



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ECOLOGIA E ZOOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

Lidiane Machado Garcia

**Contaminação por metais e metaloides em raias emplastro (*Rioraja agassizii*,
Sympterygia acuta e *Sympterygia bonapartii*) de Florianópolis, SC**

Florianópolis

2024

Lidiane Machado Garcia

**Contaminação por metais e metaloides em raias emplastro (*Rioraja agassizii*,
Sympterygia acuta e *Sympterygia bonapartii*) de Florianópolis, SC**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Ciências Biológicas do Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Ciências Biológicas.

Orientador: Prof. Dr. Renato Hajenius Aché de Freitas.

Coorientadora: Profa. Dra. Rachel Ann Hauser-Davis.

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Garcia, Lidiane Machado

Contaminação por metais e metaloides em raias emplastro (Rioraja agassizii, Sympterygia acuta e Sympterygia bonapartii) de Florianópolis, SC / Lidiane Machado Garcia ; orientador, Renato Hajenius Aché de Freitas, coorientadora, Rachel Ann Hauser-Davis, 2024.

59 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas, Graduação em Ciências Biológicas, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

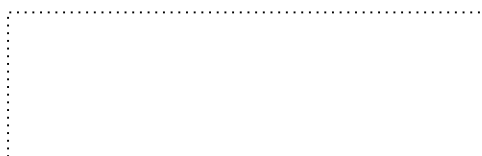
1. Ciências Biológicas. 2. Elasmobrânquios. 3. Batoidea. 4. Contaminação. 5. Metais e metaloides. I. Freitas, Renato Hajenius Aché de. II. Hauser-Davis, Rachel Ann. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Ciências Biológicas. IV. Título.

Lidiane Machado Garcia

Contaminação por metais e metaloides em raias emplastro (*Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii*) de Florianópolis, SC

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Licenciada e APROVADO em sua forma final pelo Curso de Ciências Biológicas.

Florianópolis, 05 de agosto de 2024.



Prof.(a) Daniela Cristina de Toni, Dr.(a)
Coordenação do Curso

Banca examinadora



Prof. Renato Hajenius Aché de Freitas, Dr
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.(a) Renata Daldin Leite, Dr.(a)
Universidade Federal do Paraná



Isaac Simão Neto, Me

Universidade Federal de Santa Catarina



Suelen Maria Beeck da Cunha, Me
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 2024

Dedico à minha família, a qual é abrigo e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos deste trabalho vão a todos que de alguma forma estiveram presentes e contribuíram para a minha formação no âmbito pessoal e profissional. Considero este um dos trabalhos mais difíceis realizados em minha trajetória na graduação, devido algumas dificuldades (aprendo bem devagar, risos), sempre tentei me dedicar para compreender os diferentes processos relacionados à biologia, entretanto, reconheço o auxílio e expresso minha gratidão a todos os meus colegas que dedicaram alguns momentos para tentar entender a bela e complexa ciência nas diferentes disciplinas do curso de Ciências Biológicas.

A minha família, primeiramente meus pais Brasiliano e Lidia, quero dizer um intenso e profundo obrigada. Renunciaram a muitas coisas para que eu pudesse me concentrar nos estudos, sempre apoiando minhas decisões, acompanhando atividades e também sofrendo com as minhas aflições. Desde criança incentivaram meus estudos afirmando sua importância na formação de indivíduos críticos, empáticos e respeitosos nessa sociedade. Não mediram esforços para que eu pudesse realizar sonhos. Ao meu cachorrinho Tobi, sou grata pelo amor, companhia e alegrias compartilhadas desde a infância. Também agradeço minha vó Laudelina que já se foi, porém, ensinou muito sobre empatia e felicidade a todos a sua volta, a vó Jove, uma das mulheres mais fortes já vistas, às minhas tias, Tia Laíde, Tia Maria, Tia Rosa, Tia Luci e Tia Lucimar, Tia Célia e Tia Aparecida pelos conselhos, ensinamentos e boas risadas. Minhas primas, Mari, a qual sempre me aconselha e me ajuda no quesito graduação, Lala, Le e Nina que sempre se fizeram presentes.

Agradeço o orientador, Renato, que sabe muito sobre muitas coisas e é um excelente professor. Recebeu a minha pessoa de braços abertos no LABITEL lá em 2019 e posteriormente permitiu participar no importante Projeto de Extensão 'Desmitificando Tubarões e Raias, para educar e conservar', sendo decisivo para as minhas escolhas profissionais. Sou grata também pelo apoio e transporte nas coletas e das amostras, além de conselhos durante a elaboração do Projeto de TCC e do TCC. Igualmente pela confiança depositada em mim e pelas oportunidades concedidas na realização de atividades de educação ambiental e minicursos. Aproveito para agradecer aos colegas de laboratório, Carlos, o qual conferiu algumas análises e indicou testes estatísticos mais apropriados, Leticia, Mateus, Gui, Lu, JP e Rafa, pelas dicas. Agradeço à minha coorientadora, Rachel, uma

pesquisadora admirável e com certeza inspira muitas mulheres na pesquisa científica. Portanto, obrigada pelas análises das amostras e sugestões, pelo compartilhamento de importantes dados e informações, além da paciência durante todo o processo de escrita deste trabalho. Gratidão aos pescadores Alisson e Rogério, pela cooperação e doação dos espécimes capturados incidentalmente, contribuindo para a pesquisa e reafirmando a necessidade de forte união entre Universidade e comunidade. Ao Juliano, Prof. Oscar e ao Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia, sou grata pela disponibilidade de equipamentos para o processamento das amostras deste estudo. Aos professores da graduação, Dani, Paulinho, Gui Brito, Marcelo, Eduardo, Nivaldo e Apoliana, os quais ministram aulas com maestria e dedicação, além de olhar acolhedor e compreensivo aos discentes. Agradeço às minhas amigas do ensino médio, Leticia e Fabiana, obrigada pelo companheirismo, amor e quase 10 anos de amizade. Aos meus Bioamigos, Nicole, Clara, Mari, Gui, Sergio, Lucca, Julia, Xavier, Luan, Fe e aos demais, por serem parcerias de trabalhos, estudos, estágios, almoços e festas, tornando a penosa graduação mais leve. Por fim, aqui contemplo todas as pessoas não citadas diretamente, mas que foram elas mesmas, ensinando e ajudando neste e em outros trabalhos.

RESUMO

Os elasmobrânquios, em razão da sua posição de predadores de topo ou mesopredadores em cadeias tróficas, podem estar suscetíveis à exposição de metais e metaloides no ambiente marinho. As raias, geralmente classificadas como mesopredadores de fundo, estão mais expostas à contaminação devido a essa associação com o substrato, local onde os metais e metaloides tendem a se depositar. Os elementos químicos de origem antropogênica são incorporados através da alimentação e absorção via pele e brânquias, e transportados pelo sangue aos tecidos, sendo neste último potencialmente acumulados em elevadas quantidades ao longo da vida, em contraste com sangue e plasma, os quais indicam uma contaminação de curto prazo e presença de contaminantes no local. O objetivo deste estudo foi identificar os metais e metaloides presentes, suas concentrações e determinar possíveis diferenças em relação às espécies de raias (*Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii*). As amostragens do sangue e características morfométricas foram obtidas de raias recém-mortas, adquiridas através da pesca incidental artesanal, em duas localidades de Florianópolis (Santa Catarina, Brasil) entre 2022 e 2024. Assim, também objetivou-se comparar a contaminação da espécie mais abundante entre essas duas localidades. Após a coleta do material e processamento em laboratório, analisaram-se 64 amostras de plasma sanguíneo por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), obtendo concentrações para 18 elementos (As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Sr, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Rb, Se, Ti, V e Zn). As concentrações mais altas foram para o Fe e o Sr em todas as espécies e a mais baixa, relatada para Cd em quase todas, exceto em *S. bonapartii*. Verificou-se diferenças significativas apenas para Cu, Sr, Fe e Rb entre pelo menos duas das três espécies em uma localidade. Constatou-se também diferenças para As, Co, Sr, Mn e Rb para *R. agassizii* entre as localidades, no qual se observou que as raias da Praia dos Ingleses apresentaram concentrações mais elevadas que na Praia do Pântano do Sul para estes metais e metaloide, podendo refletir uma maior exposição decorrente de um impacto humano mais intenso. Este estudo fornece informações relevantes para compreender o estado de exposição recente aos elementos, além de avaliar a viabilidade de utilização destas espécies como sentinelas da saúde ambiental e, assim, contribuir com dados para políticas públicas e tomadas de decisões que reflitam na conservação deste grupo e saúde geral do ecossistema marinho.

Palavras-chave: Elasmobranchii; Batoidea; Contaminação ambiental; Plasma Sanguíneo; Conservação.

ABSTRACT

Elasmobranchs, due to their position as top predators or mesopredators in trophic web chains, may be susceptible to exposure to metals and metalloids in the marine environment. Rays, generally classified as bottom mesopredators, are more exposed to contamination due to their association with the substrate, where metals and metalloids tend to be deposited. Chemical elements of anthropogenic origin are incorporated through feeding and absorption via the skin and gills, and transported by the blood to the tissues, in which they potentially accumulate in high quantities throughout life, in contrast to blood and plasma, which indicate short-term contamination and the presence of contaminants at the site. The objective of this study was to identify the metals and metalloids present, their concentrations and determine possible differences in relation to the species of rays (*Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* and *Sympterygia bonapartii*). Blood samples and morphometric characteristics were obtained from freshly killed rays acquired through artisanal bycatch in two locations in Florianópolis (Santa Catarina, Brazil) between 2022 and 2024. Thus, we also aimed to compare the contamination of the most abundant species between these two locations. After material collection and laboratory processing, 64 blood plasma samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), obtaining concentrations for 18 elements (As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Sr, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Rb, Se, Ti, V, and Zn). The highest concentrations were for Fe and Sr in all species and the lowest was reported for Cd in almost all, except for *S. bonapartii*. Significant differences were found only for Cu, Sr, Fe, and Rb between at least two of the three species in one location. Differences were also observed for As, Co, Sr, Mn and Rb for *R. agassizii* between the locations, in which it was observed that the rays from Praia dos Ingleses presented higher concentrations than those from Praia do Pântano do Sul for these metals and metalloids, which may reflect greater exposure resulting from more intense human impact. This study provides relevant information to understand the state of recent exposure to the elements, in addition to evaluating the feasibility of using these species as sentinels of environmental health and, thus, contributing with data for public policies and decision-making that reflect the conservation of this group and the general health of the marine ecosystem.

Keywords: Elasmobranchii; Batoidea; Environmental contamination; Blood plasma; Conservation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação de satélite sinalizando os locais de coleta (marcadores em branco) no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina, no Sul do Brasil. 21
- Figura 2 - Extração de sangue em fêmea da espécie *Sympterygia acuta* via punção intracardíaca (através de seringa) no Pântano do Sul no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina, no Sul do Brasil. 22
- Figura 3 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ entre as três espécies no Ingleses. Diferentes letras minúsculas denotam diferença significativa nas concentrações de elementos entre espécies para cada gráfico. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers. 29
- Figura 4 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ entre as três espécies no Ingleses. Diferentes letras minúsculas denotam diferença significativa nas concentrações de elementos entre espécies para cada gráfico. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers. 30
- Figura 5 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ para *Rioraja agassizii* entre os locais. A presença de asterisco indica diferença significativa nas concentrações de elementos entre os locais em cada gráfico, sendo * = p < 0,05; ** = p < 0,01. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers. 32
- Figura 6 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ para *Rioraja agassizii* entre os locais. A presença de asterisco indica diferença significativa nas concentrações de elementos entre os locais em cada gráfico, sendo * = p < 0,05; ** = p < 0,01. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers. 33

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Tamanho amostral por espécie, sexo e localidade das raias coletadas e analisadas em Florianópolis, SC, BR. 26
- Tabela 2 - Ordem decrescente (maior para o menor) de valores observados para cada espécie e localidade. 27
- Tabela 3 - Análise comparativa das concentrações [médias (desvios padrões)] de metais e metaloides de raias no presente estudo com trabalhos utilizando plasma sanguíneo e sangue de tubarões (*Carcharodon carcharias* e *Sphyrna lewini*). N/M significa não mensurado. O * indica a referência MERLY *et al.*, (2019) e ** a referência WHITEHEAD *et al.*, (2024). 35
- Tabela 4 - Valores de concentração de metais e metaloides detectados, expressos em mg L⁻¹, em *Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii* por localidade. O N acima do LQ representa o número de indivíduos no qual a concentração foi superior ao limite de quantificação para determinado elemento. N/M significa não mensurado. 53
- Tabela 5 - Diferenças de concentrações (em negrito) de metais e metaloides entre *Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii* no Ingleses. * Indica ANOVA com correção de Welch. 56
- Tabela 6 - Diferenças de concentrações (em negrito) de elementos obtidas nas análises post-hoc [ANOVA com correção de Welch e Kruskal-Wallis entre as espécies (*Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii*) no Ingleses]. 57
- Tabela 7 - Diferenças de concentrações (em negrito) de metais e metaloides para *Rioraja agassizii* entre as localidades (Ingleses e Pântano do Sul). 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BR Brasil

BS Baixa Califórnia Sul (Baja California Sur)

IMA Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina

LQ Limite de Quantificação do método

MX México

SINDIPI Sindicato dos Armadores e das Indústrias da Pesca de Itajaí e Região

SC Santa Catarina

ZA África do Sul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	METODOLOGIA	21
3.1	ÁREA DE ESTUDO	21
3.2	COLETA DE DADOS	21
3.3	ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PLASMA	23
3.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	23
4	RESULTADOS	26
4.1	CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALOIDES DAS ESPÉCIES DE RAIAS POR LOCALIDADES	26
4.2	COMPARAÇÃO INTERESPECÍFICA DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALOIDES DE RAIAS NO INGLESES	27
4.3	COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALOIDES NAS RAIAS ENTRE AS LOCALIDADES	31
5	DISCUSSÃO	34
6	CONCLUSÃO	44
	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICE A	53
	APÊNDICE B	56
	APÊNDICE C	57
	APÊNDICE D	58

1 INTRODUÇÃO

A crescente urbanização e a industrialização nas zonas banhadas pelos oceanos e mares desencadeiam impactos aos ecossistemas costeiros e marinhos, ocasionando o despejo de grandes volumes de efluentes urbanos, industriais e da agricultura, de origem em atividades antropogênicas e com presença de diversos poluentes e resíduos (Pagliosa; Fonseca; Barbosa, 2006; Yu *et al.*, 2008). Entre os diversos contaminantes em potencial evidenciados pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (2017), os metais com elevada densidade e tóxicos em baixas concentrações (Ojovan; Lee, 2005) aparecem na listagem como poluentes primários marinhos e costeiros. Ademais, alguns metaloides, considerados elementos com propriedades físicas e químicas entre a de metais e de ametais (Mann; Meek; Allen, 2000), também são descritos como de preocupação ambiental (Reichelt-Brushett; Batley, 2023). Os metais são agentes causadores de diversas perturbações ambientais, pois a maioria apresenta grande toxidez, não são biodegradáveis, persistentes, possuem procedência variada, poluem o sedimento e são facilmente incorporados por diversos organismos marinhos (Yu *et al.*, 2008).

A origem e os tipos de contaminantes metálicos influenciam diretamente o nível de contaminação em diferentes organismos marinhos, entretanto, diversos fatores abióticos (oxigênio, pH, profundidade, salinidade, temperatura e transparência) também afetam a sua toxicidade (Rodrigues *et al.*, 2022). Outra característica relevante é a propriedade cumulativa dos metais tanto em componentes abióticos (sedimentos e água) quanto em componentes bióticos de ecossistemas marinhos, no qual a bioacumulação (aumento das concentrações desses elementos no organismo) em biota aquática acontece principalmente através da transferência e/ou incorporação através de contaminantes presentes no meio e pela cadeia alimentar, sendo a absorção via pele e brânquias secundária (Rubalingeswari *et al.*, 2021).

Os elasmobrânquios (tubarões e raias) são predadores de topo ou mesopredadores e desempenham importantes funções, como o controle da estrutura das teias alimentares (Stevens *et al.*, 2000; Bornatowski *et al.*, 2014). Assim, os metais transportados pelo sangue podem ser bioacumulados lentamente (em quantidades elevadas ao longo de sua vida) em tecidos e diferentes partes do organismo de peixes, incluindo as raias, como músculo, fígado, brânquias, gônadas,

além de acumulados gradativamente nos níveis tróficos de teias alimentares, configurando o processo de biomagnificação (Lopes *et al.*, 2019; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018; Rubalingswari *et al.*, 2021). Devido a esse transporte, os estudos relacionados à contaminação e/ou bioacumulação de metais e metaloides em elasmobrânquios analisam as concentrações detectadas em órgãos específicos e/ou músculo (Hauser-Davis *et al.*, 2021; Hauser-Davis *et al.*, 2021; Wosnick *et al.*, 2021). A concentração na maioria dos tecidos (exceto o fígado e a bÍlis) indica capacidade de acumulação a longo prazo, diferentemente do observado nas poucas pesquisas com amostras de sangue e plasma analisados em peixes tropicais e alguns tubarões, que demonstram contaminação a curto prazo, de apenas dias ou semanas (Rodrigues *et al.*, 2011; Gelsleichter *et al.*, 2020). Assim, a análise de sangue e plasma não reflete bioacumulação, apresentando informações acerca de exposição ambiental recente.

As raias que são consideradas mesopredadores de fundo (Lemos; Bornatowski; Freitas, 2024), apresentam associação com o sedimento, o qual é um componente do ecossistema marinho onde os metais são depositados e acumulados (Rubalingswari *et al.*, 2021). Como consequência dessa associação e dos hábitos alimentares, estão mais expostas aos contaminantes no substrato. Ademais, o acúmulo de alguns poluentes apresenta o potencial de afetar a fisiologia e morfologia de diversas espécies de batóides. Em uma análise com *Pseudobatos horkelii* no Sudeste do Brasil, por exemplo, a contaminação por metais em elevadas quantidades estaria relacionada a perturbação da homeostasia e o comprometimento energético dos animais (Leite *et al.*, 2023). Em outro estudo, a exposição elevada a poluentes, verificada em raias da região Sul do Brasil obtidas da pesca (*Atlantoraja castelnaui* Miranda-Ribeiro, 1907, *Atlantoraja cyclophora* Regan, 1903, *Dasyatis hipostigma* Santos & Carvalho, 2004, *Zapteryx brevirostris* Müller & Henle, 1841, *Pteroplatytrygon violacea* Bonaparte, 1832 e *Rioraja agassizii* Müller & Henle, 1841), estaria associada ao surgimento de anomalias morfológicas, observadas em maior frequência em espécies ovíparas, devido a exposição das cápsulas ovígeras a água (Prado *et al.*, 2008).

As raias *R. agassizii* (Müller & Henle, 1841), *Sympterygia acuta* (Garman, 1877), endêmicas do Sudoeste Atlântico, e *Sympterygia bonapartii* (Müller & Henle, 1841), presente Sudoeste Atlântico e Sudeste Pacífico, fazem parte da ordem Rajiformes e são espécies ovíparas (Figueiredo, 1977; Pequeño, 1997; Last *et al.*,

2016; Instituto Chico Mendes, 2016). A *R. agassizii*, comumente chamada de 'raia-santa', apresenta distribuição desde o Brasil (iniciando aproximadamente no Rio de Janeiro) a Argentina (Figueiredo, 1977; Menni, 1973), descrita como habitando águas rasas de até 150 m de profundidade (Figueiredo, 1977). Entretanto, capturas por embarcações pesqueiras no sudeste do Brasil entre 2005 e 2006, descrevem esta espécie em águas de 10 a 120 m (Oddone *et al.*, 2007), sendo também descritas habitando entre 5 a 600 m (Last *et al.*, 2016). As fêmeas desta espécie alcançam maturidade sexual com 40 cm e os machos com 32 cm de comprimento total (Oddone *et al.*, 2007). A dieta da espécie é composta principalmente por presas que habitam no substrato, como crustáceos, moluscos, poliquetas e peixes (Motta *et al.*, 2016; Muto; Soares; Goitein, 2001). Porém, a dieta da espécie amostrada na Praia dos Ingleses e na Praia do Pântano do Sul (Florianópolis, Santa Catarina) parece ser constituída por ordem de predominância, com crustáceos sendo o item alimentar mais expressivo, em seguida poliquetas, nematóides e peixes teleósteos em menor quantidade (Lemos, 2021). Conforme a Lista Vermelha da União Internacional para a Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais das espécies ameaçadas, *R. agassizii* é listada como 'Vulnerável' (Pollom *et al.*, 2020), categorizada assim também na Lista Nacional de Espécies Ameaçadas de Extinção (Brasil, 2022).

A espécie *S. acuta*, comumente denominada de 'raia-emplastro', é distribuída do Brasil (iniciando no Rio de Janeiro) a Argentina, sendo capturada em águas rasas até 188 m de profundidade, (Figueiredo, 1977), habitando também zonas de arrebentação até 190 m (Last *et al.*, 2016), embora existam também relatos entre 15 a 142 m (Basallo; Oddone, 2014). Esta espécie atinge maturidade sexual com 46,1 cm para os machos e 44,7 cm para fêmeas de comprimento total (Basallo; Oddone, 2014). A dieta da espécie varia em relação à maturidade, adultos apresentam dieta composta principalmente por peixes teleósteos, enquanto os indivíduos mais jovens alimentam-se mais de camarões, caranguejos, cumáceos e isópodes (crustáceos) e poliquetas (Barbini; Lucifora, 2015), evidenciando uma maior quantidade de presas bentônicas. Atualmente, *S. acuta* está classificada como ' criticamente em Perigo' pela Lista Vermelha da União Internacional para a Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais das espécies ameaçadas (Pollom *et al.*, 2020), e na Lista Nacional de Espécies Ameaçadas de Extinção consta como 'Em Perigo' (Brasil, 2022).

A *S. bonapartii* possui distribuição entre Brasil e Argentina, descrita como ocorrentes a partir do Rio Grande do Sul, coletadas entre 15 a 142 m e também no Sudeste Pacífico (Chile) (Figueiredo, 1977; Basallo; Oddone, 2014; Last *et al.*, 2016). Todavia, há registros no Sudoeste Atlântico em ambientes acima de 100 m de profundidade, atingindo até até 500 m (Last *et al.*, 2016). Os indivíduos machos atingem maturidade sexual com 58,4 e fêmeas com 59,9 cm de comprimento total (Basallo; Oddone, 2014), semelhante ao observado por Estalles, Perier e Giácomo (2017), o quais verificaram algumas raias machos alcançando maturidade com 54,5 cm e as fêmeas com 59,4 cm. Estudos relacionados à dieta da espécie realizados na Argentina, evidenciam o consumo de caranguejos (crustáceos), peixes teleósteos, bivalves (moluscos), poliquetas e cefalópodes (em menores quantidades) (Estalles; Perier; Giácomo, 2015; Oro; Maranta, 1996). A espécie é classificada como ‘Quase Ameaçada’ pela Lista Vermelha da União Internacional para a Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais das espécies ameaçadas (Pollom *et al.*, 2020) e ‘Em Perigo’ na Lista Nacional de Espécies Ameaçadas de Extinção (Brasil, 2022).

Os estados de ameaça à extinção, para a maioria de elasmobrânquios, refletem a sobrepesca em consequência da captura incidental, principalmente da pesca industrial, a qual é realizada em grandes escalas, porém, mesmo não identificados como alvo, os tubarões e raias podem ser de interesse não oficial, e, conseqüentemente, serem utilizados no consumo humano e de outros animais (Dulvy *et al.*, 2021). Em Santa Catarina *R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii* foram identificadas na pesca artesanal do camarão *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) como peixes de captura incidental (Branco; Freitas Júnior; Christoffersen, 2015) e no ‘Guia fotográfico das principais espécies de raias capturadas no Sudeste e Sul do Brasil, nas pescarias comerciais’ mesmo sua captura e comercialização sendo proibidas (SINDIPI *et al.*, 2022).

Localizada no Sul do Brasil, a capital do estado de Santa Catarina, Florianópolis, contém aproximadamente 431 km² de área total, apresentando em sua extensão diferentes ecossistemas costeiros (Silva *et al.*, 1996) e abrigando abundante diversidade de organismos e diversas comunidades pesqueiras (Rocha; Perito; Lavarda, 2022). A Grande Florianópolis contém importantes centros urbanos na região continental (Silva *et al.*, 1996) e desenvolvimento econômico baseado em atividades comerciais e turísticas, de serviços públicos e da indústria de

transformação (Prefeitura de Florianópolis, 2021). Estudos anteriores buscaram verificar a relação entre as concentrações de metais tóxicos em ambientes marinhos e o crescimento da cidade em diferentes pontos de Florianópolis, indicando que a poluição por metais em sedimentos ou na água marinha costeira da capital, naquele período (década de 1990 e início dos anos 2000), estava de fato relacionado ao crescimento da cidade, em virtude do aumento populacional e processos industriais (Pagliosa; Fonseca; Barbosa, 2006; Mello *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 1996). Os principais elementos encontrados nas Baías Sul e Norte foram antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estanho (Sn), estrôncio (Sr) e mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn), todos encontrados em sedimentos, e apenas o chumbo (Pb), cobre (Cu) e zinco (Zn) em amostras de água marinha costeira (Pagliosa; Fonseca; Barbosa, 2006; Mello *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 1996).

Diante deste cenário, os estudos ecotoxicológicos se tornam imprescindíveis na avaliação dos impactos associados à contaminação ambiental, potencialmente refletindo na biologia, saúde, mortalidade e no decréscimo das populações de elasmobrânquios, integrantes relevantes das teias alimentares, especificamente no ecossistema subtropical no Sul do Brasil, com sua diminuição ou extinção alterando significativamente a estrutura dos ecossistemas (Bornatowski *et al.*, 2014). Ademais, devido ao panorama global, na qual as atividades pesqueiras contribuem em parte na alimentação das populações humanas, a contaminação por metais em elasmobrânquios, acima dos limites recomendados por órgãos de segurança em relação a alimentação, podem apresentar riscos aos consumidores (Martins *et al.*, 2021).

Assim, este estudo possui o objetivo de avaliar o perfil de contaminação por metais e metaloides e comparar as concentrações destes em raias emplastro (*R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii*) presentes nos ecossistemas marinhos de Florianópolis, possibilitando mensurar exposição recente a estes contaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar as concentrações sanguíneas (plasmáticas) de metais e metaloides em três espécies de raias emplastro (*R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii*) de Florianópolis - SC, Brasil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

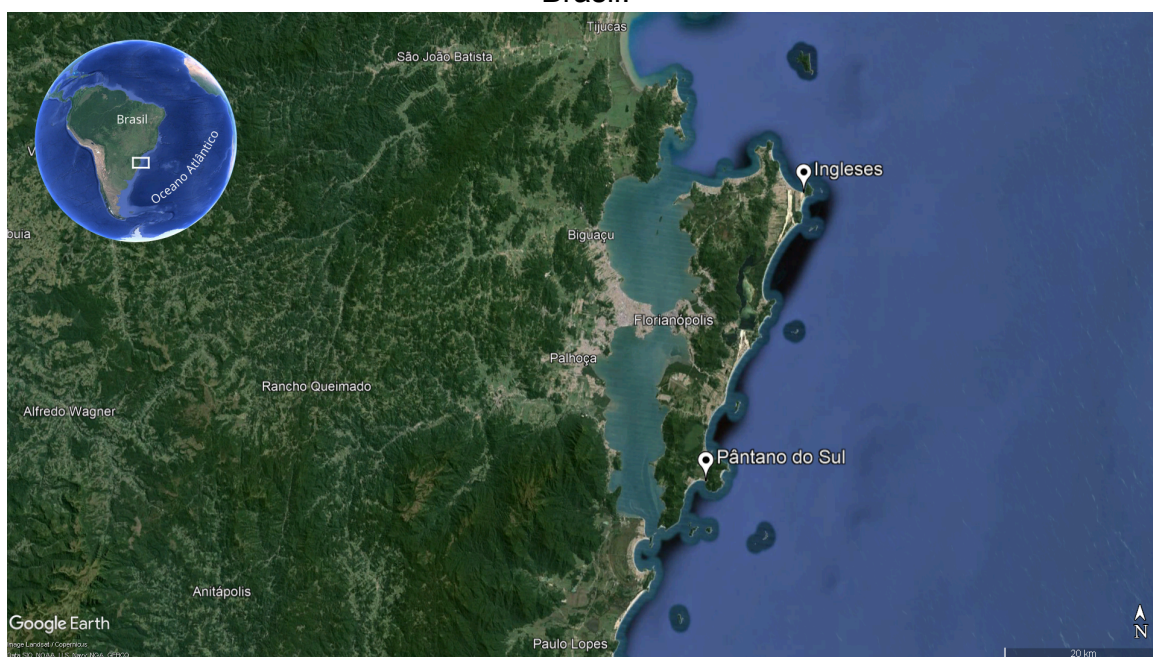
- Identificar a quais metais e metaloides as três espécies de raias (*R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii*) estão expostas.
- Comparar as concentrações de metais e metaloides entre as espécies de raias (*R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii*) coletadas na Praia dos Ingleses, Florianópolis.
- Comparar as concentrações de metais e metaloides para espécie *R. agassizii* entre as praias dos Ingleses e Pântano do Sul, Florianópolis.

3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

As raias das espécies *R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii* foram capturadas incidentalmente em redes de linguado e emalhe por pescadores artesanais (colaboradores licenciados) na Praia dos Ingleses (latitude 27°26'39.02"S e longitude 48°22'18.03"O) e na Praia do Pântano do Sul (latitude 27°46'57.11"S e longitude 48°30'25.98"O), no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina, no Sul do Brasil (Figura 1).

Figura 1 - Representação de satélite sinalizando os locais de coleta (marcadores em branco) no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina, no Sul do Brasil.



Fonte: Adaptado de Google Earth Pro (versão 7.3) (2024).

3.2 COLETA DE DADOS

As amostragens de *R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii* recém-mortas (de 1 até 4 horas) foram realizadas entre a primavera (final de 2022) e verão (início de 2023), e retomadas no verão de 2024 (meses iniciais), conduzidas com a autorização do Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade (SISBIO), conforme a Autorização/Licença para atividades com finalidade científica de nº

85836. A coleta de aproximadamente 0,5 mL de sangue foi realizada por punção intracardíaca (Figura 2) com seringas descartáveis com capacidade 3 mL e agulhas de calibre 22. O sangue foi depositado em microtubos de polipropileno estéreis de 1,5 mL, numerados e refrigerados em caixas térmicas de isopor contendo gelo. Ademais, as informações de cada espécime como o sexo foram registradas através da visualização ou ausência de clássper, as medidas morfométricas de peso foram tomadas em kg, o comprimento total (CT) e a largura do disco (LD) em cm, mensurados via balança de precisão portátil e fitas métricas, respectivamente. Após a finalização das coletas, as amostras sanguíneas foram mantidas aproximadamente 1 hora 30 minutos refrigeradas até a chegada na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) para o processamento no Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia e Laboratório de Imunologia Aplicada. Cada microtubo contendo as amostras de sangue foi centrifugado de 6 a 8 minutos em temperatura de 23 °C e a 2000 rpm para a separação do plasma sanguíneo dos elementos figurados. Em seguida, foi pipetado um volume entre 100 µL a 250 µL de plasma em novos microtubos identificados e acondicionados em freezer a temperatura de -22 °C até a destinação a Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) no estado do Rio de Janeiro.

Figura 2 - Extração de sangue em fêmea da espécie *Sympterygia acuta* via punção intracardíaca (através de seringa) no Pântano do Sul no município de Florianópolis, no estado de Santa Catarina, no Sul do Brasil.



Fonte: A autora (2022).

3.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE PLASMA

As amostras obtidas totalizaram 65 espécimes, sendo 33 indivíduos da espécie *R. agassizii*, composto por 21 fêmeas e 12 machos, 16 indivíduos da espécie *S. acuta*, 11 fêmeas e 5 machos e 16 indivíduos da espécie *S. bonapartii*, dos quais 6 são fêmeas e 12 são machos. Os microtubos, contendo aproximadamente 200 µL plasma sanguíneo foram enviados ao Rio de Janeiro (RJ) para análise e quantificação das concentrações de elementos em 100 µL plasma através de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A análise laboratorial corresponde a 64 espécimes, pois uma amostra pertencente ao macho de *R. agassizii*, identificado com tubo 554, foi perdida durante o aquecimento. As concentrações foram determinadas para 18 elementos: As, Cd, Pb, cobalto (Co), Cu, Cr, Sn, Sr, ferro (Fe), manganês (Mn), Hg, Ni, Ag, rubídio (Rb), selênio (Se), titânio (Ti), vanádio (V) e Zn, todos considerados metais, exceto As e Se, ambos metaloides. As concentrações plasmáticas dos elementos deste trabalho foram expressas em mg L⁻¹, entretanto, algumas amostras apresentaram concentrações abaixo do Limite de Quantificação (LQ) do método (em mg L⁻¹): Cd (< 0,0008), Pb (< 0,001), Co (< 0,004), Cr (< 0,025), Sn (< 0,0021), Fe (< 1,2), Mn (< 0,016), Hg (< 0,003), Ni (< 0,005), Ag (< 0,0008), Se (< 0,08), Ti (< 0,07) e V (< 0,009).

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas em linguagem R utilizando o *software* RStudio [R version 4.3.3 (2024-02-29 ucrt)] com nível de significância de 5% ($p < 0,05$) e tamanho amostral igual ou superior a cinco indivíduos ($N \geq 5$) por espécie, com exceção de uma análise do elemento Fe entre as espécies.

Os indivíduos que apresentaram concentrações de determinados elementos abaixo do LQ do método não foram incluídos nas análises. Em consequência, houve redução do tamanho amostral e impossibilidade de comparação das concentrações de Hg, Ag e Se entre as espécies no Ingleses (totalizando 15 elementos disponíveis) e de Fe, Ni e Se entre as localidades para *R. agassizii* (totalizando 15 elementos disponíveis). As concentrações de Fe entre as espécies capturadas em Ingleses foram examinadas embora observado número amostral inferior a cinco apenas em

S. acuta (N = 3), dado que o teste aplicado constatou diferença significativa entre as outras espécies, contudo, admite-se a existência de limitações dos métodos estatísticos de comparação entre populações/grupos com baixo tamanho amostral. Ademais, os únicos espécimes (todos machos) de *S. acuta* (N = 1) e *S. bonapartii* (N = 4) no Pântano do Sul, foram retirados de todas as análises do estudo devido a impossibilidade de comparação por localidade para essas duas espécies e possível comprometimento dos testes, mantendo as comparações por localidade apenas para *R. agassizii*.

Primeiramente, foi realizada uma análise descritiva geral das concentrações de cada elemento para as espécies por localidade, resumindo características importantes de todo o conjunto de dados. A verificação da existência de diferenças em relação às concentrações de metais e metaloides entre as espécies capturadas no Ingleses foi conduzida através do método Análise de Variância (ANOVA) quando a normalidade dos resíduos da ANOVA e a homogeneidade não foram violadas, seguido do teste de Tukey quando o valor de $p < 0,05$. Nos casos de apenas homogeneidade violada, aplicou-se ANOVA não assumindo variâncias iguais (correção de Welch) e posteriormente, o procedimento/teste de Games-Howell para averiguação quando o valor de $p < 0,05$. Ademais, quando a normalidade assumiu valor de $p < 0,05$, aplicou-se o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis seguido do teste post-hoc de Dunn (com método de correção de Bonferroni) quando o valor de $p < 0,05$. A verificação de diferenças significativas nas concentrações de metais e metaloides entre as localidades (Ingleses e Pântano do Sul) foi efetuada apenas para *R. agassizii* através do teste t de Student (normalidade e homogeneidade não violadas), entretanto, em casos de apenas homogeneidade violada, foi aplicado o teste t de Welch para a correção. Por fim, caso normalidade não atendida, aplicou-se o teste não-paramétrico de Mann-Whitney (Wilcoxon rank sum). Os valores obtidos nos testes foram arredondados para duas casas decimais, exceto para os da Tabela 3 e os das Tabelas 4 e 6 (Apêndice A e C, respectivamente).

A fim de verificar como as concentrações dos metais e metaloides obtidas neste estudo se comportaram, foram utilizadas para discutir através de uma análise comparativa entre dados extraídos de estudos realizados com tubarões da espécie *Carcharodon carcharias* (N = 26, exceto para Se, no qual o tamanho amostral foi 27 indivíduos) na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e *Sphyrna lewini* (N = 126 para Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Se e Zn e N = 55 para As, Pb e Hg) no México (Whitehead *et al.*,

2024), os valores estão expressos na Tabela 3 com a média e o desvio padrão dentro dos parênteses: média (desvio padrão). Ademais, as médias e os desvios padrões reportados por Merly *et al.* (2019) em $\mu\text{g L}^{-1}$, sem qualquer diluição ou outras modificações, foram convertidos para mg L^{-1} e em Whitehead *et al.* (2024), a amostras de sangue total, reportadas em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco foram convertidos para mg kg^{-1} de peso úmido, sendo considerado 80% de teor de umidade de sangue total para peso úmido, e consideradas equivalentes a mg L^{-1} .

4 RESULTADOS

No total, 59 raias foram analisadas para 15 elementos nas comparações, interespecíficas e entre as localidades para uma espécie (*R. agassizii*), e um total de 18 (metais e metaloides) na descrição geral.

Tabela 1 - Tamanho amostral por espécie, sexo e localidade das raias coletadas e analisadas em Florianópolis, SC, BR.

Espécie	Tamanho amostral em Ingleses	Tamanho amostral em Pântano do Sul
<i>R. agassizii</i>	18	14
Fêmea	15	6
Macho	3	8
<i>S. acuta</i>	15	Excluído (baixo N amostral)
Fêmea	11	Excluído (baixo N amostral)
Macho	4	Excluído (baixo N amostral)
<i>S. bonapartii</i>	12	Excluído (baixo N amostral)
Fêmea	6	Excluído (baixo N amostral)
Macho	6	Excluído (baixo N amostral)

Fonte: A autora (2024).

Em relação à maturidade, todos os indivíduos de *R. agassizii* foram considerados maduros sexualmente através da medida de CT. Para *S. acuta* no Ingleses, apenas um (macho) foi considerado não maduro com 44,6 cm de CT (cm), próxima ao comprimento no qual atinge maturidade sexual, 46,1 cm (Basallo; Oddone, 2014). Em *S. bonapartii* no Ingleses, observou-se quatro fêmeas não maduras, com medidas correspondentes a 50 cm; 42,5 cm; 59,3 cm; 48 cm e somente um macho não maduro com 54,5 cm de CT (cm), porém, os valores estão próximos aos de referência (maturidade sexual de fêmeas com 59,9 cm e machos com 58,4 cm, Basallo; Oddone, 2014).

4.1 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALOIDES DAS ESPÉCIES DE RAIAS POR LOCALIDADES

As concentrações de cada elemento para as espécies (média e desvio padrão, mediana e valores mínimos e máximos, bem como o número de indivíduos com concentrações acima do LQ do método utilizados nas análises) em relação às

localidades encontram-se na Tabela 4 (Apêndice A). Na Tabela 2, mostra-se as concentrações dos elementos (medidas em mg L⁻¹) em ordem decrescente para cada espécie e localidade. O Fe foi o elemento com concentrações mais elevadas, seguido do Sr, observados em comum para todas as espécies. O Cd expressou a menor concentração para quase todas as espécies, com exceção de *S. bonapartii*, a qual expôs o Ag como elemento de mais baixa concentração.

Tabela 2 - Ordem decrescente (maior para o menor) de valores observados para cada espécie e localidade.

Espécie	Localidade	Sequência decrescente de concentrações
<i>R. agassizii</i>	Pântano do Sul	Fe > Sr > Cu > Ti > Zn > As > Ni > Cr > Rb > V > Mn > Hg > Co > Pb > Ag > Sn > Cd
<i>R. agassizii</i>	Inglese	Fe > Sr > Cu > Se > Zn > As > Ti > Ni > Cr > Rb > Mn > Co > V > Hg > Pb > Ag > Sn > Cd
<i>S. acuta</i>	Inglese	Fe > Sr > Cu > Zn > As > Ti > Rb > Ni > Cr > Mn > V > Co > Hg > Pb > Sn > Ag > Cd
<i>S. bonapartii</i>	Inglese	Fe > Sr > Zn > As > Cu > Se > Ti > Ni > Cr > Rb > Mn > V > Co > Hg > Pb > Sn > Cd > Ag

Fonte: A autora (2024).

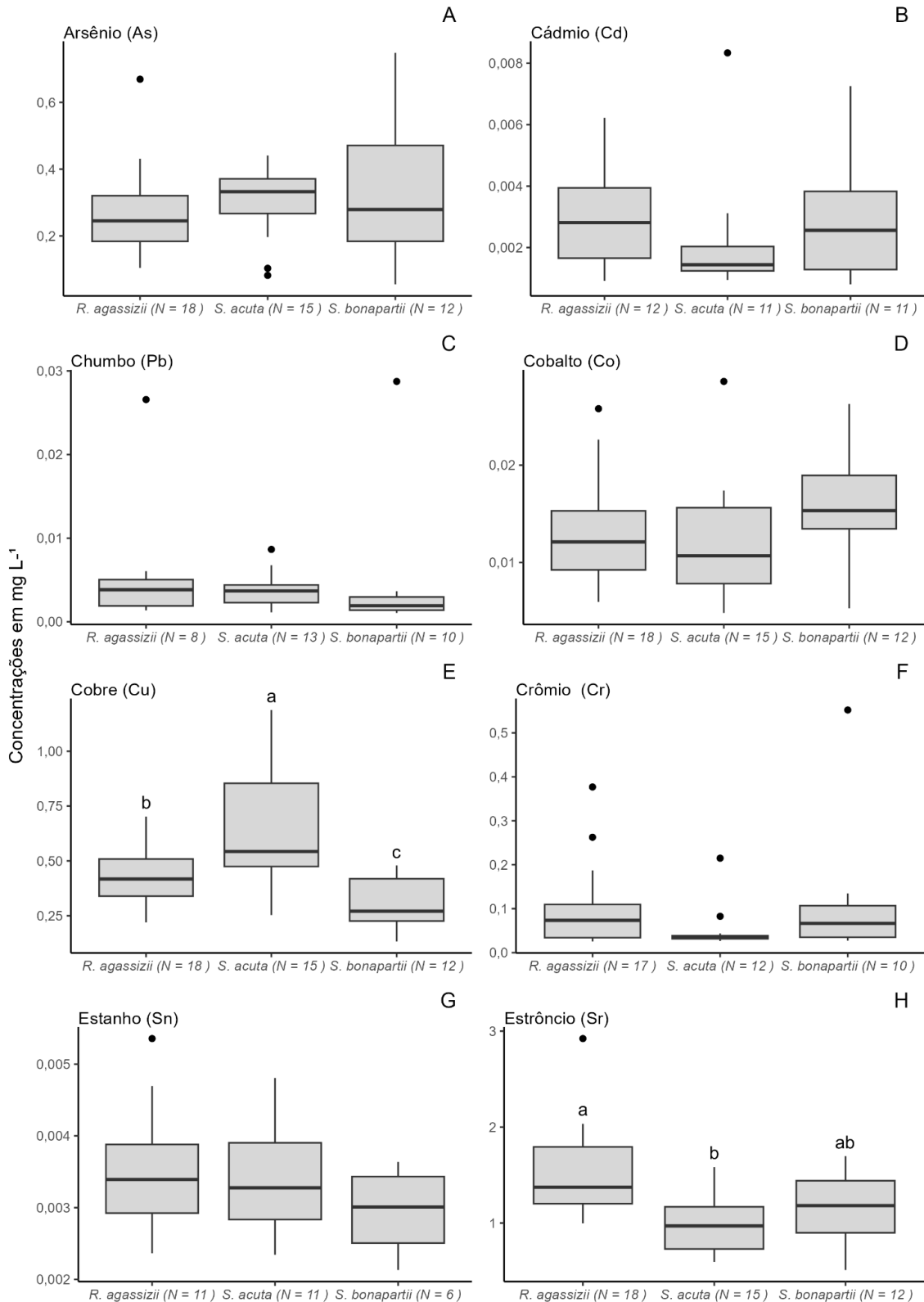
4.2 COMPARAÇÃO INTERESPECÍFICA DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALÓIDES DE RAIAS NO INGLESES

A comparação das concentrações de cada um dos elementos evidenciou a existência de diferenças significativas entre pelo menos duas espécies no Inglese para Cu, Sr, Fe e Rb (Tabela 5, Apêndice B). Os valores das diferenças para os demais elementos também podem ser verificados na Tabela 5 (Apêndice B).

A verificação das médias constatou que o Cu teve diferenças significativas entre todas as espécies, sendo *S. acuta* com valores de concentrações plasmáticas mais elevadas e as concentrações mais baixas em *S. bonapartii* (Figura 3 E). Para o Sr, a diferença significativa foi observada entre *R. agassizii* e *S. acuta*, no qual as raias da espécie *R. agassizii* apresentaram valores de concentrações plasmáticas maiores em comparação às outras espécies e o mais baixo visto em *S. acuta* (Figura 3 H). Uma diferença significativa para Fe foi verificada entre *R. agassizii* e *S. bonapartii*, sendo *S. bonapartii* com valores de concentrações plasmáticas de Fe superiores em comparação a *R. agassizii*, a qual possui valores de concentrações plasmáticas mais baixos (Figura 4 I). Para o Rb, a diferença significativa foi constatada entre *R. agassizii* e *S. acuta*, em que as raias da espécie *R. agassizii* apresentaram valores de concentrações plasmáticas de Rb maiores em comparação

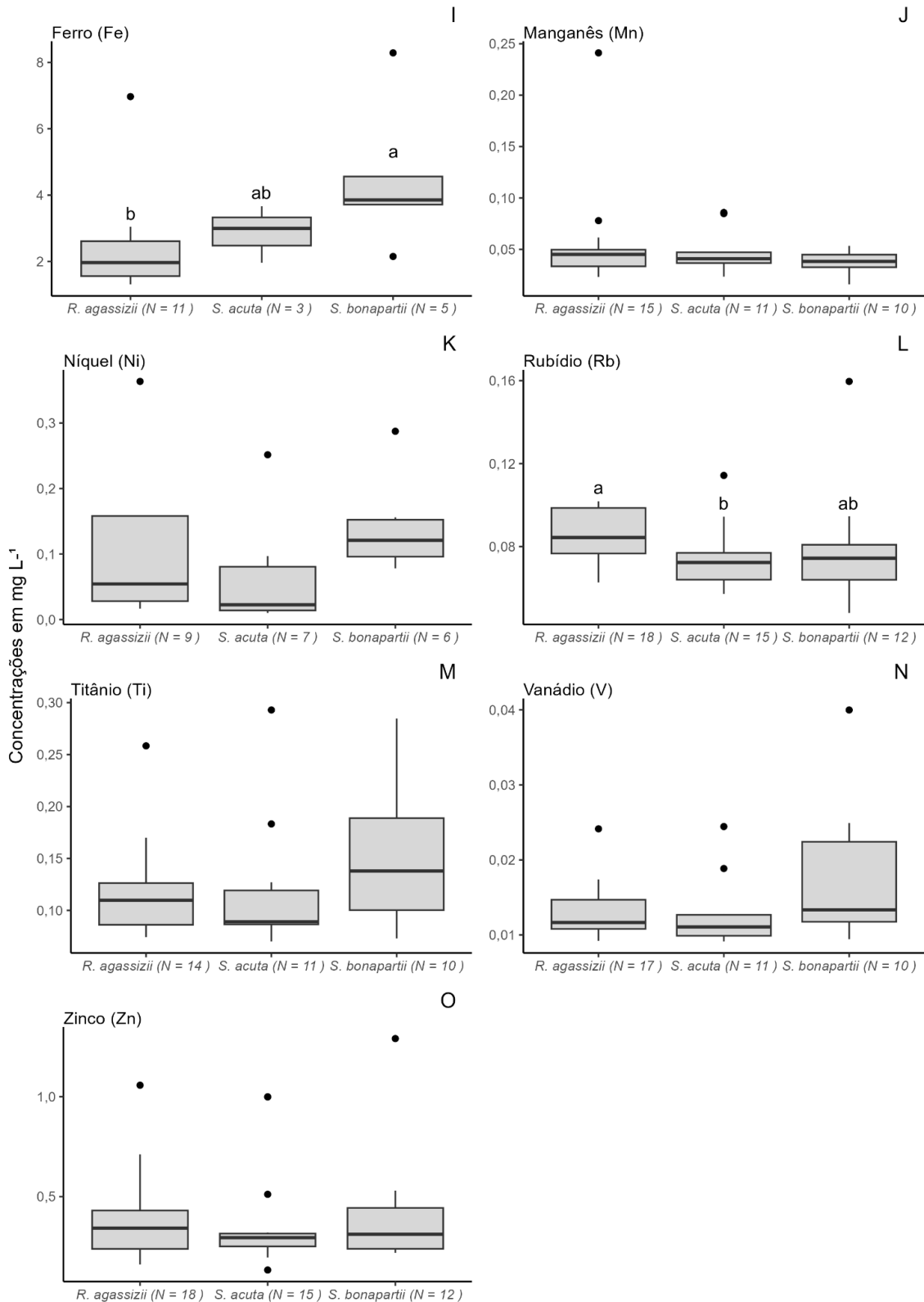
às outras (Figura 4 L). As figuras 3 e 4 se complementam, logo, seguem uma sequência alfabética. As diferenças significativas das análises pareadas podem ser visualizadas na Tabela 6 (Apêndice C).

Figura 3 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ entre as três espécies no Ingleses. Diferentes letras minúsculas denotam diferença significativa nas concentrações de elementos entre espécies para cada gráfico. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers.



Fonte: A autora (2024).

Figura 4 - Concentrações dos elementos em mg L⁻¹ entre as três espécies no Ingleses. Diferentes letras minúsculas denotam diferença significativa nas concentrações de elementos entre espécies para cada gráfico. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers.

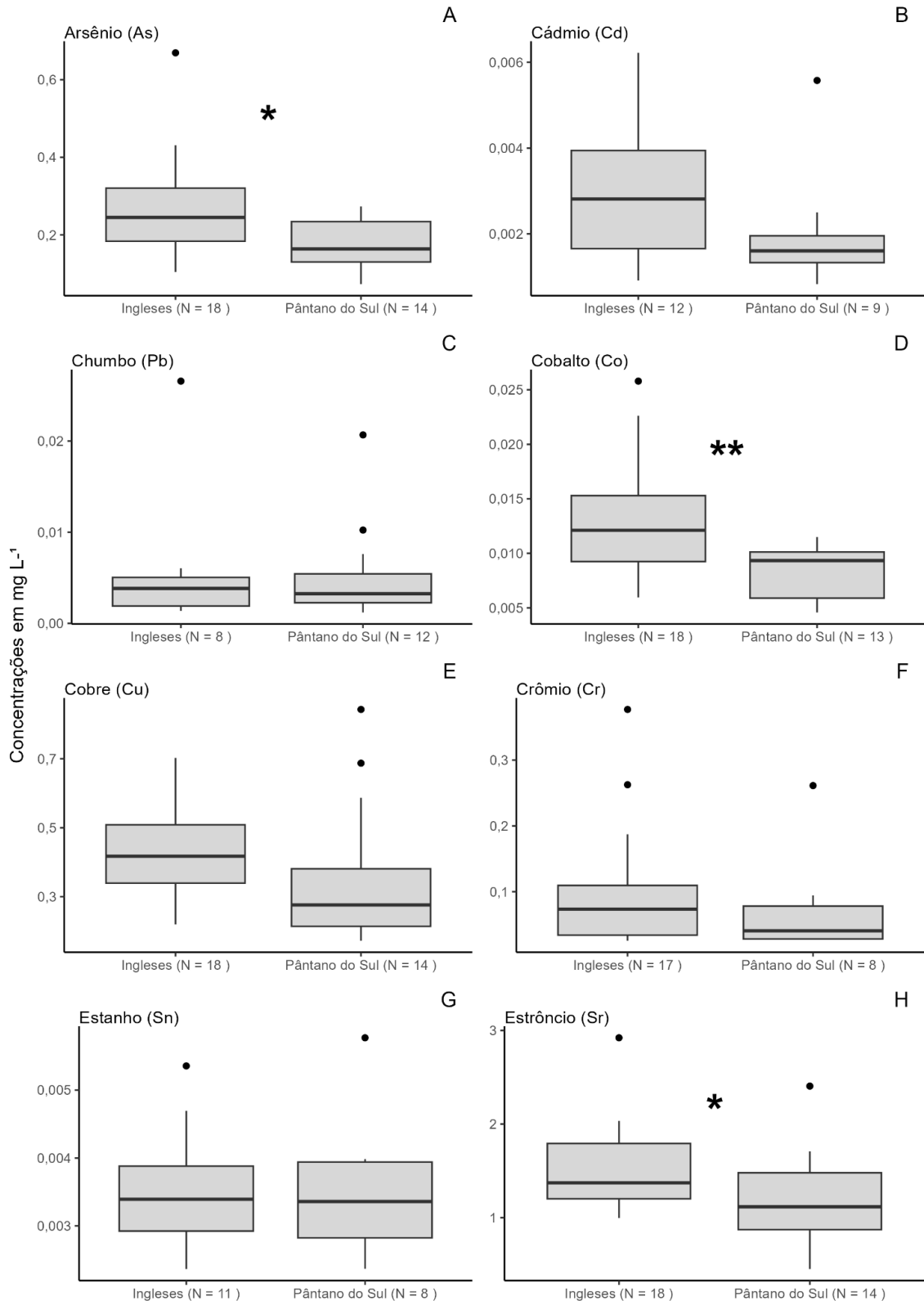


Fonte: A autora (2024).

4.3 COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E METALOIDES NAS RAIAS ENTRE AS LOCALIDADES

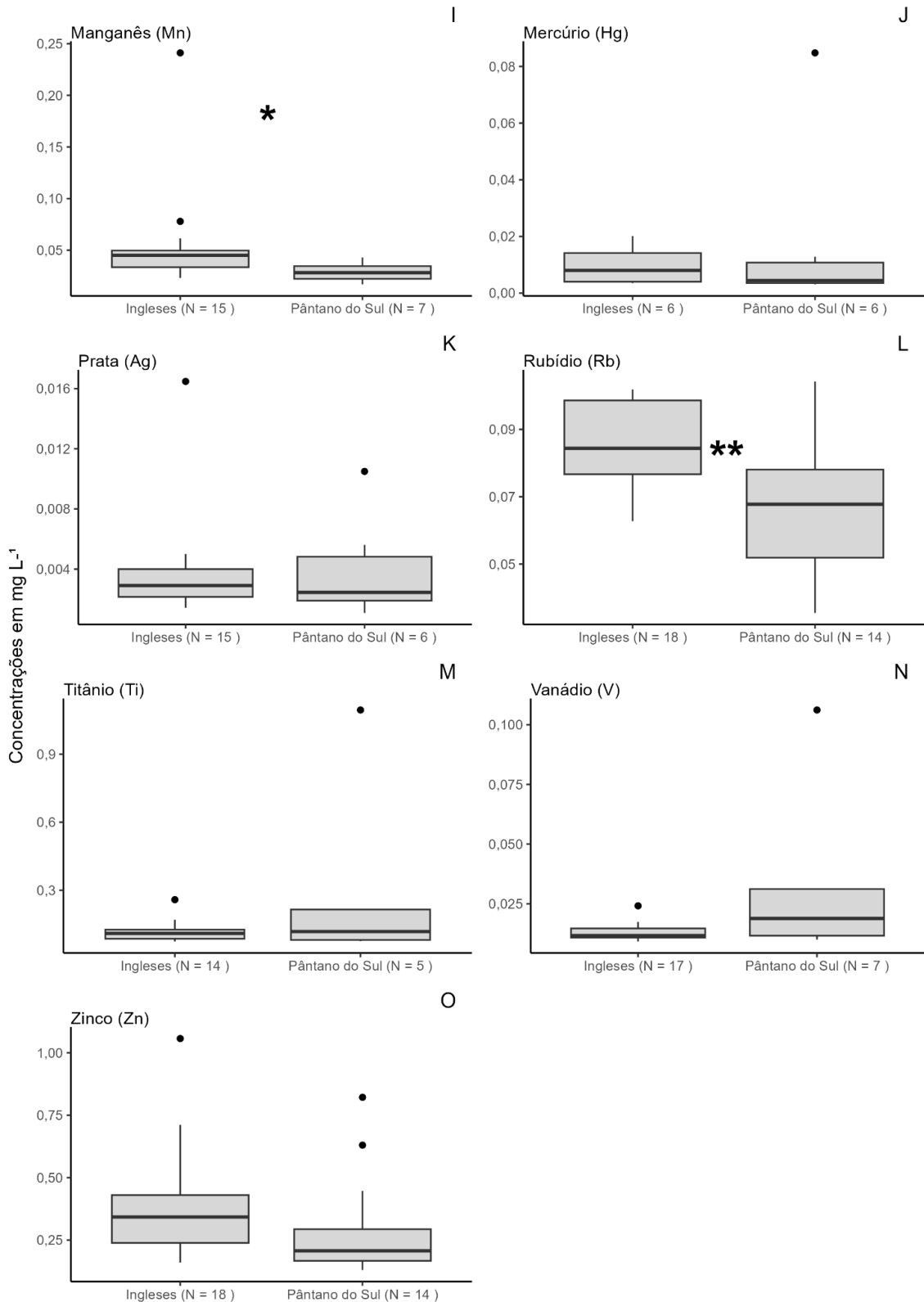
A comparação das concentrações de cada um dos elementos para *R. agassizii* apontou diferenças significativas entre Ingleses e Pântano do Sul para As, Co, Sr, Mn e Rb, em que as raias no Ingleses exibiram valores de concentrações plasmáticas maiores em relação às no Pântano do Sul (Figura 5 A, D e H e Figura 6 I e L) para estes elementos. Para os demais elementos não foi detectada diferença significativa, independentemente, todos os valores estatísticos destas comparações podem ser verificados na Tabela 7 (Apêndice D).

Figura 5 - Concentrações dos elementos em mg L^{-1} para *Rioraja agassizii* entre os locais. A presença de asterisco indica diferença significativa nas concentrações de elementos entre os locais em cada gráfico, sendo * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers.



Fonte: A autora (2024).

Figura 6 - Concentrações dos elementos em mg L^{-1} para *Rioraja agassizii* entre os locais. A presença de asterisco indica diferença significativa nas concentrações de elementos entre os locais em cada gráfico, sendo * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$. A linha espessa refere-se à mediana, a caixa engloba o intervalo interquartil (25-75% dos dados), os limites do *whiskers* são os valores mínimos e máximos e os pontos pretos são valores considerados como outliers.



Fonte: A autora (2024).

5 DISCUSSÃO

Os resultados, de concentrações dos elementos, obtidos neste estudo podem evidenciar possíveis impactos ambientais. Conforme as informações disponíveis até o presente momento, este estudo é o primeiro a realizar análises e fornecer dados das concentrações de metais e metaloides em amostras de plasma sanguíneo de para as três espécies de raias (*R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii*), uma vez que já existe um estudo de concentrações de metais em músculo das mesmas espécies no estado do Rio de Janeiro coletados entre 1997 e 1998 (Frota, 2021).

No intuito de verificar os valores das concentrações constatados, foi realizada uma análise comparativa das médias e desvios padrões [representados assim: média (desvio padrão)] das três espécies neste estudo com duas espécies de elasmobrânquios (tubarões) em diferentes locais, *Carcharodon carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e *Sphyrna lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024), descritas em estudos anteriores que podem ser observadas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Análise comparativa das concentrações [médias (desvios padrões)] de metais e metaloides de raias no presente estudo com trabalhos utilizando plasma sanguíneo e sangue de tubarões (*Carcharodon carcharias* e *Sphyrna lewini*). N/M significa não mensurado. O * indica a referência Merly *et al.*, (2019) e ** a referência Whitehead *et al.*, (2024).

	<i>R. agassizii</i>	<i>R. agassizii</i>	<i>S. acuta</i>	<i>S. bonapartii</i>	<i>C. carcharias</i> *	<i>S. lewini</i> **
Local	Pântano do Sul, SC, BR	Ingleses, SC, BR	Ingleses, SC, BR	Ingleses, SC, BR	5 localidades, ZA	El Saladito, BS, MX
Amostra	Plasma sanguíneo	Plasma sanguíneo	Plasma sanguíneo	Plasma sanguíneo	Plasma sanguíneo	Sangue total
Unidades de medida	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
As	0,175 (0,0624)	0,271 (0,136)	0,301 (0,107)	0,340 (0,218)	0,83343 (0,78109)	29,898 (24,966)
Cd	0,00200 (0,00142)	0,00317 (0,00189)	0,00224 (0,00212)	0,00288 (0,00203)	0,00009 (0,00008)	0,378 (0,306)
Pb	0,00532 (0,00552)	0,00623 (0,00839)	0,00387 (0,00218)	0,00468 (0,00850)	0,00158 (0,00322)	3,204 (4,266)
Co	0,00806 (0,00258)	0,0133 (0,00556)	0,0123 (0,00618)	0,0164 (0,00570)	0,00364 (0,00167)	N/M (N/M)
Cu	0,358 (0,205)	0,422 (0,133)	0,645 (0,279)	0,305 (0,116)	0,39862 (0,12758)	1,350 (0,792)
Cr	0,0741 (0,0795)	0,101 (0,0964)	0,0529 (0,0531)	0,116 (0,158)	0,00288 (0,00124)	0,396 (0,576)
Sn	0,00354 (0,00106)	0,00350 (0,000900)	0,00344 (0,000846)	0,00295 (0,000610)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
Sr	1,19 (0,492)	1,52 (0,474)	0,981 (0,308)	1,17 (0,359)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
Fe	1,73 (0,372)	2,45 (1,61)	2,87 (0,858)	4,51 (2,29)	1,4858 (0,86293)	827,208 (418,572)
Mn	0,0289 (0,00951)	0,0558 (0,0532)	0,0469 (0,0202)	0,0369 (0,0129)	0,02483 (0,03704)	N/M (N/M)
Hg	0,0188 (0,0325)	0,00974 (0,00690)	0,00780 (0,00430)	0,00687 (0,00396)	0,14698 (0,06725)	0,306 (0,198)
Ni	0,171 (N/M)	0,107 (0,112)	0,0677 (0,0873)	0,143 (0,0767)	0,00705 (0,02974)	10,386 (37,080)
Ag	0,00397 (0,00356)	0,00386 (0,00365)	0,00343 (0,00209)	0,00203 (0,000889)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
Rb	0,0668 (0,0223)	0,0856 (0,0129)	0,0744 (0,0142)	0,0784 (0,0288)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
Se	N/M (N/M)	0,421 (N/M)	N/M (N/M)	0,168 (N/M)	0,15950 (0,03609)	2,322 (2,376)
Ti	0,317 (0,438)	0,119 (0,0481)	0,118 (0,0659)	0,156 (0,0776)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
V	0,0315 (0,0341)	0,0132 (0,00387)	0,0127 (0,00476)	0,0178 (0,00953)	N/M (N/M)	N/M (N/M)
Zn	0,293 (0,206)	0,380 (0,218)	0,377 (0,265)	0,407 (0,296)	0,45709 (0,10304)	8,370 (4,284)

Entre todos elementos mensurados, o Fe demonstrou-se o mais expressivo em termos de valores nas três espécies por localidade, mesmo muitos indivíduos apresentando LQ < 1,2 mg L⁻¹. As concentrações mensuradas foram maiores quando comparadas à do plasma sanguíneo de *Carcharodon carcharias*, medidos em 26 indivíduos, na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e expressivamente menores quando comparadas à do sangue total de *Sphyrna lewini*, mensurados em 126 indivíduos, no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). A elevada concentração também foi verificada para estes dois estudos, no qual o Fe demonstrou-se o mais expressivo, sendo correlacionada por Whitehead *et al.*, (2024) a importância deste no plasma. Assim, os resultados obtidos neste estudos podem estar relacionados

também à relevância do Fe na fisiologia de animais, sendo um elemento imprescindível de proteínas, como a hemoglobina, e também de enzimas (De; Prakash; Edison, 2021).

O segundo elemento com concentrações médias mais elevadas foi o Sr, também verificado em todas as espécies por local, entretanto, nas análises de Merly *et al.* (2019) e Whitehead *et al.*, (2024) o Sr não foi detectado, tornando inviável uma possível comparação plasmática ou sanguínea. Ademais, o Sr é considerado um elemento não essencial para os seres vivos, porém, quando este elemento químico está em forma estável no ambiente, não oferece perigo aos organismos aquáticos (Chowdhury; Blust, 2011).

O Cu foi o terceiro em maior abundância, exceto para *S. bonapartii*. As médias observadas foram ligeiramente superiores apenas para *R. agassizii* e *S. acuta* no Ingleses em comparação a *C. carcharias* (Merly *et al.*, 2019), já os valores para *R. agassizii*, no Pântano do Sul, e *S. bonapartii*, no Ingleses, são menores, mas próximos aos encontrados por Merly *et al.* (2019) (Tabela 3). Contrastando com *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024), as raias neste estudo expressaram médias de Cu relativamente menores (Tabela 3).

O Mn, em *R. agassizii* no Ingleses e no Pântano do Sul e a *S. acuta* e *S. bonapartii* (Ingleses), demonstrou elevação discreta em comparação às médias obtidas por Merly *et al.* (2019) em *C. carcharias* (Tabela 3). O Se, detectado somente em dois indivíduos no Ingleses, um de *R. agassizii* e outro de *S. bonapartii*, apresentou médias moderadamente maiores em comparação com *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e menores que *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). Foi verificado que a maioria das concentrações de Se para as raias deste estudo estavam abaixo do LQ ($< 0,08 \text{ mg L}^{-1}$), conseqüentemente, nesse caso são inferiores ao verificado em *C. carcharias* na África do Sul e *S. lewini* no México. Além disso, todos os espécimes de *R. agassizii* no Pântano do Sul e de *S. acuta* no Ingleses apresentaram concentrações abaixo do LQ. Estas concentrações baixas podem demonstrar uma possível ausência do efeito de proteção do selênio em relação ao Hg. O Zn, em todas as raias deste estudo, apresentou concentrações médias inferiores, contudo, comparáveis (relativamente próximas) com *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e bastante inferiores em comparação a do *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). Os elementos descritos acima

(Cu, Mn, Se e Zn) são essenciais, estando relacionados a funções de proteção contra o estresse oxidativo (Squadrone *et al.*, 2022).

O As foi detectado em diferentes concentrações nas raias, apresentado em ordem decrescente de concentração na Tabela 2. As concentrações médias deste elemento para as três espécies no Ingleses e para *R. agassizii* no Pântano do Sul foram moderadamente menores que as detectadas em *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019), e, quando comparadas às do *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) podem ser consideradas muito baixas (Tabela 3). Em um estudo com fêmea prenha de *Rhizoprionodon longurio* no México, o arsênio medido em músculo e em fígado deste indivíduo foi considerado o elemento não essencial mais elevado, estando supostamente relacionado ao ambiente (Baró-Camarasa *et al.*, 2023). Embora as concentrações de As detectadas em plasma sanguíneo para as três espécies de raias encontradas neste estudo (Tabela 4, Apêndice A) não possam ser comparadas com as concentrações em tecidos em outras pesquisas com elasmobrânquios, é interessante observar que a contaminação por este metaloide foi relacionado ao ambiente, assim, podendo indicar possíveis fontes de poluentes em Florianópolis, SC também.

As médias de Co das raias deste estudo foram elevadas em comparação com *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) (Tabela 3). Observou-se também que as médias de Cr estão maiores tendo em vista as observadas em *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e menores em contraste com *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3), este elemento, em sua forma hexavalente, é descrito como intensamente tóxico e com potencial de impacto em ecossistemas costeiros (Chiarelli; Roccheri, 2014).

O Ni apresentou valores de médias elevados em relação ao *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e bastante inferiores à *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). O Ni e seus compostos são comumente apontados como possíveis causadores de efeitos tóxicos em diversos animais (Blewett; Leonard, 2017; Rodriguez *et al.*, 1996).

O Cd esteve presente com as menores médias observadas para quase todas as espécies deste estudo, exceto em *S. bonapartii* (Tabela 2). Contudo, foi maior que as médias observadas para *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e consideravelmente menores que a de *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). O Pb foi ligeiramente maior, com médias muito próximas a média do *C.*

carcharias na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e bem menores em relação a do *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). As médias Hg descritas para as raias emplastro foram consideravelmente menores quando observadas a de *C. carcharias* na África do Sul (Merly *et al.*, 2019) e a de *S. lewini* no México (Whitehead *et al.*, 2024) (Tabela 3). O Cd, Pb e Hg, mesmo em baixas concentrações são tóxicos para organismos marinhos (Chiarelli; Roccheri, 2014).

Os elementos Sn, Ag, Rb, Ti e V não foram registrados nos estudos com plasma sanguíneo e sangue (Merly *et al.*, 2019; Whitehead *et al.*, 2024) e nem em outros elasmobrânquios. Entretanto, ressalta-se algumas características destes elementos. O Rb em vertebrados, por exemplo, pode ser considerado tóxico em relação à reprodução, mesmo em baixas concentrações pode inibir a espermatogênese em peixes (Yamaguchi *et al.*, 2007). O V geralmente é associado ao estresse oxidativo (Hauser-Davis *et al.*, 2021). O Ti e seus compostos, de acordo com Weir *et al.* (2012), são encontrados em produtos de higiene pessoal como cremes faciais e dentais, desodorantes, protetores solares, shampoos, além de também estarem presentes em tintas.

Os dados de concentrações reportados neste trabalho indicam exposição recente aos elementos detectados. Sem informações adicionais das condições e parâmetros fisiológicos e biológicos, não é possível declarar, efetivamente, efeitos tóxicos ou não tóxicos sobre as três espécies estudadas nessas localidades. Assim, é recomendável que trabalhos futuros realizassem a comparação das concentrações de metais e metaloides no sangue ou plasma sanguíneo com as concentrações deste em tecidos e incluindo dados de parâmetros fisiológicos, para verificar respostas do metabolismo e o potencial de acumulação, além de avaliar a presença nos componentes abióticos, a fim de examinar possíveis consequências negativas destes elementos para a saúde das espécies.

As diferenças encontradas para os metais Cu, Sr, Fe e Rb entre as espécies no Ingleses, poderiam estar relacionadas a hábitos alimentares e a mecanismos de excreção e detoxificação característicos das espécies.

O estudo de Lemos (2021) descreveu a dieta e ecologia trófica de quatro espécies de raias em Florianópolis (SC, BR) e demonstrou para *R. agassizii* uma diversidade de itens alimentares, sendo estes: Crustáceos em maior predominância, Polychaeta, Nematoda e Teleostei em menor relevância (configurando menos de 1% das presas ingeridas). A *S. bonapartii* demonstrou dieta altamente direcionada a

uma espécie de crustáceo, com peixes (Teleósteos) e nematódeos excepcionalmente baixos (Lemos, 2021). Indivíduos adultos de *S. acuta* no Sudoeste Atlântico apresentaram uma dieta com enfoque maior em peixes (Teleósteos) (Barbini; Lucifora, 2015). A hipótese de que a alimentação estaria associada a diferenças significativas de concentrações entre as espécies em relação aos metais e metalóides poderia ser teorizada para o caso do Sr, no qual dois estudos em locais diferentes (China, Asante *et al.*, 2008, e entre a costa norte da Espanha e a costa sudoeste da França, Chouvelon *et al.*, 2022) comparando as concentrações deste elemento entre peixes, crustáceos e outros grupos, destacou os crustáceos com as maiores concentrações deste metal (Asante *et al.*, 2008; Chouvelon *et al.*, 2022). A *R. agassizii* apresentou maiores concentrações para Sr e a dieta é composta em maioria por crustáceos, que de acordo com o Índice de Importância Relativa (IRI) identificou camarões *Leptochela serratorbita* (29.47% IRI) e *Sicyonia dorsalis* (25.18% IRI) e siris da família Portunidae (15.86 % IRI) (Lemos, 2021) e *S. acuta* a menor concentração, visto que a principal presa é peixe e *S. bonapartii* não apresentou diferenças (Figura 3 H). Para o Cu, os dois estudos demonstraram os crustáceos apresentando maiores concentrações quando comparado a outros filos (Asante *et al.*, 2008; Chouvelon *et al.*, 2022), o que não reflete os dados encontrados neste estudo, no qual *S. acuta*, com mais presas representadas por peixes, apresentou as maiores concentrações de Cu em relação às outras duas espécies (Figura 3 E). Para o Rb, de acordo com o estudo de Asante *et al.* (2008), crustáceos e outros grupos apresentaram significativamente maiores concentrações deste elemento em comparação a peixes, o que corrobora com os dados encontrados aqui, visto que *R. agassizii* apresentou maiores concentrações de Rb e *S. acuta* a menor (Figura 4 L). Entretanto, devido à escassez de informações sobre a dieta de *S. acuta* em Florianópolis, SC, é possível que os dados alimentares não sejam totalmente conhecidos. A diferença de Fe entre *R. agassizii* e *S. bonapartii* (Figura 4 I), no qual esta última apresentou as maiores concentrações poderia estar relacionada a importância deste elemento no sangue (De; Prakash; Edison, 2021), contudo, não explica a diferença, que poderia estar associada a dieta, fisiologia ou tamanho corporal, porém, no estudo com tubarão-branco o Fe não foi correlacionado com o tamanho do animal (Merly *et al.*, 2019). Assim, investigações futuras são necessárias.

A diferença de concentrações dos metais entre as espécies no Ingleses pode estar associada também a processos fisiológicos. Os peixes, em geral, apresentam mecanismos de regulação plasmática de Cu, removendo este do sangue, e realizando alta excreção biliar (Grosell; Mcgeer; Wood, 2001; Kalay; Canli, 2000), o que poderia justificar as diferenças entre as três espécies. Outro ponto importante está associado à rota da metalotioneína, uma proteína capaz de se ligar a íons metálicos, estando relacionada à homeostasia dos elementos essenciais e detoxificação de metais tóxicos, no qual a presença de metais ou uma situação de estresse suscitaria na expressão “protetora” desta proteína (Hauser-Davis *et al.*, 2021; Dabrio *et al.*, 2002). Assim, é possível que esteja relacionada a processos metabólicos, entretanto, no estudo de Hauser-Davis *et al.* (2021) com tubarões mesopredadores da espécie *Ginglymostoma cirratum* no estado do Maranhão (BR), evidenciou a ausência da via de metalotioneínas para Cd, Pb, Hg, Rb e Se, conseqüentemente, indicaria a inexistência de processos de detoxificação. Portanto, como aqui não foi avaliada a expressão destas proteínas, não há como afirmar concretamente que as diferenças constatadas estejam associadas a essa via, entretanto, não se descarta a possibilidade.

As diferenças encontradas para As, Co, Sr, Mn e Rb para *R. agassizii* entre as localidades, evidenciando os indivíduos desta espécie no Ingleses com concentrações maiores para estes elementos em comparação a *R. agassizii* no Pântano do Sul, podem estar associadas à poluição ambiental na Praia dos Ingleses. O Relatório Anual de Balneabilidade do Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina (IMA) (2022) identificou pontos impróprios para banho na Praia dos Ingleses entre 2021 e 2022, contrastando com a Praia do Pântano do Sul, que demonstrou em todos os pontos condições próprias para balneabilidade. Embora este Relatório (Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina, 2022) aponte a presença de agentes de poluição fecal na água marinha e não de metais e metaloides ou outros poluentes, indiretamente, evidencia o descarte de esgoto e efluentes urbanos. Segundo Almeida e Reis (2023), o Norte de Florianópolis, no qual atividades relacionadas ao turismo são bastante expressivas, especialmente a região do Ingleses, têm experienciado crescimento em termos de urbanização. No início do verão de 2023, de acordo com a Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) (2023), os efluentes irregulares de domicílios, hotéis, restaurantes e outros estabelecimentos (imobiliárias) eram despejados no Rio

Capivari, o qual corta o Bairro Ingleses e deságua mais ao norte da Praia dos Ingleses (Sadowski; Rossetto, 2018), podendo contribuir para a poluição da água que percorre e chega até a praia.

Diversos relatórios de balneabilidade foram disponibilizados ao longo da temporada de 2023 - 2024 em Florianópolis, SC. O primeiro relatório de balneabilidade, disponibilizado pelo Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina (IMA, 2023), demonstrou na Praia dos Ingleses um ponto de sete impróprios para banho, sendo este próximo ao Rio Capivari, o quinto relatório apontou três pontos impróprios para banho (IMA, 2023) e o último relatório, disponibilizado pelo Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina de N° 53, diagnosticou somente um ponto impróprio, o mesmo do primeiro relatório, adjacente ao Rio Capivari (IMA, 2024). A Praia do Pântano do Sul foi considerada com situação própria para banho, em seus dois pontos, nos três relatórios descritos acima, ademais, de acordo com Dorsa (2015) o Sul da Ilha de Santa Catarina, onde o Bairro Pântano do Sul está situado, não apresentava elevada densidade populacional em relação ao norte de Florianópolis.

O Bairro Ingleses apresenta indústria do ramo alimentício e empresas prestadoras de diferentes tipos de serviços, principalmente do setor de hotelaria (hotéis, pousadas e alugueis de temporada). Alguns dos metais e metaloides tem origem em efluentes domésticos, industriais e de outras atividades antrópicas. O arsênio, por exemplo, pode ser encontrado em detergentes (Förstner; Wittmann, 1983), além de presente em diferentes tipos de pesticidas (Chiarelli; Roccheri, 2014). O rubídio é comumente utilizado na indústria de fabricação de vidros e na produção de células fotovoltaicas, chamadas de fotoelétricas, mas também na produção de medicamentos (Wosnick *et al.*, 2021). O estrôncio ocorre de forma natural no ambiente, em carvão, poeira, petróleo, rochas, solo, além disso, seus compostos são utilizados na produção de variados produtos (cerâmica, vidros, lâmpadas fluorescentes, pigmentos de tintas, ligas metálicas) (Gad, 2014). O cobalto, associado à origem antropogênica, pode estar presente em vários vestígios domésticos, além disso, pode ter origem como subproduto da mineração e seus compostos também estão associados a produção medicamentos, de pigmentos em cerâmicas e vidros, verniz, tintas e a agricultura (Lauwerys; Lison, 1994). Conforme Howe, Malcolm e Dobson (2004) o manganês, quando proveniente de atividades humanas, está relacionado ao despejo de esgoto e águas residuais de origem

urbana em corpos de águas como rios e mares, além de atividades de mineração e produção de ligas metálicas.

Apesar dos resultados sugerirem que as diferenças de concentrações encontradas para estes elementos entre as localidades podem estar associadas a poluição na Praia dos Ingleses, em virtude da escassez de informações recentes sobre a contaminação por metais e metaloides dos componentes abióticos e bióticos desse ecossistema, não é possível afirmar precisamente que estes elementos químicos sejam originários de efluentes diretos das diferentes atividades humanas realizadas na região. Outrossim, as raias expuseram a contaminação no Pântano do Sul, pois também foi detectada concentrações para a espécie *R. agassizii* deste local, portanto, dizer que não está poluído poderia ser errôneo, contudo, para os metais e metaloide descritos acima, parece possuir menos contaminação ambiental em comparação ao Ingleses.

As análises estatísticas para as concentrações, no plasma sanguíneo, de As, Cd, Pb, Co, Cr, Sn, Mn, Ni, Ti, V e Zn entre as espécies no Ingleses e Cd, Pb, Cu, Cr, Sn, Hg, Ag, Ti, V e Zn para *R. agassizii* entre as duas localidades não apontaram diferenças significativas. Esses resultados podem ser atribuídos a alguns fatores já citados, como a hábitos alimentares, os processos e mecanismos fisiológicos, até mesmo concentrações relativamente próximas e/ou limitações do método em relação ao tamanho amostral, porém, como não foram examinados, são apenas especulações. Embora a ausência de diferenças para estes metais e metaloide não sejam o foco da discussão, torna-se importante ressaltar que isso evidencia uma necessidade de avaliação ampla e diversificada em estudos futuros a fim de entender quais as causas e processos influenciam a exposição e contaminação.

Os resultados aqui apresentados, fornecem informações relevantes sobre a contaminação por metais e metaloides nas três espécies de raias emplastro, as quais foram capazes de indicar possíveis alterações nos componentes dos ecossistemas e permitiram a verificação da presença de elementos químicos no ambiente a curto prazo, assim, poderiam ser consideradas espécies sentinelas (Adam *et al.*, 2023). Portanto, os dados significativos expressos por essas espécies podem refletir em ações de proteção e conservação deste grupo e de todo o ecossistema marinho. Entretanto, é importante reconhecer que as limitações relativas ao tamanho amostral, que impediu a comparação entre fêmeas e machos para todas as espécies, além da comparação por localidades para *S. acuta* e *S.*

bonapartii, podem influenciar a interpretação dos resultados. A falta de estudos comparativos em plasma e sangue em raias e demais elasmobrânquios selvagens pode ter provocado generalização dos achados e como foram discutidos. Ademais, sugere-se ampliar o estudo da contaminação por estes elementos, sendo interessante analisar também a acumulação nos tecidos, comparando as concentrações no plasma e órgãos, os componentes abióticos, as presas que compõem a dieta e avaliar a origem da contaminação ambiental, assim, contribuindo para uma compreensão mais detalhada e profunda.

6 CONCLUSÃO

As verificações de contaminações nas três espécies descritas neste estudo já haviam sido realizadas, através de músculo, no Rio de Janeiro, Brasil. A utilização de plasma sanguíneo é uma abordagem interessante para a observação de exposição recente a metais e metaloides. As análises por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) demonstraram a contaminação e a exposição de *R. agassizii*, *S. acuta* e *S. bonapartii* para 18 elementos, entretanto, para Fe, Hg, Ni, Ag e Se várias concentrações estavam abaixo do limite de quantificação do método, o que demonstra exposição, porém, são valores inferiores a detecção.

As análises estatísticas demonstraram diferenças entre as espécies no Ingleses e em *R. agassizii* entre as duas localidades, apontando o Ingleses com elevada poluição. A presença dessas diferenças podem estar associadas a poluição ambiental derivada de diferentes efluentes em locais de maior urbanização, diferenças na dieta, processos metabólicos e de detoxificação. No entanto, são poucas as pesquisas que buscam identificar a origem de poluentes metais e metaloides na capital do estado de Santa Catarina, ademais, não há muitos estudos utilizando sangue ou plasma sanguíneo de elasmobrânquios disponíveis nas bases de dados.

As concentrações encontradas para as espécies no Ingleses e Pântano do Sul alertam sobre a necessidade de novas avaliações, amplas em relação aos contaminantes, da poluição na cidade, de ações que visem identificar e controlar as emissões dessas substâncias com potencial nocivo no ambiente e de políticas públicas e sanitárias de tratamento de efluentes na grande Florianópolis.

REFERÊNCIAS

- ADAM, M. L.; TORRES, R. A.; BOOS, H.; PINHEIRO, M. A. A. **Espécies sentinelas: Monitoramento Ambiental com Base em Biomarcadores de Efeito Cito- e Genotóxico**. *Revista CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha*, v. 12, p. 1-28, 2023.
- ALMEIDA, I. T. L.; REIS, A. F.. **Centralidade urbana: uma caracterização na Aglomeração Urbana de Florianópolis-SC**. *Revista de Morfologia Urbana*, Florianópolis, v. 8, n. 2, p. 35-52, 2023.
- ASANTE, K. A.; AGUSA, T.; MOCHIZUKI, H.; RAMU, K.; INOUE, S.; KUBODERA, T.; TAKAHASHI, S.; SUBRAMANIAN, A.; TANABE, S.. **Trace elements and stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in shallow and deep-water organisms from the East China Sea**. *Environmental Pollution*, [S.L.], v. 156, n. 3, p. 862-873, 2008.
- BARBINI, S.A.; LUCIFORA, L. O.. **Big fish (and a smallish skate) eat small fish: diet variation and trophic level of *Sympterygia acuta*, a medium sized skate high in the food web**. *Marine Ecology*, v. 37, n. 2, p. 283-293, 2015.
- BARÓ-CAMARASA, I.; GALVÁN-MAGAÑA, F.; COBELO-GARCÍA, A.; MARMOLEJO-RODRÍGUEZ, A. J.. **Major, minor and trace element concentrations in the muscle and liver of a pregnant female Pacific sharpnose shark (*Rhizoprionodon longurio*) and its embryos**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 188, p. 114619, 2023.
- BASALLO, A.; ODDONE, M. C.. **Reproductive biology of the skates *Sympterygia acuta* Garman, 1877 and *S. bonapartii* Müller & Henle, 1841 (Chondrichthyes: Rajoidei) in south Brazil**. *Neotropical Ichthyology*, v. 12, n. 4, p. 771–782, 2014.
- BLEWETT, T. A.; LEONARD, E. M.. **Mechanisms of nickel toxicity to fish and invertebrates in marine and estuarine waters**. *Environmental Pollution*, v. 223, p. 311-322, 2017.
- BORNATOWSKI, H.; NAVIA, A.F.; BRAGA, R.R.; ABILHOA, V.; CORRÊA, M.F.M. **Ecological importance of sharks and rays in a structural foodweb analysis in southern Brazil**. *ICES Journal of Marine Science*, Volume 71, Issue 7, p. 1586–1592, 2014.
- BRANCO, J. O.; FREITAS JÚNIOR, F.; CHRISTOFFERSEN, M. L.. **Bycatch fauna of seabob shrimp trawl fisheries from Santa Catarina State, Southern Brazil**. *Biota Neotropica*, v. 15, n. 2, p. e20140143, 2015.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Gabinete do Ministro. **Portaria MMA nº 148, de 7 de Junho de 2022**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1, página 74, 2022.

CHIARELLI, R.; ROCCHERI, M. C.. **Marine Invertebrates as Bioindicators of Heavy Metal Pollution**. *Open Journal Of Metal*, v. 04, n. 04, p. 93-106, 2014.

CHOUVELON, T.; MUNSCHY, C.; BRUZAC, S.; CAURANT, F.; CHURLAUD, C.; CROCHET, S.; GUILLOU, G.; MAUFFRET, A.; MÉNDEZ-FERNANDEZ, P.; NIOL, J.. **High inter-species variability in elemental composition of the twilight zone fauna varies implications for predators and exploitation by humans**. *Environmental Research*, v. 204, p. 112379, 2022.

CHOWDHURY, M. J.; BLUST, R.. **Strontium**. *Fish Physiology*, p. 351-390, 2011.

COMPANHIA CATARINENSE DE ÁGUAS E SANEAMENTO (CASAN). **Nova ETE dos Ingleses vai ajudar na despoluição do Rio Capivari**. 2022. Disponível em: <<https://www.casan.com.br/noticia/index/url/nova-ete-dos-ingleses-vai-ajudar-na-despoluicao-do-rio-capivari#0>>.

DABRIO, M.; RODRÍGUEZ, A. R.; BORDIN, G.; BEBIANNO, M. J.; LEY, M.; IESTÁKOVÁ, I.; VAĽÁK, M.; NORDBERG, M.. **Recent developments in quantification methods for metallothionein**. *Journal Of Inorganic Biochemistry*, v. 88, n. 2, p. 123-134, 2002.

DE, R.; PRAKASH, K. U.; EDISON, E. S.. **Complex Interactions in Regulation of Haematopoiesis—An Unexplored Iron Mine**. *Genes*, v. 12, n. 8, p. 1270, 2021.

DORSA, A. R.. **O MUNDO É O MAR: PESCADORES TRADICIONAIS E SEUS MAPAS MENTAIS ARMAÇÃO DO PÂNTANO DO SUL, FLORIANÓPOLIS-SC**. 2015. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. (173 p.).

DULVY, N. K.; PACOUREAU, N.; RIGBY, C. L.; POLLOM, R. A.; JABADO, R. W.; EBERT, D. A.; FINUCCI, B.; POLLOCK, C. M.; CHEOK, J.; DERRICK, D. H.. **Overfishing drives over one-third of all sharks and rays toward a global extinction crisis**. *Current Biology*, v. 31, n. 22, p. 5118-5119, 2021.

ESTALLES, M. L.; PERIER, M. R.; GIÁCOMO, E. E. D.. **Reproductive biology of *Sympterygia bonapartii* (Chondrichthyes: Rajiformes: Arhynchobatidae) in San Matias Gulf, Patagonia, Argentina**. *Neotropical Ichthyology*, v. 15, n. 1, p. e160022, 2017.

ESTALLES, M. L.; PERIER, M. R.; GIÁCOMO, E. E. D.. **Trophic ecology of the smallnose fanskate *Sympterygia bonapartii* in the San Matías Gulf, northern Patagonia, Argentina**. *Ichthyological Research*, v. 63, n. 2, p. 207-217, 2015.

FIGUEIREDO, J.L. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil**. I. Introdução. Cações, raias e quimeras. São Paulo: Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo, p. 1-104, 1977.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T.. **Metal pollution in the Aquatic Environment**. Second Rev ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1983.

FROTA, C. G.. **Metais em raias da costa do estado do Rio de Janeiro no final do século XX**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021 (24 p.).

GAD, S.C.. **Strontium**. *Encyclopedia Of Toxicology*, p. 405-406, 2014.

GELSLEICHTER, J.; SPARKMAN, G.; HOWEY, L.A.; BROOKS, E.J.; SHIPLEY, O.N.. **Elevated accumulation of the toxic metal mercury in the Critically Endangered oceanic whitetip shark *Carcharhinus longimanus* from the northwestern Atlantic Ocean**. *Endangered Species Research*, v. 43, p. 267–279, 2020.

GROSELL, M.; MCGEER, J. C.; WOOD, C. M. **Plasma copper clearance and biliary copper excretion are stimulated in copper-acclimated trout**. *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, v. 280, p. 796-806, 2001

HAUSER-DAVIS, R. A.; AMORIM-LOPES, C.; ARAUJO, N. L. F.; REBOUÇAS, M.; GOMES, R. A.; ROCHA, R. C. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, L. N. dos. **On mobulid rays and metals: metal content for the first *Mobula mobular* record for the state of Rio de Janeiro, Brazil and a review on metal ecotoxicology assessments for the *Manta* and *Mobula* Genera**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 168, p. 112472, 2021.

HAUSER-DAVIS, R. A.; ROCHA, R. C. C.; SAINT'PIERRE, T. D.; ADAMS, D. H.. **Metal concentrations and metallothionein metal detoxification in blue sharks, *Prionace glauca* L. from the Western North Atlantic Ocean**. *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*, v. 68, p. 126813, 2021.

HOWE, P. D.; MALCOLM, H. M.; DOBSON, S.. **Manganese and its compounds: environmental aspects**. Concise International Chemical Assessment Document 63. Geneva: World Health Organization, 2004. Disponível em: <<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/42992/9241530634.pdf;jsessionid=D0097464849A93D83D411D56FBBE8B8F?sequence=1>>.

INSTITUTO CHICO MENDES. **Avaliação do risco de extinção dos elasmobrânquios e quimeras no Brasil: 2010-2012**. Brasília: ICMBio, 2016. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/biblioteca/download/trabalhos_tecnicos/pub_2016_avaliacao_elasmo_2010_2012.pdf>. Acesso em 12 Abril de 2024.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA (IMA). **Relatório Anual de Balneabilidade 2021/22**. Florianópolis: IMA, 2022. Disponível em: <https://balneabilidade.ima.sc.gov.br/assets/3910_05_Anuario_de_Balneabilidade.pdf>.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA (IMA). **Relatório Anual de Balneabilidade Nº 1** Florianópolis: IMA, 2023. Disponível em: <<https://balneabilidade.ima.sc.gov.br/relatorio/downloadPDF/2023-12-08>>.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA (IMA). **Relatório Anual de Balneabilidade Nº 5** Florianópolis: IMA, 2024. Disponível em: <<https://balneabilidade.ima.sc.gov.br/relatorio/downloadPDF/2024-01-05>>.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA (IMA). **Relatório Anual de Balneabilidade Nº 53** Florianópolis: IMA, 2024. Disponível em: <<https://balneabilidade.ima.sc.gov.br/relatorio/downloadPDF/2024-07-16>>.

KALAY, M.; CANLI, M.. **Elimination of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) metals from tissues of a freshwater fish *Tilapia zilli***. *Turkish Journal of Zoology*, v. 24, n. 4, p. 429-436, 2000.

LAST, P. R.; WHITE, W.T.; CARVALHO, M. R.; SÉRET, B.; STEHMANN, M. F. W.; NAYLOR, G. J. P.. **Rays of the World**. Ithaca: Cornell University Press. *CSIRO PUBLISHING*; 2016.

LAUWERYS, R.; LISON, D.. **Health risks associated with cobalt exposure — an overview**. *Science Of The Total Environment*, v. 150, n. 1-3, p. 1-6, 1994.

LEITE, R. D.; WOSNICK, N.; LOPES, A. P.; SAINT'PIERRE, T. D.; VIANNA, M.; HAUSER-DAVIS, R. A.. **Ecotoxicology applied to conservation: Potential negative metal and metalloid contamination effects on the homeostatic balance of the critically endangered Brazilian guitarfish, *Pseudobatos horkelii* (Elasmobranchii: Rhinobatidae)**. *Chemosphere*, v. 341, p. 140119, 2023.

LEMOS, L. L. **Espécies simpátricas sobrepõem nicho? Análise da dieta e nicho trófico de quatro espécies de raias endêmicas da América do Sul Subtropical**. 2021. 45f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021. (45 p.).

LEMOS, L. L.; BORNATOWSKI, H.; FREITAS, R. H. A.. **Dietary and niche analyses of four sympatric batoid species of the subtropical South Atlantic Ocean**. *Hydrobiologia*, v. 851, n. 14, p. 3271-3287, 2024.

LIU, Q.; LIAO, Y.; SHOU, L.. **Concentration and potential health risk of heavy metals in seafoods collected from Sanmen Bay and its adjacent areas, China**. *Marine Pollution Bulletin*, [S.L.], v. 131, p. 356-364, 2018.

LOPES, C. A., ARAÚJO, N.L.F., ROCHA, L., MONTERIO, F., ROCHA, R.C.C., SAINT'PIERRE, T.D., LUTFI, D.S., VIANAA, M., HAUSER-DAVIS, R.A. **Toxic and essential metals in *Narcine brasiliensis* (Elasmobranchii Narcinidae): a baseline ecotoxicological study in the Southeast Atlantic and preliminary maternal transfer implications**. *Marine Pollution Bulletin*. 149, 110–606, 2019.

MANN, J. B.; MEEK, T. L.; ALLEN, L. C.. **Configuration Energies of the Main Group Elements**. *Journal of The American Chemical Society*, v. 122, n. 12, p. 2780-2783, 2000.

MARTINS, M. F.; COSTA, P. G.; GADIG, O. B.F.; BIANCHINI, A.. **Metal contamination in threatened elasmobranchs from an impacted urban coast.** *Science Of The Total Environment*, v. 757, p. 143803, 2021.

MELLO, L. C.; CLAUDINO, A.; RIZZATTI, I; BORTOLUZZI, R. L.; ZANETTE, D. R. **Analysis of trace metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 16, n. 3a, p. 308-315, 2005.

MENNI, R.C. **Rajidae del litoral bonaerense I. Especies de los generos Raja, Bathyraja y Sympterygia (Chondrichthyes).** *Physis*. 32(85):413–39, 1973.

MERLY, L.; LANGE, L.; MEYER, M.; HEWITT, A. M.; KOEN, P.; FISCHER, C.; MULLER, J.; SCHILACK, V.; WENTZEL, M.; HAMMERSCHLAG, N.. **Blood plasma levels of heavy metals and trace elements in white sharks (*Carcharodon carcharias*) and potential health consequences.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 142, p. 85-92, 2019.

MOTTA, N. S.; DELLA-FINA, N.; SOUZA, C. C. A.; RODRIGUES, E. S.; AMORIM, A. F.. **Analysis of food habits of skate *Rioraja agassizii* (Elasmobranchii, Rajidae) from southern Brazil.** *Brazilian Journal of Biology*, v. 76, n. 2, p. 469–475, 2016.

MURILLO-CISNEROS, D. A.; O'HARA, T. M.; CASTELLINI, J. M.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A.; ELORRIAGA-VERPLANCKEN, F. R.; MARMOLEJO-RODRÍGUEZ, A. J.; MARÍN-ENRÍQUEZ, E.; GALVÁN-MAGAÑA, F.. **Mercury concentrations in three ray species from the Pacific coast of Baja California Sur, Mexico: variations by tissue type, sex and length.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 126, p. 77-85, 2018.

MUTO, E. Y.; SOARES, L. S. H.; GOITEIN, R.. **Food resource utilization of the skates *Rioraja agassizii* (Müller & Henle, 1841) and *Psammobatis extenta* (Garman, 1913) on the continental shelf off Ubatuba, South-eastern Brazil.** *Revista Brasileira de Biologia*, v. 61, n. 2, p. 217–238, 2001.

ODDONE, M. C.; AMORIM, A. F.; MANCINI, P. L.; NORBIS, W.. **Size composition, monthly condition factor and morphometrics for fishery-dependent samples of *Rioraja agassizii* (Chondrichthyes: Rajidae), off Santos, Southeast Brazil.** *Neotropical Ichthyology*, v. 5, n. 3, p. 415–424, 2007.

ODDONE, M. C.; AMORIM, A. F.; MANCINI, P. L.; NORBIS, W.; VELASCO, G.. **The reproductive biology and cycle of *Rioraja agassizii* (Müller and Henle, 1841) (Chondrichthyes: Rajidae) in southeastern Brazil, SW Atlantic Ocean.** *Scientia Marina*, v. 71, n. 3, p. 593–604, 2007.

OJOVAN, M.I.; LEE, W.E.. **Heavy Metals. An Introduction To Nuclear Waste Immobilisation**, p. 35-41, 2005.

ORO, E.B.; MARANTA, A.. **Regimen alimentário estacional de *Sympterygia bonapartei*, Müller y Henle 1841 (Pisces; Rajidae) em Mar del Plata.** *Boletim do Laboratório de Hidrobiologia de São Luís*, v. 9, p. 33-53, 1996.

PAGLIOSA, P.R.; FONSECA, A.; BARBOSA, F.A. **Evidence of systemic changes in the trace metal concentrations in subtropical estuarine sediments as a result of urbanization.** *Journal of Coastal Research*, v. 39, p. 1078-1083, 2006.

PEQUEÑO, G.. Peces de Chile: Lista sistemática revisada y comentada: *addendum*. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, v. 32, n. 2, p. 77-94, 1997.

POLLOM, R.; BARRETO, R.; CHARVET, P.; CHIARAMONTE, G.E.; CUEVAS, J.M.; FARIA, V.; HERMAN, K.; MARCANTE, F.; MONTEALEGRE-QUIJANO, S.; MOTTA, F.; PAESCH, L.; RINCON, G.. 2020. ***Sympterygia bonapartii***. *The IUCN Red List of Threatened Species* 2020: e.T44597A2997866. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2020-3.RLTS.T44597A2997866.en>>. Acesso em 12 Abril de 2024.

POLLOM, R.; BARRETO, R.; CHARVET, P.; CHIARAMONTE, G.E.; CUEVAS, J.M.; HERMAN, K.; MONTEALEGRE-QUIJANO, S.; MOTTA, F.; PAESCH, L.. 2020. ***Sympterygia acuta***. *The IUCN Red List of Threatened Species* 2020: e.T44642A2998643. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2020-3.RLTS.T44642A2998643.en>>. Acesso em 12 Abril de 2024.

POLLOM, R.; BARRETO, R.; CHARVET, P.; CUEVAS, J.M.; FARIA, V.; HERMAN, K.; MARCANTE, F.; MONTEALEGRE-QUIJANO, S.; MOTTA, F.; PAESCH, L.; RINCON, G.. 2020. ***Rioraja agassizii***. *The IUCN Red List of Threatened Species* 2020: e.T63109A3118640. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2020-3.RLTS.T63109A3118640.en>>. Acesso em 12 Abril de 2024.

PRADO, C. C. R.; ODDONE, M. C.; GONZALEZ, M. M. B.; AMORIM, A. F. de; CAPAPÉ, C.. **MORPHOLOGICAL ABNORMALITIES IN SKATES AND RAYS (CHONDRICHTHYES) FROM OFF SOUTHEASTERN BRAZIL.** *Arquivos de Ciências do Mar*, v. 41, n. 2, p. 21-28, 2008.

Prefeitura de Florianópolis. Secretaria Municipal de Turismo, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico. **História.** 2021. Disponível em: <<http://www.pmf.sc.gov.br/entidades/turismo/index.php?cms=historia>>. Acesso 29 de maio de 2022.

PROGRAMAS DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). *Towards a Pollution-Free Planet: Background Report.* United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 2017.

REICHELT-BRUSHETT, A.; BATLEY, G.. **Metals and Metalloids.** *Springer Textbooks In Earth Sciences, Geography And Environment*, p. 101-127, 2023.

ROCHA, R. V. C. DA.; PERITO, B. Z.; LAVARDA, R. A. B.. **Autonomous Actions that Emerge from Strategizing in the Preservation of Culture and Tradition of a Collective of Artisanal Fishers in Florianópolis – SC**. *Organizações & Sociedade*, v. 29, n. 102, p. 481–513, 2022.

RODRIGUES, A. P. C.; MACIEL, P. O.; SILVA, L. C. C. P.; ALMOSNY, N. R. P.; ANDREATA, J. V.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.. **Relationship between Mercury Concentrations in the Blood with that in the Muscle of Four Estuarine Tropical Fish Species, Rio de Janeiro State, Brazil**. *Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 86, n. 3, p. 357-362, 2011.

RODRIGUES, P. A.; FERRARI, R. G.; DO ROSÁRIO, D. K. A.; DE ALMEIDA, C.C.; SAINT'PIERRE, T.D.; HAUSER-DAVIS, R.A.; DOS SANTOS, L.N.; CONTE-JUNIOR, C.A.. **Toxic metal and metalloid contamination in seafood from an eutrophic Brazilian estuary and associated public health risks**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 185, p. 114367, 2022.

RODRIGUEZ, R. E.; MISRA, M.; DIWAN, B. A.; RIGGS, C. W.; KASPRZAK, K. S.. **Relative susceptibilities of C57BL6, (C57BL6 × C3HHe)F1, and C3HHe mice to acute toxicity and carcinogenicity of nickel subsulfide**. *Toxicology*, v. 107, n. 2, p. 131-140, 1996.

RUBALINGESWARI, N.; THULASIMALA, D.; GIRIDHARAN, L.; GOPAL, V.; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. **Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment, and tissues of major fisheries from Adyar estuary, southeast coast of India: An ecotoxicological impact of a metropolitan city**. *Marine Pollution Bulletin*, 163, p. 1 - 9, 2021.

SADOWSKI, D.; ROSSETTO, A. M.. **Inglese e o Rio Capivari: forma urbana, espaços públicos, natureza e urbanidade**. *Risco Revista de Pesquisa em Arquitetura e Urbanismo*, v. 16, n. 2, p. 100-112, 2018.

SILVA, M.R.; LAMOTTE, M.; DONARD, O.F.X.; SORIANO-SIERRA, E.J.; ROBERT, M. **Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and Southern Bay in Florianopolis Island**. *Environmental Technology*, v. 17, n. 10, p. 1035-1046, 1996.

SINDIPI - Sindicato dos Armadores e das Indústrias da Pesca de Itajaí e Região. **Guia Fotográfico das principais espécies de raias capturadas no Sudeste e Sul do Brasil, nas pescarias comerciais**. Itajaí, Santa Catarina, 2022. 2ª ed, 1 - 24. Disponível em: <https://issuu.com/sindipisindicatodapesca/docs/raias_-_sindipi_versao02_tela>.

SQUADRONE, S.; BIANCANI, B.; RUGNA, C.; FAVARO, L.; PEDERIVA, S.; ABETE, M. C.. **Trace and rare earth element bioaccumulation in the spotted dogfish (*Scyliorhinus stellaris*)**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 46, p. 70262-70268, 2022.

STEVENS, J.; BONFIL, R.; DULVY, N.K.; WALKER, P.A. **The effects of fishing on sharks, rays, and chimaeras (chondrichthyans), and the implications for marine ecosystems.** *Journal of Materials Science*, 57, p. 476-494, 2000.

WEIR, A.; WESTERHOFF, P.; FABRICIUS, L.; HRISTOVSKI, K.; VON GOETZ, N.. **Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products.** *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 4, p. 2242-2250, 2012.

WHITEHEAD, D. A.; GAYFORD, J. H.; PANCALDI, F.; GOBBATO, J.; BOLDRIN, G.; TRINGALI, M.; KETCHUM, J. T.; MAGAÑA, F. G.; SEVESO, D.; MONTANO, S.. **Heavy metal and trace element concentrations in the blood of scalloped hammerhead sharks (*Sphyrna lewini*) from La Paz Bay, México.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 201, p. 116155, 2024.

WOSNICK, N.; CHAVES, A. P.; LEITE, R. D.; NUNES, J. L. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; WILLMER, I. Q.; HAUSER-DAVIS, R. A.. **Nurse sharks, space rockets and cargo ships: metals and oxidative stress in a benthic, resident and large-sized mesopredator, *Ginglymostoma cirratum*.** *Environmental Pollution*, v. 288, p. 117784, 2021.

YAMAGUCHI, S.; MIURA, C.; ITO, A.; AGUSA, T.; IWATA, H.; TANABE, S.; TUYEN, B. C.; MIURA, T.. **Effects of lead, molybdenum, rubidium, arsenic and organochlorines on spermatogenesis in fish: monitoring at mekong delta area and in vitro experiment.** *Aquatic Toxicology*, v. 83, n. 1, p. 43-51, jun. 2007.

YU, R.; YUAN, X.; ZHAO, Y.; HU, G.; TU, X. **Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 20(6), p. 664-669, 2008.

APÊNDICE A

Tabela 4 - Valores de concentração de metais e metaloides detectados, expressos em mg L⁻¹, em *Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii* por localidade. O N acima do LQ representa o número de indivíduos no qual a concentração foi superior ao limite de quantificação para determinado elemento. N/M significa não mensurado.

(continua)

	<i>R. agassizii</i> (Pântano do Sul)	<i>R. agassizii</i> (Ingleses)	<i>S. acuta</i> (Ingleses)	<i>S. bonapartii</i> (Ingleses)
As				
Média (Desvio padrão)	0,175 (0,0624)	0,271 (0,136)	0,301 (0,107)	0,340 (0,218)
Mediana [Min, Max]	0,164 [0,0733, 0,273]	0,245 [0,105, 0,669]	0,332 [0,0819, 0,441]	0,279 [0,0552, 0,748]
N acima do LQ	14 (100%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)
Cd				
Média (Desvio padrão)	0,00200 (0,00142)	0,00317 (0,00189)	0,00224 (0,00212)	0,00288 (0,00203)
Mediana [Min, Max]	0,00160 [0,000830, 0,00558]	0,00281 [0,000916, 0,00622]	0,00144 [0,000945, 0,00834]	0,00256 [0,000805, 0,00726]
N acima do LQ	9 (64,3%)	12 (66,7%)	11 (73,3%)	11 (91,7%)
Pb				
Média (Desvio padrão)	0,00532 (0,00552)	0,00623 (0,00839)	0,00387 (0,00218)	0,00468 (0,00850)
Mediana [Min, Max]	0,00325 [0,00120, 0,0207]	0,00383 [0,00137, 0,0266]	0,00368 [0,00112, 0,00865]	0,00193 [0,00106, 0,0287]
N acima do LQ	12 (85,7%)	8 (44,4%)	13 (86,7%)	10 (83,3%)
Co				
Média (Desvio padrão)	0,00806 (0,00258)	0,0133 (0,00556)	0,0123 (0,00618)	0,0164 (0,00570)
Mediana [Min, Max]	0,00933 [0,00458, 0,0115]	0,0121 [0,00595, 0,0258]	0,0107 [0,00482, 0,0286]	0,0153 [0,00529, 0,0263]
N acima do LQ	13 (92,9%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)
Cu				
Média (Desvio padrão)	0,358 (0,205)	0,422 (0,133)	0,645 (0,279)	0,305 (0,116)
Mediana [Min, Max]	0,276 [0,172, 0,843]	0,417 [0,219, 0,702]	0,543 [0,253, 1,19]	0,271 [0,133, 0,479]
N acima do LQ	14 (100%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)
Cr				
Média (Desvio padrão)	0,0741 (0,0795)	0,101 (0,0964)	0,0529 (0,0531)	0,116 (0,158)
Mediana [Min, Max]	0,0406 [0,0274, 0,261]	0,0734 [0,0255, 0,377]	0,0353 [0,0268, 0,215]	0,0665 [0,0273, 0,552]
N acima do LQ	8 (57,1%)	17 (94,4%)	12 (80,0%)	10 (83,3%)

(continuação)

Sn				
Média (Desvio padrão)	0,00354 (0,00106)	0,00350 (0,000900)	0,00344 (0,000846)	0,00295 (0,000610)
Mediana [Min, Max]	0,00336 [0,00237, 0,00577]	0,00339 [0,00236, 0,00536]	0,00328 [0,00234, 0,00481]	0,00301 [0,00213, 0,00364]
N acima do LQ	8 (57,1%)	11 (61,1%)	11 (73,3%)	6 (50,0%)
Sr				
Média (Desvio padrão)	1,19 (0,492)	1,52 (0,474)	0,981 (0,308)	1,17 (0,359)
Mediana [Min, Max]	1,12 [0,452, 2,41]	1,37 [0,997, 2,92]	0,970 [0,595, 1,58]	1,18 [0,511, 1,70]
N acima do LQ	14 (100%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)
Fe				
Média (Desvio padrão)	1,73 (0,372)	2,45 (1,61)	2,87 (0,858)	4,51 (2,29)
Mediana [Min, Max]	1,60 [1,44, 2,15]	1,97 [1,31, 6,97]	3,00 [1,96, 3,66]	3,85 [2,15, 8,29]
N acima do LQ	3 (21,4%)	11 (61,1%)	3 (20,0%)	5 (41,7%)
Mn				
Média (Desvio padrão)	0,0289 (0,00951)	0,0558 (0,0532)	0,0469 (0,0202)	0,0369 (0,0129)
Mediana [Min, Max]	0,0283 [0,0170, 0,0429]	0,0451 [0,0232, 0,241]	0,0409 [0,0235, 0,0859]	0,0383 [0,0160, 0,0534]
N acima do LQ	7 (50,0%)	15 (83,3%)	11 (73,3%)	10 (83,3%)
Hg				
Média (Desvio padrão)	0,0188 (0,0325)	0,00974 (0,00690)	0,00780 (0,00430)	0,00687 (0,00396)
Mediana [Min, Max]	0,00443 [0,00309, 0,0848]	0,00799 [0,00352, 0,0201]	0,00698 [0,00319, 0,0161]	0,00599 [0,00321, 0,0123]
N acima do LQ	6 (42,9%)	6 (33,3%)	8 (53,3%)	4 (33,3%)
Ni				
Média (Desvio padrão)	0,171 (N/M)	0,107 (0,112)	0,0677 (0,0873)	0,143 (0,0767)
Mediana [Min, Max]	0,171 [0,171, 0,171]	0,0544 [0,0168, 0,363]	0,0226 [0,0102, 0,252]	0,121 [0,0780, 0,287]
N acima do LQ	1 (7,1%)	9 (50,0%)	7 (46,7%)	6 (50,0%)
Ag				
Média (Desvio padrão)	0,00397 (0,00356)	0,00386 (0,00365)	0,00343 (0,00209)	0,00203 (0,000889)
Mediana [Min, Max]	0,00246 [0,00109, 0,0105]	0,00291 [0,00144, 0,0165]	0,00348 [0,00121, 0,00556]	0,00234 [0,00103, 0,00272]
N acima do LQ	6 (42,9%)	15 (83,3%)	4 (26,7%)	3 (25,0%)

(conclusão)

Rb				
Média (Desvio padrão)	0,0668 (0,0223)	0,0856 (0,0129)	0,0744 (0,0142)	0,0784 (0,0288)
Mediana [Min, Max]	0,0678 [0,0355, 0,104]	0,0844 [0,0628, 0,102]	0,0723 [0,0572, 0,114]	0,0744 [0,0480, 0,160]
N acima do LQ	14 (100%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)
Se				
Média (Desvio padrão)	N/M (N/M)	0,421 (N/M)	N/M (N/M)	0,168 (N/M)
Mediana [Min, Max]	N/M [N/M, N/M]	0,421 [0,421, 0,421]	N/M [N/M, N/M]	0,168 [0,168, 0,168]
N acima do LQ	0 (0%)	1 (5,6%)	0 (0%)	1 (8,3%)
Ti				
Média (Desvio padrão)	0,317 (0,438)	0,119 (0,0481)	0,118 (0,0659)	0,156 (0,0776)
Mediana [Min, Max]	0,118 [0,0753, 1,09]	0,110 [0,0743, 0,258]	0,0890 [0,0701, 0,293]	0,138 [0,0730, 0,285]
N acima do LQ	5 (35,7%)	14 (77,7%)	11 (73,3%)	10 (83,3%)
V				
Média (Desvio padrão)	0,0315 (0,0341)	0,0132 (0,00387)	0,0127 (0,00476)	0,0178 (0,00953)
Mediana [Min, Max]	0,0188 [0,0100, 0,106]	0,0117 [0,00923, 0,0241]	0,0111 [0,00914, 0,0244]	0,0133 [0,00945, 0,0400]
N acima do LQ	7 (50,0%)	17 (94,4%)	11 (73,3%)	10 (83,3%)
Zn				
Média (Desvio padrão)	0,293 (0,206)	0,380 (0,218)	0,377 (0,265)	0,407 (0,296)
Mediana [Min, Max]	0,207 [0,130, 0,822]	0,342 [0,160, 1,06]	0,295 [0,133, 0,999]	0,312 [0,219, 1,29]
N acima do LQ	14 (100%)	18 (100%)	15 (100%)	12 (100%)

Fonte: A autora (2024).

APÊNDICE B

Tabela 5 - Diferenças de concentrações (em negrito) de metais e metaloides entre *Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii* no Inglêses. * Indica ANOVA com correção de Welch.

Elementos/Testes	Valores obtidos
As	
ANOVA*	F = 0,54, p = 0,59
Cd	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 1,91, p = 0,38
Pb	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 3,78, p = 0,15
Co	
ANOVA	F = 1,75, p = 0,19
Cu	
ANOVA*	F = 9,76, p < 0,001
Cr	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 3,22, p = 0,20
Sn	
ANOVA	F = 0,96, p = 0,40
Sr	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 12,33, p < 0,01
Fe	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 6,37, p < 0,05
Mn	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 0,98, p = 0,61
Ni	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 4,15, p = 0,13
Rb	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 7,06, p < 0,05
Ti	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 1,73, p = 0,42
V	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 3,04, p = 0,22
Zn	
Teste de Kruskal-Wallis	H = 0,56, p = 0,76

Fonte: A autora (2024).

APÊNDICE C

Tabela 6 - Diferenças de concentrações (em negrito) de elementos obtidas nas análises post-hoc [após os testes ANOVA com correção de Welch e Kruskal-Wallis entre as espécies (*Rioraja agassizii*, *Sympterygia acuta* e *Sympterygia bonapartii*) no Inglêses].

Figura	Elementos (teste post-hoc)	Valores obtidos
3 E	Cu (Teste/procedimento de Games-Howell)	<i>R. agassizii</i> x <i>S. acuta</i> t = 0,224, [0,0243, 0,423], p ajustado = 0,026
		<i>R. agassizii</i> x <i>S. bonapartii</i> t = -0,117, [-0,231, -0,00290], p ajustado = 0,044
		<i>S. bonapartii</i> x <i>S. acuta</i> t = -0,340, [-0,542, -0,139], p ajustado = 0,001
3 H	Sr (Teste de Dunn)	<i>R. agassizii</i> x <i>S. acuta</i> Z = -3,48, p = 0,000506, p ajustado = 0,00152
		<i>R. agassizii</i> x <i>S. bonapartii</i> Z = -1,92, p = 0,0544, p ajustado = 0,163
		<i>S. bonapartii</i> x <i>S. acuta</i> Z = 1,29, p = 0,198, p ajustado = 0,594
4 I	Fe (Teste de Dunn)	<i>R. agassizii</i> x <i>S. acuta</i> Z = 0,761, p = 0,447, p ajustado = 1
		<i>R. agassizii</i> x <i>S. bonapartii</i> Z = 2,52, p = 0,0117, p ajustado = 0,0350
		<i>S. bonapartii</i> x <i>S. acuta</i> Z = 1,18, p = 0,236, p ajustado = 0,709
4 L	Rb (Teste de Dunn)	<i>R. agassizii</i> x <i>S. acuta</i> Z = -2,44, p = 0,0147, p ajustado = 0,0442
		<i>R. agassizii</i> x <i>S. bonapartii</i> Z = -1,99, p = 0,0464, p ajustado = 0,139
		<i>S. bonapartii</i> x <i>S. acuta</i> Z = 0,285, p = 0,776, p ajustado = 1

Fonte: A autora (2024).

APÊNDICE D

Tabela 7 - Diferenças de concentrações (em negrito) de metais e metaloides para *Rioraja agassizii* entre as localidades (Ingleses e Pântano do Sul).

Elementos/Testes	Valores obtidos
As	
Teste de Mann-Whitney	W = 185, p < 0,05
Cd	
Teste de Mann-Whitney	W = 79, p = 0,08
Pb	
Teste de Mann-Whitney	W = 48, p = 1
Co	
Teste t de Welch	t = 3,53, p < 0,01
Cu	
Teste de Mann-Whitney	W = 175, p = 0,06
Cr	
Teste de Mann-Whitney	W = 91, p = 0,19
Sn	
Teste t de Student	t = -0,09, p = 0,93
Sr	
Teste de Mann-Whitney	W = 184, p < 0,05
Fe	
Teste de Mann-Whitney	W = 21, p = 0,55
Mn	
Teste de Mann-Whitney	W = 84, p < 0,05
Hg	
Teste de Mann-Whitney	W = 22, p = 0,59
Ag	
Teste de Mann-Whitney	W = 48, p = 0,85
Rb	
Teste t de Student	t = 3,00, p < 0,01
Ti	
Teste de Mann-Whitney	W = 32, p = 0,82
V	
Teste de Mann-Whitney	W = 34, p = 0,11
Zn	
Teste de Mann-Whitney	W = 171, p = 0,09

Fonte: A autora (2024).