# METAIS PESADOS NO PESCADO DA PAÍA DE SEPETIBA, ESTADO DO RIO DE JANEIRO.\*

Wolfgang Christian Pfeiffer<sup>1</sup>, Luiz Drude de Lacerda<sup>2</sup>, Marlene Fiszman<sup>1</sup> & Neuza Rejane Willy Lima<sup>1</sup>.

- Laboratório de Radioisótopos, Instituto de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21941, Rio de Janeiro, RJ.
- 2. Endereço atual: Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense Morro do Valonguinho, s/nº, Niterói, 24210, RJ.

\* Trabalho financiado por: CNEN, FINEP, CNPq

### RESUMO

Os metais Cu, Cr, Cd, Zn, Mn e Pb foram analisados em itens de pescado da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Os resultados mostraram que as maiores concentrações ocorrem em moluscos fil tradores, provavelmente devido a sua relação direta com mate rial particulado em suspensão nas águas da Baía. Crômo apresentou valores acima dos máximos permitidos pela legislação vigente para todos os organismos analisados, Zn e Cd somente superaram estes máximos em ostras, enquanto que Cu, Pb e Mn apresentaram concentrações semelhantes às encontradas em organis—mos provenientes de áreas não contaminadas.

### **ABSTRACT**

Metals Cu, Cr, Cd, Zn, Mn and Pb, wer, measured in seafood items from Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. The results showed that the highest concentrations are presented by filter-feeding molluscs, probably due to their relationship with the bay's suspended particulate matter. Chromium presented values higher than the Brazilian Environment Standards for all analyzed organisms. Zn and Cd however, only overdosed the standards in cysters, while Cu, Pb and Mn presented concentrations similar to the ones reported for non-contaminated areas.

### INTRODUCÃO

Os organismos marinhos são capazes de concentrar metais pesados a níveis várias ordens de grandeza superiores às concen trações encontradas na água, sendo por isso responsáveis por
grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente marinho
(12). Por outro lado, também são responsáveis por grande par
te da reciclagem de metais retidos nos compartimentos abióticos do sistema e, consequentemente, constituém a principal '
via de exportação de metais pesados do ambiente marinho para
o terrestre via cadeia alimentar, podendo chegar até ao homem
(5).

Com o desenvolvimento na última década do polo industrial de Santa Cruz, ao sul da cidade do Rio de Janeiro, a Baía de Sepetiba tornou-se o principal corpo receptor dos efluentes industriais da área. Tal fato tem aumentado substancialmente o nível de poluição de suas águas, principalmente no que se refere aos metais pesados. Por outro lado, como a baía apresenta uma grande diversidade de itens de pescado, amplia-se consequentemente o número de vias de acesso destes metais a populações humanas, particularmente aos núcleos urbanos regionais cuja dieta básica é constituída de itens de origem marinha.

Os resultados foram obtidos a partir da análise dos principais metais pesados lançados na Baía de Sepetiba (3); dos principais itens de pescado da região escolhidos a partir de relatórios anuais de captura (18) e de entrevistas junto às popula ções locais quanto a seus hábitos alimentares.

### MATERIAL E MÉTODOS

Na Tabela 1 encontram-se discriminados os organismos utilizados neste estudo.

Todas as amostras foram coletadas ao longo do litoral norte du baía, área que em estudos anteriores foi caracterizada como lo cal preferencial de deposição de material em suspensão o qual é

o principal veículo de transporte de metais pesados, oriundos, do parque industrial regional, face ao comportamento físico - químico dos metais e às características hidrodinâmicas da baía (correntes marinhas) (9 10).

Os moluscos foram coletados manualmente no local durante a mare baixa, enquanto que os peixes e crustáceos foram adquiridos nas peixarias locais logo após sua captura. Somente foram ana lisados indivíduos adultos normalmente comercializados. As concentrações de metais foram determinadas nas partes comestíveis evitando-se a inclusão de conchas e carapaças nos moluscos e crustáceos, e, escamas, pele e vísceras nos peixes. Todas as amostras foram coletadas durante o verão de 1982/83 a fim de minimizar os possíveis efeitos da sazonalidade.

As amostras foram pesadas frescas e posteriormente secas em estufa (80°C por 24h) para a determinação do percentual de água e posterior cálculo da concentração de metais por unidade de peso úmido (unidade normalmente empregada para o estabelecimento dos níveis máximos permitidos pelos órgãos governamentais, Portaria GM/Nº 0013 de 15/01/1976 do Min. do Interior). Após a secagem e pesagem do material, as amostras foram calcinadas em forno mufla a 450°C por 24h, e as cinzas dissolvidas em mistura ácida HNO3:HCl (3:1) e evaporadas em placas quentes até a secura. O resíduo foi redissolvido em ECl 0,lN, e o extrato resultante filtrado e levado para análise por absorção atômica (8), utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica varian AA-120.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um sumário das concentrações de metais pesados encontrados nas amostras analisadas é apresentado nas Tabelas 2a, b, c. De uma maneira geral as maiores concentrações para todos os metais a exceção do Cu, foram medidas em moluscos, particularmente nos filtradores, como consequência provável de sua íntima relação

com material particulado em suspensão e plancton nas águas da baía, compartimentos que apresentam conjuntamente as maiores concentrações de metais pesados na Baía de Sepetiba (10). Por outro lado, as concentrações mais baixas foram encontradas nos peixes. Estes resultados estão de acordo com a maior parte da literatura especializada que indica como grandes concentrado - res de metais pesados os invertebrados marinhos, particularmente os moluscos filtradores (17, 19). Os resultados encontrados para cada metal cujas concentrações máximas permissíveis (CMP) se encontram na Tabela 2 são discutidos separadamente a seguir.

### Cobre

O Cu de um modo geral não apresentou nas amostras analisadas concentrações superiores às concentrações máximas permitidas pela legislação vigente. As maiores concentrações, ao contrá rio dos demais metais analisados ocorreram nos crustáceos, principalmente no siri (C.danae), atingindo em média valores próximos a concentração máxima permitida para este elemento. Uma vez que o Cu é essencial para a maioria dos crustáceos, que o utili zam em lugar do ferro no transporte de oxigênio em seu (15), não é surpresa que as concentrações mais elevadas tenham sido encontradas justamente nestes animais. Nos demais organis mos as concentrações de Cu permaneceram bastante baixas (0,14 a 4,57 ppm) situando-se dentro da faixa reportada na literatura ' para organismos coletados em águas não contaminadas por este me tal (19). As baixas concentrações encontradas assim como o seu baixo risco toxicológico para o homem (15) indicam a ausência ' de problemas sanitários advindos deste metal para as populações locais que se utilizam do pescado da baía.

# Crômo

O Cr apresentou concentrações acima das máximas permitidas para praticamente todas as amostras analisadas, destacando-se as altas concentrações encontradas em moluscos, principalmente em

filtradores, ostra-de-pedra (C.brasiliana), e sururu (M.quayanen sis), e os detritívoros unha-de-velho (T.plebeius) e siri (C.da-nae). Por outro lado o Cr foi o único dos metais analisados que apresentou concentrações acima dos máximos permitidos nas amos tras de peixe, encontrando-se dentro da faixa reportada por diversos autores para organismos marinhos coletados em áreas bas tante contaminadas por metais pesadós, como a região Nordeste do Mediterrâneo (1), e áreas localizadas perto de emissários submarinos na costa da California (19).

A ordem de grandeza das concentrações medidas para o Cr inspira cuidados uma vez que este elemento principalmente em sua forma hexavalente possui reconhecidas propriedades carcinogênicas(15), devendo portanto ser considerado como um dos metais mais importantes na contaminação da Baía de Sepetiba.

### Cádmio

As concentrações medidas para este metal encontram-se na faixa reportada na literatura para áreas sem contaminação por Cd(ll) para todas as espécies amostradas, a exceção de uma espécie de ostra (ostra-de-pedra) que apresentou valores de cerca de uma ordem de grandeza mais elevados, além de ultrapassar em média 50% da concentração máxima permitida para este metal.

O grande consumo desta ostra verificado entre a população local e a alta toxicidade associada ao Cd (6, 14), indicam que pelo menos através desta via, o Cd poderá futuramente vir a constituir um problema de ordem sanitária para a população residente nesta área da baía.

### Zinco

O Zn apresenta em geral um baixo grau de toxicidade e sendo como o Cu, essencial para a maioria dos organismos marinhos, sua
concentração é controlada homeostaticamente (15). As concentra
ções encontradas na maioria das amostras permaneceram abaixo

das concentrações máximas permitidas. No entanto, as duas espécies de ostra, e particularmente a ostra-de-pedra (<u>C.brasiliana</u>) apresentaram valores de 10 a 20 vezes superiores aos máximos per mitidos.

Embora de baixo grau de toxicidade, casos de intoxicação aguda pela ingestão de ostras fortemente contaminadas, causando nau seas e vômitos, têm sido reportados na literatura (16). Portam to, um controle de sua concentração nas ostras da baía se faz necessário.

# Manganês

Este elemento não apresenta risco toxicológico conhecido para o homem, não existindo referência de sua concentração máxima permitida na legislação brasileira.

Existem poucos dados disponíveis na literatura sobre a concentração deste metal em organismos marinhos, no entanto as concentrações encontradas apresentaram-se cerca de 10 a 100 vezes inferiores aquelas reportadas para invertebrados e peixes coletados em uma área bastante contaminada por efluentes domésticos e industriais na Escócia (7). Assim o Mn não deverá representar problemas de ordem sanitária para as populações humanas da baía.

### Chumbo

Embora o Pb seja o metal dentre os aqui estudados, lançado em maior quantidade na Baía de Sepetiba pelo parque industrial adjacente (3) sua concentração permaneceu em todas as amostras 'abaixo da concentração máxima permitida pela legislação. De uma maneira geral este elemento é pouco concentrado na biota marinha mesmo quando sua concentração nos compartimentos abióticos é elevada (15). Por outro lado, as populações humanas em geral apresentam-se muito mais expostas a contaminação por Pb atmosférico o qual representa a via de incorporação mais importante para este metal (2), assim, apesar das grandes quantidades lança-

das na baía, o Pb não deverá acarretar riscos toxicológicos para a população local via ingestão de produtos marinhos.

### CONCLUSÃO

De uma maneira geral, as concentrações dos vários metais estudados nas amostras de pescado da baía apresentaram-se baixas, quan do se leva em consideração as concentrações encontradas nos compartimentos abióticos da mesma. Estes resultados confirmam o fato geralmente registrado na literatura de que os metais pesados em geral, a exceção do Hg atingem suas maiores concentrações na parte abiótica dos ecossistemas marinhos (1, 5, 17). Por outro lado, isto não significa que alguns metais em particular não possam vir a constituir risco para a população via ingestão de pescado.

Dentre os metais analisados, o Cr apresentou concentrações elevadas e acima da concentração máxima permitida pela legislação em todas as amostras analisadas, sendo por isso o elemento a inspirar maiores cuidados por parte das entidades ambientais envolvidas no programa de controle da poluição da baía. O Cd e o Zn me recem um acompanhamento cuidadoso das suas variações de concentrações em ostras, enquanto que os demais metais (Cu, Pb e Mn) não deverão representar a curto prazo problemas de ordem sanitária para a população local através da ingestão de pescado originado na baía.

Os resultados aqui apresentados salientam a necessidade de um controle rígido da concentração de alguns metais pesados, particularmente Cr, Zn e Cd, em alimentos marinhos produzidos na Baía de Sepetiba, pelas autoridades sanitárias responsáveis. Por outro lado, sugerimos a utilização de ostras, particularmente a ostra-de-pedra (C.brasiliana), como monitor biológico ideal para o acompanhamento da evolução da contaminação por metais pesados na baía, devido a sua abundância, facilidade de coleta, e as altas concentrações de metais encontradas nestes organismos.

### **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi realizado com auxílio financeiro da FINEP, CNEN, e CNPq (Proc. nº 400229/83 a L.D.L.). Agradecemos o auxílio de Wanderley Bastos, pela colaboração na análise espectrofotométrica das amostras e Zelia de Freitas pelo trabalho de datilografia.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Balkas, T.I., Suleyman, T. & Solihoghu, I., 1982. Trace metal levels in fish and crustacea from North Eastern Mediterranean coastal waters. Marine Environ. Res. 6: 281-289.
- Bernhard, M. & Zattera, A., 1973. Major pollutants in the marine environment. <u>In p.195-300</u>, Marine Pollution and Marine Waste Disposal, 2nd Inter. Congr., E.A. Pearson and E. de Fraja Fragipane (eds.), San Remo.
- 3. DEPOL-FEEMA, 1979. Sinopse da Atividade Industrial na Área do Rio de Janeiro. Fund. Est. Engen. Meio Ambiente, Dept. Controle da Poluição, Rio de Janeiro (não publicado).
- 4. Fonseca, M.R.M. de B. da, Vieira, M. da C.M., Chipe, J.A. & Ribeiro, L.M., 1978. Qualidade da água da Baía de Sepetiba. In p. 316-334, Meio Ambiente. Vários Estudos II. Fund. Est. Engen. Meio Ambiente, Rio de Janeiro.
- 5. Fowler, S.W. 1982. Biological transfer and transport process. <u>In p. 1-65</u>, G. Kullenberg (ed.), Pollutant Transfer and Transport in the Sea, Vol.II, CRC Press, Inc., Boca Ratom, Florida, 247 p.
- 6. Hakanson, L., 1980 An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Wat. Res., 14: 975-1001.
- 7. Halcrow, W., McKay, D.W. & Thornton, I., 1973. The distribution of trace metals and fauna in the Firth of Clyde in relation to the disposal of sewage sludge. J. mar. biol. Ass. U.K., 53: 721-739.
- 8. Ishii, T., Hirano, S., Matsuba, M. & Koyanagi, T., 1980.

  Determination of trace metals in shellfishes. Bull. Japan.

  Soc. Scientific Fish., 46: 1375-1380.
- 9. Lacerda, L.D. de, 1983. Aplicação da metodologia de aborda gem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. T.Dout., Inst. Biofísica, UFRJ, 134 p.

- 10. Lacerda, L.D. de, Pfeiffer, W.C. & Fiszman, M., 1983. Monitoring of heavy metal pollution through the critical pathways approach: A case study in Sepetiba Bay, Brazil. <u>In</u>: II Inter. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Heidelberg, p.1258-1261.
- 11. Leonzio, C., Bacci, E., Focerdi, S. & Renzoni, A., 1981.

  Heavy metals in organisms from the Northern Tyrrenian Sea.

  Sci. Total Environ., 20:131-146.
- 12. Lowman, F.G., Stevenson, R.A., McClin Escalera, R. & Luso Ufret, S., 1966. The effects of river outflow upon the distribution of fallout radioisotopes in marine organisms.
  In: p.735-752, Radioecological Concentration Process, Pergamon Press, Oxford and New York.
- 13. MINTER-SEMA, 1980. Avaliação dos projetos de metais pesados. Minist. Interior, Secr. Especial Meio Ambiente, Brasília, D.F., 180 p.
  - 14. Ossanai, J., 1980. Efeitos de metais pesados na saúde.
    <u>In</u>: p.103-128, I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados, MINTER-SEMA, Brasília, D.F., 184 p.
  - 15. Phillips, D.H., Thompson, G.B., Gabuji, K.M. & Ho, C.T., 1982. Trace metals of toxicological significance to man in Hong-Kong seafood. Environ. Pollut. Ser. B, 3:27-45.
  - 16. Ratkowsky, D.A., Thrower, S.J., Eustace, I.J. & Olley, J., 1974. A numerical study of the concentration of some heavy metals in Tasmanian oysters. J. Fish. Res. Board Can., 31: 1165-1171.
  - 17. Stickney, R.R., Windan, H.L., While, D.B. & Taylor, F.E., 1975. Heavy metal concentration in selected Georgia estuarine organisms with comparative food-habit data. <u>In:</u> p.257-267, F.B. Glowel, J.B. Gentry & M.H. Smith (eds.). Mineral Nutrient Cyclins in Southeastern Ecosystems. ERDA-CONF-740513, US Dept. Commerce, Springfield, GA.

- 18. SUDEPE, 1980. Relatório preliminar sobre a pesca de arrasto da Baía de Sepetiba. Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Pesqueiro do Brasil. Base de Operações do PDF no Rio de Janeiro. Superint. Desenvol. Pesca, Rio de Janeiro.
- 19. Young, D.R., Moore, M.D., Jan, T.K. & Eganhouse, R.P., 1981.
  Metals in seafood organisms near a large California
  Municipal outfall. Mar. Pollut. Bull., 12: 134-138.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DOS ITENS DE PESCADO ANALISADOS NA BAÍA DE SEPETIBA, E COMPARTIMENTOS
ABIÔTICOS AOS QUAIS ESTÃO LIGADOS POR SEUS HÁBITOS TÍPICOS.

	It	Tipos	Habitos	Compartimento	
Grupo	Nome Vulgar	Nome Específico	Pesca	Alimentares	· Abiótico Relacionado
<b>Noluscos</b>	Ostra	Crassostrea brasiliana Lamarck, 1819	Art	P	PS. A
	Ostra do mangue	Crassostrea rizophorae (Guilding, 1828)	Art	P	PS, A
	Sururu	Mytella guayanensis Lamarck, 1819)	Art	P	PS, SF, A
	Samangualā	Anomalocardia brasiliana (Gmelin, 1791)	Art	D	SF, A
	Unha-de-velho	Tagelus plebeius (Lightfoot, 1786)	Art	D	SP, A
Crustáceos	Camarão	Peneus schimitti Burkenroad, 1936	Com, Art	D	SP, A
	Siri	Callinectes danae Smith, 1869	Art	D	SP, A
Peixes	Tainha	Mugil sp.	Com, Art	D, H	SF, A
	Pescadinha	Cynoscium sp.	Com, Art	P	PS, A
	Corcoroca	Haemulon sp.	Com, Art	D	SP, A
	Corvina	Micripogonias sp.	Com, Art	D, C	SP, A

Art - Pesca artezanal; Com - Comercial; F - Filtrador; C - Carnívoro; D - Detritívoro;

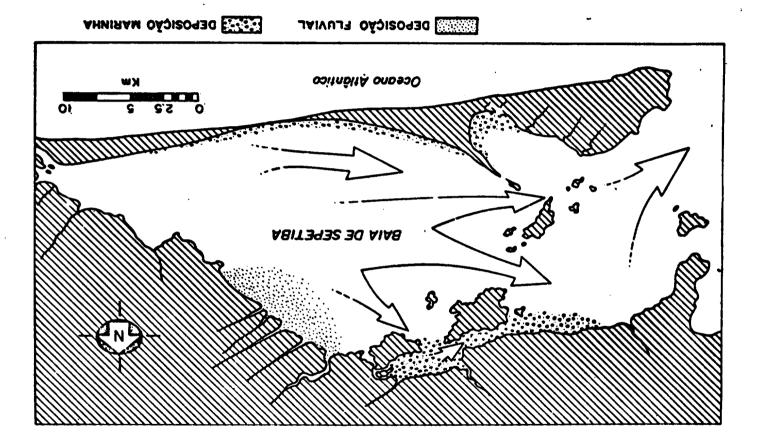
H - Herbívoro; A - Água; SF - Sedimento de fundo; PS - Particulado em suspensão.

tabela 2 - concentração de metais pesados en îtens de pescado da baía de sepetiba. Intervalos e concentrações médias em  $ug.g^{-1}$  de peso úmido.

Item		Met	al (CMP)	•		
a) <u>Holuscos</u>	Cu (30)	Cr (0,1)	Cd (1,0)	Zn (50)	Mn (-)	Pb (20)
Ostra de pedra	2,62-4,44	0,1-2,54	1,2-3,32	71,6-1258	1,2-3,38	0,99-1,25
n <sub>a</sub> = 39 n <sub>i</sub> = 156	3,19	1,57	1,60	973	.2,75	1,12
Ostra de mangue '	0,64-1,83	0,17-9,24	0,29-0,71	426-653	0,84-2,11	0,36-1,32
n <sub>a</sub> = 15 n <sub>i</sub>	1,37	0,39	0,48	471	1,44	0,77
Sururu			•			
n <sub>a</sub> - 49 <sup>n</sup> 1' - 196	1,02-2,16	0,36-3,64	0,15-0,92	4,53-84	2,14-3,67	0,39-2,05
Unha de Velho	0,91-4,57	0,39-4,15	0,07-0,11	31,9-143	1,41-31	0,14-5,35
n <sub>a</sub> = 17 n <sub>i</sub> = 85	2,52	1,45	0,09	96,4	8,4	1,64
Samanguiā	0,57-0,95	0,20-0,55	0,28-0,63	14,7-27,7	1,34-8,96	0,45-1,40
n <sub>a</sub> = 19 n <sub>i</sub> = 114	0,76	0,38	0,40	. 19,5	4,15	0,92

, Item		жet	: a 1 (CMP)			
b) <u>Crustaceos</u>	Cu (30)	Cr (0,1)	Cd (1,0)	In (50)	Mn (-)	Pb (20)
Camarão	1,04-6,11	0,02-3,93	0,01-0,59	6,47-288	0,08-1,09	0,22-17,9
n <sub>a</sub> = 22	3,47	0,76	0,08	37,8	0,50	2,38
n <sub>i</sub> = 110	•			•		
Siri	12,3-60,5	0,53-5,07	0,17-0,50	24,3-95,8	1,90-8,96	0,76-3,92
n <sub>a</sub> = 16	32,8	1,51	0,34	- 39,5	4,12	1,96
n <sub>1</sub> = 32						•
c) Peixes	Cu (30)	Cr (0,1)	. Cd (1,0)	Zn (100)	Mn (-)	Pb (8,0)
Tainha	0,18-4,45	0,08-5,30	0,02-0,05	0,75-15,5	0,05-1,43	0,10-1,1
n <sub>a</sub> = 22	0,70	0,50	0,03	7,40	0,80	0,60
n <sub>1</sub> = 22				•		,
Pescadinha	0,14-0,35	0,11-1,01	0,01-0,03	1,09-5,34	0,11-0,29	0,34-1,2
n <sub>a</sub> = 9	0,27	0,31	0,02	3,42	0,20	0,57
n <sub>1</sub> = 18						
Corvina	0,33-0,90	0,18-3,01	0,02-0,15	6,0-10,2	0,28-1,03	0,58-1,9
n <sub>a</sub> = 14	0,54	0,77	0,04	27,3	0,97	1,08
n <sub>1</sub> = 14 .						
Corcoroca	0,34-1,18	0,29-1,20	0,02-0,12	5,9 -20,0	0,24-2,43	0,52-5,9
n <sub>a</sub> = 14	0,60	0,53	0,04	9,0	0,61	1,48
n <sub>1</sub> = 14						

 $n_a$  = Número de amostras;  $n_i$  = Número de indivíduos; CMP = Concentração Máxima Permitida (Ministério da Saúde, 1977).



I ARUDIA