,30 µg/g). Os trabalhos supracitados, mostraram a contaminação de mercúrio e de outros metais (zinco, cobre, ferro e selênio) em diferentes espécies de peixes na região. Porém, há poucos trabalhos que analisam as concentrações de mercúrio e de outros metais, como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) com relações a variações espaço-temporal. Além disso, em muitos casos, o delineamento amostral baseia-se na aquisição dos peixes nos mercados municipais, sem a indicação exata do local de captura dos espécimes. É de suma importância determinar não só a concentração de mercúrio, como também de outros metais pesados nos peixes provenientes de ecossistemas aquáticos que recebem a influência dos rejeitos da exploração mineral na região.

Tabela 1. Resultados das concentrações de mercúrio em amostras de tecidos peixes na Região Amazônica disponíveis na literatura.

Localização	N	Espécie de peixe	Hg	Referência
Acarí				
Rio Tapajós	03		0.03±0.01	Lebel et al 1997
Lago Bom Intento	07	<i>Liposarcus pardalis</i>	0.069±28	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Liposarcus pardalis</i>	0.079±14,1	Da Silva et al 2006
Nova Canaã		<i>Liposarcus pardalis</i>	0.1±-	Passos et al 2006
Santo Antonio		<i>Liposarcus pardalis</i>	0.1±-	Passos et al 2006
Açaituba		<i>Liposarcus pardalis</i>	0.0.4±-	Passos et al 2006
Aracu				
Rio Tapajós	04	<i>Leporinus friderici</i>	0.11±0.05	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	32	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.08±0.08	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	07	<i>Rhytiodus microlepis</i>	0.33±0.47	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	26	<i>Laemolyta</i> sp.	52±51	Castilho et al 1998
Rio Tapajós	02	<i>Leporinus</i> sp.	0.108±0.016	Brabo et al 1999
Rio Tapajós	13	<i>Leporinus</i> sp.	0.065±26.7	Dos Santos et al 2000
Santarém		<i>Leporinus</i> sp.	0.07±27.4	Lima et al 2000
Rio Tapajós		Aracu	0.108±0.016	Brabo et al 2000
Lago Bom Intento	02	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.028±0.07	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	15	<i>Schizodon vittatum</i>	0.048±0.02	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	06	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.071±0.054	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	12	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.071±0.065	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	05	<i>Schizodon vittatum</i>	0.125±0.092	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Leporinus friderici</i>	0.052±0.065	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	04	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.148±0.088	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	08	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.163±0.078	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Schizodon vittatum</i>	0.0236±0.153	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	03	<i>Leporinus affinis</i>	0.117±0.039	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	54	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.054±0.044	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	07	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.130±0.113	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	08	<i>Leporinus friderici</i>	0.044±0.014	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	04	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.092±0.093	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	07	<i>Schizodon vittatum</i>	0.035±0.023	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	12	<i>Rhytiodus argenteofuscus</i>	0.131±0.046	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	04	<i>Leporinus friderici</i>	0.0131±0.026	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	01	<i>Leporinus affinis</i>	0.08±-	Da Silva et al 2006
Santarém	30	Aracu	0.031±58	Uryu et al 2001
Brasília Legal	08	Aracu	0.055±53	
Itaituba	01	Aracu	0.08±-	
São Luís do Tapajós	22	Aracu	0.078±99	
Brasília Legal	02	<i>Leporinus</i> sp.	0.010±25	Passos et al 2008
São Luís do Tapajós		<i>Schizodon</i> sp.	0.20±0.14	Passos et al 2008
Nova Canaã		<i>Schizodon</i> sp.	0.17±0.11	Passos et al 2008
Santo Antonio		<i>Schizodon</i> sp.	0.13±0.11	Passos et al 2008
Vista Alegre		<i>Schizodon</i> sp.	0.10±0.06	Passos et al 2008
Mussum		<i>Schizodon</i> sp.	0.10±0.06	Passos et al 2008
Açaituba		<i>Schizodon</i> sp.	0.14±0.10	Passos et al 2008
Cupari	02	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.068±0.039	Da Silva et al 2009
	06		0.144±0.119	
Itapacurazinho	02	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.164±0.084	Da Silva et al 2009
	02		0.295±0.024	
Jacaré	18	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.145±0.083	Da Silva et al 2009
	02		0.153±0.058	
Paraná	25	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.180±0.106	Da Silva et al 2009
	01		0.125±-	
Restinga	17	<i>Leporinus fasciatus</i>	0.108±0.065	Da Silva et al 2009
Cumari	03	<i>Schizodon vittatum</i>	0.175±0.077	Da Silva et al 2009
	01		0.011±-	
Tapacurazinho	02	<i>Schizodon vittatum</i>	0.156±0.014	Da Silva et al 2009
	03		0.300±0.018	

Jacaré	11	<i>Schizodon vittatum</i>	0.232±0.138	Da Silva et al 2009
	15		0.091±0.066	
Paraná	10	<i>Schizodon vittatum</i>	0.187±0.142	Da Silva et al 2009
	05		0.134±0.089	
Restinga	23	<i>Schizodon vittatum</i>	0.109±0.067	Da Silva et al 2009
	02		0.211±0.132	
Capituã	02	<i>Schizodon vittatum</i>	0.355±0.068	Da Silva et al 2009
Itaituba	05	<i>Leporinus</i> spp.	0.13±0.08*	Martín-Doimeadios et al 2014
Tapajós river	46	<i>Leporinus</i> sp.	0.12±0.10	Faial et al 2015
Baixo Amazonas		<i>Schizodon fasciatus</i>	0.49±0.06*	Bourdineaud et al 2015
Rio Tapajós	10	<i>Leporinus</i> spp.	0.104±0.05	Oliveira et al 2015
Buburé	03	<i>Leporinus friderici</i>	0.12±0.02	Lino et al 2018a
Buburé	04	<i>Schizodon vittatus</i>	0.09±0.01	Lino et al 2018a
Santarém	08	<i>Schizodon fasciatus</i>	0.11±0.06	Lino et al 2018a
Buburé	04	<i>Schizodon vittatus</i>		Lino et al 2018b
Santarém	08	<i>Schizodon fasciatus</i>		Lino et al 2018b
Caparari				
Rio Tapajós	02	<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i>	0.460±0.06	Bidone et al 1997
Rio Tapajós	01	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.36±-	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	19	<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i>	302±116	Castilho et al 1998
Rio Tapajós	1	<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i>	0.385±-	Brabo et al 1999
Rio Tapajós	10	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.839±511	Dos Santos et al 2000
Rio Tapajós		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	1.01	Akagi and Naganuma 2000
Rio Tapajós		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	1.03	Akagi and Naganuma 2000
Rio Tapajós		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.62	Akagi and Naganuma 2000
Rio Tapajós		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.33	Akagi and Naganuma 2000
Santarém		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.2±0.073	Lima et al 2000
Rio Tapajós	01	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.385±-	Brabo et al 2000
Lake Bom Intento	01	<i>Pseudoplatystoma tigrinum</i>	0.376±-	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	01	<i>Pseudoplatystoma tigrinum</i>	0.560±-	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	01	<i>Pseudoplatystoma tigrinum</i>	0.371±0.166	Da Silva et al 2006
Jacareacanga	02	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.510±53	Uryu et al 2001
Jacareacanga	04	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.874±19	Uryu et al 2001
Santarém	08	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.194±54	Uryu et al 2001
Brasília Legal	06	<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.603±20	Uryu et al 2001
São Luis do Tapajós		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.28±0.16	Passos et al 2008
Nova Canãa		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.27±0.12	Passos et al 2008
Açaituba		<i>Pseudoplatystoma</i> sp.	0.31±0.12	Passos et al 2008
Itaituba		<i>Pseudoplatystoma</i> spp.	0.66±0.45*	Martín-Doimeadios et al 2014
Santarém	04	<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i>	0.78±0.05	Lino et al 2018a
Santarém	04	<i>Pseudoplatystoma fasciatum</i>		Lino et al 2018b
Pirarucu				
Santarém		<i>Arapaima</i> sp.	0.08	Akagi et al 1995
	01	<i>Arapaima</i> sp.	0.17	Lebel et al 1997
Ilha de São Miguel	33	<i>Arapaima</i> sp.	0.025-0.320	Martinelli and Mcgrath 1999
Ilha de Ituqui	09	<i>Arapaima</i> sp.	0.104-0.776	Martinelli and Mcgrath 1999
Santarém	04	<i>Arapaima</i> sp.	0.113±87	Uryu et al 2001
Brasília Legal	01	<i>Arapaima</i> sp.	0.323±-	Uryu et al 2001
Itaituba	01	<i>Arapaima</i> sp.	0.790	Uryu et al 2001
Piranha				
Rio Tapajós	06	<i>Serrasalmus</i> sp.	0.100±0.038	Bidone et al 1997
Rio Tapajós	05	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.55±0.12	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	11	<i>Serrasalmus rhombeus</i>	0.40±0.13	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	15	<i>Serrasalmus</i> sp.	0.176±0.09	Castillo et al 1998
Rio Tapajós	06	<i>Serrasalmus</i> sp.	0.10±0.038	Castillo et al 1998
Rio Tapajós	03	<i>Serrasalmus</i> sp.	0.2190.204	Brabo et al 1999
Santarém	05	<i>Serrasalmus nattereri</i>	0.280±0.087	Lima et al 2000
Reserva Munduruku	03	Piranha	0.219±0.204	Brabo et al 2000
Lago Bom Intento	02	<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.140±0.021	Da Silva et al 2006

Lago Bom Intento	04	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.366±0.130	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	08	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.405±0.178	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	03	<i>Serrasalmus rhombeus</i>	0.383±0.483	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento		<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.272±0.248	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.342±0.129	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.074±0.023	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	14	<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.202±0.150	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	01	<i>Pygocentrus nattereri</i>	524±-	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	14	<i>Serrasalmus rhombeus</i>	0.122±0.054	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	16	<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.471±0.117	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	10	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.317±0.301	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	11	<i>Serrasalmus rhombeus</i>	0.136±0.249	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	04	<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	0.428±0.340	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	05	<i>Pygocentrus nattereri</i>	0.419±0.211	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	01	<i>Serrasalmus rhombeus</i>	0.881±-	Da Silva et al 2006
Santarém	08	<i>Serrasalmus sp.</i>	0.259±39	Uryu et al 2001
Brasília Legal	02	<i>Serrasalmus sp.</i>	0.290±49	Uryu et al 2001
São Luís do Tapajós	02	<i>Serrasalmus sp.</i>	0.848±39	Uryu et al 2001
Jacareacanga	02	<i>Serrasalmus sp.</i>	0.350±14	Uryu et al 2001
São Luís do Tapajós		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.40±0.26	Passos et al 2008
Nova Canaã		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.57±0.40	Passos et al 2008
Santo Antonio		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.40±0.21	Passos et al 2008
Vista Alegre		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.40±0.19	Passos et al 2008
Mussum		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.40±0.19	Passos et al 2008
Açaituba		<i>Serrasalmus sp.</i>	0.31±0.21	Passos et al 2008
Buburé		<i>Serrasalmus calmoni</i>		Lino et al 2018b
Tucunaré				
Rio Tapajós		<i>Cichla sp.</i>	1.16	Akagi et al 1995
Rio Tapajós	33	<i>Cichla sp.</i>	0.420±0.190	Bidone et al 1997
Rio Tapajós	06	<i>Cichla sp.</i>	0.40±0.19	Lebel et al 1997
Rio Tapajós	28	<i>Cichla sp.</i>	0.116±0.053	Castillo et al 1998
Rio Tapajós	33	<i>Cichla sp.</i>	0.420±0.190	Castillo et al 1998
Rio Tapajós	17	<i>Cichla ocellaris</i>	0.267±0.049	Brabo et al 1999
Rio Tapajós		<i>Cichla sp.</i>	0.36	Akagi and Naganuma 2000
Santarém	10	<i>Cichla sp.</i>	0.306±0.261	Lima et al 2000
Reserva Munduruku	17	<i>Cichla sp.</i>	0.267±0.049	Brabo et al 2000
Lago bom Intento	02	<i>Cichla temensis</i>	0.129±0.101	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	02	<i>Cichla monoculus</i>	0.163±0.015	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	05	<i>Cichla monoculus</i>	0.456±0.188	Da Silva et al 2006
Lago Bom Intento	04	<i>Cichla sp.</i>	0.236±0.046	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	11	<i>Cichla temensis</i>	0.449±0.155	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	04	<i>Cichla monoculus</i>	0.631±0.046	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	03	<i>Cichla monoculus</i>	0.426±0.049	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	08	<i>Cichla temensis</i>	0.490±0.164	Da Silva et al 2006
Lago Cupu	02	<i>Cichla sp.</i>	0.409±0.011	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	06	<i>Cichla monoculus</i>	0.420±0.189	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	08	<i>Cichla temensis</i>	0.346±0.233	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	01	<i>Cichla monoculus</i>	0.381±-	Da Silva et al 2006
Lago Pereira	01	<i>Cichla temensis</i>	0.115±-	Da Silva et al 2006
Santarém	34	<i>Cichla sp.</i>	0.175±66	Uryu et al 2001
Brasília Legal	09	<i>Cichla sp.</i>	0.788±38	Uryu et al 2001
Itaituba	21	<i>Cichla sp.</i>	0.917±51	Uryu et al 2001
Jacareacanga	20	<i>Cichla sp.</i>	0.317±32	Uryu et al 2001
Lago Maicá	59	<i>Cichla sp.</i>	0.12±0.02	Vera et al 2007
Rio Tapajós	80	<i>Cichla sp.</i>	0.42±0.07	Vera et al 2007
Lake Maicá	59	<i>Cichla sp.</i>	0.24±0.03	Vera et al 2007
Rio Tapajós	80	<i>Cichla sp.</i>	0.73±0.09	Vera et al 2007
São Luís do Tapajós		<i>Cichla sp.</i>	2.3±-	Passos et al 2008
Jacareacanga		<i>Cichla sp.</i>	0.60±0.55	Passos et al 2008
São Luís do Tapajós		<i>Cichla sp.</i>	0.39±0.15	Passos et al 2008
Nova Canaã		<i>Cichla sp.</i>	0.52±0.36	Passos et al 2008
Santo Antonio		<i>Cichla sp.</i>	0.52±0.36	Passos et al 2008
Vista Alegre		<i>Cichla sp.</i>	0.19±0.13	Passos et al 2008
Itaituba	50	<i>Cichla ocellaris</i>	0.36±0.11	Vieira et al 2011

			0.45±0.27 ^α	
			0.15±0.03 ^β	
Itaituba	5	<i>Cichla</i> sp.	1.80±1.0	Martín-Doimeadios et al 2014
Rio Tapajós	13	<i>Cichla</i> sp.	0.64±0.33	Faial et al 2015
Rio Tapajós	10	<i>Cichla</i> sp.	0.953±0.595	Oliveira et al 2015
Buburé	05	<i>Cichla monoculus</i>	0.74±0.14	Lino et al 2018a
Itaituba	07	<i>Cichla monoculus</i>	0.61±0.13	Lino et al 2018a
Itaituba	07	<i>Cichla monoculus</i>		Lino et al 2018b
Itaituba	03	<i>Cichla pleizona</i>		Lino et al 2018b

* indica resultados com base no peso seco. Valores de mercúrio (Hg) no tecido muscular exceto quando indicado: ^αfígado; ^βRim.

2. Considerações finais

Existe disponível uma grande quantidade de estudos sobre a concentração de mercúrio em peixes na Região Amazônica, com resultados que variam em função de aspectos biológicos e alimentares dos peixes e da localização de seu habitat. A região naturalmente já possui grande quantidade de mercúrio em seus ecossistemas, o que é agravado pela contaminação antrópica decorrente da exploração mineral na região, não havendo uma resposta científica definitiva sobre o potencial risco da ingestão de produtos pesqueiros contaminados por moradores da região, mesmo porque o potencial risco à saúde varia em função de aspectos particulares dos indivíduos relacionados à quantidade e frequência de consumo e a espécie de peixe consumida. Considerando os recentes projetos de exploração mineral implantados na região, é importante expandir o monitoramento de metais em tecidos de peixes para além do mercúrio, avaliando a presença de outros metais tóxicos e potencialmente tóxicos, que podem advir de uma contaminação decorrente de exploração mineral na Amazônia. A utilização de tecidos de peixes, em especial carnívoros de topo de cadeia alimentar, constitui importante ferramenta de monitoramento ambiental, podendo ser indicada preferencialmente à análise de água.

3. Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução no 42 de 29 de ago. 2013. Dispõe sobre o regulamento técnico Mercosul sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 ago. 2013. Seção 1, p. 33-35.
- AGUIAR, C. P. O.; PELEJA, J. R. P.; SOUSA, K. N. S. Qualidade da água em microbacias hidrográficas com agricultura nos municípios de Santarém e Belterra, Pará. *Revista Árvore*, v. 38, n. 6, p. 983-992, 2014.
- AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y.; HAMADA, M.; BRANCHES, F. J. P.; PFEIFFER, W. C.; KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 175, p. 85-95, 1995.
- AKAGI, H.; NAGANUMA. Human exposure to Mercury and the accumulation of Methylmercury that is associated with gold mining in the Amazon basin, Brazil. *Journal of Health Science*, v. 46, n. 5, p. 323-328, 2000.
- ALBUQUERQUE, F. E. A., MINERVINO, A. H. H., MIRANDA, M. *et al.* Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* in the Lower Amazon, Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis*, 86, 103361, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103361>.
- AMARO, C. S. O.; JUNIOR, D. R.; SILVA, M. C. F.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, G. F. S.; PINHEIRO, M. C. N. Total Mercury (Hg-T) concentration in marketable fish in diferente seasonal periods at Ver-o-Peso Market, Belém, Pará State, Brazil. *Revista Pan- Amazônica de Saúde*, v. 5, n. 1, p. 53-60, 2014.
- ARANTES, F. P.; SAVASSI, L. A.; SANTOS, H. B.; GOMES, M. V. T.; BAZZOLI, N. Bioaccumulation of Mercury, cadmiun, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of large commercially valuable catfish species from Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. v. 88, n. 1, p.: 137-147, 2016.
- AZEVEDO-SILVA, C. E.; ALMEIDA, R.; CARVALHO, D. P.; OMETTO, J. P. H. B.; CAMARGO, P. B.; DORNELES, P. R.; AZEREDO, A.; BASTOS, W. R.; MALM, O.; TORRES, J. P. M. Mercury biomagnification and the trophic structure of the ichthyofauna from a remote lake in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*. v. 151, p. 286– 296, 2016.
- BASTOS, W. R.; DÓREA, J. G.; BERNARDI, J. V. E.; LAUTHARTTE, L. C.; MUSSY, M. H.; HAUSER, M.; DÓRIA, C. R. da C.; MALM, O. Mercury in muscle and brain of catfish from the Madeira river, Amazon, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 118, p. 90-97, 2015.
- BELGER, L.; FORSBERG, B. R. Factors controlling Hg levels in two predatory Fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment*, v. 367, p. 451– 459, 2006.
- BERZAS-NEVADO, J. J.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R.; BERNARDO, F. J. G.; MORENO, M. J.; HECULANO, A. M.; NASCIMENTO, J. L. M.; CRESPO-LÓPEZ, M. E. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: A review. *Environmental International*, v. 36, n. 6, p. 593-608, 2010.
- BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; CID DE SOUZA, T. M.; LACERDA, L. D. Fish contamination and human exposure to Mercury in the Tapajós River basin, Pará State, Amazon, Brazil: a screening approach. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, v. 559, p. 194-201, 1997.

- BOURDINEAUD, J. DURRIEU, G.; SARRAZIN, S. L. F.; da SILVA, W. C. R.; MOURÃO, R. H. V.; OLIVEIRA, R. B. Mercurial exposure of residents of Santarém and Oriximiná cities, Pará, Brazil through fish consumption. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22. n. 16, p. 12150-12161, 2015.
- BRABO, E. S.; SANTOS, E. O.; JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F. Mercury levels in fish consumed by the Sai Cinza indigenous Community, Munduruku Reservation, Jacareacanga County, State of Pará, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 15, n. 2, p. 325-331, 1999.
- BRABO, E.; SANTOS, O. E.; JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F.; FAIAL, K. F. Mercury contamination of fish and exposures of an indigeneous community in Pará State, Brazil. *Environmental Research*, v. 84, p. 197– 203, 2000. BRASIL, 1975. Ministério da Saúde, Resolução no 18/ 75 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. *Diário Oficial da União*. Brasília, pp. 16.378, 09 dez. 1975. Seção 1.
- CASTILHO, Z. C.; BIDONE, E. D.; HARTZ, S. M. Bioaccumulation of Mercury by Tucunare (*Cichla ocellaris*) from Tapajó's River Region, Brazilian Amazon: A Field DoseResponse Approach. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. v. 66, p. 631-637, 2001.
- CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. Increase of the background human exposures to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, v. 61, p. 202-9, 1998.
- COSTA, S. C. C.; HARTZ, S. M. Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba lake, southern Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. v. 52, p. 241-250, 2009.
- DAMATO, M.; BARBIERI, E. Estudo da toxicidade aguda e alterações metabólicas provocadas pela exposição do Cádmiu sobre o peixe *Hyphessobrycon callistus* utilizado como indicador de saúde ambiental. *O mundo da Saúde*, v. 36, n. 4, p. 574-581, 2012.
- Da SILVA, S. F.; OLIVEIRA, D. C.; PEREIRA, J. P. G.; CASTRO, S. P.; COSTA, B. N. S.; LIMA, M. O. Seasonal variation of mercury in commercial fishes of the Amazon Triple Frontier, Western Amazon Basin. *Ecological Indicators*. v. 106, p. 105549, 2019.
- Da SILVA, D.; LUCOTTE, M.; PAQUET, S.; DAVIDSON, R. Influence of ecological factors and of land use on mercury levels in fish in the Tapajó's River basin, Amazon. *Environmental Research*. v. 109, p. 432-446, 2009.
- FAIAL, K.; DEUS, R.; DEUS, S.; NEVES, R.; JESUS, I.; SANTOS, E.; ALVES, C. N.; BRASIL, D. Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 30, p. 66-76, 2015.
- FAIAL, K. R. F.; SANTOS, E. C. O.; BRABO, E. S.; SÁ, G. C.; de JESUS, I. M.; LIMA, M. O.; MENDES, R. A.; MASCARENHAS, A. F. S. Níveis de mercúrio em peixes do rio Trombetas no Baixo rio Amazonas: Uma área sem influência da garimpagem. *Cadernos Saúde Coletiva*, v. 13, n. 1, p. 237-248, 2005.
- FERREIRA, C. M. A.; EGLER, S. G.; YALLOUZ, A. V.; IGNÁCIO, A. R. A. Semiquantitative determination of total Mercury in *Pygocentrus nattereri* Kner, 1858 and sedimenta the plateau of Upper Paraguai River, Brazil. *Chemosphere*, v. 174, p. 604-612, 2017.
- GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. *Saúde & Ambiente em Revista*, v. 6. n. 1, p. 24-30, 2011.

- GRANADO-LORENCIO, C.; LIMA, C. A. R. M.; LOBÓN-CERVIÁ J. 2005. Abundance distribution relationships in fish assembly of the Amazonas floodplain lakes. *Ecography*, v. 28, p. 515-520, 2005.
- HACON, S. S.; DÓREA, J. G.; FONSECA, M. F.; OLIVEIRA, B. A.; MOURÃO, D. S.; RUIZ, C. M. V.; GONÇALVES, R. A.; MARIANI, C. F.; BASTOS, W. R. The Influence of Changes in Lifestyle and Mercury Exposure in Riverine Populations of the Madeira River (Amazon Basin) near a Hydroelectric Project. *O International Journal of Environmental Research and Public Health*. v. 11, p. 2437-2455, 2014.
- HYLANDER, L. D.; PINTO, F. N.; GUIMARÃES, J. R. D.; MEILI, M.; OLIVEIRA, L. J.; SILVA, E. C. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. *The Science of the Total Environment*. v. 261, p. 9-20, 2000.
- KASPER, D.; PALERMO, E. F. A.; DIAS, A. C. M.; FERREIRA, G. L.; LEITÃO, R. P.; BRANCO, C. W. C.; MALM, O. Mercury distribution in different tissues and trophic levels of fish from a tropical reservoir, Brazil. *Neotropical Ichthyology*. v. 7, n. 4, p. 751-758, 2009.
- KEHRING, H. A.; HOWARD, B. M.; MALM. Methylmercury in a predatory fish (*Cichla* spp.) inhabiting the Brazilian Amazon. *Environmental Pollution*, v. 154, p. 68-76, 2008. LAEDY, B. S.; GOTTEGENS, J. F. Mercury Accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal. *Wetlands Ecology and Management*. v. 9, p. 349-361, 2001.
- LACERDA, L. D.; BIDONE, E. D.; GUIMARÃES, A. F.; PFEIFFER, W. C. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas River System. Carajas Region, Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 66, p- 373– 379. 1994.
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C. Mercury from gold mining in the amazona environmental: an overview. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 155-160, 1992.
- LACERDA L. D.; COSTA, B. G. B. C; LOPES, D. N.; OLIVEIRA, K. BEZERRA, M. F.; BASTOS, W. R. Mercury in Indigenous, Introduced and Farmed Fish from the Semiarid Region of the Jaguaribe River Basin, NE Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. v. 93, p. 31– 35, 2014.
- LEBEL, J.; ROULET, M.; MERGLER, D.; LUCOTTE, M.; LARRIBE, F. Fish diet and Mercury exposure in a riparian amazonian population. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 97, p. 31- 44, 1997.
- LIMA, A. P. S.; MÜLLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. S.; ALVES, C. N.; BENTES, M. H. S.; BRABO, E.; SANTOS, E. O. Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. *Environmental Research Section A*, v. 15, n. 2, 325-331, 2000.
- LIMA, A. P. S.; SARKIS, J. E. E. S.; SHIHOMATSU, H. M. S.; MÜLLER, R. C. S. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State, Brazil. *Environmental Research*, v. 97, n. 3, p. 236– 244, 2005.
- LIMA, D. P.; SANTOS, C.; SILVA, R. S.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. *Acta amazônica*, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015.
- LIMA, M. O. Amazônia, uma história de impactos e exposição ambiental em paralelo à instalação de grandes empreendimentos na região. *Revista Pan-Amazônica de Saúde*, v. 7, n. 2, p. 9-11, 2016.

- LIN, D. S. C. & E. P. CARAMASCHI. 2005. Seasonal and diel stability of limnological parameters and habitat structure in a floodplain lake silted by bauxite tailings (Lago Batata, Pará, Brazil). *Amazoniana* (Kiel), Kiel, 8(3/ 4): 185-202.
- LINO, A. S.; KASPER, D.; GUIDA, Y. S.; THOMAZ, J. R.; MALM, O. Mercury and selenium in fishes from the Tapajós River in the Brazilian Amazon: evaluation of human exposure. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. v. 48, p. 196-201, 2018a.
- LINO, A. S.; KASPER, D.; Da SILVA, A. L. A.; TEIXEIRA, B. Da S.; THOMAZ, J. R.; De CARVALHO, G. O.; MALM, O. Zinc, Copper and Iron in Consumed Fish from Tapajós River Basin, PA, Brazil. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. v. 10, n. 4, p. 271-278. 2018b.
- MAGALHÃES, G. C.; FANTIN-CRUZ, I.; DORES, E. F. G de C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 4, 2016.
- MALM, O.; BRACHES, F. J.; AKAGI, H.; CASTRO, M. B.; PFEIFFER, W. C.; HARADA, M.; BASTOS, W. R.; KATO, H. Mercury and methylmercury in Fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. *Science Total Environmental*, v. 11, p. 141-50, 1995.
- MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; SANTOS, N. N.; Da SILVA, A. J. P. Contaminação por mercúrio em peixes do gênero *Serrasalmus* coletados no rio Corichão, município de Poconé -MT-Brasil. *Revista Brasileira de Ciência Veterinária*. v. 6, n. 1, p. 18-21, 1999.
- MARTÍN-DOIMEADIOS, R. C. R. M.; NEVADO, J. J. B.; BERNARDO, F. J. G.; MORENO, M. J.; ARRIFANO, G. P. F.; HERCULANO, A. M.; NASCIMENTO, J. L.; CRESPO-LÓPEZ, M. E. Comparative study of Mercury speciation in comercial fishes of the Brazilian Amazon. *Environmental Science Pollution Research*, v. 21, p. 7466-7479, 2014.
- MARTINELLI, M. C.; McGRATH, D. Mercury accumulation in the pirarucu *Arapaima gigas* (Cuvier, 1829) in the lower Amazonian varzea. *Boletim do Museu Emílio Goeldi. Zoologia* v. 15, n. 1, p. 7-22 1999.
- MIRANDA, R. G.; PEREIRA, S. F. P.; ALVES, D. T. V.; OLIVEIRA, G. R. F. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia-Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Revista Ambiente & Água*. v. 4, n. 2, p-75-92, 2009.
- OLIVEIRA, R. C.; DÓREA, J. G.; BERNARDI, J. V. E.; BASTOS, W. R.; ALMEIDA, R.; MANZATTO, A. G. Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): Impact on hair mercury. *Annals of Human Biology*. v. 37, n. 5, p. 629– 642, 2010.
- OLIVEIRA, E. S.; OLIVEIRA, G. M. T. S.; MELO, N. F. A. C. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de Vila do Conde, Rio Pará-Brasil. *Revista Espacios*. v. 38, 39, p. 25-36, 2017.
- PANDEY, S.; PARVEZ, S.; ANSARI, R. A.; ALI, M.; KAUR, M.; HAYAT, F.; AHMAD, F.; RAISUDDIN, S. Effects of exposure to multiple trace metals on biochemical, histological and ultrastructural features of gills of a freshwater fish, *Channa punctata* Bloch. *Chemico-Biological Interactions*, 174 (2008) 183– 192, 2008.
- PASSOS, C. J. S; SILVA, D. S; LEMIRE, M.; FILLION, M.; GUIMARÃES, J. R. D.; LUCOTTE, M.; MERGLER, D. Daily mercury in take in fish-eating populations in the Brazilian Amazon. *Journal Exposure Science Environmental Epidemiology*, v. 18, p. 76-87, 2008.
- PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. *Tchê-Química*, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006. RODRIGUES, M. L. K.; FORMOSO, M. L. L. Heavy metals recente sediments

and bottom-fish under the influence of tanneries in South Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*. v. 176, p. 307– 327, 2006.

RODRIGUES, R. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; ICHIARA, A. H.; SOUZA, T. M. C.; BIDONE, E. D.; BELLIA, V.; HACON, S.; SILVA, A. R. B.; BRAGA, J. B. & FILHO, B. S., 1994. Introdução. In: *Estudo dos Impactos Ambientais Decorrentes do Extrativismo Mineral e Poluição Mercurial no Tapajós – Pré- Diagnóstico* (E. D. Bidone & R. M. Rodrigues, org.), pp. 1-28, Rio de Janeiro: Editora Cetem/ CNPq.

SANTOS, E. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S.; FAYAL, K. F.; FILHO, G. C.; LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C.; SILVA, A. P. CÂMARA, V. M. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/ FUNASA. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 6, n. 2, p. 171-185, 2003.

SANTOS, L. S. N.; MÜLLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. S.; ALVES, C. N.; BRABO, E. S.; SANTOS, E. O. Evaluation of total mercury concentrations in fish consumed in the municipality of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. *Science Total Environmental*, v. 261, p. 1-8, 2000.

SCHEPIS, W. R.; MEDEIROS, T. V.; SILVA, S. A.; ABESSA, D. M. S. Toxicidade aguda e contaminação por metais em sedimentos do rio dos Bugres, Ilha de São Vicente, SP. *Braz. Journal Aquatic Science Technology*, v. 20, 1, p. 42-53, 2016.

SILVA, C. G.; OLIVEIRA, F. F.; GOMES, J. B.; MONTEIRO, I. P. Limites planetários: Poluição química, uma questão de saúde pública. *Revista do CDS*, v. 1, n. 4, p. 1-46, 2015.

SILVA, D. S.; LUCOTTE, M.; PAQUET, S.; BRUX, G.; LEMIRE, M. Inverse Mercury and selenium concentration patterns between herbivorous and piscivorous fish in the Tapajós river, Brazilian Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 97, p. 17- 25, 2013.

SILVA, D. S.; LUCOTTE, M.; ROULET, M.; POIRIER, H.; MERGLER, D.; CROSSA, M. Mercúrio nos peixes do rio Tapajós, Amazônia Brasileira. *Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente*, v. 1, n. 1, p. 1-31, 2006.

URYU Y.; MALM, O.; THORNTON, I. PAYNE, I.; CLEARY, D. Mercury contamination of fish and its implications for other wildlife of the Tapajós Basin, Brazilian Amazon. *Conservation Biology*, v. 15, n. 2, p-438-446, 2001.

SOUZA-ARAÚJO, J.; GIARRIZZO, T.; LIMA, M. O.; SOUZA, M. B. G. Mercury and methyl mercury in fishes from Bacajá River (Brazilian Amazon): evidence for bioaccumulation and biomagnification. *Journal of fish biology*. v. 89, n. 1, 1-14, 2016.

TOLEDO M. Os processos de modernização agrícola na região amazônica: transformações recentes na dinâmica produtiva do município de Santarém (Pará). *Geosul, Florianópolis*. v. 26, n. 52, p. 77-97, 2011.

USEPA, (United States Environmental Protection Agency). *Guidelines for the health: risk assessment guidance for superfund (RAGS)*, 2002.

VERA, Y. M.; CARVALHO, R. J.; CASTILHO, Z. C.; KURTZ, M. J. R. Acumulo de mercúrio em Tucunarés da Amazônia. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2007, 60 p.

VIEIRA, J. L. F.; GOMES, A. L. S.; SANTOS, J. P. N.; LIMA, T. C. D.; FREITAS Jr, J. A.; FREITAS Jr. J. A.; PINHEIRO, M. C. N. Mercury Distribution in Organs of Two Species of Fish from Amazon Region. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*. v. 87, p. 377-380, 2011.

CAPÍTULO 2- Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp

Macrobrachium amazonicum in the Lower Amazon, Brazil²

Abstract

This study aimed to evaluate the concentrations of toxic elements (As, Cd, Hg, Pb) and essential trace elements (Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) in the freshwater shrimp *M. amazonicum* in the region of Santarem (lower Amazonia), which is affected by mining activities. The level of metal accumulation in the shrimp was found to be similar to that measured in other regions affected by anthropogenic polluted in both in Brazil and elsewhere, and does not pose a significant risk for human consumption. The different patterns of metal accumulation between the Amazon and Tapajos basins appear to be (at least partly) related to respectively bauxite exploitation and gold mining in the region. Bioaccumulation of the trace elements Co, Fe, and Mn mainly occurred in the visceral part of the shrimps from the Amazon river.

Keywords: Seafood elemental composition; Chemometric analysis; Mining activity; Heavy metal contamination.

1. Introduction

The Amazônia Legal sociodemographic division of Brazil (including the nine states in the Amazon basin) is home to many native species of potential use in aquaculture. Among these, the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* Heller, 1862, has very attractive zootechnical and market characteristics. The species, which is considered a key component of the functioning and maintenance of natural aquatic ecosystems (Bentes et al., 2011; Silva et al., 2017, 2007), satisfies the requirements for sustainable exploitation as it is widely distributed in the hydrographic basins of South America and does not present invasion risks in natural ecosystems. It also displays good adaptation to various abiotic factors, has a short larval development times, can be produced at densities of 80 shrimp per m² without loss of productivity, and the texture of its meat is firmer and taster than that of the exotic species

² O artigo apresentado foi aceito e redigido conforme as diretrizes de submissão da revista Journal of Food Composition and Analysis.

Macrobrachium rosenbergii introduced in Brazil (Dutra et al., 2016; Maciel and Valenti, 2009; Moraes-Riodades et al., 2006)

When considering the potential introduction of *M. amazonicum* in aquaculture, it is important to take into account the capacity of the species to accumulate toxic metal residues. It is generally assumed that most decapods are capable of homeostatic regulation of their body concentrations of essential elements (i.e. Cu, Fe and Zn) to approximately constant levels however, these organisms are net accumulators of the non-essential trace elements Cd and Pb (Rainbow, 1998). Thus, although these crustaceans are important sources of essential nutrients, including essential trace elements (Cu, Fe and Zn), the concentrations of all elements are higher than in most other food (Silva, Viana, Onofre, Korn, & Santos, 2016) and these species may represent a major source of dietary toxic elements in polluted areas (Rainbow, 2002).

M. amazonicum is very abundant in the lower Amazon (western part of the state of Pará), especially at the confluence of the Amazon and Tapajos river basin ecosystems, located very close to Santarém, the main municipality in the entire region. In this area, *M. amazonicum* constitutes an important source of protein for people living along the river, and it is one of the species most commonly exploited in subsistence fishing and artisanal fishing (Braga et al., 2017; Silva and Braga, 2016). This shrimp is the main ingredient of two famous local dishes known as “Tapajônica” cuisine (FOLHA, 2018): Vatapá and the Tacacá (Santos and Pascoal, 2013).

The region is well known for agricultural (mainly corn and soybean cultivation) and also mining activities. In the municipality of Itaituba, gold extraction is a common, often unregulated activity; in Porto Trombetas (Oriximiná), bauxite exploitation has been carried out since 1969; and in Juruti, a bauxite exploration project was initiated within the last 10 years. Numerous mining-related accidents have been reported in the region, such as the direct discharge of effluent comprising bauxite tailings rich in Fe, Al and Si oxides into the Batata lake in Oriximiná between 1979 and 1989 (Callisto and Esteves, 1995, 1996; Lin and Caramaschi, 2005) and the historic mercury mining accident in the Tapajos river basin associated with artisanal gold mining (Lima, 2016; Lacerda and Pfeiffer, 1992; Miranda et al., 2009; Santos et al., 2005). These activities may have negative impacts on the aquatic ecosystem, leading to the presence and/or accumulation of toxic element residues in *M. amazonicum* and other aquatic species. However, as far as we are concerned, no studies have been conducted in the region involving *M. amazonicum*.

The objective of the present study was to determine the concentrations of toxic and essential trace elements in *M. amazonicum* consumed in the Amazon Tapajos basins. The underlying study hypothesis is that the historical mining activities in the region have had significant impacts on the toxic element residues and essential element concentrations in *M. amazonicum*, which will vary depending on the catchment area. Trace element concentrations in *M. amazonicum* were compared with those reported for other regions in Brazil and elsewhere and with maximum levels allowed in the prevailing legislation.

2. Material and methods

2.1 Área of study and sample collection

Samples of *M. amazonicum* were collected at the end of the dry season in 2016, in four different locations in the regions of Santarém (Tapajos river) and Almeirim (Amazon river) (Fig. 1). In the Tapajos river, the sampling was conducted on the right bank (downstream) at two different locations, in Porto dos Milagres and Lake Maicá. In the Amazon River, samples were collected on the banks of Almeirim and on the Island of Ituqui, in the main channel of the river. The samples were obtained directly from professional fishermen in the Santarem market. Within each area, three representative samples (approximately 1 kg each) of the different commercial size categories were collected: small (shrimps of length 60-73 mm), medium (77-83 mm) and large (84-95 mm). These categories are similar to the size classification used by sellers (Silva et al., 2007). The samples were packed in plastic bags and immediately transported to the laboratory at 4°C.

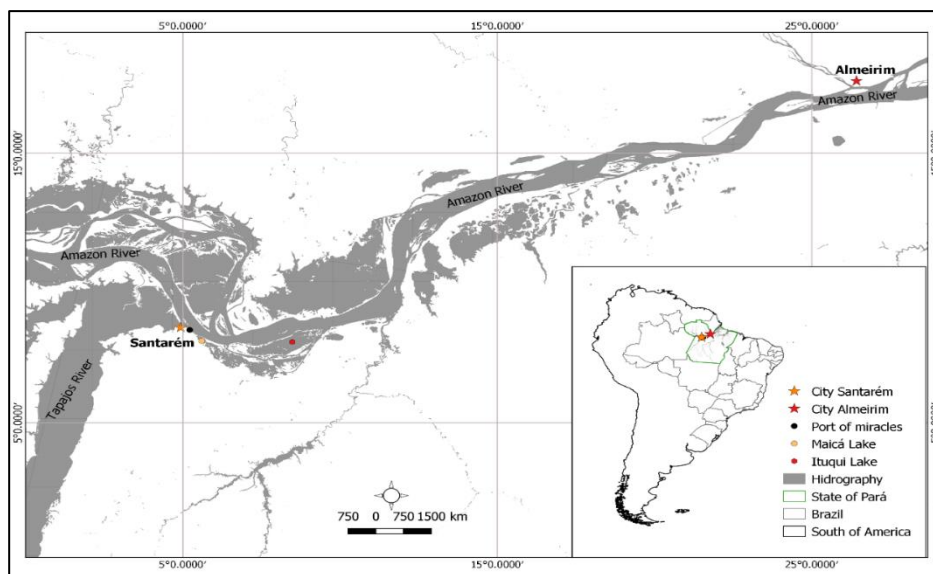


Fig. 1. Location of the sampling sites in the Amazon and Tapajos rivers

2.2 Sample preparation

Once in the laboratory, 10 shrimps from each sample (6 sampling sites, 3 categories in each) were randomly selected for trace element analysis. Each specimen was measured, to verify that they were correctly classified, before being weighed and dried in an oven at 80°C for 24 hours for dry weight determination. Dry matter content of the whole shrimps was $23.5 \pm 1.3\%$.

In addition, the trace element distribution within the body was studied in large shrimps from the island of Ituqui, considering the way in which the shrimps are consumed: (i) the whole body (unpeeled shrimps), (ii) without cephalothorax and tail (no head/tail shrimps, and (iii) only the edible meat (peeled shrimps). These subsamples were weighed and dried as previously described.

2.3 Trace element analysis

Sub-samples of approximately 1 g were weighed in a precision scale with four decimal resolution and digested in a mixture of 5 ml of concentrated nitric acid (TMA, Hiperpure, PanReac, Spain) and 3 ml of 30% w/v hydrogen peroxide (PanReac, Spain) in a microwave-assisted digestion system (Ethos Plus; Milestone, Sorisole, Italy). Digested samples were transferred to polypropylene sample tubes and diluted to 15.0 ml with ultrapure water. The concentrations of the non-essential elements arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), lead (Pb) and of the essential trace elements cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), selenium (Se) and zinc (Zn) were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). ICP MS-based multi-element determination was performed in an Agilent 7700x ICP-MS system (Agilent Technologies, Tokyo, Japan) equipped with collision/reaction cell interference reduction technology. The continuous sample introduction system consisted of an autosampler, a Scott double-pass spray chamber (Agilent Technologies, Tokyo Japan), a glass concentric MicroMist nebuliser (Glass Expansion, West Melbourne, Australia), a quartz torch and nickel cones (Agilent Technologies, Tokyo Japan). Elemental concentrations were quantified using a MassHunter Work Station Software for ICPMS (version A.8.01.01 Agilent Technologies, Inc. 2012, Tokyo, Japan). (Luna et al., 2019; ReyCrespo et al., 2013). Analytical quality control was applied throughout the study. Blank values were processed alongside samples, and the values obtained were subtracted from sample readings before the final results were calculated. The limits of detection (LOD) were calculated as three times the standard deviation of the reagent blanks and were based on

the mean sample weight analysed. In all cases, the LODs obtained were low enough to determine all essential and trace metals at the common levels in the samples analysed (Minervino et al., 2018). The accuracy of determination was evaluated by comparison with the analytical recoveries determined in certified reference materials (fish protein DORM-3 National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada) analysed following exactly the same procedure as for the shrimp samples. The good agreement between the measured and the certified values (Table 1) demonstrates the high accuracy of the method. As the CRM used was not certified for Co and Mo, the analytical recoveries of these elements were determined using spiked samples at concentrations that gave absorbance values 2–10 times greater than the normal levels in muscle. The mean recoveries were 91% and 94% respectively. The precision of the analytical method, calculated as the relative standard deviation (RSD) of Co and Mo for 10 distinct digestions of the same sample, ranged between 1.83 and 9.62%.

2.4 Statistical and chemometric analysis

According to the results of the trace element determinations, an X169x13 matrix was constructed for data analysis, where the rows correspond to the 169 studied samples of *M. amazonicum* and the columns to the contents of the 13 metal and trace elements determined (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, and Zn). The normality of data was checked using the Kolmogorov–Smirnov test. The data were not normally distributed and were therefore log-transformed before analysis. The results are presented as geometric means. Differences in toxic and trace elements concentrations in shrimps from the Amazon and Tapajos rivers were studied using mixed models, in which the variable ‘collection point’ was included as a random factor and ‘river’ and ‘size’ were considered fixed factors. When significant interactions between factors were detected, these were examined individually in different sub-groups by using one-way-Anova and a post-hoc Tukey test. Trace element distribution within the body was analysed using one-way Anova and a post-hoc Tukey test. Statistical analyses were performed using IBM SPSS for Windows v.21 (IBM Corporation, Armonk, NY, USA).

Table 1

Analytical quality program expressed as mean \pm standard deviation used in the determination of trace elements in this study.

Element	CRM (DORM-3 ^b)			
	Detection limit ($\mu\text{g/L}$)	Analysed levels (mg/Kg)	Certified ^a levels (mg/Kg)	Precision (%RSD)
As	0.3	6.47 \pm 0.48	6.9 \pm 0.3	5.82
Cd	0.2	0.29 \pm 0.02	0.29 \pm 0.02	5.18
Hg	0.1	0.36 \pm 0.07	0.38 \pm 0.06	8.31
Pb	0.1	0.35 \pm 0.07	0.39 \pm 0.05	4.26
Co	0.2	0.20 \pm 0.01	--	5.41
Cr	0.3	1.54 \pm 0.51	1.89 \pm 0.17	3.69
Cu	3.3	15.0 \pm 1.3	15.5 \pm 0.63	1.83
Fe	8	325 \pm 41	347 \pm 20	6.61
Mn	1.1	3.06 \pm 0.38	(4.6)	2.37
Mo	1.1	0.65 \pm 0.01	-	9.62
Ni	0.2	1.47 \pm 0.35	1.28 \pm 0.24	6.25
Se	0.9	3.81 \pm 0.33	(3.3)	5.74
Zn	7	48.8 \pm 1.8	51.3 \pm 3.1	2.48

^a In parenthesis only informative values. CRM: certified reference material. ^b Fish protein DORM-3, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada.

Two unsupervised chemometric techniques were used to reveal latent structures in the data set and to explore the relationship between samples and variables: Principal component Analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA). PCA is a dimension reduction and display chemometric technique that transforms the original data matrix $X_{169 \times 13}$ into a product of two matrices, one of which contains information about the score variables (score matrix $S_{169 \times PC}$) and the other of which contains information about the loading variables (loadings matrix $LPC \times PC$). If the number of principal components (PC) selected is smaller than the original number of variables ($n=13$), PCA supplies a considerable dimension reduction and simplification of the original data matrix X . This chemometric technique is therefore used to study the data structure in a reduced dimension, thereby preserving the maximum variability contained in the data (Jolliffe, 2002). On the other hand, HCA is a multivariate chemometric procedure (generally used along with PCA) applied to a data set in order to detect natural groupings of samples or variables as a means of discovering the latent structures residing within the data. In this study, we used the Ward hierarchical agglomerative procedure to cluster samples (or variables) on the basis of the distance separating them, measured as the squared Euclidean distance (Massart and Kaufman, 1983). The final result achieved is a graphical presentation of the sample clusters in the form of dendrogram, a tree diagram frequently used

to illustrate the arrangement of the clusters produced by cluster analysis. In order to avoid the influence of the different size of the original variables, in both PCA and HCA, the first step of the chemometric analysis consists of an autoscaling procedure (whereby the mean of the variable is subtracted and divided by the standard deviation). This preprocessing method produced new variables of similar size, all with zero mean and unit variance (Massart et al., 1988). Unsupervised chemometric analyses were carried out using the Statgraphics Centurion XVI v16.1.15 software package (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, Virginia, USA).

3. Results and discussion

The results of the mixed modelling used to analyze the effect of the origin (Amazon or Tapajos) and the size (small, medium and large) of the shrimps (included as fixed variables) and sampling point (as random factor) are presented in Table 2. Overall, statistically significant differences were found for most of the toxic and essential trace element concentrations (except for Cd and Cr) in the shrimps, depending on the river (Amazon or Tapajos). By contrast, within each river there were no statistically significant differences in the trace element concentrations in relation to the collection point. For most essential trace elements (except Se and Zn) and toxic elements (except As and Hg), the concentrations varied significantly depending on the size of the shrimps, although significant interactions between river and size of the animals were observed for Cr, Mn, Ni and Cd, indicating that the size-related variation in the pattern differed depending on the river. On the basis of these results, toxic and essential trace element concentrations were analysed in relation to the river (Amazon or Tapajos, independently of the sampling point) and size.

Table 2

Summary of the mixed model to evaluate the influence of the river (Amazon versus Tapajos) and size (small, medium and large) as main factors and collection point as random factor on toxic and essential trace element accumulation in freshwater shrimp. Statistically significant effects at a level of $P < 0.05$ (*), $P < 0.01$ (**) and $P < 0.001$ (***). – no significant.

	river		size		river*size		collection point		
	F	P	F	P	F	P	Z Wald	P	CCI%
As	F _{1,4} =11.372	*	F _{2,159} =0.492	-	F _{2,159} =0.780	-	0.641	-	2.9
Cd	F _{1,4} =1.084	-	F _{2,159} =24.314	***	F _{2,159} =10.594	***	1.208	-	17.9
Hg	F _{1,4} =108.122	***	F _{2,159} =0.230	-	F _{2,159} =2.758	-	0.676	-	1.4
Pb	F _{1,4} =14.349	*	F _{2,159} =9.745	***	F _{2,159} =0.943	-	1.308	-	31.1
Co	F _{1,4} =200.178	***	F _{2,159} =15.550	***	F _{2,159} =0.574	-	0.714	-	3.5
Cr	F _{1,4} =1.677	-	F _{2,159} =5.851	**	F _{2,159} =5.789	**	1.258	-	22.5
Cu	F _{1,4} =76.408	***	F _{2,159} =4.118	*	F _{2,159} =0.748	-	1.190	-	16.2
Fe	F _{1,4} =184.880	***	F _{2,159} =16.067	***	F _{2,159} =0.747	-	0.695	-	3.4
Mn	F _{1,4} =39.859	**	F _{2,159} =5.107	**	F _{2,159} =10.509	***	1.037	-	9.2
Mo	F _{1,4} =13.446	*	F _{2,159} =13.217	***	F _{2,159} =0.498	-	1.131	-	12.4
Ni	F _{1,4} =9.029	*	F _{2,159} =5.580	**	F _{2,159} =4.164	*	1.304	-	30.3
Se	F _{1,4} =57.573	**	F _{2,159} =0.269	-	F _{2,159} =2.123	-	0.974	-	7.6
Zn	F _{1,4} =24.341	**	F _{2,159} =1.675	-	F _{2,159} =1.241	-	1.162	-	14.2

3.1 Toxic and essential trace element concentration in relation to river

Table 3 shows toxic and essential trace element concentrations in all samples of shrimps from each river. Statistically significant higher concentrations of Fe (367%), Co (280%), Mn (204%), Ni (59%) and Pb (285%) were found in shrimps from the Amazon river. By contrast, the concentrations of As (23%), Hg (106%), Cu (54%), Zn (60%), Se (43%) and Mo (23%) were significantly higher in shrimps from the Tapajos river.

Table 3

Descriptive data of toxic and essential trace element concentrations (in dry matter) in freshwater shrimp collected in the Amazon and Tapajos rivers.

	Amazon (n=86)				Tapajos (n=83)			
	mean \pm SE	GM	median	arange	mean \pm SE	GM	median	range
As ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1097 \pm 36	1050	1081	(548-2286)	1345 \pm 45	1290	1288	(759-2663)
Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	488 \pm 38	383	387	(13-1627)	321 \pm 15	292	299	(94-734)
Hg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	33 \pm 1	30	32	(10-97)	66 \pm 3	62	61	(28-125)
Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	221 \pm 16	191	175	(80-964)	83 \pm 7	67	58	(21-330)
Co ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	189 \pm 9	174	170	(82-551)	65 \pm 2	62	60	(33-127)
Cr ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	323 \pm 8	315	312	(169-548)	280 \pm 13	256	286	(58-742)
Cu (mg/kg)	83 \pm 3	77	79	(16-176)	122 \pm 3	119	121	(50-179)
Fe (mg/kg)	243 \pm 15	213	208	(65-967)	65 \pm 4	58	53	(32-280)
Mn (mg/kg)	108 \pm 8	92	86	(42-540)	46 \pm 2	44	45	(20-98)
Mo ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	188 \pm 4	184	183	(110-339)	231 \pm 5	227	221	(146-394)
Ni ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	437 \pm 14	423	406	(272-1144)	284 \pm 10	266	291	(102-663)
Se ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	614 \pm 13	601	624	(391-1087)	866 \pm 12	860	875	(569-1226)
Zn (mg/kg)	83 \pm 3	80	79	(41-141)	133 \pm 4	128	129	(59-210)

The complete data matrix X169x13 was evaluated by means of PCA. When the PCA-scores of the samples were examined by a three-dimension score plot of the three first principal components, preserving 66.0% of the total variance, interesting results were obtained. As can be seen in Fig. 2 (a), the samples from the Tapajos and Amazon rivers formed two clearly separate groups. This implies that the samples from each river are located in different areas of the 13- multidimensional space of the variables, and the metal profiles of the samples from each river are therefore different. This finding was confirmed by applying a different chemometric approach, HCA, to examine the level of similarity between samples. In the present case, the squared Euclidean distance between samples in the 13-dimentional space of the variables was used as a similarity measurement, and the Ward method was used as an agglomeration procedure to form clusters. The result is presented as a dendrogram (Fig. 2 (b)), in which two

main groups of samples were identified: from the left to the right of the dendrogram, the first cluster is composed of most of the Tapajos samples (coded as 1), while a second and separate cluster included most samples from the Amazon river (coded as 2). The concordant conclusions obtained by two different mathematical-based multivariate chemometric display procedures confirmed that the mineral fingerprints of the samples differ depending on the origin (river).

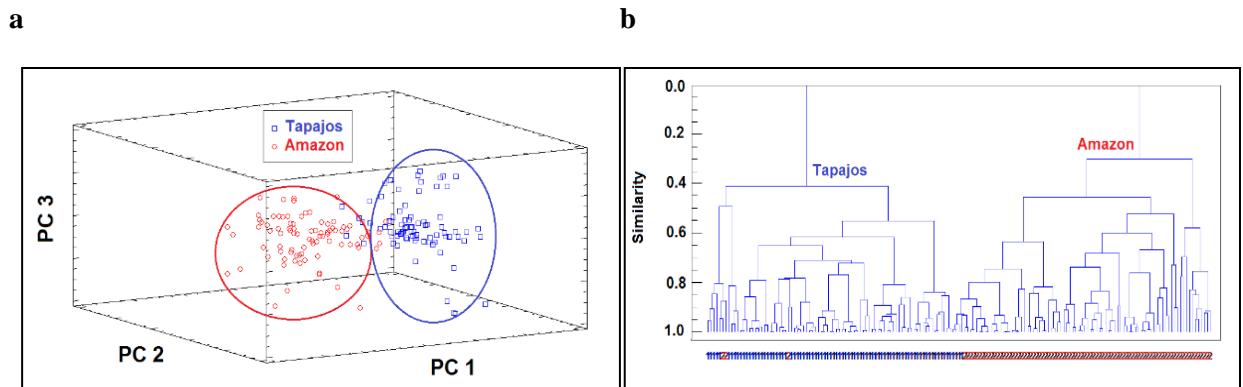


Fig. 2. (a) PCA score-plot of the samples in the space defined by the first three principal components, 66.0 % of total variance explained. (b) HCA of the samples using squared Euclidean distance and Ward agglomerative method (codes 1: Tapajos river; 2: Amazon river).

PCA and HCA were also used to examine the relationships between variables. Examination of the loadings of the variables on the first principal component (41.2% of total variance explained) showed that Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd and Pb appeared on the positive part of this axis, while Cu, Zn, As, Se, Mo and Hg appeared on the negative part of PC1. As can be in the biplot in Fig. 3 (a) (in which samples and variables are simultaneously represented in the 3D-space of the principal components), metals on the positive part of the axis are directly associated with samples from the river. By contrast, metals with negative loadings on the first PC1 are associated with the samples from the Tapajos river. The first PC clearly shows the river origin to be an important factor, and therefore, the positive and negative loadings of the metals on this axis are explained by the fact that the concentrations of Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cd and Pb were higher in the Amazon than in the Tapajos river, while those of Cu, Zn, As, Se, Mo and Hg were higher in the Tapajos than in the Amazon river. The second and third principal components are mixed factors not related to the river origin. This conclusion was also verified by using HCA to explore the variable similarity with the same distance criteria and agglomeration procedure as in the previous case. The dendrogram obtained is presented in Fig. 3 (b), and two main clusters can be identified. The first, cluster “A”, on the left-hand side of the plot, is

composed of the same metals present at higher levels in the Amazon river and with positive loadings in PC1. On the left-hand side of the plot the second cluster, “T”, is formed by the metals present at higher concentrations in the Tapajos river and with negative loadings in PC1. The clusters revealed by HCA therefore also confirm the existence of two different classes of metals according to their groupings, each with high values in the river of origin.

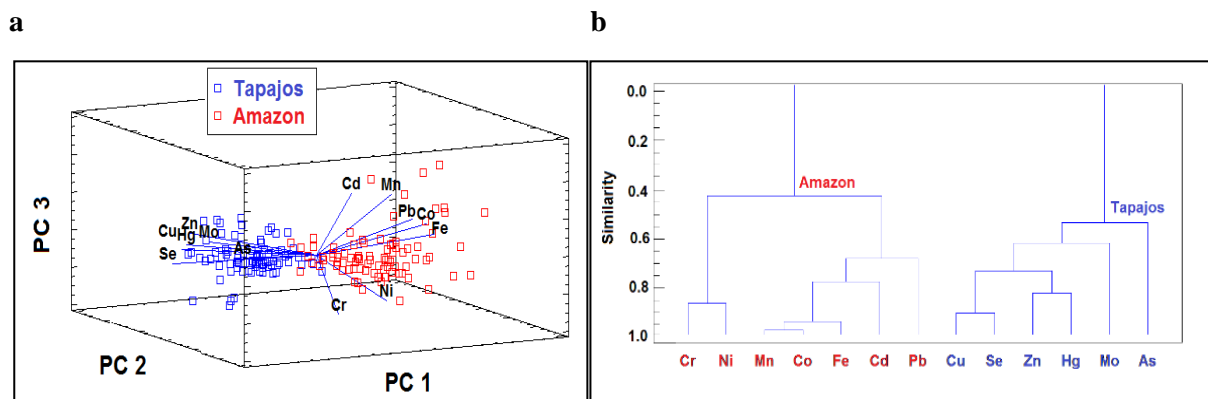


Fig. 3. (a) PCA-biplot of the samples and variables in the space defined by the first three principal components, 66.0 % of the total variance explained. (b) HCA of the variables determined using squared Euclidean distance and Ward agglomerative method.

This pattern of metal distribution may be at least partly associated with the mining activities in the study area in the last few decades. As indicated above, the Amazon river is impacted by discharges resulting from the extraction of bauxite ore to produce aluminum. The red mud generated as a by-product of the alkaline extraction of aluminum from bauxite ore characteristically contains high levels of oxides (mainly ferric oxide, and to a lesser extent calcium oxide, titanium and sodium oxide, among others), depending on the geographical area, and other trace elements may also be present at high concentrations (Ruyters et al., 2011). The results of previous studies in the Amazon river in areas affected by red mud pollution and/or deposits have revealed high concentrations of Fe, as well as Co, Zn, Pb, Cr and Ni in the soil (Callisto et al., 1998; Lapa and Carreresi, 2016; Ruyters et al., 2011; Silva et al., 2012). In the present study, the chemometric analysis detected all of these elements in shrimp samples from the Amazon. Although the disposal of red mud in the river ecosystems has been halted, the residues remain at the bottom of this lake, and strong remobilization of fine particles occurs in the aquatic environment, especially during periods of drought in the region, when the water turns a reddish colour. On the other hand, the Hg contamination in the Tapajos river due to traditional gold mining from the mid 1980s is well documented. Thus, because of the

toxicological relevance of the pollution to the local population, a large body of research has been conducted in aquatic organisms in the region (Faial et al., 2015; Martín-Doimeadios et al., 2014), although there is scant data on shrimps (Galvão et al., 2018). The strong association between Hg and Se is also well known, as this essential trace element (Se) plays an important role in the detoxification process. Although information about other trace elements related to the gold extraction is limited, several studies have reported that Hg contamination commonly occurs as a result of excessive use of the element in gold extraction (Lacerda and Marins, 1997; Malm, 1998; Pfeiffer and Lacerda, 1988). It has also been reported that the soils along the Tapajos river constitute an important reservoir of naturally accumulated Hg associated with fine soil particles with the Hg fixation controlled by Fe and Al oxyhydroxides (Oliveira et al., 2002; Roulet et al., 1998).

3.2 Comparison with other polluted areas in Brazil and elsewhere

The toxic and essential trace element concentrations measured in shrimps in polluted areas in Brazil and elsewhere are shown in Table 4. As information about *M. amazonicum* is limited, the data obtained in the present study were compared with data reported for other shrimp genera (*Pennaeus*, *Xiphopenaeus*, *Litopenaeus* and *Farfantepenaeus*) in Brazil and other species of the genus *Macrobrachium* worldwide. Only a broad comparison can be made with these studies, as toxic and essential trace element accumulation is affected by many factors. Thus, within the same organism, trace element accumulation varies depending on the species, age (as we will discuss later) and the type of sample analysed (i.e. whole shrimp or edible tissue, with or without the exoskeleton, etc.). Significant variations may also occur due to the differences in the analytical methods used (limits of detection, the value assigned to non detected concentrations—zero, half the limit of detection or the limit of detection) and the way in which mean values are expressed (arithmetic means, geometric means or medians). All of these factors are important when the concentrations are below or close to the limit of detection in many samples. Moreover, trace element concentrations in aquatic organisms are known to vary depending on the dry or wet season, a factor that is not always reported. Considering all of these limitations, the purpose of this comparison was to obtain a broad idea of the level of toxic element accumulation in shrimps in the Amazon area relative to other areas affected by anthropogenic pollution. Overall, the toxic element accumulation in shrimps in our study was the same order of magnitude or even lower than that described in other studies carried out in other areas impacted by anthropogenic Pollution in Brazil (Sepetiva Bay, Ubatuba Cove,

Paraíba Stuary or Lagoa dos Patos Stuary) and other parts of the world (Abulude et al., 2006; Ahmed et al., 2015; Alves-costa and Costa, 2004; Banjo et al., 2010; Carvalho et al., 1993; Fernandes et al., 2007; Garcia and Niencheski, 2012; Jimoh, Clarke et al., 2011; Kakulu et al., 1987; Molisani et al., 2004; Matos and Carvalho, 2011; Nascimento et al., 2016; Opuene and Agbozu, 2008; Pfeiffer et al., Lima, 1985; Ruelas-Inzunza et al., 2011; Sankar et al., 2006; Suckcharoen, 1980); moreover, the significantly higher Hg and Pb residues found in the Amazon and Tapajos basins respectively were comparable to those reported in other studies worldwide. Essential trace elements concentrations were within the range reported for this species, with the exception of Fe and Mn in the shrimps from the Amazon river, which contained the highest levels described in the literature. Recent study linked crustacean (crayfish) consumption with health risk for metals ingestion in high rate consumers, highlighting the importance of considering ingestion rates when assessing risk (Peng et al., 2016).

3.3 Comparison with maximum residue levels allowed in the prevailing legislation

Maximum residue levels (MRL) (expressed in mg kg⁻¹ fresh weight) allowed by the prevailing legislation for trace elements in fish and seafood in Brazil and other relevant international organizations are shown in Table 5. Regarding the classic toxic elements (As, Cd, Hg and Pb), none of the samples exceeded the MRL established in Brazilian and other international legislation. Unlike other marine organisms such as predatory and carnivorous fish, shrimps occupy a lower position in the trophic chain, and a low level of bioaccumulation is therefore expected.

Considering which essential trace elements may be toxic when present in excess (note that MRL are only in force in Brazil and WHO), none of the samples exceeded the MRL established for Zn (50 mg kg⁻¹) and Ni (5 mg kg⁻¹), and only a small percentage of samples (5% and 8% in the Tapajos and Amazon respectively) slightly exceeded the Cr residue limits outlined in the Brazilian legislation (0.1 mg kg⁻¹). By contrast, Cu concentrations exceeded the maximum limits established (30 mg kg⁻¹) in 43% and 14% of samples collected in the Tapajos and Amazon rivers respectively (maximum values of 42 and 41 mg Cu/kg fresh weight respectively). Cu is a relatively weakly toxic trace element for humans (Cu toxicity is rare in normal populations without hereditary deficiencies in copper homeostasis: Olivares and Uauy, 1996) and no MRL for Cu in fish products have been established in the European Union or Australia. The European Food Safety Authority has established an adequate intake (AI) of Cu

as 1.0 and 3.5 mg per day for men and 0.9 and 3.5 mg per day for women (EFSA, 2015). Although seafood is among the food items containing the highest levels of Cu, together with liver (particularly liver from ruminants, which can contain up to 100 mg kg⁻¹ fresh weight), the low consumption in comparison with that of other items such as cereals, makes the contribution (together with fish) up to 16% of the daily intake. As far we are aware, there are no data available on seafood consumption in Brazil. However, as the Cu concentrations measured in shrimps in this study are similar to those reported for unpolluted regions (Table 4), and as the tolerable upper intake level (UL) for adults is 10 mg per day (value based on protection from liver damage as the critical adverse effect: National Research Council, 1977), the consumption of shrimps by local communities does not seem to pose a risk to human health.

3.4 Effect of size on toxic and essential trace element concentration by river

The concentrations of essential trace and toxic elements in relation to the commercial size of shrimps (small, medium and large) in the Amazon and Tapajos rivers are shown in Fig. 4. Overall, three main patterns of trace element variation have been observed in relation to size: (i) elements that vary significantly with size in any river (including As, Hg, Zn, Se, Cu, Ni and Cr); (ii) elements that bioaccumulate significantly in the shrimps as they increase in size in both rivers (Co, Fe, Mo and Cd); and (iii) elements that only increase significantly with size in the Amazon river (Mn and Pb). Among the trace elements whose concentrations increase significantly with size in both rivers, two clear different accumulation patterns were identified. In the case of the Amazon river, a cumulative latent axis in the direction of the bisector was identified (See Fig. 5 (a)).

Table 4

Published data on toxic and essential element concentrations in freshwater shrimp.

espécies	origem	Amostra*	As	Cd	Hg	Pb	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Se	Zn	
Dentro do Brasil															
<i>Pennaeus smithii</i>	Baía de Sepetiva	w.wt.		0.08		2.38	0.76	3.47		0.50				38	Pfeiffer 1985
<i>Pennaeus smithii</i>	Baía de Sepetiva			0.3		11.8		72.2		27.1		11.5		79	Carvalho 1993
<i>Pennaeus smithii</i>	Baía de Sepetiva	w.wt.		<0.02										1032	Molisani 2004
<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	Baía de Sepetiva				0.03										Matos 2011
<i>Litopenaeus schmitti</i>	Baía de Sepetiva			0.08		0.57	0.54	27.90		8.10				38	Nascimento 2016
<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>	Enseada Ubatuba			0.42				13.55		2.90				10	Alves-Costa 2004
<i>M. amazonicus</i>	Estuário da Paraíba	w.wt.			0.067										Fernandes 2007
<i>Farfantepenaeus paulensis</i>	Estuário Lagoa dos Patos			0.045		0.175	0.047	249	727	0.454				35	Garcia 2012
Fora do Brasil															
<i>M. rosenbergii</i>	Bangladesh	w.wt.	1.19	1.51		0.51	1.59	575.34		35.25	0.15	0.44	183	187	Ahmed 2015
<i>M. rosenbergii</i>	Índia	w.wt.(M)		0.10		0.38	0.64	18.50		0.49		-		11	Sakar 2006
<i>M. vollehovenii</i>	Nigéria	w.wt.(M)		0.04		2.47		8.49	21.97	3.27				14	Kalulu 1987
<i>M. vollehovenii</i>	Nigéria	(M)				1.05	1.05	11.41	2.98					11	Jimoh 2011
<i>M. vollehovenii</i>	Nigéria					1.3		2.4				4.4		1.6	Abulude 2006
<i>Macrobrachium spp</i>	Nigéria			0.02-0.05		0.05-0.08		0.15-0.20				0.28-0.36		0.56-0.88	Banjo 2010
<i>M. felicinum</i>	Nigéria			0.08		0.350				3.736		0.156		2.5	Opuene 2008
<i>Macrobrachium spp</i>	México	(M)		0.01-0.33	0.2-1.4	0.02-0.15	0.01-0.9								Ruelas 2011
<i>M. lanchesteri</i>	Tailândia	w.wt.			0.004-0.03										Suckcharoen 1980

*unless specified data for the whole shrimp (M: muscle or edible part) expressed on a dry matter basis (w.wt.: wet weight).

Table 5

Maximum residue levels (MRL) (expressed in mg/kg fresh weight) in the Brazilian Legislation and other countries and % of samples of *M. Amazonicum* in our study that exceeded regulatory limits in the Amazon (A) and Tapajos (T) rivers. Samples have been converted to fresh weight by considering 23.5% dry matter (determined in our study). -- no samples exceeding MRL.

	Brazil			WHO/FAO			ANZFSC			EU		
	MRL	% > MRL		MRL	% > MRL		MRL	% > MRL		MRL	% > MRL	
		A	T		A	T		A	T		A	T
As	1	--	--	1	--	--	2	--	--			
Cd	1	--	--	1	--	--				0.5	--	--
Hg	0.5	--	--	0.5	--	--	0.5	--	--	0.5	--	--
Pb	2	--	--	0.5	--	--	0.5	--	--	0.5	--	--
Co												
Cr	0.1	8	5	1	--	--						
Cu	30	14	43	30	14	43						
Fe												
Mn												
Mo												
Ni	5	--	--									
Se	0.3	--	--									
Zn	50	--	--	50	--	--						

ANZFSC: Australia New Zealand Food Standard Code

In this direction, small samples (with lower metal contents) have low values for this latent axis, medium sized samples (with intermediate metal concentrations) have medium values on the latent axis, while large shrimps (with higher metal concentrations) are located on the upper part of the axis. Thus, there is a clear and logical pattern of bioaccumulation in the Amazon river, in which the metal content is directly related to the size (age) of the shrimps. However, no such correlation was detected in the Tapajos river. No direct relationship between shrimp size and metal content was observed (Fig. 5 (b)). Overall, large shrimps from the Amazon river accumulated up to 2-3 times more Cd and Pb residues than the smaller shrimps. Moreover, concentrations of the essential trace elements that are well regulated by homeostasis, such as Fe, Co and Mn (Rainbow, 1998; Rainbow and White, 1989), and which varied only slightly or not at all with shrimp size in the Tapajos river, were much higher in the samples from the Amazon river (up to 2-3 times than in the smaller shrimps). These results suggest an important level of environmental exposure to these elements in the Amazon river. Among those trace elements found at higher concentrations in the shrimps from the Tapajos river (As, Hg, Cu, Zn, Se and Mo), only the concentration of Mo increased significantly with the size of the shrimps, although the level of bioaccumulation was similar in both rivers.

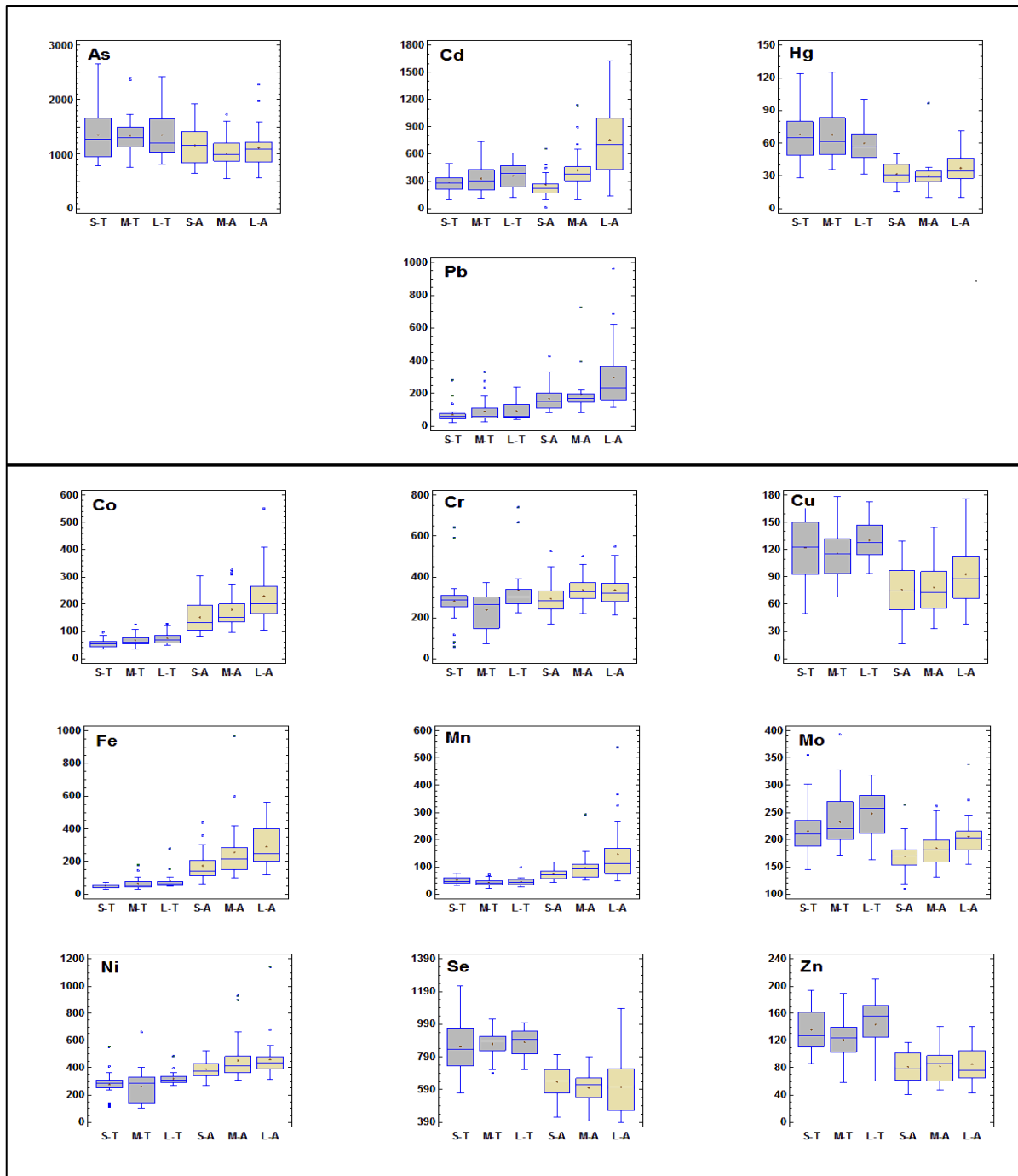


Fig. 4. Box-and-Whisker Plots showing toxic and trace element accumulation in shrimps depending on the size (small-S-, medium-M- and large-L-) in the Tapajós (ST, MT and LT) and Amazon (SA, MA and LA) rivers. Data are presented in dry matter in $\mu\text{g}/\text{kg}$ for all elements, except for Cu, Fe, Mn and Zn that are in mg/kg .

Comparison with previously reported data is again difficult as in this case very few studies have determined trace element concentrations in shrimps of different ages or at different stage of development. In a recent study, Nascimento et al. (2016) reported higher concentrations of Cr and Zn in adult specimens of white shrimp (*Litopenaeus schmitti*) than in juvenile specimens. According to these authors, marine organisms (including shrimps) have a high capacity to regulate metals at the early stages of their life cycle, thus enabling the species to adapt to environmental contamination. This seems to be the case in the Tapajos river, in which trace element accumulation increased slightly with age of the shrimps. By contrast, it is possible that the regulatory capacity of the shrimps in the Amazon river may be overloaded by elements such as Fe, Mn and Co, which presumably occur at high concentrations in the red mud residues.

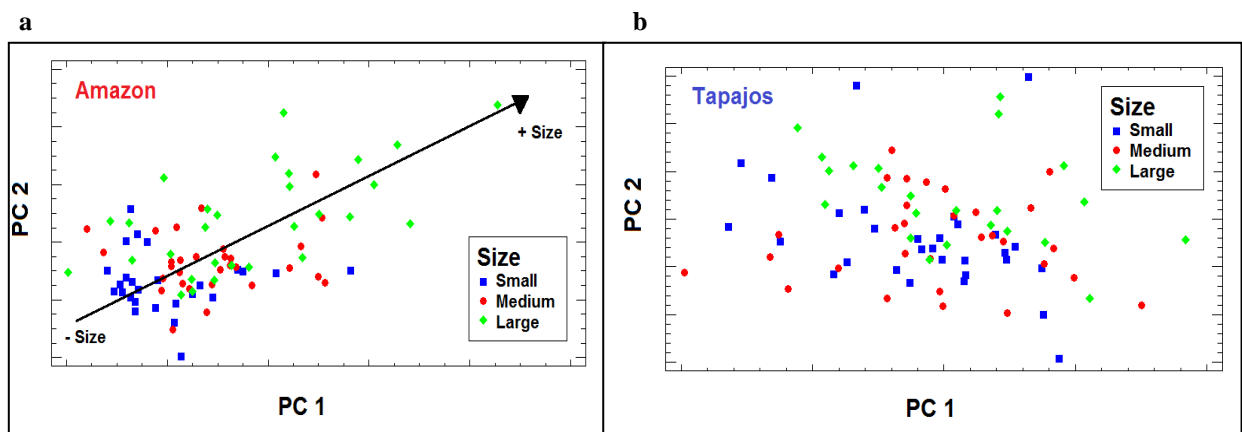


Fig. 5. (a) 2D-score plot of the shrimp samples from the Amazon river according to size. (b) 2D-score plot of the shrimp samples from the Tapajos river according to size (small, medium and large).

3.5 Toxic and essential trace element concentrations within the different parts of the shrimps

Toxic and essential trace element concentrations in the different parts of large shrimps (unpeeled shrimp, no tail/head shrimp, peeled shrimp) from the Amazon river are shown in Fig. 6. For the toxic elements there were no significant differences in As and Hg concentrations between these different parts. However, Cd residues were significantly higher in the unpeeled shrimps than in the peeled shrimps (and particularly shrimp bodies without head or tail) and Pb residues were significantly higher in the unpeeled shrimps and shrimp bodies without head or tail than in the peeled shrimps. These results were expected as Cd mainly accumulates in the internal organs, whereas Pb accumulates in skeletal tissues (Silva et al., 2016). When

considering the essential trace elements, statistically significant differences were found for most the elements (except Se and Zn), and the concentrations were highest in the unpeeled shrimps. These findings were also expected because the concentrations of most trace element are higher in internal organs than in the muscle or skeletal tissues. The concentrations of trace elements (except for Cu and Mo) in the peeled shrimps (muscle only) were generally lower and less variable than in the shrimp bodies without head or tail (muscle + exoskeleton). Shrimps are capable of regulating trace element metabolism via homeostasis (Silva et al., 2016) and, like mammals, they can regulate intestinal uptake and excretion, thereby preventing metal residues reaching toxic concentrations in the muscle when the animals are exposed to high environmental concentrations. This behaviour can be easily understood by observing the Box and-Whisker plots of Fe, Mn and Co (Fig. 6). These essential trace elements presumably occur at high concentrations in the red mud and accumulate at high concentrations in the shrimps in the Amazon river, particularly in the largest specimens. These plots clearly show that concentrations of Fe, Mn and Co in the muscle (peeled shrimps) are very low and vary within a narrower range than in the whole shrimps; moreover, there is a large difference between the unpeeled shrimps and shrimp bodies (without tail or head) relative to the unpeeled shrimps, indicating that most trace element storage occurs in the internal organs (hepatopancreas).

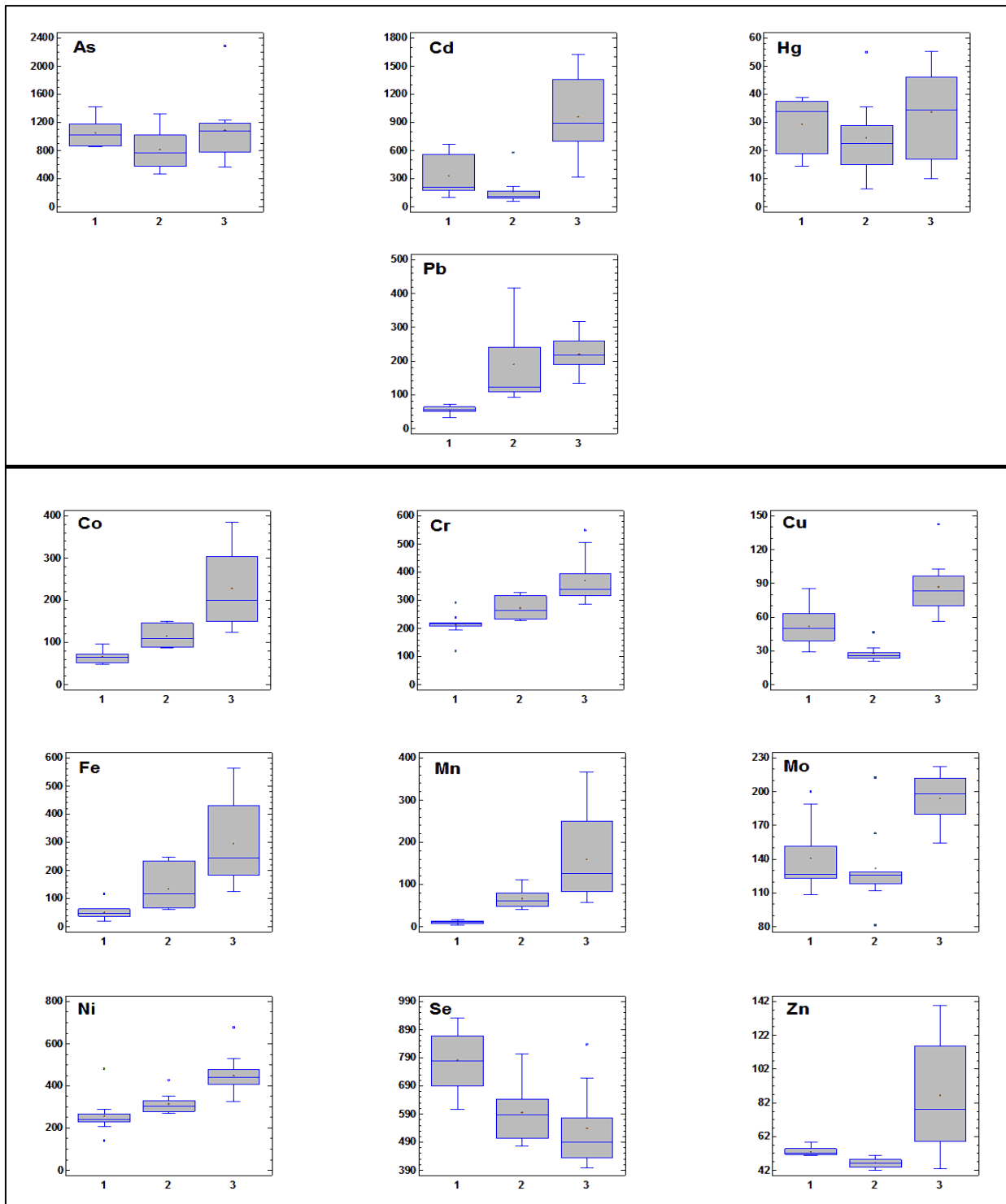


Fig. 6. Box-and-Whisker Plots showing toxic and trace element accumulation in different parts of large shrimps from the Amazon river. 1: peeled shrimp; 2: no tail/head shrimp; 3: unpeeled shrimp. Data are presented in dry matter in $\mu\text{g}/\text{kg}$ for all elements, except for Cu, Fe, Mn and Zn that are in mg/kg .

Similar results have been reported in other studies analysing the trace elements concentrations in different parts/organs of these shrimps (Anetekhai et al., 2007; Galvão et al., 2018; Garcia and Niencheski, 2012; Nascimento et al., 2017; Sarkar et al., 2016; Silva et al., 2016; Wu and Yang, 2011; Zaza et al., 2015). Although different methodological approaches were used in the studies (e.g. analysis of trace element concentrations in the whole abdomen or in edible meat and exoskeleton separately or in the head or viscera, i.e. the hepatopancreas), the overall results obtained in all of these studies are very similar. Thus, the whole shrimp contains the highest concentrations of trace elements, which are mainly stored in the viscera (hepatopancreas). The trace elements concentrations in the rest of the body are much lower, and are generally slightly higher in the exoskeleton than in the edible muscle. The only exceptions to this pattern, both in the present study and other studies (Nascimento et al., 2016) are observed with Zn and Se. Both elements play a major role in the muscular metabolism as integral components of numerous enzymes and proteins, and the concentrations of these elements are therefore higher and less variable than in other tissues.

4. Conclusions

The study findings indicate that the degree of toxic and trace element accumulation in freshwater shrimps in the Amazon region is similar to that described in recent studies in other polluted regions in Brazil and elsewhere, and does not pose a significant risk for human consumption. The results of the chemometric analysis enabled us to clearly define different patterns of toxic and trace element accumulation in the Amazon and Tapajos basins, at least partly due to the main mining activities in the area of influence: bauxite exploitation affecting the Amazon river and gold mining affecting the Tapajos river. The different patterns of metal accumulation could be used to distinguish the origin of the shrimps for commercial purposes. Finally, although shrimps are generally considered to regulate trace elements metabolism via homeostasis, bioaccumulation of the trace elements Fe, Co and Mn (presumably associated with “red mud”) was observed in shrimps (mainly in the viscera) from the Amazon river.

References

- Abulude, F.O., Fapohunda, O.O., Awanlemhen, B.E., 2006. Determination of Some Heavy Metals in *Procambaris clakii*, *Palaemon* sp., *Macrobrachium vollenhovenii* and *Penaeus notalis* from the Coastal Water of Ondo State, Nigeria. *J. Anim. Vet. Adv.* 5, 38–41.
- Alves-costa, F.A., Costa, R.C., 2004. Níveis de metais pesados no camarão-rosa *Farfantepenaeus brasiliensis* (Crustacea, Decapoda) na enseada de Ubatuba, Ubatuba, São Paulo. *Rev. biociên.* 10, 199–203.
- Anetekhai, M.A., Akin-Oriola, G.A., Aderinola, O.J., Akintola, S.L., 2007. Trace metal concentration in *Macrobrachium vollenhovenii* from Ologe Lagoon, Lagos Nigeria. *J. Afrotrop. Zool.* 1, 25–29.
- Banjo, A.D., Lawal, O.A., Fasunwon, B.T., Alimi, G.O., 2010. Alkali and Heavy Metal Contaminants of Some Selected Edible Arthropods in South Western Nigeria. *Am. J. Toxicol. Sci.* 2, 25–29.
- Bentes, B., Martinelli, J., Souza, L., Cavalcante, D., Almeida, M., Isaac, V., 2011. Spatial distribution of the amazon river prawn *Macrobrachium amazonicum* (Heller, 1862) (Decapoda, Caridea, Palaemonidae) in two perennial creeks of an estuary on the northern coast of Brazil (Guajará Bay, Belém, Pará). *Brazilian J. Biol.* 71, 925–935.
<https://doi.org/10.1590/S1519-69842011000500013>
- Braga, T.M.P., Silva, A.A. da, Rebêlo, G.H., 2016. Preferências e tabus alimentares no consumo de pescado em Santarém, Brasil. *Novos Cad. NAEA* 19, 189–204.
<https://doi.org/10.5801/ncn.v19i3.2528>
- Callisto, M.P.F., Esteves, F.A., 1996. Composição granulométrica do sedimento de um lago amazônico impactado por rejeito de bauxita e um lago natural (Pará, Brasil). *Acta Limnológica* 8, 115–126.
- Callisto, M.P.F., Esteves, F.A., 1995. Distribuição da comunidade de macroinvertebrados bentônicos em um ecossistema amazônico impactado por rejeito de Bauxita - Lago Batata (Pará, Brasil). *Oecologia Bras.* 1, 335–348.
- Callisto, M.P.F., Esteves, F.A., Gonçalves, J.F., Leal, J.J.F., 1998. Impact of bauxite tailings on the distribution of benthic macrofauna in a small river ('Igarapé') in central Amazonia, Brazil. *J. Kansas Entomol. Soc.* 71, 447–455.

- Carvalho, C.E. V., Lacerda, L.D., Gomes, M.P., 1993. Metais pesados da biota Bêntica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. *Acta Limnol. Bras.* 6, 222–229.
- Dutra, F.M., Borges NETO, G.P., Forneck, S.C., Ballester, L.C., 2016. Desempenho zootécnico de juvenis de *Macrobrachium amazonicum* sob diferentes densidades de estocagem em sistema de recirculação. *Rev. Bras. Eng. Pesca* 9, 27–36.
- EFSA, 2015. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. *EFSA J.* 13, 4253. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4253>
- Faial, K., Deus, R., Deus, S., Neves, R., Jesus, I., Santos, E., Alves, C.N., Brasil, D., 2015. Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 30, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.009>
- Fernandes, G.L., Nunes, M.L.P., Lustosa-Neto, A.D., Barbosa, J.M., 2007. Ocorrência de mercúrio em camarões em diferentes ambientes aquáticos. *Rev. Bras. Eng. Pesca* 2, 49–56.
- FOLHA DE SÃO PAULO, 2018. Chef paraense mostra em SP sua cozinha tapajônica - 22/03/2018 - Turismo - Folha. Folha São Paulo.
- Galvão, R.C.F., Holanda, I.B.B., De Carvalho, D.P., Almeida, R., Souza, C.M.M., Lacerda, L.D., Bastos, W.R., 2018. Freshwater shrimps (*Macrobrachium depressimanum* and *Macrobrachium jelskii*) as biomonitors of Hg availability in the Madeira River Basin, Western Amazon. *Environ. Monit. Assess.* 190, 77. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6460-6>
- Garcia, J.G., Niencheski, L.F.H., 2012. Avaliação temporal da acumulação de elementos traço no camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* no estuário da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. *Trop. Oceanogr.* 40, 327–339. <https://doi.org/10.5914/tropocean.v40i2.5410>
- Islam, M.S., Hossain, M.M., Habibullah-Al-Mamun, M., Kundu, G.K., Ahmed, M.K., Baki, M.A., Sarkar, S.K., 2015. Human health risk assessment of heavy metals in tropical fish and shellfish collected from the river Buriganga, Bangladesh. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 15880–15890. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4813-z>
- Jimoh, A.A., Clarke, E.O., Ndimele, P.E., Kumolu-Johnson, C.A., Adebayo, F.A., 2011. Concentrations of heavy metals in *Macrobrachium vollenhovenii* (Herklots, 1857) from

- Epe Lagoon, Lagos, Nigeria. *Res. J. Environ. Earth Sci.* 3, 197–202.
<https://doi.org/10.1136/bmj.327.7419.841>
- Joliffe, I.T., 2002. *Principal component analysis*, 2nd ed. Springer, New York.
- Kakulu, S.E.E., Osibanjo, O., Ajayi, S.O.O., 1987. Trace metal content of fish and shellfishes of the Niger delta area of Nigeria. *Environ. Int.* 13, 247–251.
[https://doi.org/10.1016/0160-4120\(87\)90136-X](https://doi.org/10.1016/0160-4120(87)90136-X)
- Lacerda, L.D., Marins, R. V., 1997. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *J. Geochemical Explor.* 58, 223–229.
[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(96\)00068-4](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00068-4)
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C., 1992. Mercury from gold mining in the Amazon environment – an overview. *Quim. Nova* 15, 155–160.
- Lapa, R.P., Carreresi, F., 1989. Tailings Disposal System at Tombetas Bauxite Mine, in: *Proceedings of American Society of Mining and Reclamation*. pp. 421–440.
<https://doi.org/10.21000/jasmr89020421>
- Lima, M. de O., 2016. Amazônia, uma história de impactos e exposição ambiental em paralelo à instalação de grandes empreendimentos na região. *Rev. Pan-Amazônica Saúde* 2, 1–2.
<https://doi.org/10.5123/s2176-62232016000200001>
- Lin, D.S.C., Caramaschi, É.P., 2005. Responses of the fish community to the flood pulse and siltation in a floodplain lake of the Trombetas River, Brazil. *Hydrobiologia* 545, 75–91.
<https://doi.org/10.1007/s10750-005-2186-x>
- Luna, D., Miranda, M., Minervino, A.H.H., Piñeiro, V., Herrero-Latorre, C., López-Alonso, M., 2019. Validation of a simple sample preparation method for multielement analysis of bovine serum. *PLoS One* 14, e0211859.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211859>
- Maciel, C.R., Valenti, W.C., 2009. Biology, Fisheries, and Aquaculture of the Amazon River Prawn *Macrobrachium amazonicum*: A Review. *Nauplius* 17, 61–79.
- Malm, O., 1998. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environ. Res.* 77, 73–78.
- Marins, R. V., Machado, W., Lacerda, L.D., Paraquetti, H.H.M., Molisani, M.M., Bidone, E.D., 2004. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Chang.* 4, 17–27.

<https://doi.org/10.1007/s10113-003-0060-9>

- Martín-Doimeadios, R.C.R., Berzas Nevado, J.J., Guzmán Bernardo, F.J., Jiménez Moreno, M., Arriano, G.P.F., Herculano, A.M., Nascimento, J.L.M., Crespo-López, M.E., 2014. Comparative study of mercury speciation in commercial fishes of the Brazilian Amazon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 7466–7479. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2680-7>
- Massart, D.L., Kaufman, L., 1983. Hierarchical clustering methods, in: Massart, D.L., Kaufman, L. (Eds.), *The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis*. Wiley, New York, pp. 75–101.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufman, L., 1988. *Chemometrics: A textbook*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam.
- Matos, T.B., Carvalho, C.E. V., 2011. Relação entre Parâmetros Reprodutivos e Sazonalidade com a Acumulação de Mercúrio em *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) da Plataforma Continental SE do Brasil. *Rev. Virtual Quim.* 3, 138–143.
- Minervino, A.H.H., López-Alonso, M., Barrêto Júnior, R.A., Rodrigues, F.A. M.L., Araújo, C.A.S.C., Sousa, R.S., Mori, C.S., Miranda, M., Oliveira, F.L.C., Antonelli, A.C., Ortolani, E.L., 2018. Dietary Zinc Supplementation to Prevent Chronic Copper Poisoning in Sheep. *Animals* 8, 227. <https://doi.org/10.3390/ani8120227>
- Miranda, R.G., Pereira, S.F.P., Alves, D.T. V., Oliveira, G.R.F., 2009. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Ambient. Água* 4, 75–92.
- Moraes-Riodades, P.M.C., Kimpara, J.M., Valenti, W.C., 2006. Effect of the Amazon River prawn *Macrobrachium amazonicum* culture intensification on ponds hydrobiology. *Acta Limnol. Bras.* 18, 311–319.
- Nascimento, J.R., Bidone, E.D., Rolão-Araripe, D., Keunecke, K.A., Sabadini-Santos, E., 2016. Trace metal distribution in white shrimp (*Litopenaeus schmitti*) tissues from a Brazilian coastal area. *Environ. Earth Sci.* 75, 990. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5798-8>.
- Nascimento, J.R., Sabadini-Santos, E., Carvalho, C., Keunecke, K.A., César, R., Bidone, E.D., 2017. Bioaccumulation of heavy metals by shrimp (*Litopenaeus schmitti*): A dose–response approach for coastal resources management. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 1007–1013.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.013>

- National Research Council, 1977. Copper. The National Academies Press, Washington, DC.
<https://doi.org/10.17226/19898>
- Olivares, M., Uauy, R., 1996. Copper as an essential nutrient. *Am. J. Clin. Nutr.* 63, 791S-796S.
<https://doi.org/10.1093/ajcn/63.5.791>
- Oliveira, S.M.B. de, Larizzatti, J.H., Favaro, D.I.T., 2002. Comportamento do mercúrio e outros elementos-traço em solos lateríticos da província aurífera do Tapajós. *Geochim. Bras.* 16, 23–36. <https://doi.org/10.21715/GB.V16I1.496>
- Opuene, K., Agbozu, I.E., 2008. Relationships between heavy metals in shrimp (*Macrobrachium felicinum*) and metal levels in the water column and sediments of Taylor creek. *Int. J. Environ. Res.* 2, 343–348.
- Peng, Q., Nunes, L.M., Greenfield, B.K., Dang, F., Zhong, H., 2016. Are Chinese consumers at risk due to exposure to metals in crayfish? A bioaccessibility-adjusted probabilistic risk assessment. *Environ. Int.* 88, 261–268. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2015.12.035>
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D. De, 1988. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. *Environ. Technol. Lett.* 9, 325–330.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Fiszman, M., Lima, N.R.W., 1985. Metais pesados no pescado da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro RJ. *Cienc. Cult.* 37, 297–302.
- Rainbow, P.S., 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environ. Pollut.* 120, 497–507. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00238-5)
- Rainbow, P.S., 1998. Phylogeny of trace metal accumulation in crustaceans, in: Langston, W.J., Bebianno, M. (Eds.), *Metal Metabolism in Aquatic Environments*. Chapman & Hall, London, pp. 285–319.
- Rainbow, P.S., White, S.L., 1989. Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle. *Hydrobiologia* 174, 245–262.
- Rey-Crespo, F., Miranda, M., López-Alonso, M., 2013. Essential trace and toxic element concentrations in organic and conventional milk in NW Spain. *Food Chem. Toxicol.* 55, 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.01.040>

- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Rheault, I., Tran, S., De Freitas Gog, Y.G., Farella, N., Souza Do Vale, R., Sousa Passos, C.J., De Jesus Da Silva, E., Mergler, D., Amorim, M., 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.* 213, 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00093-X)
- Ruelas-Inzunza, J., Green-Ruiz, C., Zavala-Nevárez, M., Soto-Jiménez, M., 2011. Biomonitoring of Cd, Cr, Hg and Pb in the Baluarte River basin associated to a mining area (NW Mexico). *Sci. Total Environ.* 409, 3527–3536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.035>
- Ruyters, S., Mertens, J., Vassilieva, E., Dehandschutter, B., Poffijn, A., Smolders, E., 2011. The red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1616–1622. <https://doi.org/10.1021/es104000m>
- Sankar, T. V., Zynudheen, A.A., Anandan, R., Viswanathan Nair, P.G., 2006. Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India. *Chemosphere* 65, 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.038>
- Santos, E.C. de O., Jesus, I.M. de, Brabo, E. da S., Fayal, K.F., Sá Filho, G.C., Lima, M. de O., Miranda, A.M.M., Mascarenhas, A.S., Sá, L.L.C., Silva, A.P., Câmara, V.M., 2003. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. *Rev. Bras. Epidemiol.* 6, 171–185.
- Santos, V., Pascoal, G., 2013. Aspectos gerais da cultura alimentar paraense. *Rev. da Assoc. Bras. Nutr.* 5, 73–80.
- Sarkar, T., Alam, M.M., Parvin, N., Fardous, Z., Chowdhury, A.Z., Hossain, S., Haque, M.E., Biswas, N., 2016. Assessment of heavy metals contamination and human health risk in shrimp collected from different farms and rivers at Khulna-Satkhira region, Bangladesh. *Toxicol. Reports* 3, 346–350. <https://doi.org/10.1016/J.TOXREP.2016.03.003>
- Silva, C., Fátima, S. De, Pereira, P., Castro, D., Miranda, G., Rodrigues, L., Magno, R., Fonseca, G.R., 2012. Metals Concentration Assesment in Soil Affected By Release of Red Mud in Barcarena in-Pa, in: XII Safety, Health and Environment World Congress. São Paulo, pp. 54–58.

- Silva, E., Viana, Z.C. V, Onofre, C.R.E., Korn, M.G.A., Santos, V.L.C.S., 2016. Distribution of trace elements in tissues of shrimp species *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) from Bahia, Brazil. *Brazilian J. Biol.* 76, 194–204. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.17114>
- Silva, F.N.L., Silva, F.R., Mangas, T. paixão, Oliveira, L.C., Macedo, A.R.G., Medeiros, L.R., Cordeiro, C.A.M., 2017. The trade of the Amazonian shrimp (*Macrobrachium amazonicum*) in the city of Breves-Pará-Brazil. *Pubvet* 11, 320–326. <https://doi.org/10.22256/PUBVET.V11N4.320 - 326>
- Silva, J.T., Braga, T.M.P., 2016. Caracterização da Pesca na Comunidade de Surucuí (Resex Tapajós Arapiuns). *Biota Amaz.* 6, 55–62. <https://doi.org/10.18561/2179-5746/biotaamazonia.v6n3p55-62>
- Silva, M., Frédou-Lucena, F., Rosa Filho, J., 2007. Estudo do crescimento do camarão *Macrobrachium amazonicum* (Heller, 1862) da ilha de Combú, Belém, estado do Pará. *Amaz. Ciência Desenvolv.* 2, 85–104.
- Suckcharoen, S., 1980. Occurrence of Mercury in *Macrobrachium lanchesteri* (de Man) (Crustacea, Decapoda) in Thailand. *Bull. Environm. Contain. Toxicol.* 24, 511–514.
- Wu, X.Y., Yang, Y.F., 2011. Heavy metal (Pb, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn and Zn) concentrations in harvest-size white shrimp *Litopenaeus vannamei* tissues from aquaculture and wild source. *J. Food Compos. Anal.* 24, 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.030>
- Zaza, S., de Balogh, K., Palmery, M., Pastorelli, A.A., Stacchini, P., 2015. Human exposure in Italy to lead, cadmium and mercury through fish and seafood product consumption from Eastern Central Atlantic Fishing Area. *J. Food Compos. Anal.* 40, 148–153. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2015.01.007>

CAPÍTULO 3 - Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil³

Abstract

The Lower Amazon region (Western Pará, northern Brazil) is greatly affected by mining exploitations (particularly artisanal gold mines) and other industrial and intensive agricultural activities with potentially strong impacts on aquatic ecosystems. Although such impacts include contamination with various toxic elements, to date only the effects of Hg have been considered. In this study, toxic and trace element concentrations were determined in the flesh of 351 fish specimens, including detritivores (Acarí, *Pterygoplichthys pardalis*), omnivores (Piranha, *Pygocentrus nattereri*; Pirarucu, *Arapaima* sp.) and carnivores (Caparari, *Pseudoplatystoma fasciatum*; Tucunaré, *Cichla ocellaris*), during the dry and wet seasons in 2015 and 2016. The range of concentrations of toxic element residues were 2-238 µg/kg fresh weight for As, 1-77 µg/kg for Cd, 4-1922 µg/kg for Hg and 1-30 µg/kg for Pb. Only the maximum concentrations of Hg established in the Brazilian legislation for fish destined for human consumption (0.5 mg/kg) were exceeded (in 16% of carnivorous species). The large between-species and seasonal differences observed for all these toxic elements are probably related to the seasonal behaviour and dietary habits of the different fish species. By contrast, essential trace element concentrations were low and not related to seasonal or dietary factors, and the observed differences may be at least partly related to the metabolism of each species. The associations between Hg and the essential trace elements Se, Fe, Co and Mn deserve special attention, as these trace elements may play a role in Hg cycling and methylation and merit further evaluation with the aim of reducing Hg toxicity in aquatic environments.

Keywords: Hg, Selenium, Pirarucu, Tucunaré, mining activity, metal association

1. Introduction

Since the last century, high levels of mercury (Hg) contamination of aquatic environments in the Amazon basin, caused by artisanal gold mining activities (Lacerda and Pfeiffer, 1992; Pfeiffer and Lacerda, 1988; Veiga et al., 2002), have attracted the attention of the international research community. In addition to gold mines, other mining and oil extraction activities have caused environmental pollution, partly as a result of spills into the rivers (Forte et al., 2007). The mining activities, together with large-scale development of agriculture and livestock farming, have also indirectly aggravated pollution-related problems in the Amazon

³ O artigo apresentado foi aceito e redigido conforme as diretrizes de submissão da revista Science of the Total Environment.

basin (Minervino et al., 2008). These activities trigger extensive deforestation associated with the construction of an extensive infrastructure network designed to facilitate access to various industrial operations.

The above-mentioned anthropogenic activities have a strong impact on local populations, which are highly dependent on the river for subsistence. The Amazon River is the basis of an artisanal fishing industry that provides livelihoods for around 40% of the households in the fishing communities (Almeida et al., 2004). In the Brazilian Amazon alone, the fishing sector generates employment for more than 160,000 people, including approximately 120,000 subsistence fishermen (Ferreira Filho and Fachinello, 2015). In addition, freshwater fish are the main source of protein for riparian communities. The annual average local consumption of fish is around 94 kilograms per person, i.e. almost six times the global average (Isaac and Almeida, 2011). Exposure to toxic elements varies widely in the fish species consumed in the Amazon region. The large carnivorous species at the top of the food chain accumulate significantly higher levels of Hg than other smaller herbivorous and detritivorous fish species (Lima et al., 2000). The Hg levels recommended by the WHO are exceeded in a large proportion of fish, particularly by carnivorous species (Barbosa et al., 2003), and the inhabitants (who consume these fish) have levels of Hg in their hair that indicate toxicity (Costa Junior et al., 2018; Santos et al., 2003). Within the Brazilian Amazon, Western Pará is one of the areas most affected by mining activities. In the municipality of Itaituba, gold extraction is a common, often unregulated activity; in Porto Trombetas (Oriximiná), bauxite exploitation has been carried out since 1969; and in Juruti, a bauxite exploration project was initiated within the last 10 years. Numerous mining-related accidents have been reported in the region, such as the direct discharge of effluent comprising bauxite tailings rich in Fe, Al and Si oxides into Batata Lake in Oriximiná between 1979 and 1989 (Callisto and Esteves, 1996, 1995; Lin and Caramaschi, 2005) and the historic Hg release in the Tapajos River basin associated with artisanal gold mining (Lacerda and Pfeiffer, 1992; Lima, 2016; Miranda et al., 2009; Santos et al., 2003). Agricultural activities, mainly corn and soybean cultivation, are important in the region and have led to intense deforestation (Aguiar et al., 2014; Toledo, 2012). These activities often lead to environmental contamination involving potentially toxic elements (other than and including Hg) as well as essential trace elements, which may have harmful effects on organisms if consumed in large quantities (Plessl et al., 2019; Ramos-Miras et al., 2019). Aquatic environments can be exposed to element contamination (Milačič et al., 2019) and monitoring metal concentrations in fish flesh is therefore important to ensure compliance with food safety

regulations and consumer protection (Blanco et al., 2019; Fu et al., 2019; Jia et al., 2018; O'Mara et al., 2019). However, to date only the impact of Hg has been evaluated in the region (Berzas Nevado et al., 2010; Roulet et al., 1998).

The objective of the present study was to assess the degree of toxic and essential trace element contamination in the main fish species (including detritivorous, omnivorous and carnivorous species) consumed in the Lower Amazon region (Western Pará, northern Brazil). The seasonal effects related to decreasing water volumes and changing habitats of the fish during the dry season were also considered.

2. Material and methods

2.1 Study site and sample collection

This research was conducted at Santarém, the largest city of the Lower Amazon region, with more than 200 thousand habitants, being the commercial center of the region from where several goods are distributed to the other cities through the rivers (Minervino and Brasileiro, 2019). Santarém does not have mining activity but is located downstream from mining activities (Fig. 1)

A total of 351 specimens of different fish species were collected at the municipal market of Santarém (Mercadão 2000), the main fish supply centre in Western Pará during the end of the dry seasons (October to early December) and wet season (April to early June) in 2015 and 2016. The fish species selected were those considered to be the most important in the diet in the region and included detritivores (Acarí, *Pterygoplichthys pardalis*, $n=137$, 81 dry 56 wet season), omnivores (Piranha, *Pygocentrus nattereri*, $n=29$, 20 dry 9 wet season; Pirarucú, *Arapaima* sp., $n=21$, 8 dry 13 wet season) and carnivores (Caparari, *Pseudoplatystoma fasciatum*, $n=21$, 10 dry 11 wet season; Tucunaré, *Cichla ocellaris*, $n=143$, 63 dry 80 wet season). Information about the fishing sites was recorded, to ensure that all specimens were from the region. The fish were packed in sealed airtight plastic bags and immediately transported to the laboratory at 4°C.



Fig. 1. Study site. (A). Map of Brazil with the Amazon biome marked in light green; (B). Region impacted by mining activity: 1 Santarém city; 2 Porto Trombetas district (bauxite exploitation); 3 Itaituba (artisanal gold mining); 4 Jurutí city (bauxite exploitation). Light blue arrows indicate the rivers flux direction; (C). Santarém urban area and the location of the main fish market. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.2 Sample preparation

Once in the laboratory, each specimen was measured and weighed. Subsamples of approximately 1 g were accurately weighed and digested in a mixture of 5 ml of concentrated nitric acid (TMA, Hiperpure, PanReac, Spain) and 3 ml of 30% w/v hydrogen peroxide (PanReac, Spain) in a microwave-assisted digestion system (Ethos Plus; Milestone, Sorisole, Italy). Digested samples were transferred to polypropylene sample tubes and diluted to 15 ml with ultrapure water according to previously described procedures and conditions (Minervino et al., 2018; Rey-Crespo et al., 2013).

2.3 Trace element Analysis

The concentrations of the non-essential elements arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg), lead (Pb) and of the essential trace elements cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), selenium (Se) and zinc (Zn) in the digested samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; VG PQ Excel, Thermo Elemental, USA). A detailed description of the analytical conditions is provided elsewhere (Albuquerque et al., 2020; Luna et al., 2019; Rey-Crespo et al., 2013). Analytical quality control was applied throughout the study. Blank samples were processed at the same time as test samples, and the values obtained were subtracted from sample readings for calculation of the final values. The limits of detection (LOD) were calculated as three times the standard deviation of the reagent blanks and were based on the mean sample weight. In all cases, the LODs obtained were low enough to determine all essential and trace metals at the usual levels in the studied samples. The accuracy of determination was evaluated by comparison with the analytical recovery of certified reference materials (fish protein DORM-3 National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada), determined following the same procedure as for the shrimp samples. The good agreement between the measured and the certified values (Table 1) demonstrated the high accuracy of the method. As the CRM used was not certified for Co and Mo, the analytical recoveries of these elements were determined using samples spiked at concentrations yielding absorbance values 2–10 times higher than the usual levels in muscle. The mean recoveries were 91% and 94% respectively. The precision of the analytical method, calculated as the relative standard deviation (RSD) of 10 different extractions of the same sample, ranged between 5.4 and 9.6%.

Table 1Analytical quality program expressed as mean \pm standard deviation used to determine trace elements

	Detection limit ($\mu\text{g/L}$)	DORM-3	
		Level determined (mg/Kg)	Certified level ^a (mg/Kg)
As	0.4	6.62 \pm 0.38	6.88 \pm 0.30
Cd	0.2	0.291 \pm 0.062	0.290 \pm 0.020
Hg	0.1	0.348 \pm 0.021	0.382 \pm 0.060
Pb	0.1	0.367 \pm 0.046	0.395 \pm 0.050
Co	0.1	0.200 \pm 0.014	--
Cr	0.4	1.74 \pm 0.61	1.89 \pm 0.17
Cu	2.8	14.9 \pm 1.2	15.5 \pm 0.63
Fe	7	352 \pm 43	347 \pm 20
Mn	1.0	3.36 \pm 0.33	(4.6)
Mo	0.9	0.661 \pm 0.010	--
Ni	0.3	1.27 \pm 0.25	1.28 \pm 0.24
Se	0.8	3.51 \pm 0.32	(3.3)
Zn	5	48.1 \pm 2.2	51.3 \pm 3.1

^aValues in parenthesis are informative only

2.4 Statistical and chemometric analysis

According to the results of the trace element determinations, an X351x13 matrix was constructed for the study, in which the rows corresponded to the 351 fish samples and the columns to the levels of the 13 elements measured by ICP-MS analysis (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, and Zn). The data normality was verified by means of Kolmogorov–Smirnov test. As the data were not normally distributed, they were log-transformed before analysis. The results are thus presented as geometric means. Differences in toxic and trace element concentrations in the fish species in relation to season were studied using a general linear model in which “*species*” and “*season*” were included as main fixed factors and “*length*” as a covariate. When significant interactions between species and season were identified, individual/restricted comparisons (between seasons for each fish species and between fish species in each season) were performed by one-way ANOVA followed by post-hoc analysis (Tukey’s test). The effect of fish length on trace element accumulation and the

association between Hg and other toxic and trace element analysis was determined by Spearman rank correlation analysis. All of these statistical tests were performed with IBM SPSS for Windows v.21 (IBM Corporation, Armonk, NY, USA).

Principal component analysis (PCA), an unsupervised chemometric technique, was used to reveal latent structures in the data set ($X_{m \times n}$, where m is the number of samples and n the number of variables) and to explore the relationship between samples and variables. PCA is a dimension reduction and display chemometric procedure in which the original data matrix is transformed as a product of two other matrices, the first of which (score matrix $S_{m \times PC}$) includes information about the samples and the second of which (loadings matrix $LPC_{PC \times n}$) contains information about the variables. If the number of the principal components (PC) selected is lower than the original number of variables (n), then PCA provides substantial dimension reduction and simplification of the original X data matrix. PCA was consequently applied to study the latent data structure in a reduced dimension, but preserving the maximum amount of variance present in the data (Jolliffe et al., 1986). In order to prevent the potential effect of the different ranges of the original variables in PCA, an autoscaling procedure was performed (the average of the variable is subtracted from each data value and the result is divided by its standard deviation). After this preprocessing method, new variables of similar size (all with zero mean and unit variance) were obtained for PCA analysis (Roussel et al., 2014). Both the autoscaling data pretreatment and PCA were carried out with Statgraphics Centurion XVI v16.1.15 software package (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, Virginia, USA).

3. Results and discussion

The results of the GLM that examine the effects of fish species and seasons on metal concentration are presented in Table 2. Overall, *fish species* was a significant factor for most elements (except Fe and Ni), whereas *season* was only significant for Cd. However, there were significant interactions between *fish species* and *season* for the toxic elements As, Cd, Hg and Pb, indicating a different pattern of accumulation of toxic elements in the fish species considered in this study throughout the year. On the basis of these results, the essential trace element data were analysed for both seasons together, while for toxic elements individual paired-comparisons were carried out separately for each season (dry or wet). Finally, the GLM also revealed a strong effect of fish length ($p < 0.001$) on trace element accumulation for Hg and Se, as well as for Mn ($p < 0.01$) and Fe and Co ($p < 0.05$).

3.1 Toxic element concentrations

The results regarding toxic element concentrations in the different fish species considered in this study, in both the wet and dry seasons, are presented in Fig 2. As previously stated (GML analysis) each fish species showed a particular seasonal pattern of toxic element accumulation in the flesh (which also differed within the omnivorous and carnivorous species). These patterns are possibly related (at least partly) to the particular seasonal behaviour and dietary habits of the different species. In the Amazon basin, the main difference between the seasons, in addition to the volume of water (which may have a dilution effect), is that large areas of the rainforest are flooded in the wet season. Well-defined seasonal flooding causes the water level to rise by as much as 20 m (March–April, high-water season) above the low-water level in August– September (Bastos et al., 2007; Junk, 1989). The recorded river level of dry and wet seasons in 2015 were 132 and 597 cm respectively; this rise (4.65 m) is considered low corresponding to a weak rainy seasons (ANA, 2020) Seasonal inundation leads to important changes in the dietary habits of fish, as well as changes in the toxic element bioavailability. For example, flooding affects Hg methylation rates, increasing the foraging area and the interaction between terrestrial and aquatic life; this in turn may lead to changes in Hg transfer throughout the food chain (Dorea et al., 2006).

Table 2.

Summary of the general linear model used to evaluate the influence of fish species and season as main factors and length as covariate on toxic and essential trace element accumulation in fish flesh. Statistically significant effects at $P < 0.05$ (*), $P < 0.01$ (**) and $P < 0.001$ (***).- not significant.

	species		season		species*season			length	
	F	P	F	P	F	P	P	F	P
As	F _{5,365} =9.750	***	F _{1,365} =2.543	-	F _{4,365} =3.132	**	-	F _{1,365} =3.431	-
Cd	F _{5,365} =4.657	***	F _{1,365} =5.033	*	F _{4,365} =3.633	**	-	F _{1,365} =3.291	-
Hg	F _{5,365} =12.906	***	F _{1,365} =3.714	-	F _{4,365} =5.259	***	-	F _{1,365} =10.914	***
Pb	F _{5,365} =5.964	***	F _{1,365} =0.641	-	F _{4,365} =2.561	*	-	F _{1,365} =0.358	-
Co	F _{5,365} =8.677	***	F _{1,365} =2.320	-	F _{4,365} =1.672	-	-	F _{1,365} =5.020	*
Cr	F _{5,365} =5.589	***	F _{1,365} =0.093	-	F _{4,365} =0.920	-	-	F _{1,365} =2.253	-
Cu	F _{5,365} =5.709	***	F _{1,365} =1.290	-	F _{4,365} =0.716	-	-	F _{1,365} =1.792	-
Fe	F _{5,365} =1.567	--	F _{1,365} =3.355	-	F _{4,365} =1.810	-	-	F _{1,365} =5.224	*
Mn	F _{5,365} =6.627	***	F _{1,365} =1.290	-	F _{4,365} =0.662	-	-	F _{1,365} =6.913	**
Mo	F _{5,365} =34.133	***	F _{1,365} =0.517	-	F _{4,365} =1.408	-	-	F _{1,365} =2.508	-
Ni	F _{5,365} =2.175	--	F _{1,365} =1.044	-	F _{4,365} =1.561	-	-	F _{1,365} =1.056	-
Se	F _{5,365} =20.179	***	F _{1,365} =0.245	-	F _{4,365} =0.258	-	-	F _{1,365} =10.857	***
Zn	F _{5,365} =4.476	***	F _{1,365} =1.045	-	F _{4,365} =1.851	-	-	F _{1,365} =0.805	-

Detailed analysis of the data obtained (Figure 2) revealed some interesting results. First, the strong seasonal pattern of Hg accumulation observed for Pirarucú and Tucunaré, with significantly ($p < 0.001$) higher (5 times in Pirarucú) residues in the flesh of fish caught during the wet season, and much higher than in any of the other fish species in both seasons, deserves special attention. This pattern may be associated with the behaviour of these two predator fish, which migrate to flooded areas of the rainforest during the wet season (Braga et al., 2016; Castello, 2008; Saint-Paul and Bayley, 1979), indicating that exposure to Hg in this part of the ecosystem is higher than in the main river channel/basin. According to Bastos et al. (2007), naturally occurring Hg in the soil is the principal source of Hg in the Madeira River (the largest tributary of the Amazon River) ecosystem, and human activities, such as deforestation for agricultural projects, damming for a hydroelectric power plant, and alluvial gold extraction, that are clearly associated with soil Hg release. During the wet season, flooding facilitates transfer of Hg from the soil to the water. By contrast, As and Cd (only in Pirarucu) concentrations were

higher in the specimens caught during the dry season, which following the same reasoning may indicate that Cd and As exposure is higher in the main river basin than in the flooded areas of the rainforest. Both elements could have an anthropogenic origin associated with activities of bauxite exploration in the region in recent decades (they are found in the geological formation of the ore in its inert form; UNCTAD, 1995) but it is also possible that could have a natural origin since Andine rivers have dramatically high concentrations of As, both in solution or absorbed in iron oxides and hydroxides particles (Scarpelli, 2005).

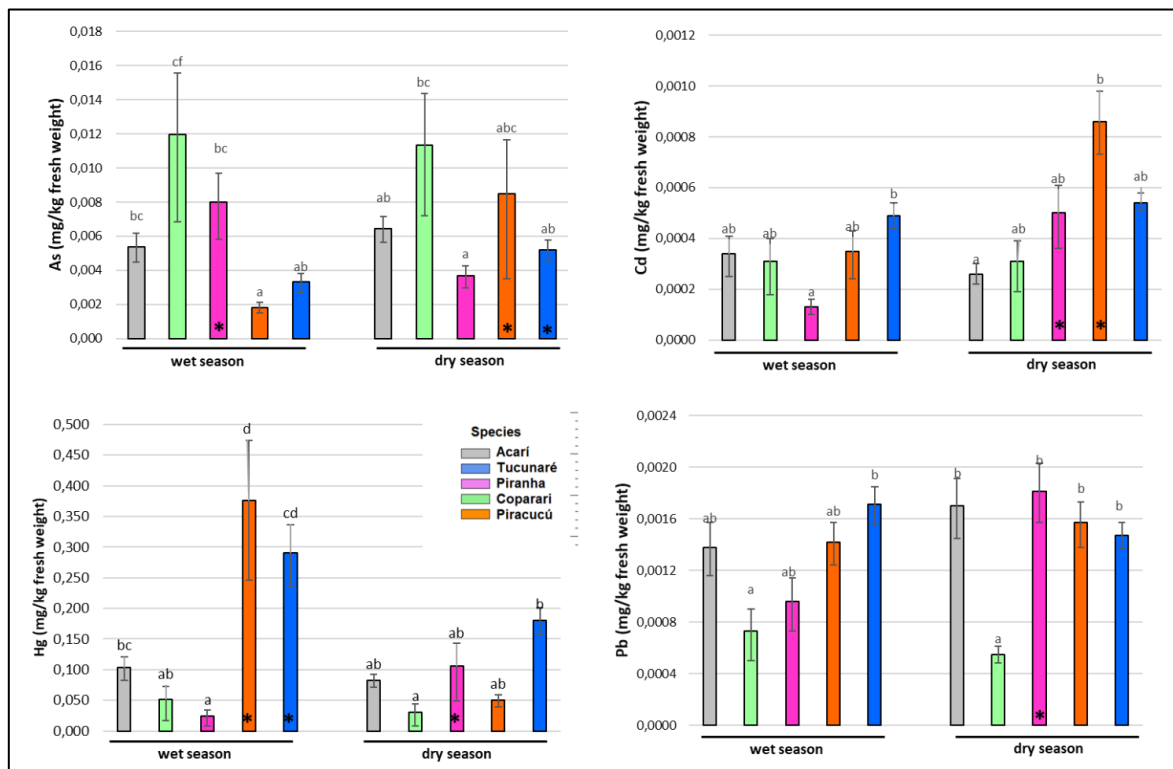


Fig. 2. Toxic element concentrations (expressed as geometric mean and geometric intervals) in fish from Western Pará. Different letters indicate statistically significant differences between species for each season, * indicates statistically significant differences between seasons for each fish species.

Secondly, no statistically significant seasonally-related differences were found for Acari and Coparari in any of the toxic elements considered in our study. Acari is a benthic, detritivorous species that feeds on debris on the river bottom and sediments (Armbruste, 2004). Coparari is a carnivorous species which, unlike Pirarucu and Tucunaré, prefers deep waters in the beds of the main rivers and is rarely found in flooded waters in the forests (Coronel et al., 2004; Santos and Santos, 2005). Our findings also indicate that dilution of the toxic elements in the water during the wet season is not a main factor explaining the accumulation of toxic elements in fish in our study. Finally, it is worth noting that Piranha shows the opposite seasonal pattern to

Tucunaré and Pirarucu, with significantly higher concentrations of As and lower concentrations of Pb and Cd during the wet season. Unlike Tucunaré and Pirarucu, Piranha prefer lentic environments and can tolerate variations in water quality. This enables Piranha to reside for long periods close to cities, leading to prolonged contact with effluents of the fluvial and socioeconomic activities of large cities located at the margins of the great Amazonian rivers (Freeman et al., 2007; Saint-Paul et al., 2000). Consequently, the seasonal pattern of toxic element accumulation detected in Piranha may be related to anthropogenic activities in urban areas, although a dilution effect (lower concentrations of residues during the wet season, except for As) is also possible. Similar results have been described by Bastos et al. (2007), who reported higher Hg residues in Piranha during the dry season (unlike in other piscivorous species, including Tucunaré).

In an attempt to better understand the observed pattern of toxic element accumulation in the fish and with the aim of studying all the toxic elements (As, Cd, Hg and Pb) simultaneously, PCA was applied to these four elements in order to evaluate the relationship between variables as well as to display the location of the samples in the four dimensional space according to the different species and seasons. After data autoscaling, the PCA selected two principal components (representing 61% of the total variance in the data). This selection enabled concurrent examination of the four elements by using two-dimensional loading and score plots. The loadings for the four toxic elements are represented in the reduced space of the first two principal components (Figure 3A). The loadings of the elements considered are located in the four different cardinal directions in the 2D-space of the principal components, with almost 90° angles between them. This indicates they are probably not correlated, and different patterns can therefore be expected for each.

The location of the fish samples in the score-space of the two principal components are presented separately according to the season (dry or wet) as a bubble diagram in which the colour of the bubbles is coded for each species, and the size of each bubble is proportional to the content of the element considered (Figure 3B). Higher levels of each metal coincide with the direction of the loading for the corresponding metal, although this differs slightly depending on the species considered. In the case of Hg, as expected, higher concentrations of Hg residues were detected in samples of Pirarucu and Tucunaré during the wet season and in Tucunaré and Piranha during the dry season. Predatory have high concentration of Hg due to bioaccumulation through the food chain (Barbosa et al., 2003). Thus, in the Amazonian aquatic ecosystem, in

which a large number of predatory fish species co-exist, Hg is transferred through the aquatic food chain rather than in the form of waterborne Hg (Barbosa et al., 2003).

Cadmium and Pb are closely associated with Acari in both seasons (particularly Pb during the dry season), which may reflect the tendency of both toxic elements to be deposited on the river sediments (Ali et al., 2016; Demirak et al., 2006; Trefry et al., 1985). These results indicate that the concentrations of Cd and Pb in the sediments may constitute the main factor determining exposure in fish. Finally, the higher As residues in fish flesh found in our study were not obviously associated with any particular fish species. The accumulation of As in different components of the food chain in aquatic ecosystems depends upon the availability of As in both the water and the sediment: inorganic As is found as the predominant form in sediments and waters, whereas organo-As compounds predominate in organisms (Francesconi et al., 1999). The fact that the higher concentrations of As residues were found both in detritivorous and carnivorous species (in the latter independently of seasonal behaviour) may suggest low exposure across the aquatic ecosystem.

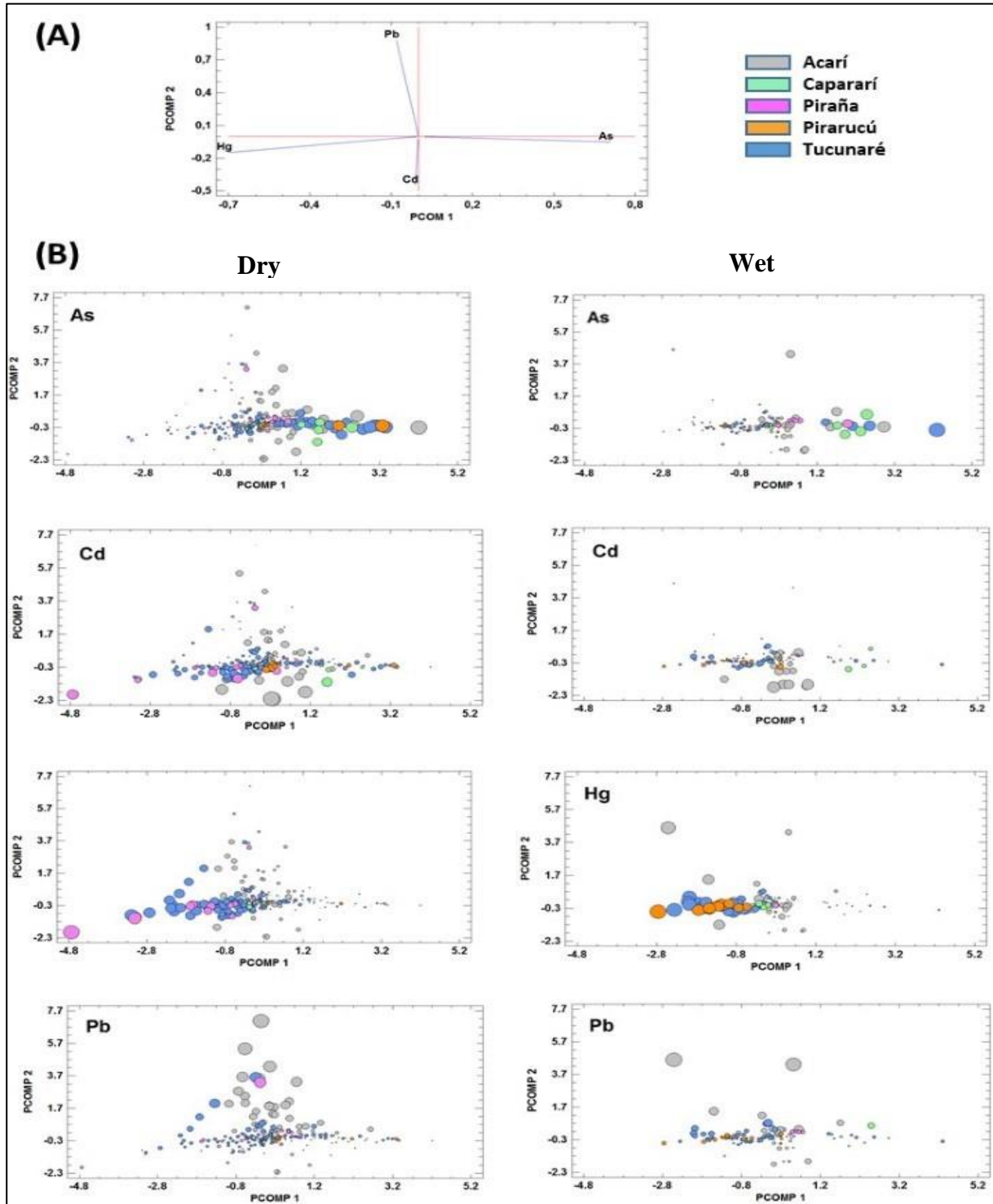


Fig. 3. (A). Loadings-plot for the toxic elements in the space of the two first principal components. (B) Bubble diagrams for the score-plots of the fish samples according to the season (the size of the bubble is proportional to the concentration of the indicated element in fish flesh).

Comparison between the toxic element residues measured in fish in the present study (range 2-238 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fresh weight for As, 1-77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Cd, 4-1922 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Hg and 1-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Pb) and the maximum concentrations established in the Brazilian legislation for fish destined for human consumption (As: 1 mg/kg; Cd: 1 mg/kg; Hg: 0.5 mg/kg; Pb: 1 mg/kg) revealed that these limits were only exceeded for Hg in 16 % of the samples (particularly within the carnivorous species). This indicates that Hg contamination in fish is a public health concern in Amazonia. Indeed, numerous studies have been conducted in Amazonia in the last few decades to assess Hg accumulation in fish (Table 3). Most (if not all) of these studies show that a large proportion of carnivorous fish specimens have Hg concentrations exceeding the regulatory limits. Only a broad comparison can be made with previous studies because, as already indicated, Hg accumulation in fish follows a seasonal pattern, and precise information about the sampling collection period is not always provided, and some of the studies report Hg concentration in dry weight. Overall, the Hg concentrations determined in the present study are within the same order of magnitude as reported in previous studies in the region, and are higher in the carnivorous than in detritivorous species. By contrast, data on other toxic elements in fish in the Amazon region are scarce (Table 4). Overall, in the present study, the concentrations of toxic element residues were within the lower ranges reported in previous studies and much lower (up to orders of magnitude) than in Acari and Piranha (the only two species in common in both studies) in the Piracicaba river in Sao Paulo, an area well known for high pollution levels (Meche et al., 2010). Although only a broad comparison can be made with data from other regions/countries as the fish species evaluated in our study are almost exclusively found in Amazonia, the concentrations of As, Cd and Pb are within the same order of magnitude as reported in other studies elsewhere, representing a background environmental level of exposure (for review see Ali and Khan, 2018).

3.2 Essential element concentrations

The essential trace element concentrations in the different fish species considered in this study are shown in Table 5. Except for Fe and Ni, significant differences in trace element concentrations in flesh were found in the fish species analysed in our study, although no clear pattern was observed in relation to feeding habits (*e.g.* carnivorous versus detritivorous species). In comparison with the maximum tolerable levels (MTL) established by the Brazilian government and other international bodies such as FAO (note that the EU has not MTL for any

essential trace element in fish), none of the fish specimens analysed in the present study exceeded the regulatory concentrations for any of the elements except Se (Brazilian MLR: 0.3 mg/kg); however, it should be noted that no other bodies have established MTL for Se and we consider that this limit is unrealistically low, as most studies of freshwater fish in Brazil (Table 5) and elsewhere (Peterson et al., 2009; Plessl et al., 2019) have reported Se concentrations higher than the MTL.

As with the other toxic elements (except Hg), data on essential trace elements in fish in the Amazon region is scarce (reviewed by Albuquerque et al., 2019). As far as we are aware, the most complete study is that conducted in the River Piracicaba in Sao Paulo, which included 16 fish species (Meche et al., 2010). The afore mentioned study reported large (up two orders of magnitude) differences between fish species (Acari and Piranha showing the highest residues), which they believed could not be explained simply by feeding behaviour. By contrast, inter-species differences in trace element concentrations in muscle tissue - known to occur in mammals (Mertz, 2012) - and even within different muscle tissue in the same animal (Gálvez et al., 2019) may be partly related to the homeostatic regulatory mechanisms and trace element metabolism in each species. Differences between fish species may be greater when fish are exposed to high environmental levels (both related to the geographical origin and the anthropogenic sources of pollution), which may overload homeostatic mechanisms in the fish. Comparison of the present findings with those of other studies carried out in the same fish species in the Amazon region (Table 4) indicates that the trace element concentrations measured were within the low range in all cases. Moreover, these results possibly indicate a low level of natural/background environmental exposure not related to anthropogenic or urban sources of pollution. At this level of exposure, trace element metabolism is well regulated by homeostatic mechanisms, and differences between fish species are related to physiological factors. This is consistent with the lack of seasonal variation in the trace element concentration in the fish flesh observed in the present study.

3.3 Effect of fish length on trace element accumulation

As already stated, fish length was strongly associated ($p < 0.001$) with tissue concentrations of Hg and Se (Table 2), and a lower effect was also observed for Mn ($p < 0.01$) and for Fe and Co ($p < 0.05$). In aquatic ecosystems, Hg generally accumulates over time in fish flesh, particularly in organisms at the top of the food chain (Renzoni et al., 1998). Selenium is known to play an essential role in protecting living organisms against the toxic effects of Hg by

the in vivo formation of mercuric selenide (HgSe), a stable and biologically inert complex, and also being an important component of selenoenzymes (Yang et al., 2008). However, as far as we are aware, there is no available information about possible interactions between Hg and the essential trace elements Mn, Fe and Co. It is possible that the effect of these essential elements on fish may be related to physiological variations during the lifespan of the organism.

In order to determine the possible effect of Hg accumulation and/or fish length (indicative of animal development) on the essential trace element concentrations, the correlation between these variables was determined (Table 6). As Hg accumulation followed a different pattern in the fish species analysed in our study, it was done separately for each. Interestingly, Hg residues were significantly correlated with length in Acari, Caparari and Piranha, but not in Pirarucu or Tucunaré. However, separate analysis of data by season revealed a significant association between Hg residues in fish flesh and length for both species, although only during the wet season. Our results are consistent with those of Dorea et al. (2006), who evaluated Hg bioaccumulation in different Amazonian fish species and observed different bioaccumulation patterns related to feeding behaviour and hydrological cycles. These researchers concluded that changes in feeding behaviour dominate in importance in Hg bioaccumulation over water characteristics. By contrast, when considering the essential trace elements (Co, Fe, Mn and Se), only one variable (affecting 1 or 2 fish species) and weak correlations with length were observed (Table 6), suggesting that changes in physiological factors during development are not the main reason for the variation in the concentrations of these trace elements in individuals of different lengths.

Table 3.

Mercury concentrations in fish (expressed in mg/kg fresh weight, unless indicated) from the Amazon River. Only studies including at least three of the fish species considered in our study are shown.

Local	Fish species Mean \pm SD and (range)					Reference
	Pirarucu	Tucunaré	Piranha	Caparari	Acari	
Western Pará						
Tapajós River	0.17 ^a	0.40 \pm 0.19	0.27 \pm 0.12	0.36 ^a	0.03 \pm 0.01	(Lebel et al., 1997)
Tapajós River		0.357 \pm 0.092	0.342 \pm 0.188	0.435 \pm 0.166	0.069 \pm 21.05	(Sampaio da Silva et al., 2006)
Tapajós River		0.753 \pm 0.31	0.413 \pm 0.243		0.08 ^a	(Passos et al., 2008)
Tapajós River		0.268 \pm 0.121	0.138 \pm 0.064	0.381 \pm 0.058		(Castilhos et al., 1998)
Tapajós River		0.267 \pm 0.049	0.219 \pm 0.204	0.385		(Brabo et al., 1999)
Tapajós River	0.406 ^a	0.549 \pm 46.7	0.437 \pm 35.25	0.545 \pm 36.5		(Uryu et al., 2001)
Tapajós River		0.420 \pm 0.190	0.100 \pm 0.038	0.460 \pm 0.06		(Bidone et al., 1997)
Tapajós River		0.306 \pm 0.261	0.280 \pm 0.087	0.199 \pm 0.073		(Lima et al., 2000)
Amazon Lower	0.147 \pm 0.102					(Martinelli and Mc Grath, 1999)
Other areas of Amazonia						
Madeira River	0.343 (0.231-0.730)	0.437 (0.012-1.316)	0.781 (0.017-2.168)	0.785 (0.046-2.890)	0.198 (0.006-0.644)	(Bastos et al., 2007)
Madeira River		0.409 (0.001-1.488)	0.832 (0.555-1.097)	0.197 (0.101-0.518)	0.080 (0.061-0.100)	(Oliveira et al., 2010)
Madeira River		0.45 \pm 0.32	0.275 \pm 0.1	0.41 \pm 0.52	0.045 \pm 0.02	(Hacon et al., 2014)
Upper Solimões					0.029 \pm 0.01	(Silva et al., 2019)
Madeira river basin		0.533 \pm 0.14	0.423 \pm 0.3 (0.14-0.91)	0.825		(Reuther, 1994)
Madeira river basin		0.103 \pm 0.001 ^b	0.265 \pm 0.002 ^b	0.192 \pm 0.002 ^b		(Queiroz et al., 2018)
Upper Madeira River			0.634 \pm 0.02 (1.206-1.233)	0.859 (0.327-2.304)	0.016 (0.014-0.018)	(Maurice-Bourgoin et al., 2000)

^a only one specimen analysed, ^b dry matter

Table 4.

Toxic and trace element concentrations in fish (expressed in mg/kg fresh weight, except * in dry matter) from the Amazon region

Species	Origin	As	Cd	Pb	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Se	Zn	Reference
Acari	Cassiporé River		0.009	0.065	0.025	0.052						0.193	(De Lima et al., 2015)
	Piracicaba River	0.93*	0.92*	1.41*	1.52*	1.72*		3.24*	1.48*	1.27*	1.61*	9.25*	(Meche et al., 2010)
	Corral Wire Stream					7.11*	49.22*					27.33*	(Rosso et al., 2015)
Caparari	Santarém					1.3	17				0.41	7	(Lino et al., 2018ab)
	Cachoeira do Piriá										5.08		(Lima et al., 2005)
	Cassiporé River		0.034	0.175	0.006	0.061						0.099	(De Lima et al., 2015)
	Paraopeba River		0.13	2.12	0.48							19.76	(Arantes et al., 2016)
	São Francisco River	0.096	0.112	0.578								10.53	(Gobbi et al., 2011)
Piranha	Itaituba					1.2	40				0.13	8	(Lino et al., 2018ab)
	Gelado River		1.84		0.85								Barros et al 2010
	Cassiporé River		0.015	0.191	0.100	0.05						0.254	(De Lima et al., 2015)
	Piracicaba River	0.73*	0.72*	0.66*	1.11*	4.18*		1.67*	0.82*	1.33*	1.22*	16.3*	(Meche et al., 2010)
Tucunare	Tapajós River										0.32		(Faial et al., 2015)
	Tapajós river basin					1	119.6				1.0		(Lino et al., 2018ab)
	Gelado River		1.67		1.45								(Barros et al., 2010)
	Xingu River			0.17*	0.39*	0.21*				0.06*			(Ribeiro et al., 2017)

Table 5.

Essential trace element concentrations (expressed in mg/kg fresh weight) in fish from Western Pará. GM: geometric mean. MRL: maximum recommended levels. Different superscript letters within each column indicate statistically significant differences between species.

	Co			Cr			Cu		
	GM	median	range	GM	median	range	GM	median	range
Acarí	0.003 ^b	0.002	0.001-0.044	0.018 ^{bc}	0.016	0.005-0.076	0.121 ^b	0.108	0.000-1.566
Caparari	0.001 ^a	0.002	0.001-0.004	0.017 ^{abc}	0.013	0.010-0.071	0.084 ^a	0.078	0.056-0.176
Piranha	0.003 ^{bc}	0.004	0.001-0.008	0.012 ^{ab}	0.010	0.007-0.053	0.096 ^{ab}	0.087	0.058-0.194
Pirarucu	0.005 ^c	0.005	0.001-0.014	0.012 ^a	0.011	0.006-0.043	0.119 ^{ab}	0.112	0.058-0.313
Tucunaré	0.002 ^{ab}	0.003	0.001-0.040	0.013 ^{ab}	0.011	0.006-0.091	0.113 ^{ab}	0.103	0.057-0.634
<i>MRL Brazil</i>				<i>0.1</i>			<i>30</i>		
<i>FAO</i>				<i>1</i>			<i>30</i>		
	Fe			Mn			Mo		
	GM	median	range	GM	median	range	GM	median	range
Acarí	3.05	2.69	0.57-26.67	0.169 ^b	0.118	0.037-1.356	0.002 ^a	0.002	0.000-0.010
Caparari	3.05	1.89	0.62-12.09	0.079 ^a	0.081	0.032-0.175	0.002 ^a	0.002	0.001-0.003
piranha	3.22	4.75	0.64-11.29	0.098 ^{ab}	0.079	0.026-0.806	0.007 ^b	0.016	0.001-0.022
pirarucu	3.05	2.57	1.23-15.43	0.111 ^{ab}	0.101	0.061-0.481	0.008 ^b	0.016	0.001-0.019
Tucunaré	3.15	2.69	1.09-18.57	0.123 ^{ab}	0.120	0.021-1.075	0.008 ^b	0.018	0.000-0.023
<i>MRL Brazil</i>									-
<i>FAO</i>									
	Ni			Se			Zn		
	GM	median	range	GM	median	range	GM	median	range
Acarí	0.008	0.008	0.002-0.054	0.326 ^{cd}	0.306	0.057-1.594	2.98 ^{ab}	3.02	1.31-10.26
Caparari	0.008	0.008	0.005-0.016	0.235 ^b	0.241	0.155-0.295	2.73 ^{ab}	2.75	1.83-4.53
piranha	0.007	0.007	0.004-0.011	0.159 ^a	0.195	0.051-0.349	3.34 ^b	3.13	1.87-9.53
pirarucu	0.007	0.007	0.002-0.023	0.244 ^{bc}	0.237	0.171-0.371	3.41 ^b	2.89	1.53-16.72
Tucunaré	0.008	0.007	0.004-0.040	0.347 ^d	0.346	0.142-1.008	2.79 ^a	2.72	1.74-7.30
<i>MRL Brazil</i>	<i>5</i>			<i>0.3</i>			<i>50</i>		
<i>FAO</i>							<i>50</i>		

Table 6.

Summary of the correlation analysis (Spearman rank correlation coefficient) showing the association between the length of the fish specimen and trace element concentrations in the flesh, as well as between mercury and trace elements in the flesh

	Acarí	Capararí	Piranha	Pirarucú ^a	Tucunaré ^a
<i>Length vs</i>					
Hg	0.334**	0.764**	0.423*	0.281 (0.790***)	-0.046 (0.463*)
Se	0.242**	0.196	0.178	0.277 (0.555**)	0.531**
Fe	-0.121	-0.728**	-0.013	-0.023	-0.207*
Mn	-0.164	-0.228	0.212	-0.049	-0.302**
Co	-0.257**	-0.532*	0.547**	-0.041	-0.226**
<i>Mercury vs</i>					
Se	0.449**	0.478*	0.825**	0.427 (0.595**)	0.163 (0.381*)
Fe	-0.490**	-0.591**	-0.676**	-0.719**	-0.368**
Mn	0.038	-0.182	0.530**	-0.039	-0.243**
Co	-0.257**	-0.355	0.252	-0.456*	-0.170*

^a Values shown in parenthesis were only calculated for specimens collected during the wet season

When evaluating the associations between the concentrations of Hg and these essential trace elements in fish flesh, significant positive correlations with Se (for Pirarucu and Tucunaré only in the wet season) and negative correlations with Fe were observed for all species considered (Table 6; Figure 5 and 6). As already mentioned, the relationship between Hg and Se in fish is well described in the literature. The high binding affinity of Se and Hg leads to a protective potential of Se, decreasing Hg bioavailability and, subsequently, its toxicity to organisms. The Se:Hg molar ratios approach or exceed 1 would potentially protect them and their consumers against Hg toxicity (Peterson et al., 2009). In our study most specimens (96.2%) have Se:Hg molar ratios <1-being only <1 in a low number of omnivorous (3 Pirarucu and 4 Piranha samples) and carnivorous specimens (8 Tucunaré) -suggesting a low Toxicological potential for consumers. Some recent studies have evaluated the relationship between Hg and Se in different species of fish from the Amazon River, showing inconsistent results. Whereas only significant correlations between Hg and Se were observed in carnivorous species (Lino et al., 2018a), another study reported significant positive associations between both elements in carnivorous and omnivorous species (Lima et al., 2005). A study in the Tapajós

River reported only a positive association between Hg and Se in herbivorous and omnivorous but not in piscivorous/carnivorous fish species (Sampaio da Silva et al., 2006). In the latter study the association between Hg and Se was evaluated separately in the wet and dry season and, as in the present study, the trend was variable and related to species. This finding led the study authors to conclude that the Se cycle in the Amazon is far from being understood and that further knowledge is necessary in order to obtain a more complete picture of the presence of this element in tropical aquatic ecosystems as well as the potential risks and benefits that it represents to the health of fish resources. By contrast, as far we know the possible association between Hg and Fe in fish has not previously been described. Early studies in rats suggest that administration of milk with a high Fe content decreased the absorption of Hg in the gut (Kostial et al., 1980); however, the mechanisms involved in this interaction have not been elucidated. Recent studies indicate the role of Fe in mercury methylation by iron-reducing bacteria in aquatic ecosystems (Li and Cai, 2013; Paranjape and Hall, 2017). While the reduction in Fe (III) can stimulate MeHg formation, higher concentrations of Fe (III) can suppress mercury methylation by complexing Hg and making it unavailable for methylation (Si et al., 2015). Finally, significant associations between Hg and Co and Mn were also observed in some of the fish species analysed in the present study (Table 6). Although less well studied, the influence of these two redox-sensitive and microbially important elements (Mn and Co) on Hg cycling and methylation has been suggested (Ekstrom and Morel, 2008; Faganeli et al., 2012), as has their potential to reduce Hg toxicity in aquatic environments.

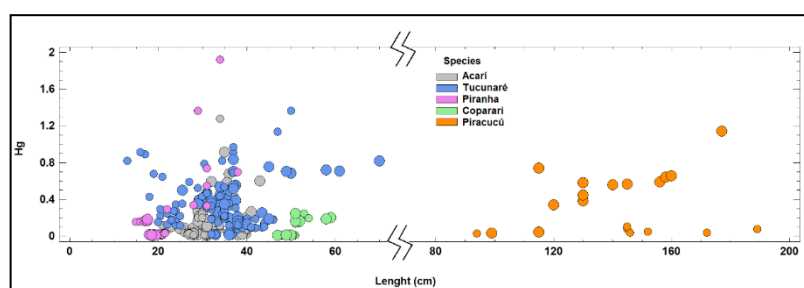


Fig. 4. Hg concentration vs. fish length according to the species and season (small bubbles: dry season; large bubbles: wet season).

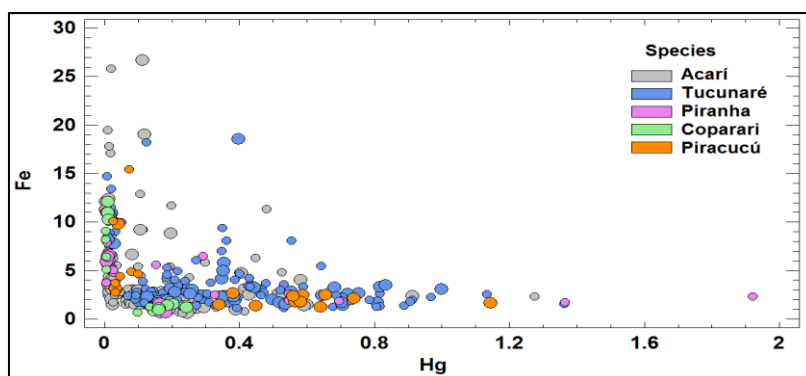


Fig. 5. Hg vs. Se concentrations in fish flesh according to species and season (small bubbles: dry season: large bubbles: wet season).

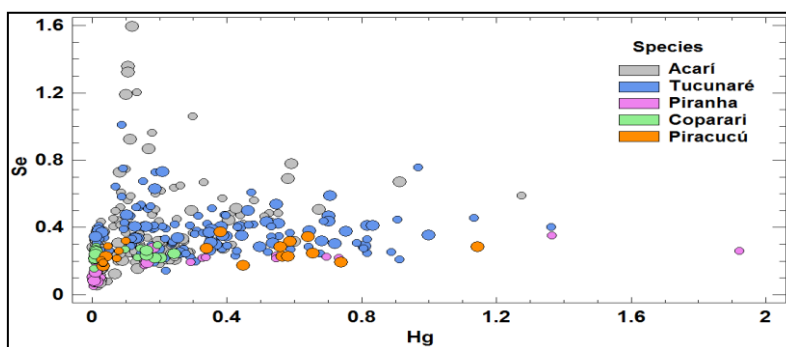


Fig. 6. Hg vs. Fe concentrations in fish flesh according to species and season (small bubbles: dry season: large bubbles: wet season).

4. Conclusions

Accumulation of toxic elements in fish in Western Pará showed large differences between species and throughout the year, possibly related to the particular seasonal behaviour and dietary habits of each species. Of the toxic elements, only Hg seems to be of concern for the local population. By contrast, the concentrations of trace elements were low and did not show any - seasonal or diet-related patterns, with observed differences between species possibly at least partly related to the fish metabolism. The associations between Hg and the essential trace elements Se (well described in the literature) and also Fe, Co and Mn deserve special

attention. As far we are aware, this is the first time that such associations have been found in fish exposed to high environmental levels of Hg and they could play a role in Hg cycling and methylation. Further evaluation should be conducted with the aim of reducing Hg toxicity in aquatic environments.

References

- Aguiar, C.P.O., Peleja, J.R.P., Sousa, K.N.S., 2014. Qualidade da água em microbacias hidrográficas com agricultura nos municípios de Santarém e Belterra, Pará. *Rev. Arvore* 38, 983–992. <https://doi.org/10.1590/s0100-67622014000600003>.
- Albuquerque, F.E.A., Miranda, M., López-Alonso, M., Minervino, A.H.H., 2019. Metais pesados em organismos aquáticos do Oeste do Pará. In: Minervino, A.H.H., Brasileiro, T.S.A. (Eds.), *Sociedade, Natureza e Desenvolvimento Na Amazônia: Volume I*. Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, pp. 271–292.
- Albuquerque, F.E.A., Minervino, A.H.H., Miranda, M., Herrero-Latorre, C., Barrêto Júnior, R.A., Oliveira, F.L.C., Dias, S.R., Ortolani, E.L., López-Alonso, M., 2020. Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* in the Lower Amazon, Brazil. *J. Food Compos. Anal.* 86, 103361. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103361>.
- Ali, H., Khan, E., 2018. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. *Toxicol. Environ. Chem.* 100, 6–19. <https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>
- Ali, M.M., Ali, M.L., Islam, M.S., Rahman, M.Z., 2016. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 5, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002>
- Almeida, O.T., Lorenzen, K., McGrath, D., 2004. The commercial fishing sector in the regional economy of the Brazilian Amazon. *Proc. Second Int. Symp. Manag. large rivers Fish.*
- ANA (Agência Nacional das Águas), 2020. Sistema de Informações Hidrológicas. [WWW Document]. URL. <http://www.snirh.gov.br/hidroweb/mapa>, Accessed date: 13 April 2020.
- Arantes, F.P., Savassi, L.A., Santos, H.B., Gomes, M.V.T., Bazzoli, N., 2016. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 88, 137–

147. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201620140434>.
- Armbruste, J., 2004. Phylogenetic relationships of the suckermouth armoured catfishes (Loricariidae) with emphasis on the Hypostominae and the Ancistrinae. *Zool. J. Linn. Soc.* 141, 1–80. <https://doi.org/10.1111/j.1096-3642.2004.00109.x>.
- Barbosa, A.C., De Souza, J., Dórea, J.G., Jardim, W.F., Fadini, P.S., 2003. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 45, 235–246. <https://doi.org/10.1007/s00244-003-0207-1>.
- Barros, B.D.C.V., Pereira, S.D.F.P., Palheta, D.D.C., Silva, C.S. e, 2010. Determinação de Cd, Cr e Al em tecido de peixes provenientes do Rio Gelado/APA, floresta de Carajás-PA. *Holos Environ.* 10, 195. <https://doi.org/10.14295/holos.v10i2.3668>.
- Bastos, W.R., De Almeida, R., Dórea, J.G., Barbosa, A.C., 2007. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon). *Ecotoxicology* 16, 341–346. <https://doi.org/10.1007/s10646-007-0138-0>.
- Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Guzmán Bernardo, F.J., Jiménez Moreno, M., Herculano, A.M., do Nascimento, J.L.M., Crespo-López, M.E., 2010. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: A review. *Environ. Int.* 36, 593–608. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.03.011>.
- Bidone, E.D., Castilhos, Z.C., Cid De Souza, T.M., Lacerda, L.D., 1997. Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajos river basin, Para State, Amazon, Brazil: A screening approach. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 194–201. <https://doi.org/10.1007/s001289900464>.
- Blanco, M., Rizzi, J., Fernandes, D., Colin, N., Maceda-Veiga, A., Porte, C., 2019. Assessing the impact of waste water effluents on native fish species from a semi-arid region, NE Spain. *Sci. Total Environ.* 654, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.115>
- Brabo, E.D., Santos, E.D., Jesus, I.M., Mascarenhas, A.F., Faial, K.F., 1999. Mercury levels in fish consumed by the Sai Cinza indigenous community, Munduruku Reservation, Jacareacanga County, State of Pará, Brazil. *Cad. saúde pública / Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Esc. Nac. Saúde Pública* 15, 325–331. <https://doi.org/10.1590/S0102-311X1999000200017>.
- Braga, T.M.P., Silva, A.A. da, Rebêlo, G.H., 2016. Preferências e tabus alimentares no consumo de pescado em Santarém, Brasil. *Novos Cad. NAEA* 19, 189–204. <https://doi.org/10.5801/ncn.v19i3.2528>.
- Callisto, M.P.F., Esteves, F.A., 1996. Composição granulométrica do sedimento de um lago

- amazônico impactado por rejeito de bauxita e um lago natural (Pará, Brasil). *Acta Limnológica* 8, 115–126.
- Callisto, M.P.F., Esteves, F.A., 1995. Distribuição da comunidade de macroinvertebrados bentônicos em um ecossistema amazônico impactado por rejeito de Bauxita - Lago Batata (Pará, Brasil). *Oecologia Bras.* 1, 335–348.
- Castello, L., 2008. Lateral migration of *Arapaima gigas* in floodplains of the Amazon. *Ecol. Freshw. Fish* 17, 38–46. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0633.2007.00255.x>.
- Castilhos, Z.C., Bidone, E.D., Lacerda, L.D., 1998. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajos river region, Para State, Amazon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 202–209. <https://doi.org/10.1007/s001289900749>.
- Coronel, J.S., Maes, G.E., Claus, S., Van Damme, P.A., Volckaert, F.A.M., 2004. Differential population history in the migratory catfishes *Brachyplatystoma flavicans* and *Pseudoplatystoma fasciatum* (Pimelodidae) from the Bolivian Amazon assessed with nuclear and mitochondrial DNA markers. *J. Fish Biol.* 65, 859–868. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2004.00498.x>.
- Costa Junior, J.M.F., Silva, C.I.M. da, Lima, A.A. da S., Rodrigues Júnior, D., Silveira, L.C. de L., Souza, G. da S., Pinheiro, M. da C.N., 2018. Teores de mercúrio em cabelo e consumo de pescado de comunidades ribeirinhas na Amazônia brasileira, região do Tapajós. *Cien. Saude Colet.* 23, 805–812. <https://doi.org/10.1590/1413-81232018233.09492016>.
- Demirak, A., Yilmaz, F., Levent Tuna, A., Ozdemir, N., 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere* 63, 1451–1458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.033>.
- Dorea, J.G., Barbosa, A.C., Silva, G.S., 2006. Fish mercury bioaccumulation as a function of feeding behavior and hydrological cycles of the Rio Negro, Amazon. *Comp. Biochem. Physiol. - Part C Toxicol. Pharmacol.* 142, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2005.10.014>.
- Ekstrom, E.B., Morel, F.M.M., 2008. Cobalt limitation of growth and mercury methylation in sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 42, 93–99. <https://doi.org/10.1021/es0705644>.
- Faganeli, J., Hines, M.E., Covelli, S., Emili, A., Giani, M., 2012. Mercury in lagoons: An overview of the importance of the link between geochemistry and biology. *Estuar. Coast.*

- Shelf Sci. 113, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.08.021>.
- Faial, K., Deus, R., Deus, S., Neves, R., Jesus, I., Santos, E., Alves, C.N., Brasil, D., 2015. Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 30, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.009>.
- Ferreira Filho, J.B.S., Fachinello, A.L., 2015. Employment and income generation in the Brazilian Amazon forest: a Social Account Matrix based multiplier approach. *Int. For. Rev.* 17, 85–96. <https://doi.org/10.1505/146554815814669007>.
- Forte, E.J., Azevedo, M.S., De Oliveira, R.C., De Almeida, R., 2007. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: Estudo de caso na vila tupi, porto velho - Rondônia. *Quim. Nova* 30, 1539–1544. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000700008>.
- Francesconi, K.A., Hunter, D.A., Bachmann, B., Raber, G., Goessler, W., 1999. Uptake and transformation of arsenosugars in the shrimp *Crangon crangon*. *Appl. Organomet. Chem.* 13, 669–679. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0739\(199910\)13:10<669::aid-aoc910>3.3.co;2-5](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0739(199910)13:10<669::aid-aoc910>3.3.co;2-5).
- Freeman, B., Nico, L.G., Osentoski, M., Jelks, H.L., Collins, T.M., 2007. Molecular systematics of Serrasalminae: Deciphering the identities of piranha species and unraveling their evolutionary histories. *Zootaxa* 1484, 1–38. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.1484.1.1>.
- Fu, L., Lu, X., Niu, K., Tan, J., Chen, J., 2019. Bioaccumulation and human health implications of essential and toxic metals in freshwater products of Northeast China. *Sci. Total Environ.* 673, 768–776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.099>.
- Gálvez, F., López-Alonso, M., Herrero-Latorre, C., Miranda, M., Franco, D., Lorenzo, J.M., 2019. Chemometric characterization of the trace element profile of raw meat from Rubia Gallega x Holstein Friesian calves from an intensive system. *Meat Sci.* 149, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2018.11.010>.
- Gobbi, J.M., Melo, M.M., Crepaldi, D.V., Teixeira, E.A., 2011. Trace elements detection in tissues of fish (*Pseudoplatystoma coruscans*) caught in the São Francisco river (MG). *Rev. Bras. Ciência Veterinária* 18, 43–50. <https://doi.org/10.4322/rbcv.2014.119>.
- Hacon, S.S., Dórea, J.G., Fonseca, M. de F., Oliveira, B.A., Mourão, D.S., Ruiz, C.M.V., Gonçalves, R.A., Mariani, C.F., Bastos, W.R., 2014. The influence of changes in lifestyle and mercury exposure in riverine populations of the Madeira river (Amazon basin) near a hydroelectric project. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 2437–2455. <https://doi.org/10.3390/ijerph110302437>.

- Isaac, V.J., Almeida, M.C., 2011. El Consumo de pescado en la Amazonía brasileña. COPESCAALC Documento Ocasional. No 13. FAO, Roma.
- Jia, Y., Wang, L., Li, S., Cao, J., Yang, Z., 2018. Species-specific bioaccumulation and correlated health risk of arsenic compounds in freshwater fish from a typical mine-impacted river. *Sci. Total Environ.* 625, 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.328>.
- Jolliffe, I.T., Jones, B., Morgan, B.J.T., 1986. Comparison of Cluster Analyses of the English Personal Social Services Authorities. *J. R. Stat. Soc. Ser. A.* <https://doi.org/10.2307/2981557>.
- Junk, W.J., 1989. Flood tolerance and tree distribution in central Amazonian floodplains. *Trop. For. Bot. Dyn. Speciat. Divers.* 47–64. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-353550-4.50012-5>.
- Kostial, K., Rabar, I., Blanuša, M., Šimonović, I., 1980. The effect of iron additive to milk on cadmium, mercury, and managanese absorption in rats. *Environ. Res.* 22, 40–45. [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(80\)90117-6](https://doi.org/10.1016/0013-9351(80)90117-6).
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C., 1992. Mercury from gold mining in the Amazon environment - an overview. *Quim. Nova* 15, 155–160.
- Lebel, J., Roulet, M., Mergler, D., Lucotte, M., Larribe, F., 1997. Fish diet and mercury exposure in a riparian amazonian population. *Water. Air. Soil Pollut.* 97, 31–44. <https://doi.org/10.1023/A:1018378207932>.
- Li, Y. Bin, Cai, Y., 2013. Progress in the study of mercury methylation and demethylation in aquatic environments. *Chinese Sci. Bull.* 58, 177–185. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5416-4>.
- Lima, A.P.S., Sarkis, J.E.S., Shihomatsu, H.M., Müller, R.C.S., 2005. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do PiriáMunicipality, ParáState, Brazil. *Environ. Res.* 97, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.05.005>.
- Lima, A.P.S., Sarkis Müller, R.C., De Souza Sarkis, J.E., Nahum Alves, C., Da Silva Bentes, M.H., Brabo, E., De Oliveira Santos, E., 2000. Mercury contamination in fish from Santarem, Para, Brazil. *Environ. Res.* 83, 117–122. <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4051>.
- Lima, D.P., Santos, C., Silva, R. de S., Yoshioka, E.T.O., Bezerra, R.M., 2015. Contaminação por metais pesados em peixes e água da Bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. *Acta Amaz.* 45, 405–414. <https://doi.org/10.1590/1809-4392201403995>.

- Lima, M. de O., 2016. Amazônia, uma história de impactos e exposição ambiental em paralelo à instalação de grandes empreendimentos na região. *Rev. Pan-Amazônica Saúde* 2, 1–2. <https://doi.org/10.5123/s2176-62232016000200001>.
- Lin, D.S.C., Caramaschi, É.P., 2005. Responses of the fish community to the flood pulse and siltation in a floodplain lake of the Trombetas River, Brazil. *Hydrobiologia* 545, 75–91. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-2186-x>.
- Lino, A.S., Kasper, D., Guida, Y.S., Thomaz, J.R., Malm, O., 2018a. Mercury and selenium in fishes from the Tapajós River in the Brazilian Amazon: Na evaluation of human exposure. *J. Trace Elem in Med Bio.* 48, 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.04.012>.
- Lino, A.S., Kasper, D., da Silva, A.L.A., Teixeira, B. da S., Thomaz, J.R., de Carvalho, G.O., Malm, O., 2018b. Zinc, copper and iron in consumed fish from Tapajós river basin, PA, Brazil. *Orbital Electron. J. Chem.* 10, 272–278. <https://doi.org/10.17807/orbital.v10i4.1066>.
- Luna, D., Miranda, M., Minervino, A.H.H., Piñeiro, V., Herrero-Latorre, C., López-Alonso, M., 2019. Validation of a simple sample preparation method for multielement analysis of bovine serum. *PLoS One* 14, e0211859. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0211859>.
- Martinelli, M.C., Mc Grath, D., 1999. Mercury accumulation in the pirarucu *Arapaima gigas* Cuvier (1918) in the Lower Amazonian varzea. *Bol. do Mus. Para. Emilio Goeldi Ser. Zool.* 15, 7–22..
- Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros, J., Courau, P., 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ.* 260, 73–86. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00542-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00542-8).
- Meche, A., Martins, M.C., Lofrano, B.E.S.N., Hardaway, C.J., Merchant, M., Verdade, L., 2010. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil. *Microchem. J.* 94, 171–174. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.10.018>.
- Mertz, W., 2012. Trace Elements in Human and Animal Nutrition: Fifth Ed., Trace Elements in Human and Animal Nutrition: Fifth Ed. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-02917-1>.
- Milačič, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Bergant, M., Kalogianni, E., Smeti, E., Skoulikidis, N., Ščančar, J., 2019. Potentially toxic elements in water, sediments and fish of the Evrotas River under variable water discharges. *Sci. Total Environ.* 648, 1087–1096.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.123>.
- Minervino, A.H.H., Brasileiro, T.S.A., 2019. Sociedade, Natureza e Desenvolvimento na Amazônia. 1st ed. Volume I. Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém (392 p).
- Minervino, A.H.H., Cardoso, C., Ortolani, E.L., 2008. Características do sistema produtivo da pecuária no município de Santarém, Pará. *Acta Amaz.* 38, 11–16.
- Minervino, A.H.H., López-Alonso, M., Barrêto Júnior, R.A., Rodrigues, F.A., M.L., Araújo, C.A.S.C., Sousa, R.S., Mori, C.S., Miranda, M., Oliveira, F.L.C., Antonelli, A.C., Ortolani, E.L., 2018. Dietary Zinc Supplementation to Prevent Chronic Copper Poisoning in Sheep. *Animals* 8, 227. <https://doi.org/10.3390/ani8120227>
- Miranda, R.G., Pereira, S.F.P., Alves, D.T. V., Oliveira, G.R.F., 2009. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Ambient. Água* 4, 75–92.
- Oliveira, R.C., Dórea, J.G., Bernardi, J.V.E., Bastos, W.R., Almeida, R., Manzatto, N.G., 2010. Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): Impact on hair mercury. *Ann. Hum. Biol.* 37, 629–642. <https://doi.org/10.3109/03014460903525177>.
- O'Mara, K., Adams, M., Burford, M.A., Fry, B., Cresswell, T., 2019. Uptake and accumulation of cadmium, manganese and zinc by fisheries species: Trophic differences in sensitivity to environmental metal accumulation. *Sci. Total Environ.* 690, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.016>.
- Paranjape, A.R., Hall, B.D., 2017. Recent advances in the study of mercury methylation in aquatic systems. *Facets* 2, 85–119. <https://doi.org/10.1139/facets-2016-0027>.
- Passos, C.J.S., Da Silva, D.S., Lemire, M., Fillion, M., Guimarães, J.R.D., Lucotte, M., Mergler, D., 2008. Daily mercury intake in fish-eating populations in the Brazilian Amazon. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 18, 76–87. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500599>.
- Peterson, S.A., Ralston, N.V.C., Peck, D. V., Van Sickle, J., Robertson, J.D., Spate, V.L., Morris, J.S., 2009. How might selenium moderate the toxic effects of mercury in stream fish of the Western U.S.? *Environ. Sci. Technol.* 43, 3919–3925. <https://doi.org/10.1021/es803203g>.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D. De, 1988. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. *Environ. Technol. Lett.* 9, 325–330.

- Plessl, C., Gilbert, B.M., Sigmund, M.F., Theiner, S., Avenant-Oldewage, A., Keppler, B.K., Jirsa, F., 2019. Mercury, silver, selenium and other trace elements in three cyprinid fish species from the Vaal Dam, South Africa, including implications for fish consumers. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.442>.
- Queiroz, J.V., Vieira, J.C.S., da Cunha Bataglioli, I., Bittarello, A.C., Braga, C.P., de Oliveira, G., do Carmo Federici Padilha, C., de Magalhães Padilha, P., 2018. Total Mercury Determination in Muscle and Liver Tissue Samples from Brazilian Amazon Fish Using Slurry Sampling. *Biol. Trace Elem. Res.* 184, 517–522. <https://doi.org/10.1007/s12011-017-1212-y>.
- Ramos-Miras, J.J., Sanchez-Muros, M.J., Morote, E., Torrijos, M., Gil, C., Zamani-Ahmadmoodi, R., Rodríguez Martín, J.A., 2019. Potentially toxic elements in commonly consumed fish species from the western Mediterranean Sea (Almería Bay): Bioaccumulation in liver and muscle tissues in relation to biometric parameters. *Sci. Total Environ.* 671, 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.359>.
- Renzoni, A., Zino, F., Franchi, E., 1998. Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations. *Environ. Res.* 77, 68–72. <https://doi.org/10.1006/enrs.1998.3832>.
- Reuther, R., 1994. Mercury accumulation in sediment and fish from rivers affected by alluvial gold mining in the Brazilian Madeira River basin, Amazon. *Environ. Monit. Assess.* 32, 239–258. <https://doi.org/10.1007/BF00546279>.
- Rey-Crespo, F., Miranda, M., López-Alonso, M., 2013. Essential trace and toxic element concentrations in organic and conventional milk in NW Spain. *Food Chem. Toxicol.* 55, 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.01.040>.
- Ribeiro, D.R.G., Faccin, H., Molin, T.R.D., de Carvalho, L.M., Amado, L.L., 2017. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. *Sci. Total Environ.* 605, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.143>.
- Rosso, G.T., Vieira, S.C.H., Mansur, C.D.B., Suarez, Y.R., Cardoso, C.A.L., 2015. Avaliação de metais nos peixes *Astyanax altiparanae*, *Leporinus friderici* e *Hypostomus strigaticeps*, coletados no córrego Curral de Arame, Dourados, MS. *Ciência e Nat.* 37, 625–633. <https://doi.org/10.5902/2179460x16797>.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Rheault, I., Tran, S., De Freitas Gog, Y.G., Farella, N., Souza Do Vale, R., Sousa Passos, C.J., De Jesus Da Silva, E., Mergler, D., Amorim, M., 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin,

- Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.* 213, 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00093-X).
- Roussel, S., Preys, S., Chauchard, F., Lallemand, J., 2014. Multivariate data analysis (chemometrics), in: O'Donnell, C.P., Fagan, C., Cullen, P.J. (Eds.), *Process Analytical Technology for the Food Industry (Food Engineering Series)*. Springer, pp. 7–59. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0311-5_2.
- Saint-Paul, U., Bayley, P.B., 1979. A situação da pesca na Amazônia Central. *Acta Amaz.* 9, 109–114. <https://doi.org/10.1590/1809-43921979094s109>.
- Saint-Paul, U., Zuanon, J., Villacorta Correa, M.A., García, M., Fabré, N.N., Berger, U., Junk, W.J., 2000. Fish communities in central Amazonian white- and blackwater floodplains. *Environ. Biol. Fishes* 57, 235–250. <https://doi.org/10.1023/A:1007699130333>.
- Sampaio da Silva, D., Lucotte, M., Roulet, M., Poirier, H., Mergler, D., Crossa, M., 2006. Mercúrio nos peixes do rio Tapajós. *InterfacecEHS* 1, 1–31.
- Santos, G.M. dos, Santos, A.C.M. dos, 2005. Sustentabilidade da pesca na Amazônia. *Estud. Avançados* 19, 165–182. <https://doi.org/10.1590/s0103-40142005000200010>.
- Santos, E.C. de O., Jesus, I.M. de, Brabo, E. da S., Fayal, K.F., Sá Filho, G.C., Lima, M. de O., Miranda, A.M.M., Mascarenhas, A.S., Sá, L.L.C., Silva, A.P., Câmara, V.M., 2003. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. *Rev. Bras. Epidemiol.* 6, 171–185.
- Scarpelli, W., 2005. Arsenic in the rivers of the Amazon Basin. *Terra* 2, 20–27.
- Si, Y., Zou, Y., Liu, X., Si, X., Mao, J., 2015. Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Chemosphere* 122, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.054>.
- Silva, S.F. da, Oliveira, D.C., Pereira, J.P.G., Castro, S.P., Costa, B.N.S., Lima, M. de O., 2019. Seasonal variation of mercury in commercial fishes of the Amazon Triple Frontier, Western Amazon Basin. *Ecol. Indic.* 106, 105549. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105549>.
- Toledo, M., 2012. Os processos de modernização agrícola na região amazônica: transformações recentes na dinâmica produtiva do município de Santarém (Pará). *Geosul* 26, 77. <https://doi.org/10.5007/2177-5230.2011v26n52p77>.
- Trefry, J.H., Metz, S., Trocine, R.P., Nelsen, T.A., 1985. A decline in lead transport by the Mississippi River. *Science (80-)*. 230, 439–441. [://doi.org/10.1126/science.230.4724.439](https://doi.org/10.1126/science.230.4724.439).
- Unctad, 1995. United Nations Conference on Trade and Development: Environmental

Aspects of Bauxite, Alumina and Aluminium Production in Brazil.

- Uryu, Y., Malm, O., Thornton, I., Payne, I., Cleary, D., 2001. Mercury contamination of fish and its implications for other wildlife of the Tapajós basin, Brazilian Amazon. *Conserv. Biol.* 15, 438–446. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1739.2001.015002438.x>.
- Veiga, M.M. da, Silva, A.R.B., Hinton, J.J., 2002. O garimpo de ouro na amazônia: aspectos tecnológicos, ambientais e sociais, in: Trindade, R. de B.E., Barbosa Filho, O. (Eds.), *Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*. CETEM, Rio de Janeiro, pp. 277–305.
- Yang, D.Y., Chen, Y.W., Gunn, J.M., Belzile, N., 2008. Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. *Environ. Rev.* <https://doi.org/10.1139/A08-001>.

CAPÍTULO 4 - Biomonitoramento de elementos tóxicos e essenciais na região do baixo Amazonas usando tecidos de peixes

1. INTRODUÇÃO

A região amazônica é um ícone ambiental com características únicas na Terra. As florestas amazônicas abrigam um quarto das espécies terrestres do mundo, representando cerca de 15% da fotossíntese terrestre global, e atuam como o motor da circulação atmosférica global (MALHI, 2008), essencial para combater os impactos das mudanças climáticas (NEPSTAD et al., 2008).

Desde o século passado, os ecossistemas aquáticos da Amazônia enfrentam um sério problema de contaminação por mercúrio (Hg) associado às minas de ouro artesanais (MALM, 1998). As consequências devastadoras dessas atividades, particularmente as que afetam a exposição humana pelo consumo de peixes, têm sido amplamente monitoradas por vários estudos nos últimos anos (CASTILHOS et al., 1998; AKAGI et al., 2000; PASSOS et al., 2008; CASTILHOS et al., 2015). Além disso, outras atividades de mineração, bem como a extração de petróleo, são responsáveis por derrames significativos para rios nesta área (WEBB et al., 2015; SOARES et al., 2017). Indiretamente, as atividades de mineração, juntamente com o desenvolvimento em larga escala da agricultura intensiva e a pecuária, exacerbaram os problemas de poluição ambiental da Amazônia. Essas atividades resultam em extenso desmatamento e estão associadas à construção de uma extensa rede de infraestrutura projetada para facilitar o acesso a essas operações industriais. No entanto, o impacto dessas atividades em outros elementos tóxicos, bem como em suas interações com os elementos essenciais, para os organismos vivos, dificilmente foi avaliado.

Dentro da Amazônia brasileira, o estado do Pará é um dos mais afetados pela mineração. No município de Itaituba, a mineração de ouro é uma atividade comum (e muitas vezes não regulamentada e clandestina); em Porto Trombetas (município de Oriximiná), a mineração de bauxita é realizada desde 1969; e em Juruti, um projeto de exploração de bauxita foi iniciado nos últimos 10 anos. Inúmeros acidentes relacionados à mineração ocorreram na região, como a descarga direta de efluente que compreende os resíduos de bauxita ricos em óxidos de Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Silício (Si) no lago Batata em Oriximiná entre 1979 e 1989 (LIN; PELLEGINI-CARAMASCHI, 2005; CALLISTO; ESTEVES, 1996) e o histórico de acidentes com Hg devido a mineração do ouro na Bacia do Tapajós (LACERDA; PFEIFFER, 1992;

SANTOS et al., 1995). A região do Pará também é conhecida por culturas agrícolas, principalmente culturas de milho e soja, que resultam em desmatamento pesado (FEARNSIDE, 1990). É provável que todas essas atividades tenham um impacto significativo na poluição ambiental, cujas consequências não foram avaliadas em profundidade.

De acordo com os resultados de um estudo anterior para avaliar o nível de contaminação por elementos tóxicos das principais espécies de peixes e crustáceos consumidas em Santarém (a principal cidade do oeste do estado do Pará), a contaminação por Hg é uma preocupação séria nessa área (ALBUQUERQUE et al., 2019, 2020a, 2020b). As concentrações máximas admissíveis de mercúrio nas espécies de peixes para consumo humano são frequentemente excedidas nas carnes e, de acordo com os resultados observados, parece que o mercúrio é transferido mais pela cadeia alimentar aquática do que na forma de base aquosa de Hg, embora outros elementos essenciais (como Selenio (Se), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Cobalto (Co)) poderiam desempenhar um papel relevante na metilação do mercúrio no ambiente. Para os outros elementos tóxicos (Arsênio (As), Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb)), embora níveis baixos de resíduos sejam encontrados na carne, foram observados alguns padrões interessantes que merecem uma investigação mais aprofundada. Como o fígado é o principal tecido para a acumulação de metais, porque esse órgão desempenha um papel essencial no metabolismo dos metais traços, o tecido hepático pode fornecer informações melhores que a carne para avaliar a exposição e a bioacumulação de elementos tóxicos no corpo e no ecossistema aquático.

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar e comparar a viabilidade do uso de fígado e carne de duas diferentes espécies de peixes de água doce como substratos potenciais para monitorar o acúmulo de elementos tóxicos e essenciais no ecossistema aquático na parte oeste do Estado do Pará. Para tanto, foram determinadas concentrações de elementos tóxicos e essenciais no fígado e no músculo de espécimes de Tucunaré (*Cichla temensis*; uma espécie carnívora) e de Acari (*Pterygoplichthys pardalis*; uma espécie detritívora) em locais de amostragem selecionados em toda a região. Os dados químicos foram estudados por procedimentos quimiométricos não supervisionados para elucidar as relações entre amostras, elementos essenciais e tóxicos, espécies e pontos de amostragem.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ESPÉCIES DE PEIXES E PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

As amostras foram obtidas em cinco locais diferentes no Baixo Amazonas, conforme ilustrado na Figura 1. Dentro da bacia hidrográfica principal do rio Amazonas, foram selecionados três pontos: Faro, o ponto mais ocidental do estado do Pará, livre de atividades de mineração (ponto de amostragem 1, P1); Jurutí, onde um projeto de exploração de bauxita foi iniciado nos últimos 10 anos (ponto de amostragem 2, P2); e Santarém, que representa a área urbana mais importante da região (ponto de amostragem 3, P3). Além disso, outros dois locais de amostragem foram estabelecidos em rios originários dos escudos do Brasil e da Guiana: o primeiro em Itaituba, no rio Tapajós (ponto de amostragem 4, P4), onde estão localizados os maiores locais de mineração de ouro chamados "garimpos"; e a última em Porto Trombetas, no rio Trombetas (ponto de amostragem 5, P5), uma região onde a bauxita é explorada desde 1969. Nesses locais de amostragem, um total de 258 espécimes de peixes de duas espécies diferentes, com padrões diferentes de alimentação foram obtidos para o presente estudo. 125 amostras corresponderam ao Acari (*P. pardalis*), uma espécie de peixe detritívoro e bentônico que se alimenta principalmente de detritos e algas arrancados do fundo do rio e que participam da fase de pré-mineralização da matéria orgânica presente nos sedimentos. As 133 amostras restantes corresponderam a Tucunaré (*C. temensis*), uma espécie carnívora predadora sedentária e carnívora que vive nas águas lentas dos rios e nas áreas alagadas durante a estação chuvosa, neste período, geralmente perto da costa onde se alimenta de espécies menores. Em cada local de amostragem, amostras de Acari e Tucunaré foram obtidas diretamente de pescadores profissionais ou em mercados locais, e embaladas em sacos plásticos herméticos e transportadas imediatamente para o laboratório a 4° C.

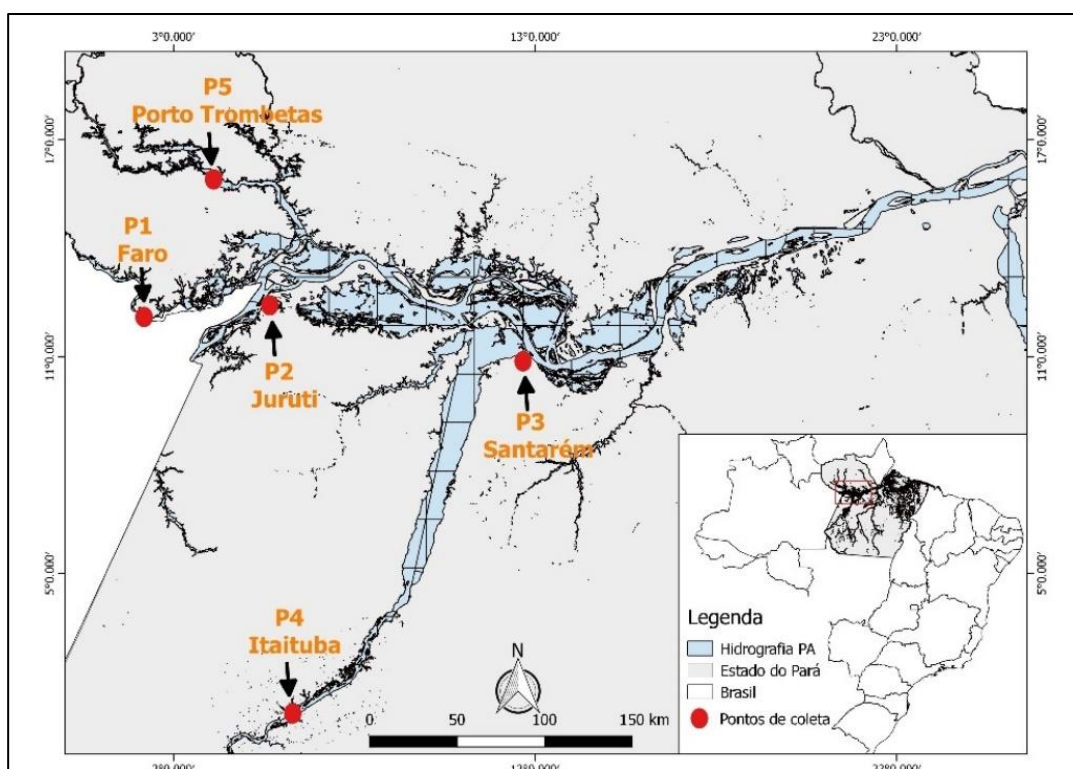


Figura 1. Localização dos pontos de amostragem (P1 a P5), no oeste do Pará, Brasil

2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Uma vez no laboratório, a preparação das amostras foi realizada imediatamente para evitar a deterioração ou possível contaminação das amostras. Depois que cada amostra de peixe foi medida e pesada, foram obtidas várias subamostras de fígado e músculo, que foram secas em estufa a 85°C por 24 horas, até atingirem peso constante. Subamostras de 1 g foram pesadas e digeridas em uma mistura de 5 ml de ácido nítrico concentrado (TMA, hyperpure, Panreac, Espanha) e 3 ml de peróxido de hidrogênio a 30% p/v (Panreac, Espanha), utilizando um sistema da digestão assistida por micro-ondas (Ethos Plus; Milest un, Sorisole, Itália). As amostras digeridas foram transferidas para tubos de polipropileno e diluídas para 15 ml com água ultrapura para análise de acordo com procedimentos e condições descritos anteriormente (REY-CRESPO et al., 2013; MINERVINO et al., 2018; ALBUQUERQUE et al., 2020b)

2.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

As concentrações de elementos tóxicos arsênico (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), e dos oligoelementos cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) foram determinados nas amostras digeridas por espectrometria de massa de fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP-MS;

VG PQ Excel, Thermo Elemental, EUA). Uma descrição detalhada das condições analítica é fornecida em outro lugar (REY-CRESPO et al., 2013; LUNA et al., 2019; ALBUQUERQUE et al., 2020a).

As amostras foram analisadas em triplicata e um rigoroso programa analítico de controle de qualidade foi aplicado ao longo do estudo. Várias amostras em branco analíticas foram processadas e medidas em conjunto com as amostras, e os valores obtidos em branco foram subtraídos das leituras das amostras antes dos cálculos do resultado final. Os limites de detecção (LOD) foram calculados como três vezes o desvio padrão dos alvos analíticos. Em todos os casos, os LODs obtidos foram suficientes para determinar os níveis de elementos tóxicos e essenciais nas amostras de peixes estudadas de ambas as espécies. A precisão da determinação analítica foi avaliada usando a proteína de peixe DORM-3 Certified Reference Material (CRM) (Conselho Nacional de Pesquisa, Ottawa, Ontário, Canadá), que foi analisada seguindo exatamente o mesmo procedimento que as amostras de peixes. Os resultados obtidos (resumidos na Tabela 1) mostraram um nível adequado de concordância entre valores medidos e certificados que demonstram uma precisão satisfatória do método. Como os níveis de Co e Mo não foram certificados no CRM, as recuperações analíticas para esses itens foram determinadas usando amostras adicionadas em concentrações de até 10 vezes o que os níveis musculares normais. As recuperações médias foram de 89% e 92%, respectivamente. A precisão da determinação analítica, calculada como o desvio padrão relativo (RSD) de 10 diferentes digeridos da mesma amostra, variou de 4,3 a 7,6%.

Tabela 1. Resultados do programa de qualidade analítica aplicado na determinação por ICP-MS (espectrometria de massa de fonte de plasma acoplada indutivamente) de elementos tóxicos e essenciais neste estudo.

CRM DORM-3			
	Limite de detecção (µg/l)	Níveis analisados (mg/kg)	Níveis certificados * (mg/kg)
As	0.4	6.62 ± 0.38	6.88 ± 0.30
Cd	0.2	0.291 ± 0.062	0.290 ± 0.020
Hg	0.1	0.348 ± 0.021	0.382 ± 0.060
Pb	0.1	0.367 ± 0.046	0.395 ± 0.050
Co	0.1	0.200 ± 0.014	-
Cr	0.4	1.74 ± 0.61	1.89 ± 0.17
Cu	2.8	14.9 ± 1.2	15.5 ± 0.63
Fe	7.0	352 ± 43	347 ± 20
Mn	1.0	3.36 ± 0.33	(4.6)
Mo	0.9	0.661 ± 0.010	-
Ni	0.3	1.27 ± 0.25	1.28 ± 0.24
Se	0.8	3.51 ± 0.32	(3.3)
Zn	5.0	48.1 ± 2.2	51.3 ± 3.1

* Entre parênteses só valores informativos

2.4 MATRIZ DE DADOS E PROCEDIMENTOS QUIMIOMÉTRICOS

A partir dos dados químicos, foram obtidas duas matrizes $X_{258 \times 13}$ diferentes: *fígado.set* e *músculo.set*. A primeira matriz correspondeu aos dados da análise hepática, enquanto a segunda incorporou os dados da composição mineral das determinações a nível muscular. Nos dois casos, as matrizes são compostas pelos valores de concentração dos 13 elementos minerais determinados (colunas) para as 258 amostras (linhas) de ambas as espécies de peixes: Acará e

Tucunaré. A normalidade dos dados foi estudada mediante ao teste de Kolmogorov-Smirnov. Como os dados não seguiam uma distribuição normal, eles foram transformados logaritmicamente antes da análise. As diferenças nas concentrações de elementos tóxicos e essenciais nas espécies de peixes analisadas neste estudo, dependendo do ponto de amostragem, foram estudadas usando um modelo linear geral em que “espécie” e “pontos de amostragem” foram considerados como fatores fixos principais. Essas análises estatísticas foram realizadas usando o IBM SPSS for Windows v.21 (IBM Corporation, Armonk, NY, EUA).

No presente trabalho, realizou-se um estudo quimiométrico com o objetivo principal de avaliar o uso de concentrações minerais no fígado e/ou músculo das duas diferentes espécies de peixes analisadas como marcadores de bioacumulação. Portanto, as informações contidas em *fígado.set* e *músculo.set* foram processadas mediante técnicas multivariadas quimiométricas para avaliar a capacidade de diferentes espécies de peixes (*Acarí versus Tucunaré*) e de vários tecidos alvo (fígado *versus* músculo) para esse objetivo. Além disso, também foi realizado um estudo sobre a capacidade dos biomarcadores selecionados de diferenciar locais de amostragem com diferentes níveis de poluição ambiental (associados a várias atividades antropogênicas). Este estudo envolveu o uso de técnicas de visualização não supervisionada multivariadas, a fim de explorar a relação entre as amostras e as variáveis e revelar a estrutura latente da informação química contida nas duas matrizes $X_{258 \times 13}$. Já em ambos os arquivos de dados (*fígado.set* e *músculo.set*) foram determinados 13 metais, cada amostra de peixe foi caracterizada por um ponto em um espaço tridimensional das variáveis. A análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de Classe (HCA) foram os procedimentos quimiométricos aplicados para elucidar esses conjuntos de dados. O PCA (MASSART et al., 2003) é uma técnica útil na análise exploratória de dados de conjuntos de dados com muitas amostras e variáveis. Essa técnica de visualização permite uma melhor visualização do conjunto de dados em uma pequena dimensão dos componentes principais (PCs) com perda mínima de informação total. A PCA decompõe a matriz de dados original $X_{n \times m}$ em um produto de duas outras matrizes, a primeira, a matriz de pontuação $S_{n \times m}$, possui informações sobre as amostras, enquanto a segunda, a matriz de carregamento $L_{n \times n}$, inclui aquelas relacionadas a variáveis. Se o número de componentes principais selecionados for menor que o número de variáveis originais (m), a PCA permitirá uma redução e simplificação considerável da matriz X de dados original. Assim, no caso do presente estudo, a PCA foi utilizada para visualizar as matrizes de dados em 13 dimensões em uma dimensão reduzida, preservando o máximo de informações contidas nos dados. Por outro lado, HCA (MASSART; KAUFMAN, 1983) é uma técnica quimiométrica de visão

multivariada (geralmente aplicada em combinação com PCA) usada para grupos de amostras semelhantes ou variáveis. No presente caso, os Clusters foram obtidos de acordo com o procedimento de aglomeração de Ward, com base na distância euclidiana ao quadrada entre as amostras como medida de similaridade. O resultado final produzido pelo HCA é uma representação do diagrama em árvores gráficas dos clusters, o dendrograma, que é um gráfico bidimensional de similaridades amostrais no espaço tridimensional das variáveis. Antes da PCA e HCA, um pré-tratamento consistente foi aplicado a um procedimento de varredura automática nas matrizes *fígado.set* e *músculo.set* para evitar a influência dos diferentes intervalos dos diferentes elementos analisados. Em cada pré-tratamento de dados, cada valor de uma variável é subtraído do valor médio da variável e dividido pelo desvio padrão da variável. Isso produz novas variáveis com média zero e variação unitária em todos os casos, evitando a influência indesejável do tamanho diferente das variáveis originais (VIGNI; DURANTE; COCCHI, 2013). Técnicas quimiométricas multivariadas, PCA e HCA, foram realizadas usando Statgraphics Centurion XVI v. 16.1.15 (Statistical Graphics Corp., Rockville, MD, EUA).

3. RESULTADOS

3.1 CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TÓXICOS E ESSENCIAIS NO FÍGADO E MÚSCULO DE PEIXES

Para avaliar a influência das espécies de peixes (*Acarí versus Tucunaré*) e o local de amostragem no nível de acúmulo de elementos tóxicos e essenciais nos tecidos (fígado e músculo), foi aplicado um modelo linear geral, cujos resultados são apresentados na Tabela 2. Em geral, para a maioria dos elementos (exceto Mn e Mo), foram detectadas fortes diferenças ($p < 0,001$) entre as espécies e nas regiões geográficas ao nível do fígado, enquanto no músculo essas diferenças foram observadas apenas para os elementos tóxicos e Se. No entanto, foi encontrada uma interação entre os dois fatores (espécies de peixes e região geográfica) o que indica que a acumulação de elementos tóxicos e essenciais não segue o mesmo padrão geográfico nas duas espécies de peixes e, portanto, deve ser estudados separadamente. Os dados detalhados sobre as concentrações de elementos tóxicos essenciais no fígado e músculo de peixes em amostras de *Acarí* e *Tucunaré* de diferentes áreas geográficas são apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Para os elementos tóxicos, a maior variação geográfica foi encontrada para Hg e As, embora ambos os elementos apresentassem padrões geográficos diferentes, dependendo da espécie de peixe. Os resíduos de Hg foram especialmente elevados

no fígado de espécimes de Tucunaré coletados nas áreas de mineração P4-Itaituba e P5-Porto Trombetas, com níveis de resíduos de até 26,7 mg/kg e valores médios 5 vezes maiores do que em outras áreas (ver figura 2, em que a escala para as amostras de fígado e músculo é distintamente diferente). No caso dos Acarí, os níveis médios de resíduos de Hg foram de ordem de magnitude inferior comparada com o Tucunaré, mas significativamente maiores nas amostras coletadas no P5-Porto Trombetas e P1-Faro. Nas duas espécies de peixes, os resíduos de Hg no músculo foram menores (aproximadamente) que no fígado, mas apresentaram o mesmo padrão de acumulação (coeficiente de correlação de Pearson para Hg no fígado e no músculo 0,793 e 0,830 ($p < 0,001$) para Acarí e Tucunaré, respectivamente). Por outro lado, os maiores resíduos de As foram encontrados nos dois tecidos de Acarí (aproximadamente 50%), embora o mesmo padrão geográfico tenha sido detectado nas duas espécies de peixes: as amostras coletadas na principal bacia do rio Amazonas (P1-Faro, P2- Juruti e P3-Santarém) foram os que apresentaram os maiores resíduos de As. Da mesma forma que Hg, também foram encontradas altas correlações para resíduos desse metal no fígado e nos músculos das duas espécies de peixes (coeficiente de correlação de Pearson 0,696 e 0,772, $p < 0,001$). No caso da Cd, como esperado devido à sua capacidade de bioacumulação, foram encontrados níveis mais altos no fígado em comparação com o músculo; ambas as espécies de peixes apresentaram concentrações semelhantes de Cd após variação geográfica semelhante (com exceção das amostras P2-Juruti, que apresentaram menores resíduos de Cd para Acarí e maiores para Tucunaré). Finalmente, os resíduos de Pb eram geralmente baixos em ambas as espécies de peixes e, com exceção do fígado de Acarí (que mostra resíduos de Pb mais altos em espécimes capturados em Faro), nenhuma variação geográfica significativa foi detectada.

A distribuição das concentrações de oligoelementos essenciais em função do tecido analisado e do ponto de amostragem é mostrada na Fig. 3. As concentrações desses elementos estavam, em geral, dentro dos níveis fisiológicos apropriados para essas espécies de peixes (conforme os dados apresentados no capítulo 3). Como no caso dos elementos tóxicos, o fígado apresentou níveis mais altos e variáveis do que no nível muscular. Para esses elementos, as principais variações geográficas (estatisticamente significativas para todos os elementos, exceto Mn) foram encontradas no fígado de Acarí, na maioria dos casos P1-Farol (como nos elementos tóxicos), o local de amostragem no nível dos elementos essenciais mais alto. Nas demais categorias da amostra, foram observadas diferenças significativas para o Fe apenas no fígado de Tucunaré (como nas áreas de mineração de Hg, P4-Itaituba e P5-Porto Trombetas,

apresentaram as maiores concentrações) e Se no músculo Acarí (amostras coletadas em P1-Faro apresentaram as maiores concentrações).

Tabela 2. Resumo do modelo linear geral para avaliar a influência do ponto de amostragem e das espécies de peixes (Acarí e Tucunaré) procedentes da região oeste do estado do Pará no acúmulo de elementos tóxicos e essenciais no fígado e nos músculos. Efeitos estatisticamente significativos nos níveis de $P < 0,05$ (*), $P < 0,01$ (**) e $P < 0,001$ (***), -- não significativos.

	Fígado			Músculo		
	Ponto amostragem (PA)	Espécie peixe (SP)	PA*SP	Ponto amostragem (PA)	Espécie peixe (SP)	PA*SP
As	***	***	**	***	***	**
Cd	***	***	**	--	--	--
Hg	***	***	***	***	***	***
Pb	***	**	**	--	--	--
Co	--	***	--	--	--	--
Cr	***	***	***	*	*	--
Cu	***	***	***	--	--	--
Fe	--	***	***	--	--	--
Mn	--	*	--	--	--	--
Mo	--	--	--	--	--	--
Ni	***	***	***	--	*	--
Se	*	***	*	***	--	--
Zn	***	--	*	*	*	--

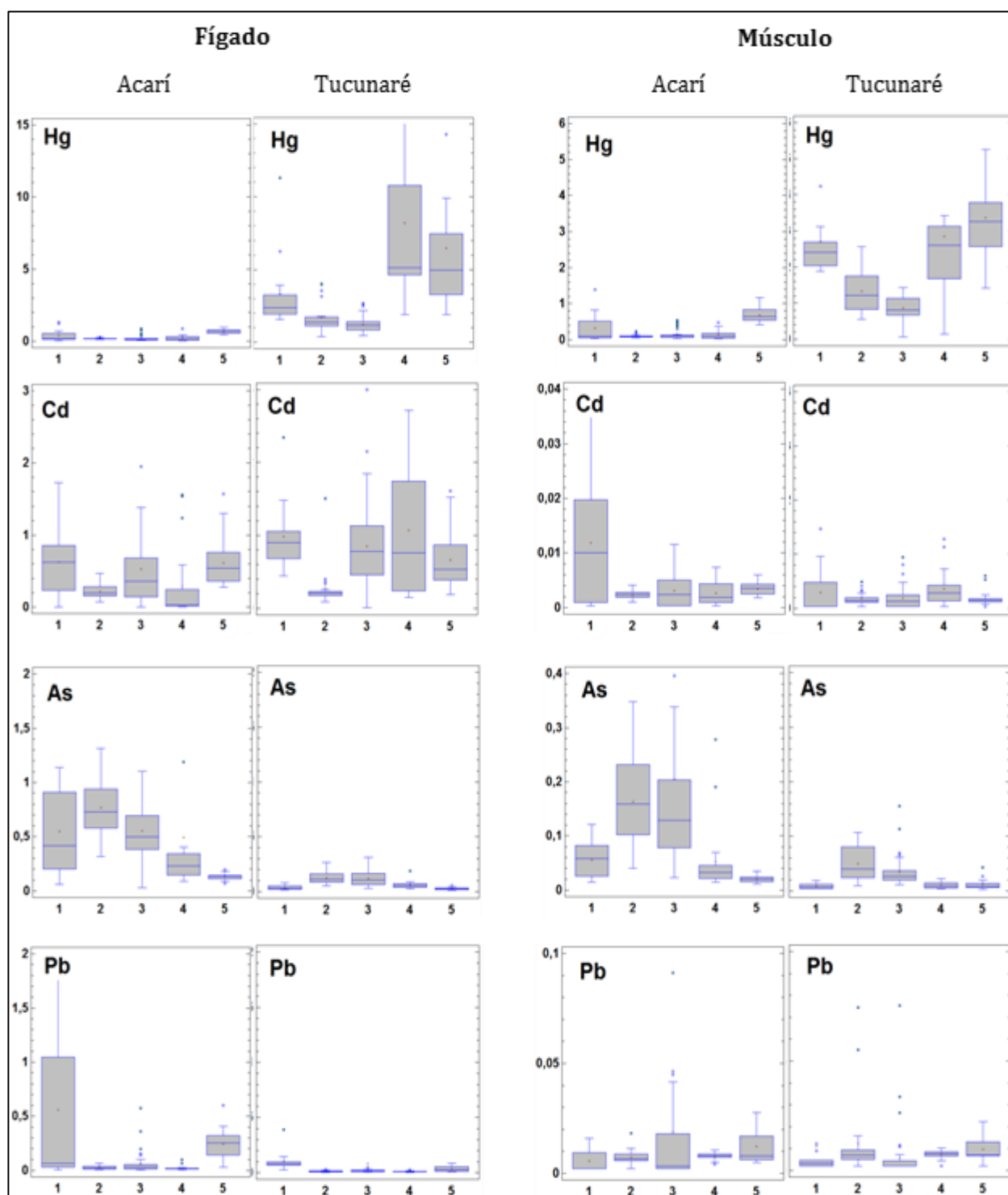


Figura 2. Concentrações de elementos tóxicos (em mg/kg peso fresco) no fígado e músculo de Acarí e Tucunaré para os cinco locais de amostragem considerados neste estudo. Códigos de locais de amostragem, 1: Faro; 2: Jurutí; 3: Santarém; 4: Itaituba; e 5: Porto Trombetas.

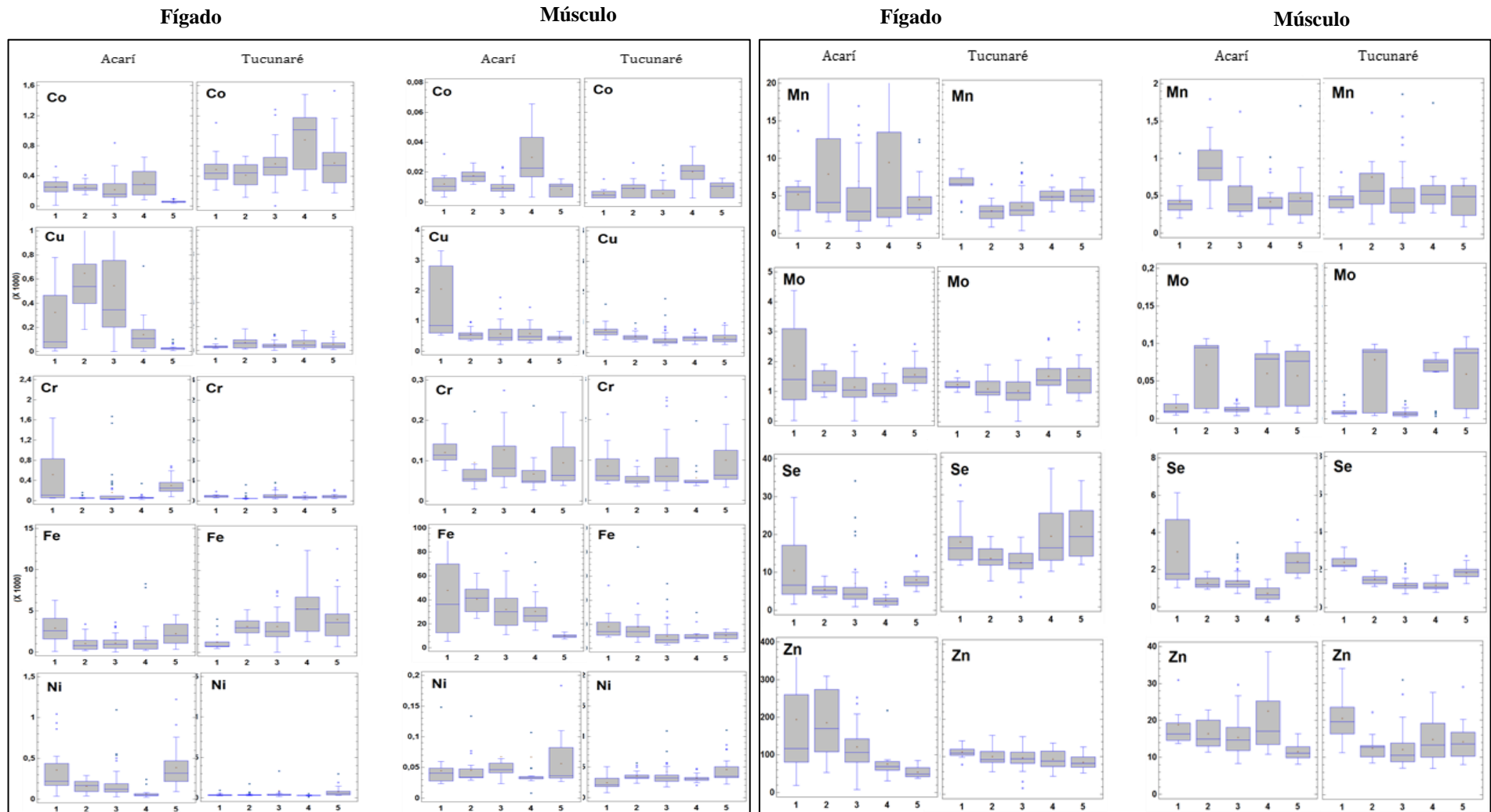


Figura 3. Concentrações de elementos essenciais (em mg/kg peso fresco) no fígado e músculo de Acari e Tucunaré para os cinco locais de amostragem considerados neste estudo. Códigos de locais de amostragem, 1: Faro; 2: Jurutí; 3: Santarém; 4: Itaituba; e 5: Porto Trombetas.

3.2 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA MULTIVARIADA

Embora a análise individual (elemento a elemento) da deposição de elementos tóxicos e essenciais no fígado e no músculo de Acarí e Tucunaré mostre diferenças significativas entre as áreas geográficas, isso não permite a identificação de um padrão claro de exposição na área estudada. Em todos os elementos estudados, há uma sobreposição entre os níveis de metal nas duas espécies, tanto no fígado quanto no músculo, indicando que, embora haja certas diferenças de nível, nenhum dos metais analisados em ambas as espécies parece capaz de refletir o nível de exposição nessa região geográfica. Portanto, uma abordagem multivariada foi aplicada para considerar todas as variáveis juntas.

3.2.1 Espécies de peixes

Quando a PCA foi aplicada à matriz *fígado.set*, foram obtidos resultados interessantes. As pontuações das amostras de peixes são apresentadas no espaço definido pelos três primeiros componentes principais (mantendo 63% da variação total dos dados), nos quais detectamos dois grupos naturais das amostras que correspondem às amostras de Acarí e Tucunaré (Figura 4 a). Isso significa que, as amostras de cada espécie estão localizadas em diferentes áreas do espaço tridimensional. Esse fato indica que, quando todas as variáveis são avaliadas em conjunto, o perfil mineral é diferente para cada espécie, embora nenhuma delas seja capaz de produzir essa separação. Dois grupos principais de amostras foram identificados (cluster A e cluster B), o cluster A é composto por amostras de Acarí, enquanto o cluster B é composto de Tucunaré (Figura 5). Além disso, um terceiro grupo (cluster C), incluindo amostras das duas espécies de peixes, ilustra a área mínima de sobreposição entre os dois grupos principais no espaço multidimensional. Além do mais, o nível de similaridade entre as amostras de Tucunaré entre elas é maior em comparação com as de Acarí. Isso significa que a variabilidade intra-espécie para Tucunaré é menor em comparação à mostrada para Acarí. Os achados concordantes obtidos por duas técnicas quimiométricas diferentes confirmam a alegação acima de que o perfil metálico total no fígado para as duas espécies de peixes é diferente.

Quando examinadas as cargas das variáveis obtidas do PCA, as variáveis que mais contribuíram para o primeiro componente principal (PC1) foram Cd, Co, Fe, Hg e Se, enquanto As, Cr, Mo, Ni e Pb foram as características dominantes no segundo componente (PC2). Esta questão pode ser interpretada com a ajuda do biplot obtido da PCA (Figura 4 b). As variáveis que mais contribuem para o PC1 estão relacionadas principalmente às espécies de Tucunaré, enquanto as maiores cargas de PC2 estão relacionadas às amostras de Acarí (Figura 4 b). O

resultado da associação entre variáveis produzidas pela HCA produz claramente dois grupos de variáveis, a primeira é composta por Fe, Cd, Se, Co, Hg e Mo (que coincide principalmente com as variáveis mais influentes em PC1) e está relacionada a espécie de Tucunaré, e o segundo grupo é composto pelas variáveis Cr, Ni, Pb, Mn, As e Zn (a maioria com altas cargas no PC2) e está relacionado à espécie Acarí (Figura 5). Amostras de ambas as espécies de peixes também mostram grupos separados no espaço multidimensional das variáveis (músculo e fígado). No entanto, um maior grau de sobreposição foi encontrado nos dados do nível muscular (Figura 6 a). Esse nível mais alto de interseção nas amostras musculares das duas espécies de peixes em comparação com as do fígado também foi confirmado pelo HCA (Figura 7). Isso significa que os padrões minerais musculares para as duas espécies de peixes não são tão diferentes quanto os observados no fígado. Por outro lado, quando as relações entre variáveis e amostras foram testadas através dos gráficos correspondentes, foram obtidos padrões claramente diferentes em relação aos mostrados anteriormente para o fígado. A única associação óbvia encontrada é para os níveis de Hg no músculo Tucunaré (Figura 6 b). Para as demais variáveis associadas ao Acarí, dois subconjuntos podem ser identificados, o primeiro constituído por As, Cr e Ni e o segundo organizado pelas demais variáveis. Os resultados obtidos após a aplicação da técnica HCA também confirmaram esses resultados.

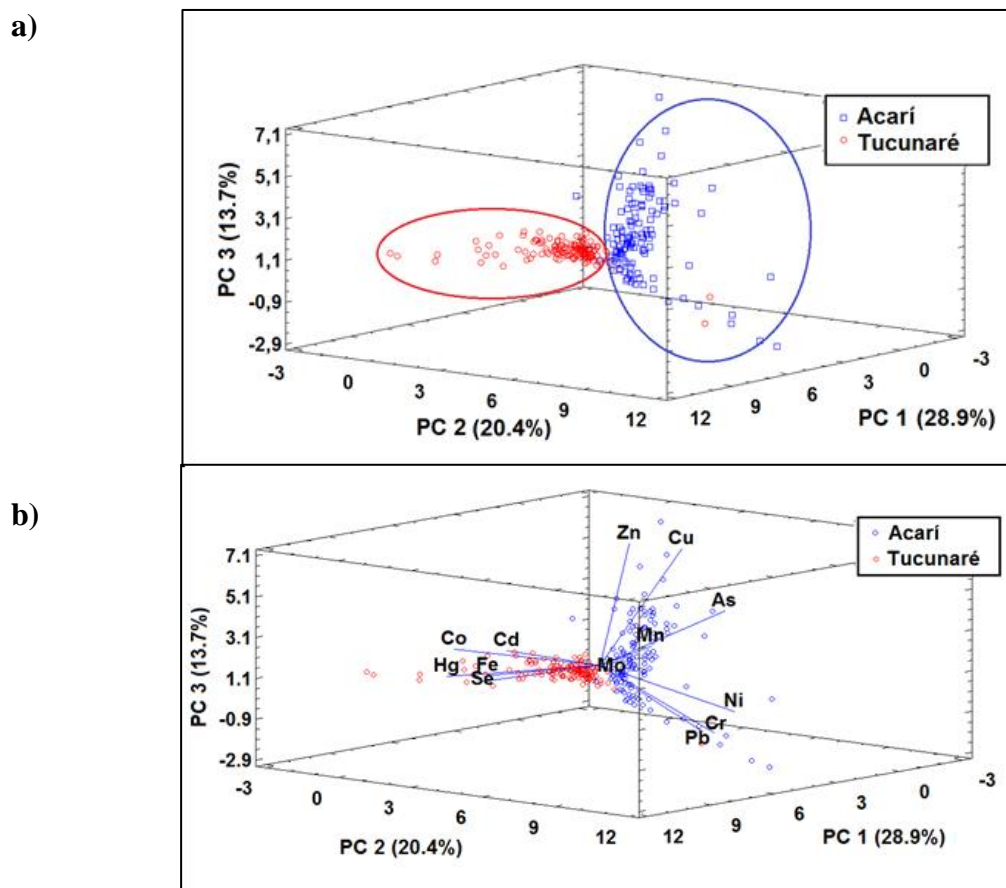


Figura 4. a) Amostras de fígado de Acarí e Tucunaré no espaço de três primeiros componentes principais (63,0% da variância total dos dados). b) PCA das amostras de peixe Acarí e Tucunaré do fígado no espaço dos três primeiros componentes principais.

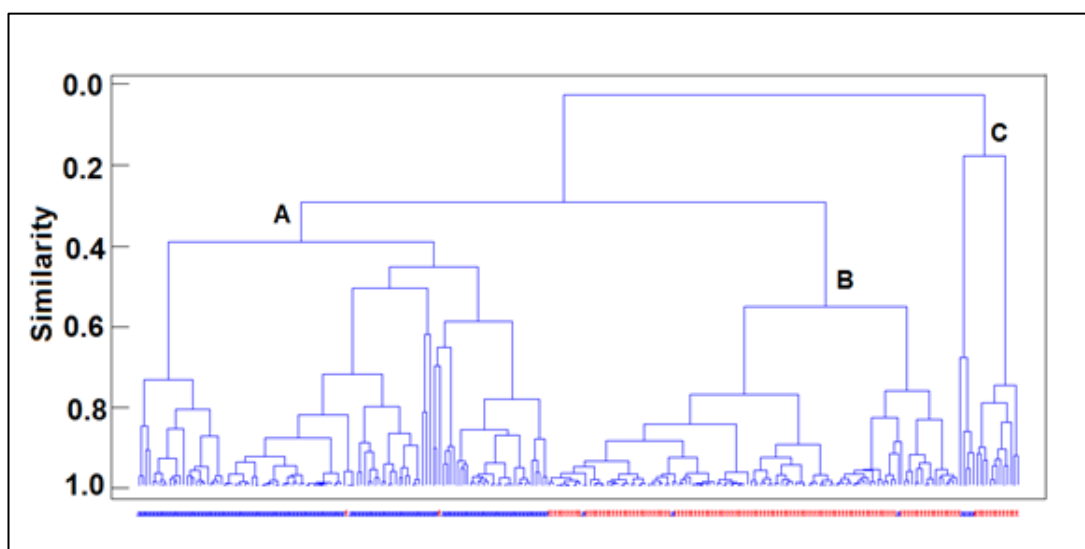


Figura 5. HCA-Dendrograma das amostras de fígado de Acarí e Tucunaré (Códigos (a) em azul: Acarí; (t) em vermelho: Tucunaré).

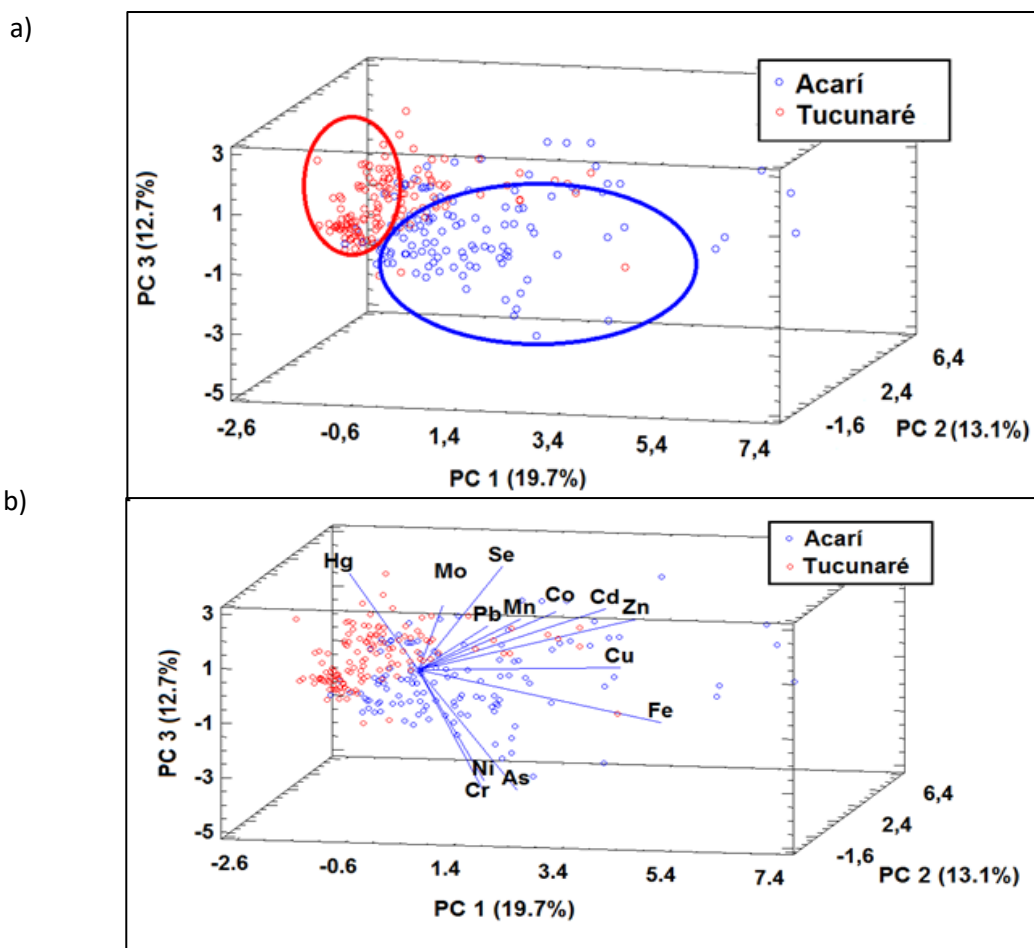


Figura 6. a) Amostras dos músculos de Acarí e Tucunaré no espaço dos três primeiros componentes principais (45,5 % da variância total dos dados). b) PCA das mostras de peixe Acarí e Tucunaré do músculo no espaço dos três primeiros componentes principais.

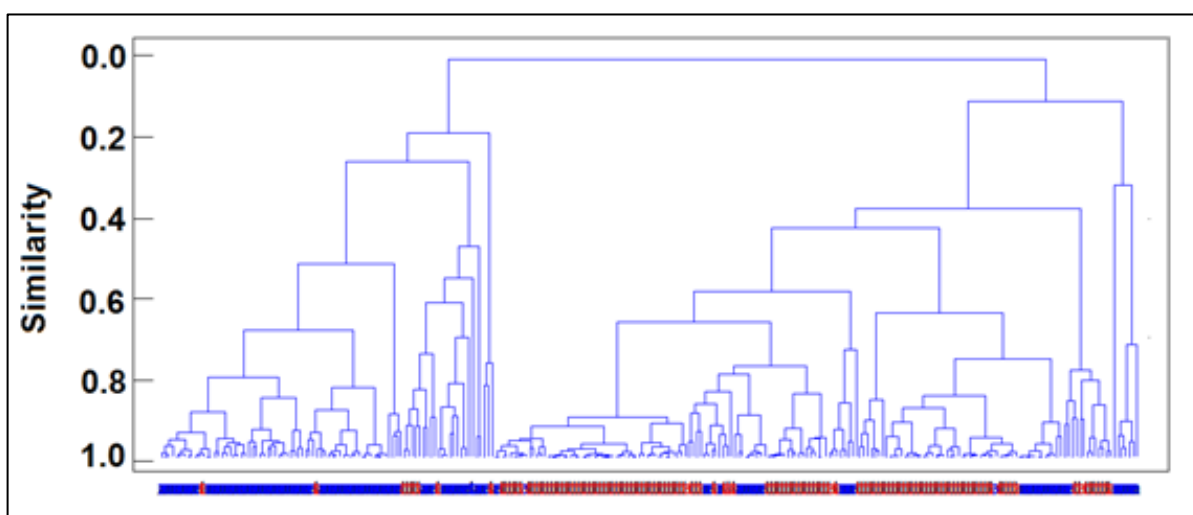


Figura 7. HCA-Dendrograma das amostras de peixe Acarí e Tucunaré do *músculo.set*. (Códigos (a) em azul: Acarí; (t) em vermelho: Tucunaré).

3.2.2 Distribuição geográficas/locais de amostragem

Para explorar as associações de amostras de peixes em relação aos locais de amostragem, a PCA foi aplicada às matrizes *fígado.set* e *músculo.set* separadamente para cada espécie de peixe, dependendo das situações de amostragem. Os resultados são apresentados na Figura 8.

Como pode ser visto, as espécies de peixes apresentaram comportamento diferente para diferenciação entre áreas contaminadas. No fígado de Acarí, encontramos três grupos separados de amostras: o primeiro e o mais numeroso são compostos de amostras do curso principal da bacia amazônica (incluindo P1-Faro, P2-Jurutí e P3-Santarém), o segundo é composto pelas amostras P4-Itaituba, enquanto o último é composto por amostras da área P5-Porto Trombetas, que são claramente diferentes dos outros dois grupos. O mesmo padrão pode ser observado para o músculo de Acarí. Portanto, neste caso, os dois tecidos-alvo são sensíveis a diferentes áreas de contaminação. Por outro lado, ao examinar o resultado para tecidos de Tucunaré, apenas dois grupos foram identificados: o primeiro compreendeu todas as amostras do curso principal da bacia Amazônica (P1, P2 e P3), mas o segundo incluiu amostras do P4-Itaituba e P5-Porto Trombetas. Finalmente, no nível muscular, foi obtido o mesmo e concordante resultado em Tucunaré.

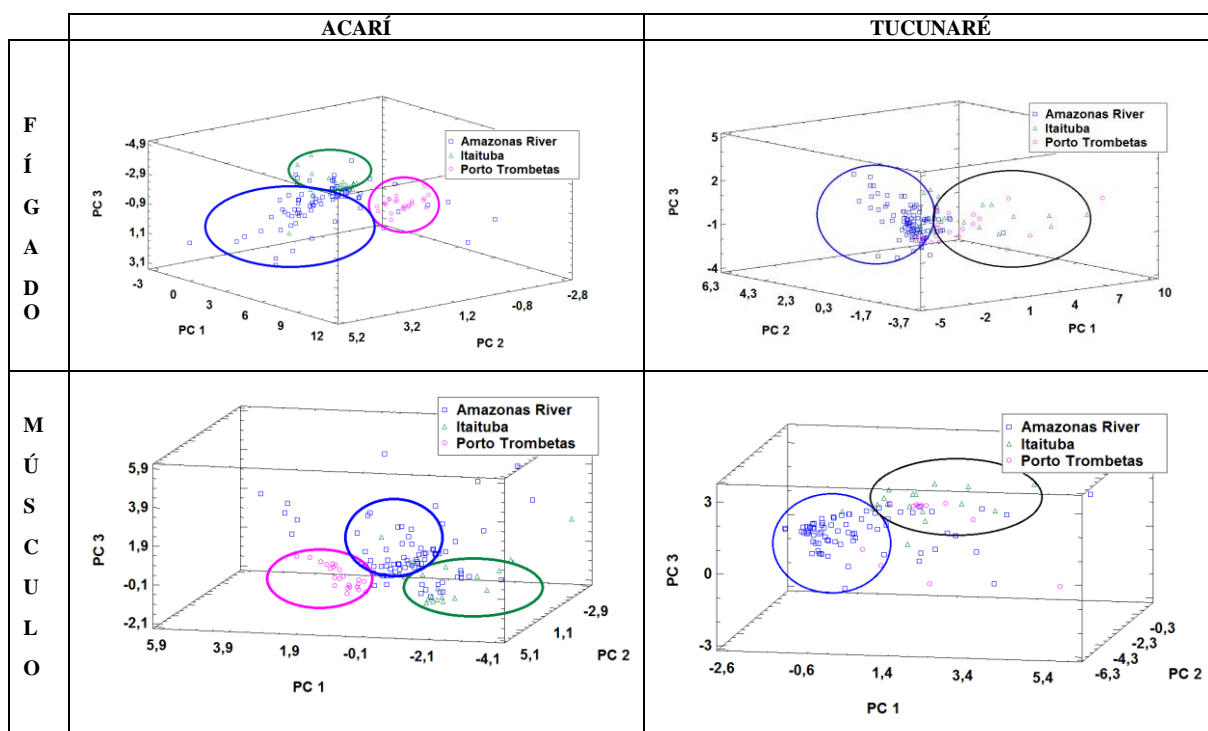


Figura 8. Gráficos de PCA-Pontuação das amostras de peixe e tecidos alvo de acordo com o local de amostragem.

4. DISCUSSÃO

Os resultados do presente estudo demonstram a viabilidade potencial de biomonitorar os níveis de elementos tóxicos e essenciais no ecossistema aquático do Oeste do Estado do Pará usando tecidos de peixes. No entanto, como as informações relacionadas a esses elementos explicadas por cada tipo de amostra e espécie de peixe (fígado ou músculo, Acarí ou Tucunaré) em diferentes áreas geográficas eram diferentes, a escolha do tipo de amostra mais adequado estará condicionada à função dos interesses e objetivos particulares para os quais o estudo de biomonitoramento foi elaborado.

Tendo em conta que a contaminação por mercúrio é uma das principais preocupações no Baixo Amazonas, tanto do ponto de vista ambiental quanto do risco à saúde da população ribeirinha com dietas ricas em peixe, fica claro que o interesse em estudos de biomonitoramento desse elemento foram realizados. Deste ponto de vista, o músculo de espécies de peixes carnívoros parece ser a melhor escolha. Por esse motivo, as concentrações de mercúrio no músculo de peixe foram extensivamente estudadas em uma ampla gama de espécies de peixes na Amazônia nas últimas décadas (BARBOSA et al., 2003; BERZAS-NEVADO et al., 2010) e existe um consenso geral de que espécies de peixes carnívoros apresentam níveis mais altos de acumulação de Hg. Nesses estudos (BARBOSA et al, 1998; RABITTO et al, 2011), as concentrações de Hg costumam estar acima dos níveis máximos permitidos no Brasil e em outras legislações internacionais. Portanto, como esses níveis elevados de Hg estão indubitavelmente associados à toxicidade para seres humanos, eles devem ser monitorados e biomonitorados de perto. Nos peixes da Amazônia, o Hg é transferido mais para a cadeia alimentar aquática do que através da sua acumulação na água (BARBOSA et al., 2003); portanto, as espécies de peixes no topo da cadeia alimentar podem fornecer as melhores informações sobre a contaminação por Hg. Geralmente, supõe-se que a mineração de ouro seja a principal fonte de contaminação por Hg na Amazônia (o Hg tem sido usado historicamente desde a época dos colonizadores espanhóis no século XVI para o processo de amálgama aplicado à extração de ouro). Desde a década de 1980, uma nova corrida ao ouro vem ocorrendo na América do Sul (LACERDA; SALOMONS, 2012) e particularmente no Brasil, onde quase 90% da produção de ouro vem de um tipo de mineração de ouro em pequena escala e na maioria dos casos não regulamentados, chamados "Garimpos" (MALM, 1998). A maior área de garimpos é encontrada em Itaituba, a área central da bacia do Tapajós, onde estima-se que aproximadamente 500 toneladas de ouro tenham sido produzidas nessa região desde 1980 (VEIGA, 1997). Além dessa clara fonte antropogênica de Hg, foram encontradas altas

concentrações de Hg nos horizontes minerais de solos de diferentes sub-bacias da Amazônia, que parecem ser responsáveis pelas altas concentrações de Hg detectadas em peixes de áreas não afetadas pela mineração de ouro (DÓREA; BARBOSA, 2007). A erosão do solo, intensificada por atividades humanas como desmatamento, agricultura intensiva e outras atividades de mineração, são importantes fontes naturais de Hg para os ecossistemas aquáticos (BERZAS-NEVADO et al., 2010). Em nosso estudo, os resultados parecem indicar o uso de Hg no processo de fusão de mineração de ouro na cidade de Itaituba, no rio Tapajós, juntamente com as obras de terraplenagem e perfuração do solo nas explorações de bauxita em Porto Trombetas, parecem ser a principal fonte de exposição a Hg no ecossistema aquático (veja a Figura 2).

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, utilizando as técnicas quimiométricas PCA e HCA, o perfil metálico de Acarí e Tucunaré mostrou-se diferente (veja a Figura 4a) e, portanto, ambas as espécies fornecem informações diferentes. No caso do biomonitoramento de Hg, Tucunaré é a escolha certa, essa espécie é mais sensível a esse metal (de fato, Hg é um dos metais com maior pontuação no PC1, como visto na seção 3.2.1) e, além disso, o padrão do acúmulo de Hg no fígado de Tucunaré está intimamente relacionado ao encontrado no músculo. Por esses motivos, ambos os tecidos podem ser úteis para os efeitos do controle da Hg; como o acúmulo de Hg no fígado é claramente maior que no músculo, esse tecido pode ser o substrato ideal para essa tarefa, também para áreas pouco contaminadas ou não contaminadas ou quando a técnica analítica usada para quantificação de Hg não possuir limites suficientes de detecção. Portanto, consideramos o fígado de Tucunaré um substrato potencial para exposição ao biomonitoramento de Hg no ecossistema aquático da Amazônia. Outro resultado interessante da análise quimiométrica realizada neste estudo é que outros oligoelementos altamente associados ao acúmulo de Hg também estão intimamente relacionados a esse metal no fígado de Tucunaré. Este é o caso do Se, mas também de Fe e Co (veja a figura 4 b). Sabe-se que o selênio é um antagonista do Hg que protege os organismos vivos da toxicidade produzida por este metal pesado, que secreta o Hg e reduz sua biodisponibilidade ambiental (SORMO et al., 2011). Devido a esse fato, a determinação única da quantidade de Hg presente no ambiente ou nas fontes de alimentos pode fornecer uma reflexão inadequada dos riscos potenciais à saúde gerados por esse elemento se os efeitos protetores do Se não forem considerados ao mesmo tempo (RAYMOND et al., 2004). Pesquisas adicionais sobre interações com Hg-Se ajudarão a entender as consequências da exposição ao Hg e a identificar populações que podem ser protegidas ou com maior risco de efeitos tóxicos

do Hg. Além disso, um estudo recente indica que o Fe e o Co podem desempenhar um papel importante na metilação do mercúrio (ALBUQUERQUE et al., 2020b). Se esses resultados forem confirmados, o fígado de espécies carnívoras poderá fornecer informações adicionais ao músculo para melhor compreender a metilação metabólica do mercúrio e, conseqüentemente, sua toxicidade. Além disso, esses elementos podem desempenhar um papel importante em possíveis estratégias de biorremediação (PARANJAPE; HALL, 2017; ALBUQUERQUE et al., 2020b).

Vale ressaltar que o Cd também parece estar associado ao Hg e aos metais discutidos acima no fígado de Tucunaré (Figura 4 b). Esse resultado pode ser esperado porque o Cd (como Hg) é um elemento tóxico que se acumula e se biomagnifica no topo da cadeia alimentar. Nos peixes, como em outras espécies animais, incluindo mamíferos, o cádmio se acumula por longos períodos de tempo vinculados a uma metalotioneína no fígado e rins. No entanto, as concentrações de Cd no músculo são muito baixas e geralmente não estão relacionadas à exposição ao Cd (LEVIT, 2010). De fato, os resultados deste estudo confirmam que as concentrações de Cd são muito baixas no músculo (2 ordens de magnitude inferiores às do fígado) e não mostram relação com diferentes áreas geográficas, descartando esse tipo de amostra não é um biomarcador útil para exposição ao Cd. Com exceção dos espécimes coletados no P4-Itaituba, as concentrações de Cd no fígado de Acarí foram muito semelhantes às de Tucunaré e apresentaram padrão geográfico semelhante. Esse fato sugere que a fonte de exposição ao Cd pode ter a mesma origem nos habitats de ambas as espécies - sedimentos fluviais para Acarí e áreas inundadas para Tucunaré - embora pareça ser maior para as primeiras espécies, dada a sua posição na base da cadeia alimentar.

Pelo contrário, se o objetivo do biomonitoramento são outros elementos tóxicos (especialmente As) e oligoelementos essenciais, o fígado de Acarí é a melhor escolha de amostra. Esta espécie é extraordinariamente sensível a As (de fato, como um dos metais com maior pontuação em PC1, como visto na seção 3.2.1). Como mencionado acima, o Acarí é uma espécie detritívora que se alimenta de detritos (sedimentos) do fundo do rio, e é nesses sedimentos que geralmente se acumulam elementos mais tóxicos e essenciais (MENDIL et al., 2010). Embora a contaminação tenha focado pouco interesse em Hg, também é uma grande preocupação no rio Amazonas. As águas e os rios da Cordilheira dos Andes têm concentrações dramaticamente altas de As, dissolvidas e absorvidas em partículas de óxido e hidróxido de ferro. O As aparece nesse ambiente em concentrações próximas à concentração máxima geralmente aceita para água potável de 10 µg/l (SCARPELLI, 2015). Além disso, as águas

andinas contêm uma alta carga de sedimentos, na qual são encontradas concentrações muito altas de As, até quatro ordens de magnitude superiores às da própria água (SCARPELLI, 2015). As concentrações de As no fígado de Acarí são muito altas neste estudo (uma ordem de magnitude maior que em Tucunaré ou comparadas com outros estudos internacionais (KUMARI et al., 2016) e refletem muito bem o alto nível de achados em sedimentos e água na Bacia Amazônica (SEYLER; BOAVENTURA, 2001). Nessas amostras selecionadas, as concentrações de As foram significativamente maiores nos tributários andinos e sua área de influência (pontos de amostragem localizados no curso principal do rio Amazonas P1, P2 e P3) em comparação com as áreas não-andinas (P4-Itaituba no rio Tapajós e P5-Porto Trombetas no rio Trombetas).

Por fim, ao considerar toda e qualquer informação das concentrações dos 13 elementos tóxicos e essenciais nas amostras, como possíveis biomarcadores de contaminação em relação à sua origem geográfica, as amostras de Acarí (fígado e músculo) refletem melhor as três diferentes áreas de amostragem (Figura 8). As amostras deste tipo de peixe foram capazes de distinguir os espécimes coletados no curso principal do rio Amazonas (desde o médio vale do Amazonas até a foz do rio Tapajós, onde se inicia o Baixo Rio Amazonas, P1- Faro, P2- Juruti e P3- Santarém, representando as águas andinas) daqueles dos afluentes do rio Tapajós (P4-Itaituba) e do rio Trombetas (P5-Porto Trombetas). Esses resultados correspondem ao tipo de água que contribui para o rio Amazonas. Por um lado, os afluentes dos rios andinos (incluindo Solimões e Madeira), que contêm uma alta carga de sedimentos, o que lhes confere uma característica cor marrom. Sua grande carga de sedimentos se deve às altas elevações da cordilheira dos Andes (até 4.000 metros), com declives acentuados e uma fina cobertura vegetal que leva a uma taxa de erosão muito alta (SCARPELLI, 2015). Estima-se que 97% do total de sedimentos em suspensão na foz do rio Amazonas sejam de tributários andinos. Por outro lado, afluentes da Amazônia da Guiana (como o rio Trombetas) e o escudo brasileiro (como o rio Tapajós) - caracterizados em ambos os casos por elevações de superfície que raramente ultrapassam algumas centenas de metros, com fortes chuvas e vegetação densa. - mostra uma baixa taxa de erosão e uma pequena carga de sedimentos (SCARPELLI, 2015). Com exceção de Hg, as informações sobre os níveis de concentração de outros elementos tóxicos e essenciais no rio Amazonas são escassos (SEYLER et al., 2003), mas parece que os padrões observados em peixes no presente estudo estão relacionados à origem natural dos solos e a taxa de erosão. Note-se que, em geral, a bacia amazônica é relativamente livre de fontes industriais e outras fontes antropológicas de elementos tóxicos, e suas concentrações no ambiente aquático podem

estar fortemente relacionadas à concentração natural do solo. Os solos da Amazônia brasileira apresentam grande diversidade geoquímica, refletindo as diferentes áreas territoriais e os diferentes fatores de formação do solo e seus materiais de origem (NASCIMENTO et al., 2018). Este fato explica claramente que, para alguns elementos, os níveis mais altos de resíduos foram encontrados em P1- Faro, zona livre de mineração e outras fontes antropogênicas relevantes para oligoelementos, mas que, por outro lado, mostram a maior influência das águas andinas. Finalmente, os resultados também indicam que os tecidos de Acarí (fígado e músculo) são capazes de reter mais informações sobre a exposição de elementos tóxicos e essenciais em relação ao Tucunaré. As informações de padrão contidas nas amostras de Acarí são diferentes para os espécimes coletados no rio Amazonas (P1, P2 e P3), no P4 - Itaituba e no P5 - Porto Trombetas. Por outro lado, para Tucunaré, as amostras dessas duas últimas áreas apareceram juntas e sobrepostas à análise quimiométrica (Figura 8). Esse fato provavelmente está relacionado à dieta do Acarí, no entanto, também é possível que, pelo menos em parte, essas espécies primitivas de peixes possam ter mecanismos homeostáticos mais rudimentares que levam ao aumento do acúmulo de oligoelementos no fígado quando alimentados em ambientes contaminados.

5. CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho demonstram claramente a viabilidade das espécies de peixes estudadas para biomonitorar as concentrações de elementos tóxicos e essenciais nos ecossistemas aquáticos do Baixo Amazonas. As amostras de fígado de Tucunaré e Acarí demonstraram ser um substrato útil para essa tarefa em comparação ao tecido muscular. Considerar o fígado de Tucunaré (uma espécie carnívora) é o melhor candidato para elementos de biomonitoramento que se acumulam na cadeia alimentar, como o Hg; Acarí (uma espécie detritívora) reflete melhor os elementos comumente acumulados em sedimentos, como o As. Além disso, os resultados obtidos indicam que a deposição de elementos traços nessa área parece estar mais relacionada à origem geológica do solo do que às atividades humanas. Os perfis dos oligoelementos mostram uma clara diferença entre os espécimes que se alimentam de água da cordilheira dos Andes com alta concentração de sedimentos (locais de amostragem localizados no curso principal da bacia amazônica), em comparação com os dos escudos brasileiro e da Guiana (como os rios Tapajós e Trombetas, respectivamente). As concentrações anormalmente altas de vários elementos tóxicos em alguns solos brasileiros (principalmente Hg e As) fazem com que grandes quantidades desses elementos sejam depositados no ecossistema aquático devido a atividades humanas (incluindo agricultura intensiva, mineração, desmatamento e construção de grandes empreendimentos hidrelétricos) um sério perigo para o meio ambiente e a saúde das comunidades locais.

6. REFERÊNCIAS

AKAGI, H.; NAGANUMA. Human exposure to Mercury and the accumulation of Methylmercury that is associated with gold mining in the Amazon basin, Brazil. **Journal of Health Science**, v. 46, n. 5, p. 323-328, 2000.

ALBUQUERQUE, F. E. A., MIRANDA, M., LÓPEZ-ALONSO, M., MINERVINO, A. H. H., 2019. Metais pesados em organismos aquáticos do Oeste do Pará. In: Minervino, A.H.H., Brasileiro, T.S.A. (Eds.), Sociedade, Natureza e Desenvolvimento Na Amazônia: Volume I. Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, pp. 271–292.

ALBUQUERQUE, F. E. A., MINERVINO, A. H. H., MIRANDA, M., HERRERO-LATORRE, C., BARRÊTO JÚNIOR, R. A., OLIVEIRA, F. L. C., DIAS, S. R., ORTOLANI, E. L., LÓPEZ-ALONSO, M. Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* in the Lower Amazon, Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 86, p. 103361, 2020a.

ALBUQUERQUE, F. E. A., MINERVINO, A. H. H., MIRANDA, M., HERRERO-LATORRE, C., BARRÊTO JÚNIOR, R. A., OLIVEIRA, F. L. C., SUCUPIRA, M. C. A.; ORTOLANI, E. L., LÓPEZ-ALONSO, M. Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 732, p. 138983, 2020b.

BARBOSA, A. C.; De SOUZA, J.; DOREA, J. G.; JARDIM, W. F.; FADINI, P. S. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 45, n. 2, p. 235-246, 2003.

BARBOSA, A. C.; SILVA, S. R. L.; DÓREA, J. G. Concentration of mercury in hair of indigenous mothers and infants from the Amazon Basin. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 34, n. 1, p. 100-105, 1998.

BERZAS NEVADO, J. J., RODRÍGUEZ MARTÍN-DOEMEADIOS, R. C., Guzmán BERNARDO, F. J., JIMÉNEZ MORENO, M., HERCULANO, A. M., do NASCIMENTO, J. L. M., CRESPO-LÓPEZ, M. E. Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: a review. **Environment International**, v. 36, p. 593–608, 2010.

CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. Increase of the background human exposures to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v. 61, n. 2, p. 202-209, 1998.

CALLISTO, M.; ESTEVES, F. A. Macroinvertebrados bentônicos em dois lagos amazônicos: Lago Batata (um ecossistema impactado por rejeitos de bauxita) e Lago Mussurá (Brasil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 8, n. 1, p. 137-147, 1996.

CASTILHOS, Z.; RODRIGUES-FILHO, S.; CESAR, R.; RODRIGUES, A. P.; VILLAS-BÔAS, R.; De JESUS, I.; LIMA, M.; FAIAL, K.; MIRANDA, A.; BRABO, E.; BEINHOFF, C.; SANTOS, E. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 11255-11264, 2015.

DÓREA, J. G.; BARBOSA, A. C. Anthropogenic impact of mercury accumulation in fish from the Rio Madeira and Rio Negro rivers (Amazonia). **Biological Trace Element Research**, v. 115, n. 3, p. 243-254, 2007.

FEARNSIDE, P. The rate and extent of deforestation in Brazilian Amazonia. **Environmental Conservation**, v. 17, n. 3, p. 213-226, 1990.

KUMARI, B.; KUMAR, V.; SINHA, A. K.; AHSAN, J.; GHOSH, A. K.; WANG, H.; DEBOECK, G. Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, n. 1, p. 43-64, 2016.

LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. (2012). **Mercury from Gold and Silver Mining: A chemical time bomb?** Heidelberg, New York Tokyo: Springer Press, 2012.

LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C. Mercury from gold mining in the Amazon environment – an overview. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 155–160, 1992

LEVIT, S. M. **A Literature Review of Effects of Cadmium on Fish**. Center for Science in Public Participation. The Nature Conservancy. Bozeman, Montana, USA. 15 p. 2010.

LIN, D. S. C.; CARAMASCHI, E. P. Seasonal and diel stability of limnological parameters and habitat structure in a floodplain lake silted by bauxite tailings (Lago Batata, Pará, Brazil). **Amazoniana**, v. 18, n. 3, p. 185-202, 2005.

LUNA, D., MIRANDA, M., MINERVINO, A. H. H., PIÑEIRO, V., HERRERO-LATORRE, C., LÓPEZ-ALONSO, M. Validation of a simple sample preparation method for multielement analysis of bovine serum. **PLoS One**, 14, e0211859, 2019.

MALHI, Y.; ROBERTS, J. T.; BETTS, R. A.; KILLEEN, T. J.; LI, W.; NOBRE, C. C. Climate change, deforestation, and fate of the Amazon. **Science**, v. 319, n. 5860, p. 169-172, 2008.

MASSART, D. L., KAUFMAN, L. Hierarchical clustering methods, in: MASSART, D. L.; KAUFMAN, L. (Eds.) **The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis**. Wiley, New York, 75-101 p, 1983.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. Principal Component Analysis. In: **Chemometrics: A textbook**, 1st ed. Elsevier, Amsterdam. 339-370 p, 2003.

MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. **Environmental Research**, v. 77, n. 2, p. 73-78, 1998.

MENDİL, D.; ÜNAL, Ö. F.; TÜZEN, M.; SOYLAK, M. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 5, p. 1383-1392, 2010.

MINERVINO, A. H. H., LOPÉZ-ALONSO, M., BARRÊTO JÚNIOR, R. A., RODRIGUES, F. A. M. L., ARAÚJO, C. A. S. C., SOUSA, R. S., MORI, C. S., MIRANDA, M., OLIVERA, F. L. C., AANTONELLI, A. C., ORTOLANI, E. L., 2018. Dietary zinc supplementation to prevent chronic copper poisoning in sheep. **Animals**, 8, 227, 2018.

NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA, L. H. V.; SILVA, F. L.; BIONDI, C. M.; CAMPOS, M. C. C. Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 10, 1-9, 2018.

NEPSTAD, D. C.; STICKLER, C. M.; FILHO, B. S.; MERRY, F. Interactions among Amazon land use, forests and climate: prospects for a near-term forest tipping point. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1498, p. 1737-1746, 2008

PARANJAPE, A. R.; HALL, B. D. Recent advances in the study of Mercury methylation in aquatic systems. **Facets**, v. 2, n. 1, p. 85-119, 2017.

PASSOS, C. J.; MERGLER, D. Exposição humana ao mercúrio e efeitos adversos à saúde na Amazônia: uma revisão. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 24, p. 503-520, 2008.

RABITTO, I. S.; BASTOS, W. R.; ALMEIDA, R.; ANJOS, A.; HOLANDA, Í. B. B.; GALVÃO, R. C. F.; NETO, F. F.; MENEZES, M. L.; SANTOS, C. A. M.; RIBEIRO, C. A. O.

Mercury and DDT exposure risk to fish-eating human populations in Amazon. **Environmental International**, v. 37, n. 1, p. 56-65, 2011.

RAYMOND, L. J.; RALSTON, N. V. Mercury: Selenium interactions and health implications. **Seychelles Medical and Dental Journal**, v. 7, n. 1, p. 72-77, 2004.

REY-CRESPO, F.; MIRANDA, M.; LÓPEZ-ALONSO, M. Essential trace and toxic element concentrations in organic and conventional milk in NW Spain. **Food Chemical Toxicology**, v. 55, p. 513-518, 2013.

SANTOS, E. O.; LOUREIRO, E. C. B.; JESUS, I. M.; BRABO, E.; SILVA, R. S. U.; SOARES, M. C. P.; CÂMARA, V. M.; SOUZA, M. R. S.; BRANCHES, F. Diagnóstico das Condições de Saúde de uma Comunidade Garimpeira na Região do Rio Tapajós, Itaituba, Pará, Brasil, 1992. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 11, n. 2, p. 212-225, 1995.

SCARPELLI, W. Arsenic in the rivers of the Amazon Basin. **TERRÆ**, v. 2, p. 20-27, 2005.

SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, n. 7, p. 1345-1361, 2003.

SEYLER, P. T.; PINELLI, M.; BOAVENTURA, G. R. A first quantitative estimate of trace metal fluxes from Amazon River and its main tributaries. **Journal de Physique IV**, v. 107, p. 1213-1218, 2003.

SOARES, B. E.; CABRAL, G. L.; ESTRELLA, F.; CARAMASCHI, É. P. Two-decade remaining effects of bauxite tailings on the fish taxonomic structure of clear-water floodplain lake in Central Amazon (Batata Lake, Pará State, Brazil). **Oecologia Australis**, v. 21, n. 3, p.311-322, 2017.

SØRMO, E. G.; CIESIELSKI, T. M.; ØVERJORDET, I. B.; LIERHAGEM, S.; EGGEN, G. S.; BERG, T.; JENSSEN, B. M. (2011). Delenium moderates mercury toxicity in free-ranging freshwater fish. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 15, p. 6561-6566, 2011.

VEIGA, M. M. **Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution in Latin America**. Ed. Unido/UBC/Cetem, Rio de Janeiro, 94 p, 1997.

VIGNI, M. L.; DURANTE, C.; COCCHI, M. **In Data Handling in Science and Technology**, Ch. 3, Vol. 28: Chemometrics in Food Chemistry, F. Marini (Ed.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp 55-126, 2013.

WEBB, J.; COOMES, O. T.; MAINVILLE, N.; MERGLER, D. Mercury Contamination in an indicator fish species from Andean amazonian rivers affected by petroleum extraction. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 95, n. 3, p. 279-285, 2015.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados gerados por este estudo, ficou claro que o monitoramento periódico das concentrações de metais pesados utilizando os organismos aquáticos é de fundamental importância, pois os resultados do estudo indicam o grau de acúmulo de elementos tóxicos e essenciais semelhantes e até mais altos ao descrito em estudos recentes em outras regiões no Brasil e em outros lugares.

Em relação aos estudos dos metais pesados em camarões, os resultados da análise quimiométrica, permitiram definir claramente diferentes padrões de acúmulo de elementos tóxicos e essenciais nas bacias do Amazonas e Tapajós, embora os camarões sejam geralmente considerados reguladores do metabolismo dos elementos traços essenciais via homeostase, foi observada bioacumulação dos elementos essenciais Fe, Co e Mn (presumivelmente associados à “lama vermelha”) em camarões (principalmente nas vísceras) do rio Amazonas. Uma área impactada pela mineração de bauxita.

Por outro lado, o acúmulo dos metais tóxicos em peixes, mostrou grandes diferenças entre as espécies e ao longo do ano, o que parece estar relacionada ao seu comportamento sazonal e hábitos nutricionais particulares. Desses elementos tóxicos, apenas o mercúrio parece ser o motivo de preocupação para a população local. No entanto, os metais essenciais apresentaram baixas concentrações e não mostraram nenhum padrão sazonal ou nutricional. As diferenças encontradas dos acúmulos dos metais pesados entre as espécies de peixes podem estar relacionadas, pelo menos em parte, ao próprio metabolismo animal.

Recomendamos, mais estudos com base nas correlações entre o mercúrio e os elementos traços essenciais, pois conforme os dados gerados pelo estudo, chamamos atenção para as associações encontradas entre o mercúrio e o elemento traço essencial Selênio (bem descrito na literatura), mas também o ferro, o cobalto e o manganês. Para nós, esta é a primeira vez que essas associações são encontradas em peixes expostos a alto mercúrio ambiental, podendo ter um papel na ciclagem e metilação do mercúrio e mereceriam mais avaliações para elucidar os benefícios da redução a toxicidade do mercúrio em ambientes aquáticos.

Outras recomendações estão relacionadas a viabilidade das espécies de peixes estudadas para biomonitorar as concentrações de elementos tóxicos e essenciais nos ambientes aquáticos do oeste do Estado do Pará. As amostras de fígado demonstraram ser um substrato útil para essa tarefa em comparação as amostras de tecido muscular dos peixes. Considera-se que amostras de fígado de peixes do gênero *Cichla* (peixes de hábitos carnívoros) sejam excelentes para o

biomonitoramento dos elementos que se acumulam na cadeia alimentar, como o mercúrio, assim como, a utilização de amostras de fígado de Acarí (uma espécie detritívora) o qual reflete melhor os elementos comumente acumulados em sedimentos como o Arsênio.

APÊNDICE A

Artigo publicado: Fabio Edir Amaral Albuquerque, Antonio Humberto Hamad Minervino, Marta Miranda, Carlos Herrero-Latorre, Raimundo Alves Barrêto Júnior, Francisco Leonardo Costa Oliveira, Salatiel Ribeiro Dias, Enrico Lippi Ortolani, Marta López-Alonso. Toxic and essential trace element concentrations in the freshwater shrimp *Macrobrachium amazonicum* in the Lower Amazon, Brazil.

<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103361>

APÊNDICE B

Artigo publicado: Fabio Edir A Albuquerque, Antonio Humberto Hamad Minervino, Marta Miranda, Carlos Herrero-Latorre, Raimundo A Barrêto Júnior, Francisco Leonardo C Oliveira, Maria Cláudia A Sucupira, Enrico L Ortolani, Marta LópezAlonso. Toxic and essential trace element concentrations in fish species in the Lower Amazon, Brazil.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138983>