

AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE Cu e Zn NO TECIDO MUSCULAR DE *Mugil gaimardianus* (PISCES, OSTEICHTHYES) NO ESTUÁRIO DO RIO TIBIRI, ILHA DE SÃO LUÍS-MA.

Antonio Carlos L. Castro¹

Maria Raimunda S. Garcia²

Paulo Roberto S. Cavalcante¹

Mariano Oscar A. Ibañez Rojas¹

RESUMO

Este trabalho fornece dados sobre os níveis de Cobre e Zinco no tecido muscular do peixe filtrador *Mugil gaimardianus*, amostrado no estuário do Rio Tibiri (Sul da Ilha de São Luís) no período de Agosto/96 a Fevereiro/97. O objetivo do estudo foi avaliar a concentração daqueles poluentes no estuário e testar a hipótese de poluição causada por efluentes e esgoto do distrito industrial de São Luís. As concentrações de Cu e Zn (peso seco) foram determinadas usando Voltametria de Redissolução e Espectrofotometria de Absorção Atômica, respectivamente, em amostras previamente digeridas em ácido a quente com mistura de ácido nítrico, água e octanol (1:1:0,05). As concentrações de cobre variaram de 0,80 a 9,76 µg/g e zinco de 4,20 a 20,30 µg/g. Os resultados mostraram que as concentrações de cobre foram baixas e semelhantes aos níveis encontrados em outros estuários não poluídos. As concentrações de zinco encontram-se na faixa registrada para áreas sem contaminação, sugerindo a ausência de problemas sanitários no ecossistema investigado.

Palavras-chave: metais, estuário, peixes, cobre, zinco.

ABSTRACT

Evaluation of levels of Cu and Zn in the muscle tissue of filter-feeding fish *Mugil gaimardianus* (PISCES, OSTEICHTHYES) in the Tibiri River estuary, São Luís Island, State of Maranhão, Brazil.

This paper provides data on levels of Cu and Zn in the muscle tissue of the filter-feeding fish *Mugil gaimardianus*, sampled in the Tibiri River estuary (located at the south of the Island of São Luís) between August/96 and February/97. The aim of the study was to

¹ Departamento de Oceanografia e Limnologia / UFMA – LABOHIDRO. Av. dos Portugueses s/n. 65080-040, São Luis, MA.

² Especialização em Ecologia Tropical – Depto. Biologia / UFMA.

evaluate the concentration of these pollutants in the estuary and to test the hypothesis of pollution caused by effluents and sewage from the industrial district of São Luís. The concentrations of Cu and Zn (dry weight) were determined using Potentiometric Stripping Analysis and Atomic Absorption Spectrophotometry, respectively, in tissue samples previously digested using a solution of nitric acid, water and octanol (1:1: 0,05). The concentrations of Cu in the muscle tissue ranged between 0.80 and 9.76 µg/g; zinc concentrations ranged between 4.20 and 20.30 µg/g. The results showed that Cu concentrations are low and similar to the levels found in other unpolluted estuaries. Zinc concentrations, on the other hand, were in the range reported for non-contaminated areas, suggesting the absence of public health problems in the ecosystem studied.

Key words: trace metals, estuary, fish, copper, zinc

INTRODUÇÃO

Os estuários, representam áreas de grande importância ecológica, sujeitas aos mais variados tipos de pressão antrópica. Dentre as diversas modalidades de intervenção, a poluição por metais traço constitui uma das mais graves ao ambiente aquático, uma vez que muitos destes elementos não são degradáveis e tendem a acumular-se em organismos vivos, cujas consequências poderão abranger desde a dizimação da biota até a intoxicação e envenenamento dos seres vivos, via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (Jardim, 1983).

O estudo da poluição estuarina por metais traços pode ser avaliada pela análise desses elementos na água, sedimento e organismos aquáticos. Os peixes teleósteos são considerados eficientes indicadores de poluição por apresentarem requisitos de cumulatividade, abundância, facilidade de amostragem e tamanho adequado para análise dos tecidos (Phillips, 1977).

Araújo (1998), também evidencia numerosas vantagens na utilização da

comunidade de peixes como organismos indicadores nos programas de monitoramento biológico, citando dentre estas, a disponibilidade de informações sobre o ciclo de vida de grande número de espécies, a posição no topo da cadeia alimentar em relação a outros indicadores de qualidade de água e a fácil visualização de situações ambientais críticas, através de mortandade em massa.

A espécie estudada, *Mugil gaimardianus*, é um peixe de comportamento pelágico e hábito alimentar iliófago, conhecido popularmente por tainha pitui. Distribui-se das Antilhas e Flórida até o Sul do Brasil, atingindo comprimento de 30 a 45 cm. Apresenta hábito gregário, formando cardumes que são encontrados em grande abundância em ambientes estuarinos (Menezes & Figueiredo, 1985).

Na Ilha de São Luís, poucos são os estudos sobre a análise dos níveis de metais traços em organismos aquáticos. Juras (1988), realizou uma avaliação preliminar das concentrações dos níveis de Hg, Cu, Zn, Pb e Cd em moluscos e peixes

estuarinos na zona sudoeste de São Luís. Cavalcante et al. (1990), analisaram mercúrio em moluscos na porção interna do Golfão Maranhense e na zona estuarina dos rios Itapecuru e Mearim. Estes estudos porém, foram efetuados em áreas isentas de efluentes domésticos e caracterizadas por intenso padrão de circulação de águas.

O presente trabalho tem como objetivo analisar os níveis de metais traço (Cu e Zn), na tainha pitiu do estuário do rio Tibiri, pretendendo gerar informações que contribuam para o monitoriamento biológico através da qualificação do grau de contaminação no ambiente investigado.

Área de estudo

O estuário do rio Tibiri localiza-se no quadrante sul/sudeste da Ilha de São Luís, entre as coordenadas de 02° 37' S e 44° 15' W. Constitui um corpo d'água de pequena extensão (aproximadamente 13 Km), apresentando reduzida contribuição de água doce e regime hidrológico influenciado pelas marés, que atingem na região níveis de até 7,0 metros de amplitude, favorecendo o aparecimento de uma larga faixa de mangues margeando os canais e igarapés.

O estuário recebe efluentes do Distrito Industrial de São Luís, que tem suas atividades centradas na metalurgia (produção de alumínio e alumina), indústria alimentar (extração de óleo vegetal) e de bebidas (cervejarias), além de efluentes líquidos do aterro sanitário da cidade de São Luís.

Esse ecossistema apesar de submetido inadequadamente aos mais variados usos, ainda apresenta uma relativa diversidade

biológica, sendo bastante utilizado pela população ribeirinha na exploração dos recursos naturais como meio de subsistência.

MATERIAL E MÉTODOS

As análises dos níveis de Cu e Zn foram efetuadas em tecido muscular da tainha pitiu, *Mugil gaimardianus*, capturada com redes de emalhar do tipo tapagem e tarrafa, no período de agosto/96 a fevereiro/97. Em laboratório, foram efetuadas as medidas biométricas, obtendo-se dados de comprimento total (cm) e peso (g).

Em seguida foi retirado o tecido muscular (filé) de cada exemplar para a realização do processo de digestão e extração dos metais mediante o ataque ácido a quente com uma mistura de ácido nítrico concentrado, água e octanol (1:1:0,05), conforme os procedimentos adotados por Danielsson (1981). Pequenos exemplares foram agrupados para obtenção de uma quantidade adequada da amostra para a análise. A determinação dos metais traços nos peixes, foi feita por Voltametria de Redissolução para o Cobre e por Espectrofotometria de Absorção Atômica convencional para o Zinco, seguindo-se os procedimentos analíticos recomendados por Jagner & Arén (1979); Jagner (1982), Talbot (1983) e Cavalcante et al. (1990). Os resultados foram expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

A concentração média dos metais no material biológico, foi obtida através de uma média ponderada (\bar{X}_p) dos valores das determinações analíticas replicadas, provenientes de 13 amostras.

$$\bar{x}_p = \sum \frac{x_i n_i}{n}$$

Onde:

x_i = concentração do metal em cada amostra composta

n_i = número de exemplares componentes de cada amostra composta.

n = número total de exemplares amostrados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização biométrica dos indivíduos analisados é apresentado na tabela 1. A amplitude de comprimento total médio variou de 12,6 cm a 22,8 cm, enquanto para o peso total médio esta variação foi de 18,0 g a 125,6 g.

Os níveis de metais encontrados neste estudo mostraram que as concentrações analisadas variaram de 0,80 a 9,76 $\mu\text{g/g}$ para o Cu e de 4,20 a 20,30 $\mu\text{g/g}$ para o Zn (Tabela 1). Esses valores podem ser considerados baixos, situando-se na faixa do limite desses metais em alimentos destinados ao consumo humano, estabelecido pelo Decreto nº 55.871/65 - GP, que fixa o limite de 30 $\mu\text{g/g}$ para o cobre e de 50 $\mu\text{g/g}$ para o zinco.

A concentração de metal detectada neste estudo foi comparada com valores de outras regiões para tentativamente avaliar o grau de contaminação na área estudada. A Tabela 2 apresenta valores médios e intervalos de variação dos teores de cobre e zinco em ambientes de região tropical e temperada com diferentes graus de contaminação.

Cobre

O cobre é um constituinte de todas as células animais e vegetais. No metabolismo animal, ele é importante na síntese de hemoglobina. Mas em concentrações altas podem provocar sérios efeitos. A distribuição do cobre total pelos tecidos varia de acordo com a espécie animal, idade e a disponibilidade do metal. Em peixes, três locais são importantes para a absorção: a pele, as brânquias e o trato digestivo.

No homem, o cobre é introduzido através da dieta alimentar, estando presente tanto em alimentos sólidos quanto em bebidas. A maior parte do cobre absorvido é captada pelo fígado onde induz a síntese de ceruloplasmina, com a qual forma um complexo que é liberado na corrente sanguínea.

A ingestão do cobre em concentrações superiores ao limite máximo permissível pela legislação brasileira, pode determinar intoxicação grave (vômitos, icterícia, coma, hipotensão e etc.). Aproximadamente 40% a 70% do cobre ingerido por via oral são retidos no organismo, sendo o restante eliminado através das fezes e urina (Eysink et al., 1988).

Boldrini & Pereira (1987), trabalhando com espécies de peixes na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente, analisaram as concentrações de Cu no tecido muscular de peixes filtradores, encontrando teores de Cu variando de 0,12 a 0,61 $\mu\text{g/g}$.

Pfeiffer et al. (1985), analisando metais pesados na espécie *Mugil spp* da baía de Sepetiba - RJ, verificou concentrações de Cu de 0,18 a 4,45 $\mu\text{g/g}$.

Juras (1988), determinou valores de Cu inferiores a 5,0 µg/g, em peixes estuarinos na zona sudoeste de São Luís, nas proximidades de uma indústria de processamento de alumínio e alumina.

Tariq et al. (1993), registraram variações de 0,69 mg/g a 2,14 mg/g nas concentrações de Cobre, em três espécies de peixes bentônicos coletados no Mar da Arábia, enquanto que Harnung et al. (1989), na baía de Haifa em Israel, detectaram níveis com variação de 0,18 mg/g a 28,8 mg/g na fauna benthica, constituídas por moluscos e crustáceos.

Segundo a EPA (1972) in Boldrini & Pereira (1987), o cobre é acumulado pelo organismo marinho com fatores de concentração na ordem de 1.000 especificamente pelos músculos de peixes.

Apesar deste elemento ser um indicador de descarga de efluentes urbanos, os valores encontrados no presente trabalho são relativamente baixos e podem ser comparados com locais não poluídos de zonas tropicais.

Zinco

Em concentrações acima do limite máximo permissível, o zinco determina vários efeitos tóxicos, como por exemplo vômitos, náuseas, congestão, edema, diarreia, cólicas, choque e pneumonia; mas a deficiência deste metal em crianças pode ocasionar atraso no crescimento.

A bioacumulação do zinco em organismos aquáticos depende dos níveis tróficos e do tipo de habitat, sendo maior nos organismos sedentários que em peixes, e nestes é maior nas espécies carnívoras. De acordo com Seymore et al. (1996), a

bioacumulação de zinco em tecidos de peixes parece ser dependente da espécie, acumulando-se principalmente na pele, osso, fígado, brânquias, rins e intestino. Esses autores observaram um fator de bioacumulação do zinco na ordem de 53 vezes a 4.863 vezes em tecidos de brânquias e fígado de peixes, respectivamente.

Bowen apud Carvalho et al. (1993), consideram que elevados valores de Zinco em diferentes grupos de organismos aquáticos, reflete possivelmente o seu importante papel na composição de aproximadamente 90 diferentes enzimas do metabolismo animal.

Concentrações tóxicas agudas de zinco resultam em dano nas brânquias, a qual interfere na respiração, levando a hipoxia. Concentrações cronicamente tóxicas, por outro lado, não afetam as brânquias, porém causa enfraquecimento e excessiva deterioração do fígado, rim, coração, músculos esquelético, gônadas e baço, além de retardar a maturação e o crescimento (Wong et al. apud Seymore et al., 1996).

Os teores de Zinco no estuário do rio Tibiri variaram de 4,20 a 20,30 µg/g. Essas concentrações foram relativamente altas, quando comparadas com os estudos realizados em regiões estuarinas brasileiras, mas revelaram níveis compatíveis e até inferiores quando confrontadas com estudos efetuados em zonas estuarinas do continente asiático.

Pfeiffer et al. (1985), registraram para a baía de Sepetiba - RJ, níveis de Zn (II) de 0,75 a 15,55 µg/g; Boldrini e Pereira (1987), encontraram valores que variaram de 5,39 a 12,50 µg/g na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente e Juras (1988), verificou concentrações inferiores

a 5,0 µg/g, na zona estuarina do sudoeste da Ilha de São Luís.

Prudente et al. (1997), investigando espécies de peixes na baía de Manila, nas Filipinas, associaram diferenças na concentração de Zinco com o comportamento e forma de vida de espécies de peixes. Os valores encontrados variaram de 42,3 µg/g a 124,0 µg/g e 39,0 µg/g a 94,2 µg/g para espécies pelágicas e demersais, respectivamente.

Essa diferença na concentração apresentada entre as espécies analisadas pode estar relacionada mais ao hábito alimentar do que ao modo de vida na coluna d'água, uma vez que espécies carnívoras tendem a apresentar concentrações mais elevadas no tecido muscular que espécies posicionadas em níveis tróficos inferiores.

Tariq et al. (1993), estudando metais em três espécies de peixes de hábitos bentônicos na região costeira do mar da Arábia, observou variações na concentração de Zinco de 4,99 µg/g a 19,83 µg/g.

Hornung et al. (1989), efetuaram estudos em organismos bentônicos (bivalves e crustáceos) coletados na baía de Haifa em Israel e observaram níveis elevados de Zinco, com uma amplitude de variação de 5,16 µg/g a 86,8 µg/g detectado nos tecidos moles dos organismos analisados.,

No Canadá, foram detectados níveis de Zn considerados normais, em peixes de 11 a 48 µg/g, sendo o limite máximo permissível para o consumo humano de 100 µg/g (Eysink et al., 1988).

Os peixes marinhos assimilam rapidamente o Zn no corpo via trato digestivo, tendo uma lenta e contínua acumulação nos tecidos musculares. O hábito alimentar dos peixes parece influir

diretamente sobre os teores de zinco encontrados na musculatura, pois espécies que de uma maneira geral, vivem em fundos lodosos e se alimentam de sedimento, apresentam concentrações mais elevadas (Boldrini & Pereira, 1987).

Historicamente, os níveis de zinco sempre se revelaram superiores aos de cobre, tanto na água como em organismos biológicos. Com relação a água esta superioridade pode ser atribuída ao tempo de residência do Zn que é cerca de 4 vezes superior ao do Cu na água do mar. Por outro lado, em organismos biológicos o Zn é requerido em grandes concentrações para o metabolismo biológico normal, potencializando assim os processos de quelação, com subsequente incorporação pelo organismo.

Estudos efetuados por Boldrini & Pereira (1987) com tecido muscular da espécie *Mugil curema* no estuário de Santos e São Vicente, revelaram um fator de concentração na ordem de 32 e 198, para Cu e Zn, respectivamente.

CONCLUSÃO

Os níveis dos metais traços analisados nas amostras de peixes do estuário do rio Tibiri apresentaram para o Cu, concentrações baixas, confirmando com os registros na literatura. As baixas concentrações observadas e o seu baixo risco toxicológico para o homem, indicam a ausência de problemas sanitários decorrentes desse metal para os núcleos urbanos locais que se utilizam do pescado no estuário.

Com relação ao Zn, este metal apresentou apenas em uma amostra

concentração elevada, refletindo, provavelmente, a variabilidade amostral.

Muito embora o tamanho da amostra no presente estudo foi limitada, as concentrações dos metais analisados sugerem que a descarga antropogênica de Cu e Zn, são relativamente baixas, não representando problemas de ordem sanitária para as populações locais. Recomenda-se, no entanto, a complementação deste estudo, objetivando avaliar todas as fontes de emissão, o grau de comprometimento de toda a fauna aquática e a aplicação de medidas preventivas necessárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, F.G. 1998. Adaptação do índice de integridade biótica usando a comunidade de peixes para o rio Paraíba do Sul. *Rev. Brasil. Biol.*, 58(4): 547-558.
- BOLDRINI, C. L. & PEREIRA, D. N. 1987. Metais pesados na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente - bioacumulação. *Ambiente*. 1(3): 118-127.
- BRASIL, 1965. Leis, Decretos, etc. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, Diário Oficial da União, Brasília, 29 março.1965.
- CARVALHO, C.E.V., LACERDA, L.D. & GOMES, M.P. 1993. Metais pesados na biota bêntica da Baía de Sepetiba. *Acta Limn. Brasil.*, 7: 222-229.
- CAVALCANTE, P.R.S., COSTA, M.de. L. & TAROUÇO, J. E. F. 1990. Avaliação preliminar dos níveis de mercúrio da porção interna do Golfão Maranhense. *Bol. Lab. Hidrob.* 8: 13-22.
- DANIELSSON, L.G., JAGNER, D., JOSEFSON, M. & WESTERLUND, S. 1981. Computerized potentiometric stripping analysis for determination of cadmium, lead, copper and zinc in biological materials. *Analytica Chimica Acta*, 127:147-156.
- EYSINK, G.G.J.; PADUA, H.B. de., PIVABERTOLETTI, S.A.E., MARTINS, M.C. , ROBERTO, S. & PEREIRA, D. N. 1988. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape - Cananéia. *Ambiente*, 2(1): 6-13.
- HORNUNG, H., KROM, M.D. & COHEN, Y. 1989. Trace metal distribution in sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuarine Coastland Shelf Sciences*, 29: 43-56.
- JAGNER, D. & ARÉN, K. 1979. Potentiometric stripping analysis for Zinc, Cadmium, Lead and Coper in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 107: 29-35.
- JAGNER, D., 1982. Potentiometric stripping analysis. *Analyst*, 107: 593-599.
- JARDIM, W de F. 1983. Metais pesados, um dano irreparável. *Rev. Bras. Tecnol. Brasília*. 12(2): 41-45.
- JURAS, A.A .1988. A preliminary survey of heavy metal concentrations in some estuaryne organisms in the litoral zone of São Luís Island, Maranhão, Brazil. In: SEELIGER, U., LACERDA, L.D. & PATCHINEELAM, S.R. eds. *Metals in coastal environments of Latin America*. Springer-Verlag, 16-20.

- MENEZES, N.A. & FIGUEIREDO, J.L. 1985. Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil. V. Teleostei (4). Mus. Zool., São Paulo, 105p.
- PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. de, FISZMAN, M.; LIMA, N.R.W. 1985. Metais pesados no pescado da baía de Sepetiba, estado do Rio de Janeiro - RJ. *Ciência e Cultura*, 37(2): 297-302.
- PHILLIPS, D.J.H. 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments: A review. *Environ. Pollut.*, 13: 281- 317.
- PRUDENTE, M., KIM. E.Y., TANABE, S. & TATSUKAWA, R. 1997. Metal levels in some commercial fish species from Manila Bay, the Philippines. *Marine Pollution Bulletin*, 34 (8):671-674.
- SEYMORE, T., PREEZ, H.H. & van VUREN, J. H. J. 1996. Concentrations of zinc in *Barbus marequensis* from the lower Olifants River, Mpumalanga, South Africa. *Hidrobiologia*. 332: 141-150.
- TALBOT, V. 1983. Lead and other trace metals in the sediments and selected biota of Princess Harbour, Western Australia. *Environmental Pollution*, 5: 35-49.
- TARIQ, J., JAFFAR, M., ASHRAF, M. & MOAZZAM, M. 1993. Heavy metal concentrations in fish, shrimp, seaweed, sediment and water from Arabian Sea, Pakistan. *Marine Pollution Bulletin*, 26(11): 644-647.

Tabela 1. Valores médios das medidas biométricas e concentrações de Cu e Zn ($\mu\text{g/g}$) no tecido muscular de *M. gaimardianus* do estuário do rio Tibiri.

Amostra	Cu	Zn	Comp. (cm)	Peso (g)
1	1,30	4,40	20,5	89,1
2	0,80	20,30	18,3	60,8
3	1,80	-	17,5	44,9
4	3,88	5,90	20,2	80,9
5	9,76	4,80	16,4	36,6
6	2,95	4,20	22,8	125,6
7	2,65	5,30	19,7	66,2
8	3,02	5,30	20,2	85,2
9	4,04	7,50	12,6	18,0
10	1,11	6,30	20,3	87,1
11	0,64	5,70	17,2	45,1
12	3,36	6,10	18,3	56,4
13	1,04	-	19,3	65,5
\bar{x} P	2,79	6,89	18,7	66,3
S	2,40	4,54	2,50	3,72
CV	0,86	0,65	0,13	0,06

ano detectado

 \bar{x} = média da concentração dos metais

s = desvio padrão

CV = coeficiente de variação

Tabela 2. Amplitude de variação e valores médios (\bar{x}) das concentrações ($\mu\text{g/g}$) de Cu e Zn em organismos aquáticos de ambientes com diferentes graus de contaminação. (+) contaminação fraca; (++) contaminação moderada; (+++) contaminação crítica

Local	Classificação	Grupo	Cu	\bar{x}	Zn	\bar{x}
Estuário do Tibiri, Brasil (Este estudo)	+	Peixes	0,80-9,76	2,80	4,2-20,3	6,9
		Molusco	4,5-83,6	37,10	91,2-9500	2841,7
Baía de Sepetiba, Brasil (Carvalho et al., 1993)	++	Crustáceo	5,8-72,2	38,30	79,2-15514,9	5210,0
		Peixes	0,18-4,45	0,70	0,75-15,5	7,4
Angra dos Reis, Brasil (Pfeiffer et al., 1985)	+	Molusco	7,9-153,3	8,90	67,6-3.249,3	153,0
Santos e São Vicente, Brasil (Boldrini & Pereira, 1987)	+++	Peixes	0,12-0,61	0,47	5,39-12,5	7,28
Baía de Haifa, Israel (Hornung et al., 1989)	++	Molusco	0,18-28,8	5,32	5,16-86,8 30,17	30,17
Mar da Arábia, Paquistão (Tariq et al., 1993)	+	Peixes	0,83-1,56	1,09	4,99-19,83	10,68
Baía de Manila, Filipinas (Prudente et al., 1997)	++	Peixes	1,11-3,46	2,14	42,3-124,0	7,21