

---

ECOLOGIA

---

**THAYSA CRISTINA MERFA**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS NO  
CARANGUEJO COMESTÍVEL *UCIDES  
CORDATUS* (CRUSTACEA: DECAPODA)**

THAYSA CRISTINA MERFA

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS NO  
CARANGUEJO COMESTÍVEL *Ucides cordatus*  
(CRUSTACEA: DECAPODA)

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Luiza Brossi-Garcia

Co-orientador: Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Biociências da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” - Câmpus de Rio Claro,  
para obtenção do grau de Ecólogo.

Rio Claro  
2010

595.3 Merfa, Thaysa Cristina  
M558d Determinação de metais pesados no caranguejo  
comestível *Ucides cordatus* (Crustacea: Decapoda) / Thaysa  
Cristina Merfa. - Rio Claro : [s.n.], 2010  
40 f. : il., gráfs., tabs., mapas

Trabalho de conclusão de curso (Ecologia) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de  
Rio Claro

Orientador: Ana Luiza Brossi-Garcia

Co-Orientador: Amauri Antônio Menegário

1. Crustáceo. 2. Bioindicador. 3. Poluição. 4. Baixada  
Santista. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Luiza Brossi- Garcia pela orientação e pela oportunidade concedida para desenvolver este trabalho. Obrigada também pela paciência na correção de todos os textos, sempre na última hora e pela direção a seguir no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Amauri A. Menegário pela coorientação e pela paciência com esses Ecólogos que não entendem nada de química e só querem saber de bichinhos.

A Chica e o Monizze, pela boa vontade que sempre dispuseram quando eu mais precisei. Sem vocês a realização deste trabalho seria impossível.

Ao Prof. Orlando pela coleta e pelo envio dos caranguejos estudados e ao Prof. Sílvio Govone pela “grande” ajuda com a parte de estatística deste trabalho. Aos professores do Curso de Ecologia que contribuíram para o nosso crescimento e pelo importante papel na difusão dos conhecimentos durante os anos que passamos na faculdade.

Ao pessoal da turma de Ecologia de 2006 e também aos agregados, por toda amizade, diversão, aprendizado, zueiras, viagens e momentos bons que passamos juntos e que sempre ficarão no meu coração.

À minha família de Rio Claro: Mari, Lara, Xênia, Camila, Joice, Ariadne, Luana. Pela amizade sincera, pelas risadas, pelos almoços, pela força e principalmente por que me fizeram aprender a conviver com as diferenças. Admiro muito vocês!!!

Aos meus pais, Silvana e Osvaldo e aos meus irmãos, Juliana, Renato e Larissa por todo o apoio, toda confiança, carinho e pela oportunidade de conviver em um ambiente onde o carinho, o respeito e o amor sempre fazem parte desse lar unido e feliz.

Ao Paulo, por toda ajuda neste trabalho ao fora dele, e por todo companheirismo e amor que a gente divide e que me faz tão bem.

Aos meus amigos de Pinhal, pelos conselhos e momentos de descontração.

Agradeço muito a todos vocês!!!

*"Não importa o quão pequeno ou sem importância o que  
estamos fazendo possa parecer. Se o fizermos bem, isso  
pode em breve se transformar no passo que nos guiará  
para coisas melhores "*

(Channing Pollock)

## SUMÁRIO

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                                   | 5  |
| 1.1. Poluição marinha.....                                           | 5  |
| 1.2. Metais.....                                                     | 6  |
| 1.2.1. Ferro.....                                                    | 8  |
| 1.2.2. Manganês.....                                                 | 9  |
| 1.2.3. Zinco.....                                                    | 10 |
| 1.2.4. Cobre.....                                                    | 10 |
| 1.2.5. Alumínio.....                                                 | 11 |
| 1.2.6. Cádmio.....                                                   | 11 |
| 1.2.7. Chumbo.....                                                   | 12 |
| 1.2.8. Cobalto.....                                                  | 12 |
| 1.2.9. Níquel.....                                                   | 12 |
| 1.3. Bioindicadores.....                                             | 13 |
| 1.4. Caranguejos como bioindicadores.....                            | 14 |
| 1.5. <i>Ucides cordatus</i> .....                                    | 16 |
| 2. OBJETIVOS.....                                                    | 17 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                          | 18 |
| 3.1. Materiais.....                                                  | 18 |
| 3.2. Métodos.....                                                    | 18 |
| 3.2.1. Descrição da área de coleta.....                              | 18 |
| 3.2.2. Coleta.....                                                   | 19 |
| 3.2.3. Separação dos tecidos.....                                    | 20 |
| 3.2.4. Análises Químicas.....                                        | 21 |
| 3.2.5. Estatística.....                                              | 21 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                       | 22 |
| 4.1. Concentração dos metais nos tecidos de <i>U. cordatus</i> ..... | 22 |
| 4.2. Comparação dos pontos de coleta.....                            | 29 |
| 5. CONCLUSÕES.....                                                   | 33 |
| 6. REFERÊNCIAS.....                                                  | 34 |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. *Poluição marinha*

Poluição é o desequilíbrio causado entre a entrada e a saída de materiais modificando as características do meio ambiente (MARGALEF, 1986; MARTOS & MAIA, 1997). O meio poluído pode tornar-se nocivo a saúde dos organismos, ocasionando danos às diversas espécies de importância ecológica e econômica (MARTOS & MAIA, 1997).

No litoral, as atividades humanas têm alterado gradativamente as propriedades dos ecossistemas costeiros. Dentre essas atividades podem ser mencionadas as atividades portuárias, a pesca predatória, a maricultura não planejada, a agricultura e o desflorestamento, além da ausência de tratamento adequado para os efluentes urbanos e industriais (GOUDIE, 1989).

Segundo o artigo 1.4 do Convênio das Nações Unidas pelos direitos do mar de 1982, a poluição do mar, é definida como a introdução de substâncias ou energia no mar ou nos estuários, pelo homem e que podem ter efeitos adversos para os organismos vivos, a saúde humana ou prejudicar a qualidade da água do mar (GUESAMP, 1990).

No meio aquático os poluentes podem atingir três compartimentos:

- A água, onde os poluentes podem estar dissolvidos e disponíveis para associação direta com organismos aquáticos ou podem estar associados ao material em suspensão podendo se depositar, dessa forma, ao sedimento e/ou serem ingeridos por organismos detritívoros ou filtradores.
- O sedimento, que possui a capacidade de armazenar e acumular compostos orgânicos e inorgânicos, principalmente através do processo de decantação (POWER & CHAPMAN, 1992). No sedimento os poluentes podem fazer parte de sua estrutura ligando-se as suas partículas, sendo menos disponíveis aos organismos ou associados coma fração orgânica (plantas e animais). No sedimento os contaminantes geralmente são alterados por processos físicos, químicos e biológicos, ocasionando a deposição, liberação e transporte desses materiais.

- A biota, ocasionando efeitos letais e subletais. Compartimento mais complexo devido à grande variedade de espécies.

O termo ecotoxicologia ou toxicologia ambiental foi proposto em 1969 por Truhaut, definindo-se como a ciência que estuda os efeitos tóxicos das substâncias naturais ou artificiais sobre a vida dos organismos terrestres ou aquáticos que constituem a biosfera. Logo, os estudos ecotoxicológicos constituem importantes ferramentas para o monitoramento ambiental, pois suas informações proporcionam um diagnóstico mais eficaz dos impactos ambientais, assim como o entendimento entre as relações dos poluentes e seus efeitos na biota (CESAR, 2003).

Faz-se necessário o monitoramento das condições do ambiente com relação à contaminação dos sistemas aquáticos. Programas que abordam o monitoramento da qualidade da água empregando apenas índices químicos e físicos, entretanto, tem sido alvo de muitas críticas pelos pesquisadores, sendo necessária a aplicação de metodologias biológicas, como a bioindicação e o biomonitoramento, para que se obtenham abordagens mais ecossistêmicas (MAIA et al., 2001; SILVA et al., 2001; CÉSAR, 2003; ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006). Sabe-se hoje que alguns grupos de organismos podem demonstrar de diversas maneiras as alterações do ambiente não detectáveis por metodologias químicas e/ou físicas (CHAGAS, 2008).

Os estudos utilizando organismos marinhos para avaliar os efeitos dos contaminantes, têm recebido uma grande atenção, principalmente a partir dos anos 60 com o objetivo de adquirir dados sobre a toxicidade dos efluentes e substâncias químicas provenientes da indústria, entre outras fontes contaminadoras (CESAR, 2003). As comunidades biológicas podem refletir a integridade ecológica dos ecossistemas, integrando os efeitos dos diferentes agentes impactantes e fornecendo uma medida agregada dos impactos (BARBOUR et al., 1999).

## **1.2. Metais**

Os metais pesados são constituintes naturais da hidrosfera, sendo suas concentrações muito baixas e expressas em partes por bilhão. O desenvolvimento industrial e a expansão urbana, entretanto, elevaram suas

concentrações causando diversas alterações ao meio ambiente (RAINBOW, 1985 a).

Dentre todos os poluentes que podem estar influenciando a qualidade de um determinado ambiente, os metais pesados estão entre os mais importantes pelos danos que representam para a biota, podendo provocar a bioacumulação na cadeia alimentar, mortalidade instantânea de organismos mais susceptíveis, além das possíveis alterações fisiológicas como os prejuízos na reprodução, no crescimento e no sistema imune de diversos organismos (ALVES-COSTA & COSTA, 2004).

A classe dos metais compreende o maior grupo dos elementos químicos e tem característica de serem bons condutores de energia elétrica e térmica (WITTMANN, 1981). São elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22 e densidade alta em comparação aos outros elementos. São estáveis, não degradáveis e conservativos de maneira que podem acumular-se nos organismos e nos compartimentos do ambiente onde manifestam sua toxicidade (AN et al., 2001; KARADEDE-AKIN & ÜNLÜ, 2007).

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente, aparecem em concentrações muito pequenas, em conjunto com outros elementos químicos, na composição de minerais ou rochas (ROSS, 1994; MARKERT, 1998).

Segundo Salomons e Forstner (1984), o oceano é considerado a última etapa do ciclo hidrológico dos metais, e pode chegar até ele por três vias: contribuição continental dos rios, entrada atmosférica e fontes hidrotermais. Uma vez na coluna de água, os metais tendem a se associar ao material particulado em suspensão, que posteriormente vai precipitar, depositando-se no sedimento (FÖSTNER, 1983). Os processos de re-mobilização abióticos e bióticos, como a bioturbação, podem acabar disponibilizando novamente os metais que estavam no sedimento para a coluna de água (CHAPMAN *et al.*, 1998).

Alguns metais têm papel essencial no metabolismo dos organismos, como o cobre, ferro, manganês e zinco e são chamados de metais essenciais. Outros como mercúrio, chumbo e cádmio não possuem função biológica conhecida e seus efeitos sobre os organismos são altamente deletérios (TUROCZY et al., 2001; GHERARDI et al., 2002). Todos, no entanto, têm potencial para causar efeitos ecotoxicológicos

dependendo de sua concentração. Estes microelementos (ou micronutrientes) essenciais podem ser introduzidos nos tecidos vivos através da água, alimentos, respiração e até mesmo pela própria pele. Entretanto, de acordo com os organismos de saúde, 90% da ingestão de metais pesados e outros contaminantes ocorre por meio do consumo de alimentos. (CADMIUM, 1992)

Os metais são absorvidos e subseqüentemente acumulados nos tecidos de animais aquáticos, dependendo de suas características fisiológicas (espécie, metabolismo, modo de alimentação, tamanho e sexo) (AZEVEDO & CHASIN, 2003; MARSDEN & RAINBOW, 2004; REINECKE et. al, 2003; SANDERS et. al, 1998), das características do meio aquático (biodisponibilidade, solubilidade, concentração e/ou interação entre metais, pH, salinidade, oxigênio dissolvido) e de fatores ambientais como temperatura (AZEVEDO & CHASIN, 2003; MARSDEN & RAINBOW, 2004; TESSIER & TURNER, 1995).

A distribuição dos metais nos tecidos de invertebrados marinhos ocorre em diferentes concentrações observadas em cada órgão. O seu nível também varia de elemento para elemento, ou entre indivíduos da mesma espécie (DEPLEDGE & RAINBOW, 1990).

A toxicidade dos metais está diretamente relacionada com as concentrações e com o tempo de exposição que os organismos estão expostos, assim como outros fatores como temperatura, oxigênio, salinidade, composição química e biodisponibilidade dos contaminantes. Altas concentrações podem ter efeito prejudicial à biota em pequeno tempo de exposição para espécies mais suscetíveis. No entanto, pequenas concentrações podem produzir efeitos letais ou sub-letais durante longos períodos de exposição (CESAR, 2003).

#### *1.2.1. Ferro*

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio, silício e alumínio (COX, 1997; SIENKO & PLANE, 1997). Junto ao alumínio, é o elemento metálico mais importante do ambiente terrestre (O'NEIL, 1994). Uma pequena parte ocorre no estado livre, de origem meteorítica, mais aparece em maior parte combinado com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm pelo menos traços de ferro (SIENKO & PLANE, 1997).

Segundo ILO, 1997 os principais usos do ferro na indústria situam-se na:

- Indústria metalúrgica, usado principalmente como pó de ferro para catalisar reações químicas.
- Indústria siderúrgica, usado na fabricação de ligas metálicas, sendo a mais importante o aço.
- Soldagem de metais- mistura de ferro e perclorato de potássio que gera calor suficiente para uso em soldas.
- Fabricação de ímãs, tintas, pigmentos, abrasivos e compostos para polimentos
- Aumento da densidade de fluídos usados em perfuração de poços petrolíferos.

As fontes de poluição ambiental por ferro podem ser naturais ou antropogênicas. Segundo, Lima e Pedrozo (2001) as principais fontes naturais de contaminação por ferro são o desgaste de rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal. Dentre as fontes antropogênicas existem as de origem industrial que envolvem as atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o seu uso como agente antidetonante da gasolina e as de origem urbana que incluem os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano e o uso de fertilizantes na agricultura.

### *1.2.2. Manganês*

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada (MARTINS & LIMA, 2001) sendo o quinto metal mais abundante e o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre.

O manganês participa de vários processos fisiológicos em vegetais e animais. Nos vegetais está relacionado à respiração sendo que sua deficiência pode afetar a agricultura no âmbito mundial. Na fisiologia animal participa de processos de formação dos ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídeos (THORNTON, 1995).

O sulfato de Mn é usado como fertilizante, como suplemento e também para fabricação de cerâmicas, fungicidas entre outros. (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Altas concentrações deste metal podem formar precipitados nas brânquias dos

organismos aquáticos prejudicando sua respiração e conseqüentemente sua sobrevivência (SANDERS et al., 1998).

### *1.2.3. Zinco*

O zinco é um dos mais importantes metais-essenciais, constituindo mais de 90 enzimas e proteínas, além de funcionar como regulador das atividades de muitas outras enzimas.

O zinco é um metal de transição pertencente a 12<sup>a</sup> família da tabela periódica. Raramente forma complexos, estando mais presente na forma de íon livre. Possui grande aplicação, devido as suas propriedades químicas e metalúrgicas, entre as quais podemos citar a galvanização do ferro e produtos de aço, ocasionando um revestimento resistente a corrosão (LIMA, 1997).

Pode ser transportado porá o sistema aquático através do lixo de indústrias químicas, esgotos domésticos e correntes de águas e solos. (AZEVEDO & CHASIN, 2003; ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

A bioacumulação do zinco por organismos aquáticos vai depender do nível trófico, sendo maior nos organismos bentônicos do que em peixes, e maior em peixes inívoros do que em piscívoros. A absorção de zinco também é influenciada pela temperatura, sendo que em climas mais quentes o acúmulo é maior (ESPÍNDOLA et al., 2000).

### *1.2.4. Cobre*

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Apresenta uma abundância natural na crosta terrestre, e suas principais fontes são a malaquita, a calcopirita e a calcita. Por estar presente na crosta terrestre, sua principal fonte natural são as poeiras. Outras fontes naturais são os vulcões e incêndios florestais (WHO, 1998).

Suas propriedades como durabilidade, condutividade elétrica e térmica e maleabilidade determinam sua aplicação em ligas; galvanoplastia; utensílios de cozinha; tubulações residenciais e para linhas de serviço; manufatura de moedas; inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes; baterias; eletrodos; pigmentos entre outros (GUNTHER, 1998).

Os metais são absorvidos e acumulam-se nos invertebrados aquáticos atingindo níveis mais altos em unidade de peso do que a concentração do metal nas águas do entorno. Após a absorção o excesso do metal é excretado por difusão facilitada ou é acumulado ligando-se a proteínas como a metalotioneína. O monitoramento de metais é, geralmente, conduzida com a utilização de organismos sedentários, que apresentem ampla distribuição geográfica e que acumulem metais refletindo as condições ambientais (MACHADO et al., 1999).

#### *1.2.5. Alumínio*

O alumínio é considerado o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre. Devido à sua reatividade o alumínio não ocorre naturalmente no seu estado fundamental ( $Al^0$ ), entretanto é amplamente distribuído na crosta terrestre na forma combinada com flúor, formando a criolita em feldspatos, caulim, argilas e de uma maneira mais geral, nos chamados aluminossilicatos.

Por possuir baixa massa atômica é utilizado em linhas de transmissão. As ligas de alumínio com outros metais são muito usadas na construção de navios, foguetes e aviões. É amplamente utilizado em utensílios de cozinha, construção civil, embalagens longa vida e outros produtos de uso cotidiano (QUINÁGLIA, 2006 ).

Por muito tempo o alumínio foi considerado um elemento isento de riscos para o ser humano; a partir da década de 70, entretanto, as referências de alguns autores relacionando-o a doenças, motivaram sua avaliação toxicológica (LIUKKONEN-LILJA & PIEPPONEN, 1992).

#### *1.2.6. Cádmio*

O cádmio é considerado um metal não-essencial e muito tóxico. É extensamente distribuído pela crosta terrestre, sendo encontrados em rochas sedimentares e fosfatos marinhos. (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Pertencente à família 12 ou 2B esse elemento vem sendo utilizado em grande quantidade na indústria e o seu uso principal está no seu uso em estabilizadores, pigmentos de plásticos e galvanização. Além disso, quantidades consideráveis vêm sendo utilizadas em soldas e outras ligas, bem como em baterias (PORFÍRIO, 2006).

### *1.2.7. Chumbo*

O chumbo é um metal de transição da 14ª família da tabela periódica que pode ser caracterizado por seu aspecto metálico, azulado e brilhante que quando exposto ao ar por tempo prolongado fica cinza e opaco. É um metal dobrável, muito macio, altamente maleável e dúctil, facilmente fusível. Compostos de chumbo são tóxicos por inalação ou ingestão devido aos seus efeitos cumulativos. (PORFÍRIO, 2006).

O uso mais importante do chumbo é nas grades para baterias elétricas. Seu uso também inclui a preparação do mais importante dos antidetonantes para carburantes, o chumbo-tetraetila, que hoje não é mais usado devido aos danos que causa ao homem e o meio-ambiente. O chumbo também é empregado na produção de projéteis para armas de pequeno calibre.

Aproximadamente 96% do chumbo presente na atmosfera é de origem antropogênica e suas fontes são devido a queima de combustíveis fósseis, além de sua utilização como aditivo anti-detonante na gasolina. A chuva é o principal meio de remoção de chumbo da atmosfera e 99% de chumbo que entra na região costeira vêm através dos rios (GRAIG, 1980).

### *1.2.8. Cobalto*

As fontes antrópicas de cobalto são: a fabricação de imãs, instrumentos e ferramentas que trabalham em alta velocidade e em serviço pesado, em ligas de corte, no aço inoxidável, na eletrodeposição de metais (QUINÁGLIA, 2006).

O cobalto não pode ser destruído depois de entrar no ambiente. Nos sedimentos e nos solos ele se associa às partículas sólidas por adsorção ou ainda nas águas dos sedimentos. A mobilidade do cobalto só ocorre em meio ácido (em metais) (QUINÁGLIA, 2006).

### *1.2.9. Níquel*

O níquel é um metal de dureza relativa, dúctil, maleável e com leve brilho amarelado. Ocorre de forma livre na natureza e em formas combinadas. Sua maior parte ocorre com o ferro, magnésio e com minerais de rochas ígneas e metamórficas. As fontes antrópicas de níquel são as indústrias de aço inoxidável, galvanoplastia, fabricação de margarinas e manteigas atuando como catalisador de processos de hidrogenação, niquelagem, entre outras (QUINÁGLIA, 2006).

Há evidências experimentais de que o níquel não se acumula nos organismos de forma significativa. Segundo estudos *in vitro*, a concentração de níquel acumulada em mexilhões e ostras tratadas com água do mar contendo  $5 \text{ g.kg}^{-1}$ , por aproximadamente 12 semanas, foi de  $9,62 - 12,96 \text{ mg.kg}^{-1}$  na base seca (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

### **1.3. Bioindicadores**

Uma das características mais importantes dos agentes tóxicos está relacionada com sua capacidade de acumulação nos tecidos dos organismos (CESAR, 2003).

Os bioindicadores são definidos como organismos ou comunidades de organismos que reagem a alterações no ambiente com a modificação de suas funções vitais normais e/ou sua composição química, permitindo inferir conclusões a cerca das condições do ambiente. Em princípio, cada ser vivo é um bioindicador, pois a resposta a fatores externos é um dos atributos fundamentais da vida em si. Entretanto, para uso prático da ciência esse termo tem sido usado de forma mais restrita. (MAIA et. al, 2001).

Os bioindicadores são divididos em:

- Indicadores ecológicos ou apontadores: o impacto da poluição é medido através do tamanho da população ou através da sua presença ou desaparecimento sob certas condições ambientais.
- Organismos testes: indicadores previamente padronizados e usados em testes de toxicidade em laboratórios (bioensaios).
- Biomonitores: Indicam o impacto da poluição através de dados qualitativos e quantitativos.

De forma geral, as características desejáveis para que um organismo seja considerado um bom bioindicador são: ampla distribuição geográfica, ocupação de uma variedade de habitats e nichos, facilidade de captura, biologia e história natural bem conhecidas, sensibilidade a fatores estressantes e capacidade preditiva. Além disso, pesquisas que venham a utilizar determinado bioindicador devem ter custos reduzidos e mostrar resultados num período de tempo relativamente curto (TIDON, 2006).

A absorção de substâncias químicas presentes no ambiente pelos organismos através da respiração, da dieta ou através de via dérmica é chamado de bioacumulação, podendo ser absorvidos por todas essas vias ao mesmo tempo (CESAR, 2003). Segundo Azevedo e Chasin (2003) podem ocorrer três processos de bioacumulação:

1. Bioacumulação: as substâncias químicas provenientes do ambiente são absorvidas pelos organismos através por qualquer via de exposição e de qualquer compartimento.
2. Bioconcentração ou Biocumulação direta: os compostos químicos são absorvidos a partir da fase aquosa.
3. Biomagnificação ou Bioacumulação indireta: Os contaminantes são transferidos de um nível trófico a outro, exibindo maiores concentrações nos níveis mais elevados da cadeia trófica.

Através do fenômeno da bioacumulação os metais pesados e outros poluentes tendem a se concentrar na biota, tornando algumas espécies de peixes e crustáceos impróprios para o consumo humano. Existem diversos organismos, tanto do reino vegetal como do reino animal, que podem ser utilizados como bioindicadores ou biomonitores. Entre os animais marinhos, os bivalves costumam ser os mais estudados por serem organismos filtradores, tendendo a acumular poluentes em seus tecidos várias ordens de grandeza maiores do que as águas, além de possuírem outras características adequadas, como fácil coleta, tamanho razoável, longo tempo de vida e sedentarismo (JESUS et al., 2003).

#### **1.4. Caranguejos como bioindicadores**

Os principais organismos utilizados na avaliação dos impactos ambientais nos ecossistemas aquáticos são os macroinvertebrados bentônicos, peixes e comunidade perifítica. Dentre estes, as comunidades de macroinvertebrados bentônicos têm sido freqüentemente utilizadas na avaliação de impactos ambientais e monitoramento biológico. As razões para sua utilização são: 1) os macroinvertebrados bentônicos possuem hábito sedentário, e devido a isso são representativos da área na qual foram coletados; 2) apresentam ciclos de vida curtos em comparação aos peixes refletindo mais rapidamente as modificações do

ambiente através de mudanças na estrutura das populações e comunidades; 3) os macroinvertebrados vivem e se alimentam próximo aos sedimentos, que são os locais onde as toxinas tendem a se acumular; 4) as comunidades de macroinvertebrados bentônicos apresentam elevada diversidade biológica, o que significa uma maior variabilidade de respostas à diferentes tipos de impactos ambientais; e 5) os macroinvertebrados são importantes componentes dos ecossistemas aquáticos, formando como um elo entre os produtores primários e servindo como alimento para muitos peixes, além de apresentar papel fundamental no processamento de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes (CALLISTO et al., 2001).

A forte interação de crustáceos com o sedimento de manguezais, a exemplo de caranguejos, pode levar a contaminação destes por metais pesados, embora muitas vezes numa concentração abaixo do que os moluscos.

Os caranguejos que vivem em galerias no sedimento alimentam-se de folhas de mangue e detritos orgânicos, que podem estar contaminados por metais pesados e outros compostos tóxicos, associados a compostos húmicos ou sorvidos na fase sólida (JESUS et. al, 2003).

Segundo Rainbow (1985b), crustáceos decápodes têm a capacidade de regular a concentração interna de elementos essenciais, como Zn e Cu, a partir de quantidades crescentes no ambiente, empregando processos de desintoxicação fisiológica e bioquímica, como a formação de depósitos granulares e formação de proteínas ligadas aos metais (p.ex., metalotioneínas). Contudo, tais organismos são sensíveis ao aumento de metais não essenciais, como Cd, Pb e Hg, e também a altos teores de metais essenciais, comportando-se assim como biomonitores. Devido à grande importância dos caranguejos na alimentação de populações costeiras, a avaliação dos teores de metais pesados é de suma importância social, principalmente pelo fato de tal crustáceo ser muito mais consumido pela população em geral do que outros mariscos, como os bivalves (JESUS et. al, 2003).

Os padrões de acumulação de metais pesados em caranguejos marinhos tem se mostrado extremamente variável uma vez que suas concentrações vão depender de fatores relacionados com a espécie do caranguejo, localização, dieta, sexo, tamanho e tipo de tecido. Em diferentes estudos, entretanto, estes fatores nem sempre são significantes e quando são, os efeitos da concentração do metal traço pode ser variável. (TUROCZY et al., 2001)

### **1.5. *Ucides cordatus***

Essa espécie, conhecida no Brasil como Caranguejo-Uça, catanhão, caranguejo do mangue ou caranguejo-verdadeiro, é um organismo marcadamente eurihalino encontrado exclusivamente em manguezais. Endêmico da costa atlântica do Continente Americano, sua distribuição geográfica abrange desde os manguezais da Flórida nos Estados Unidos, até Santa Catarina no sul do Brasil (CASTILHO-WESTPHAL et al., 2008).

As folhas de mangue constituem o principal item alimentar da dieta de *Ucides cordatus* e devido a isso a espécie é reconhecida pelo seu papel central na degradação de matéria orgânica através do consumo de resíduos vegetais e na retenção de carbono e nutrientes (NORDHAUS et al., 2006).

A captura do caranguejo-uça é considerada a atividade econômica mais importante dentre os recursos naturais extraídos de manguezais. Sua carne é considerada um alimento rico em proteínas e minerais, principalmente zinco, com baixos teores lipídicos e calóricos. A intensa atividade extrativista de captura da espécie tem levado a uma redução do seu estoque pesqueiro (CASTILHO-WESTPHAL et al., 2008).

*Ucides cordatus* pode ser considerado um bom bioindicador, pois pode ser encontrado em grande parte do litoral brasileiro e demonstra sensibilidade a diversos poluentes. Corrêa Jr. et al.(2000) e Harris e Santos, (2000) demonstraram a possibilidade da utilização de *U. cordatus* para avaliar a presença de poluentes contendo metais pesados.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivos determinar e quantificar a presença de Fe, Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Al e Cu no caranguejo comestível *Ucides cordatus*, avaliando também a influência dos tecidos no processo de bioacumulação e com isso estimar a qualidade do ambiente onde vivem e são comercialmente explorados e ao mesmo tempo avaliar o potencial bioindicador dessa espécie.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. *Materiais*

Os principais equipamentos, acessórios e reagentes que foram utilizados neste trabalho são:

- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES);
- Bloco digestor;
- Equipamentos e acessórios de uso rotineiro em laboratórios de química analítica;
- Vidrarias e frascos plásticos;
- Reagentes de uso geral e ácidos concentrados;

Todos os equipamentos, acessórios e reagentes utilizados no trabalho são do Centro de Estudos Ambientais (CEA/ Unesp), onde o projeto foi desenvolvido. Os materiais utilizados durante as análises foram anteriormente descontaminados com HNO<sub>3</sub> 10%, e depois enxaguados com água destilada e deionizada.

#### 3.2. *Métodos*

##### 3.2.1. *Descrição da área de coleta*

A baixada Santista é a área central do litoral paulista compreendida entre Bertioga, a noroeste, Mongaguá a sudeste, Santos no litoral, e estendendo-se até a escarpa da Serra do Mar e ocupa uma área de 51.500 há (BOLDRINI, 1990). Essa região apresenta clima quente e úmido, com uma estação chuvosa que vai de outubro a abril e que tem índices de pluviosidade superiores a 170mm; e um período de secas que vai de maio a setembro. A temperatura média anual é superior a 20°C e a pluviosidade é elevada, variando entre 2.000 e 2.500 mm (CETESB, 2001).

Essa região é parte do bioma Mata Atlântica, que está entre os cinco hotspots mais importantes do mundo em termos de espécies endêmicas.

As atividades humanas no local se iniciaram no século XVI, após a chegada dos primeiros portugueses no Brasil. Atualmente, a população residente no local

ultrapassa 1 milhão de habitantes e a cidade de Santos abriga o maior porto da América Latina, em contínuo processo de expansão sobre áreas ecologicamente sensíveis da costa, como por exemplo, os manguezais (POFFO, 2007).

Os manguezais ocupam áreas protegidas das ondas do mar e seus pisos lamosos estão freqüentemente emergindo e submergindo conforme as oscilações diárias da maré. Esses sedimentos lamosos são eficientes na limpeza de águas poluída pois eles retêm em meio as suas partículas, fertilizantes, metais, toxinas e outros poluentes atuando assim como filtro das águas antes que elas cheguem ao mar (DIAS-BRITO, 2003).

O sistema estuarino desta região tem sido contaminado especialmente a partir da década de 1950, quando foram iniciadas as atividades em um complexo industrial (o maior da América Latina) situado no entorno da cidade de Cubatão (SP). No início da década de 1980, as emissões de gases, líquidos e sólidos dessas indústrias transformaram a cidade de Cubatão em um dos cenários mais contaminados do mundo 6.

A região da Baixada Santista comporta hoje, cerca de 1110 indústrias de diferentes ramos de atividades entre as quais destacam-se as indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes, além de uma grande siderúrgica (COSIPA). Estas indústrias, por sua vez lançam substâncias tóxicas no sistema estuarino, tais como: metais, compostos orgânicos, hidrocarbonetos de petróleo e entre outros (BRAGA et al., 2000). Segundo Martins (2005), as principais fontes atuais de contaminação do Estuário de Santos e São Vicente são: o Porto de Santos, o Pólo Industrial de Cubatão, os lixões e os despejos de esgoto. Sendo que as indústrias são as maiores responsáveis pelo lançamento de elementos e substâncias químicas para o estuário, descarregando cerca de 100.000 kg/mês de vários poluentes, como metais e derivados do petróleo.

### **3.2.2. Coleta**

Foram coletados 22 indivíduos de *Ucides cordatus*, manualmente ou através de armadilhas do tipo “covo”, em 2 pontos de manguezais da baixada santista. As coordenadas geográficas do ponto de coleta 1 são S 23° 55' 01”, O 46° 18' 36”; e as do ponto de coleta 2 são S 23° 55' 28”, O 46° 20' 48”.

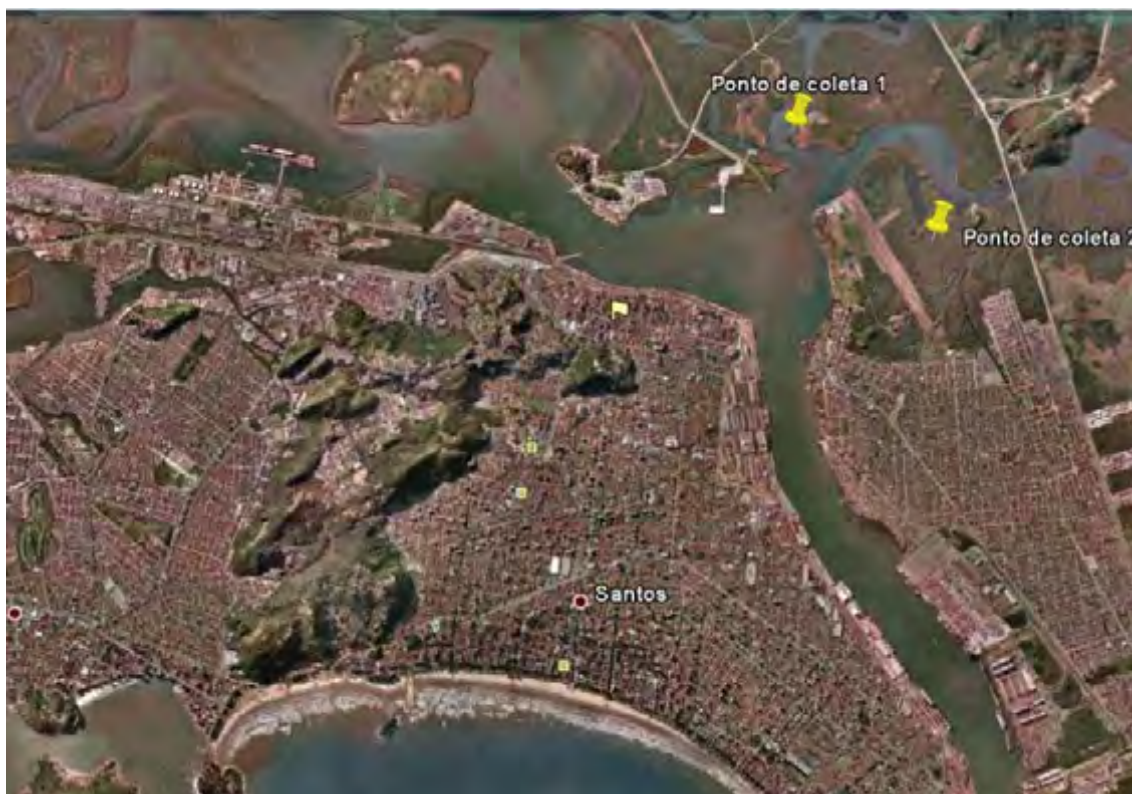


Figura 1- Pontos de coleta 1 e 2 na Baixada Santista

Os indivíduos foram transportados em caixas de isopor com gelo do local de coleta até o laboratório de química do Centro de Estudo Ambientais, onde foram mantidos congelados até a análise.

### 3.2.3. Separação dos tecidos

No laboratório, os espécimes foram descongelados a temperatura ambiente e depois foram pesados em balança analítica digital. Foram obtidos também o comprimento e a largura da carapaça de cada indivíduo através de um paquímetro (cm). Posteriormente, foram retirados o hepatopâncreas, as brânquias e o músculo de cada indivíduo e armazenados em tubos de Eppendorf, devidamente identificados que depois foram congelados novamente. Para o processo de retirada dos tecidos foi utilizado material inoxidável.

### 3.2.4. Análises químicas

Os tecidos (hepatopâncreas, brânquias e músculo) foram pré-digeridos em temperatura ambiente durante uma noite com ácido nítrico concentrado. Após essa fase, iniciou-se o aquecimento em bloco digestor com temperaturas variando de

100° a 160° C até que a maior parte do ácido nítrico evaporasse e a solução estivesse transparente e sem fragmentos suspensos. Posteriormente, foi adicionado o ácido perclórico concentrado e os tubos voltaram para o aquecimento onde as temperaturas variaram de 160° a 210° C. O processo de digestão foi considerado finalizado quando obtida uma solução incolor bem clara e a maior parte do ácido estivesse evaporado, restando cerca de 0,2 ml da solução no fundo do tubo.

Após o resfriamento, o resíduo líquido restante no fundo dos tubos de digestão foi diluído em água Mili-Q (mínimo de 3 alíquotas), até atingir a marca de 20 ml.

As concentrações de ferro, manganês, cádmio, cobalto, níquel, chumbo zinco, alumínio e cobre foram determinadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (GBC modelo Integra XL, Austrália).

#### *3.2.5. Estatística*

Para comparar o acúmulo de cada metal nos tecidos (Brânquia, Hepatopâncreas e músculo) foi utilizado inicialmente o teste de Kruskal-Wallis e posteriormente, no caso de rejeição da hipótese de igualdade, o teste de Mann-Whitney para analisar as amostras duas a duas. As diferenças foram consideradas significativas ao nível de 5% de probabilidade de erro tipo I.

Para comparar o acúmulo de metais nos dois pontos de coleta usou-se o teste de Mann-Whitney.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados os seguintes limites de detecção: Fe – 0,012 µg/ g; Mn – 0,001 µg/ g; Cd – 0,012 µg/ g; Ni – 0,016 µg/ g; Pb – 0,107 µg/ g; Zn – 0,005 µg/ g; Al – 0,012 µg/ g; Cu – 0,045 µg/ g.

##### 4.1. Concentrações dos metais nos tecidos de *U. cordatus*

As tabelas 1 e 2 apresentam as concentrações dos metais (Fe, Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, Al e Cu) nas brânquias, hepatopâncreas e músculo para dois pontos de coleta, respectivamente (ponto 1 e ponto 2)

Através da comparação das concentrações das médias no ponto 1, a relação encontrada de metais nas brânquias foi: Al> Fe> Cu> Zn> Ni= Mn. No hepatopâncreas a relação foi: Zn> Fe> Cu> Al> Mn> Ni. E no músculo: Zn> Cu> Al> Fe> Ni= Mn. (definir se a relação é uma comparação de médias ou uma obtida através de um teste estatístico)

No ponto 2 encontra-se a seguinte relação nas brânquias: Al> Fe> Zn> Cu> Ni> Mn. No hepatopâncreas: Fe> Zn> Cu> Al> Mn> Ni. Já nos músculos: Zn> Al> Fe> Cu> Ni> Mn.

Tabela 1- Concentrações médias e respectivos desvios padrões em µg/ g de cada metal nas brânquias, hepatopâncreas e músculo referentes ao ponto de coleta 1.

| Elemento | Brânquias              | Hepatopâncreas         | Músculos                |
|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Fe       | 267 ± 299 <sup>A</sup> | 28 ± 23 <sup>B</sup>   | 7 ± 3 <sup>C</sup>      |
| Mn       | 2 ± 1 <sup>A</sup>     | 1 ± 0,8 <sup>A</sup>   | 0,1 ± 0,05 <sup>B</sup> |
| Cd       | < L. D.                | < L. D.                | < L. D.                 |
| Co       | < L. D.                | < L. D.                | < L. D.                 |
| Ni       | 2 ± 4 <sup>A</sup>     | 0,5 ± 0,2 <sup>A</sup> | 0,1 ± 0,04 <sup>B</sup> |
| Pb       | < L. D.                | < L. D.                | < L. D.                 |
| Zn       | 23 ± 6 <sup>A</sup>    | 36 ± 13 <sup>A</sup>   | 67 ± 9 <sup>B</sup>     |
| Al       | 371 ± 250 <sup>A</sup> | 7 ± 5 <sup>B</sup>     | 9 ± 3 <sup>B</sup>      |
| Cu       | 26 ± 8 <sup>A</sup>    | 11 ± 7 <sup>B</sup>    | 11 ± 4 <sup>B</sup>     |

\* L.D = limite de detecção

\*\* A, B, C são resultados do teste de Mann- Whitney para demonstrar as diferenças entre os tecidos, letras iguais correspondem a ausência de diferenças.

Tabela 2- Concentrações médias e respectivos desvios padrões em  $\mu\text{g/g}$  de cada metal nas brânquias, hepatopâncreas e músculo referentes ao ponto de coleta 2.

| Elemento | Brânquias       | Hepatopâncreas | Músculos         |
|----------|-----------------|----------------|------------------|
| Fe       | $187 \pm 94^A$  | $75 \pm 153^B$ | $7 \pm 3^C$      |
| Mn       | $2 \pm 1^A$     | $2 \pm 1^A$    | $0,1 \pm 0,04^B$ |
| Cd       | < L. D.         | < L. D.        | < L. D.          |
| Co       | < L. D.         | < L. D.        | < L. D.          |
| Ni       | $3 \pm 2$       | $0,6 \pm 0,4$  | $0,3 \pm 0,2$    |
| Pb       | < L. D.         | < L. D.        | < L. D.          |
| Zn       | $19 \pm 4^A$    | $25 \pm 17^B$  | $69 \pm 9^B$     |
| Al       | $377 \pm 149^A$ | $6 \pm 5^B$    | $24 \pm 22^C$    |
| Cu       | $15 \pm 6^A$    | $7 \pm 3^A$    | $5 \pm 1^B$      |

\* LD = limite de detecção

\*\* A, B, C são referentes aos resultados do teste de Mann-Whitney para demonstrar as diferenças entre os tecidos. Letras iguais correspondem a ausência de diferenças.

- Fe

Nos dois pontos de coleta a concentração média de Fe foi maior nas brânquias, seguido no hepatopâncreas e posteriormente no músculo, como se pode notar através da figura 1. Através do teste de Mann-Whitney verificou-se que houve diferenças significativas na concentração dos três tecidos em ambos os pontos de coleta.

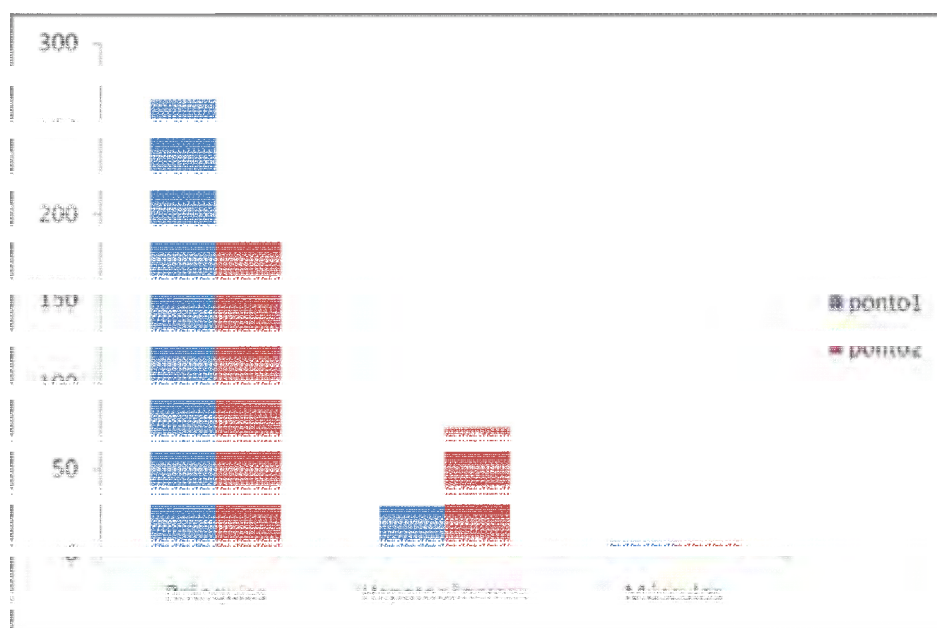


Figura 2 - Concentração média de ferro nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em  $\mu\text{g/g}$ (ppm)

As altas concentrações de ferro encontradas principalmente nas brânquias e hepatopâncreas podem estar relacionadas com o fato de que este metal tem um papel essencial no processo enzimático e de respiração dos crustáceos (ONG CHE & CHEUNG, 1998). Estes tecidos também são importantes órgãos assimiladores de metais e outras toxinas (JESUS et al., 2003).

A ocorrência de maiores concentrações de ferro nas brânquias do que em músculos também foi relatada por Sanders et al., (1998), em um trabalho com a espécie *Potamonautes warremi*, um caranguejo fluvial. Outros autores como Bjerregaard e Depledge (2002), e Fukushima et al. (2000) relataram a ocorrência dessa mesma relação para as espécies de caranguejo marinho *Carcinus maenas* e *Portunus trituberculatus* respectivamente.

Um trabalho realizado com a espécie *Ucides cordatus* no sistema estuarino de Vitória no Espírito Santo (JESUS et al., 2003) encontrou valores cerca de 4 vezes maiores de ferro nas brânquias do que no hepatopâncreas.

- Mn

Através da figura 2 pode se verificar que a concentração média de Mn foi maior nas brânquias e hepatopâncreas do que nos músculos. Através do teste de Mann-Whitney verificou-se que não houve diferenças significativas nas concentrações de Mn nas brânquias e no hepatopâncreas nos dois pontos de coleta.

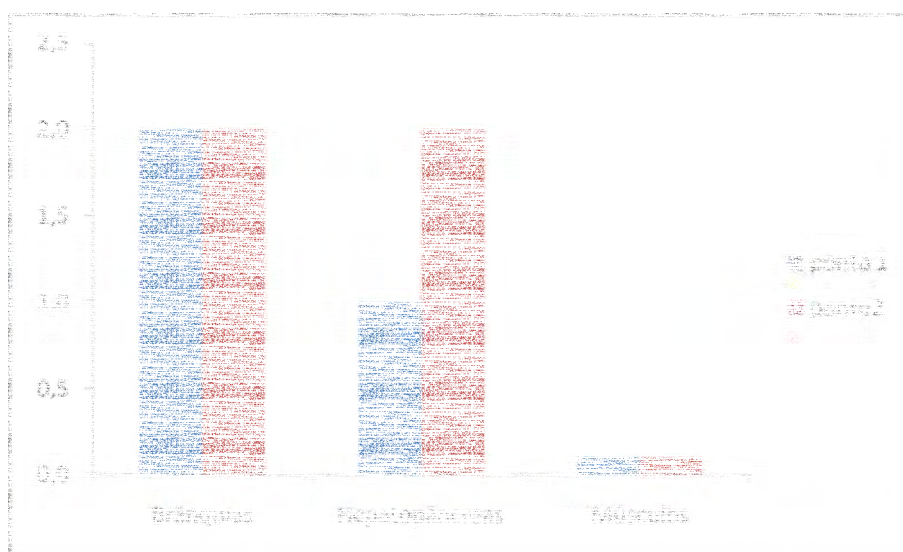


Figura 3 - Concentração média de Mn nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em µg/ g (ppm ).

Concentrações maiores de Mn nas brânquias e hepatopâncreas do que em músculos foram relatadas por outros autores. Fukushima et al. (2000) relatou um maior acúmulo nas brânquias do que em músculos para as espécies *Portunus trituberculatus* e *Scylla serrata*.

Crustáceos decapodas possuem a habilidade de regular metabolicamente metais essenciais como o Mn (RAINBOW, 1985). Esse fato pode ter contribuído para que os baixos níveis desse metal fossem encontrados nas brânquias, hepatopâncreas e músculo nos dois pontos de coleta.

- Ni

No ponto de coleta 1, a concentração média de Ni foi maior no hepatopâncreas, seguido das brânquias e posteriormente nos músculos, entretanto não houve diferenças significativas entre as brânquias e o hepatopâncreas. No ponto dois, entretanto, o acúmulo foi maior nas brânquias, seguido do hepatopâncreas e dos músculos. Não foi possível realizar testes estatísticos para testar a igualdade do acúmulo de Ni em diferentes tecidos no ponto 2, devido ao baixo número de amostras encontradas que estavam acima do limite de detecção do método.

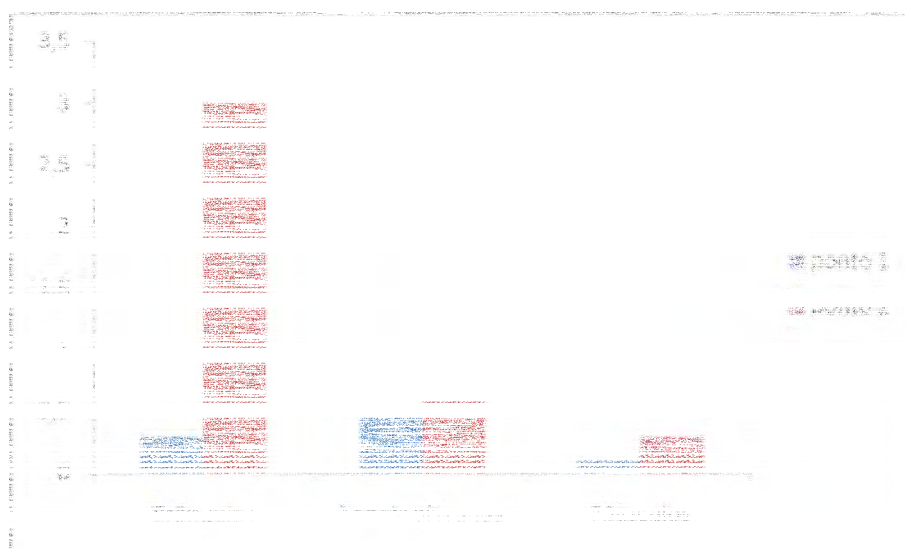


Figura 4 – Concentração média de Ni nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em µg/ g (ppm).

A legislação brasileira estabelece que a concentração máxima permitida deste metal em alimentos é de 5  $\mu\text{g/g}$ . Em ambos os pontos, as concentrações médias obtidas neste trabalho estão dentro destes limites, entretanto analisando as amostras individualmente nota-se que algumas brânquias estavam com concentração superior a este limite (BRASIL, 1998).

- Zn

Ao contrário dos outros metais, a concentração média de Zn foi maior no músculo do que em outros tecidos. No ponto de coleta 1 não houveram diferenças significativas entre o acúmulo nas brânquias e hepatopâncreas, enquanto que no ponto de coleta dois não houveram diferenças entre o hepatopâncreas e o músculo.

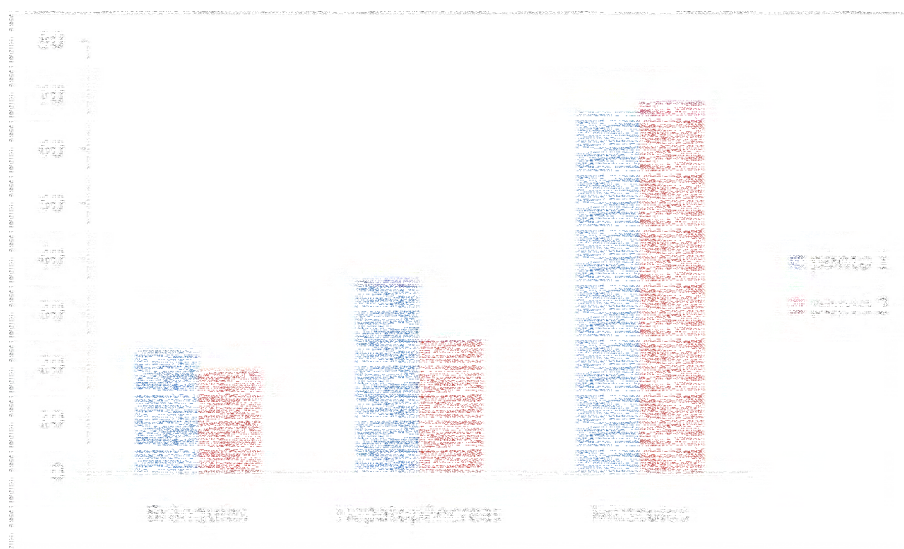


Figura 5 - Concentração média de Zn nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em  $\mu\text{g/g}$  (ppm).

Concentrações maiores de Zn no músculo do que em outros tecidos foram determinadas também por Turoczy et al. (2001) em um estudo com a espécie *Pseudocarcinus gigas* no Sudeste da Austrália. Os valores encontrados de Zn no músculo de *P. gigas* foram bem maiores (650  $\mu\text{g/g}$ ) do que os encontrados nos músculos de *U. cordatus*. O Australian Food Safety Code especifica, entretanto, que a concentração máxima de Zn em alimentos na Austrália é de  $\mu\text{g/g}$ , estando os valores encontrados bem acima do permissível.

Os limites estabelecidos de Zn pela legislação brasileira para alimentos definem que a concentração máxima permitida desse metal é de 50 ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) (BRASIL, 1965). Logo, os valores encontrados de Zn no músculo dos dois pontos de coleta deste trabalho encontram-se acima do estabelecido pela legislação.

- Al

A concentração média de alumínio foi maior nas brânquias do que nas hepatopâncreas e no músculo nos dois pontos de coleta como se pode verificar através da figura 5. Através do teste de Mann-Whitney verificou-se que não há diferenças significativas nas concentrações do hepatopâncreas e do músculo no ponto 1 enquanto que no ponto 2 as concentrações foram significativamente diferentes nos três tecidos.



Figura 6 - Concentração média de Al nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em  $\mu\text{g/g}$  (ppm).

As concentrações de alumínio nas brânquias foram as maiores dentre todos os metais. Turkmen et al. (2006) obtiveram valores entre 1,23 - 10,65 e 2,12- 17,56 ppm respectivamente em ambientes não-poluídos e poluídos para *Callinectes sapidus*. Essas concentrações estão bem abaixo das encontradas nas brânquias de *U. cordatus*, o que pode estar relacionado com a presença das atividades antrópicas

na região da Baixada Santista marcadas pela atividade industrial, lançamento de esgoto e atividades portuárias.

- Cu

Através da figura 7 observa-se que o Cu apresentou as concentrações médias com maiores acúmulos nas brânquias nos dois pontos de coleta. As concentrações dos músculos e do hepatopâncreas não apresentaram diferenças significativas no ponto 1. No ponto 2, as concentrações do elemento nas brânquias e hepatopâncreas também não apresentaram diferenças significativas.

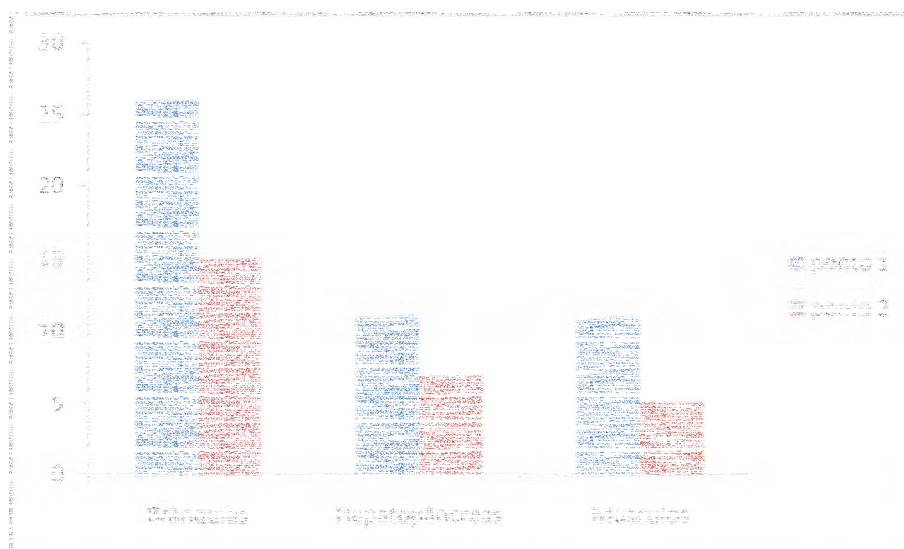


Figura 7- Concentração média de Cu nas brânquias, hepatopâncreas e músculos dos dois pontos de coleta. As médias e seus respectivos desvios padrões estão expressos em µg/ g (ppm).

Turoczy et al. (2001), em seu estudo com o caranguejo *Pseudocarcinus gigas* também obteve em seus resultados concentrações maiores de Cu nas brânquias do que em outros tecidos.

Um trabalho realizado com *Heloeccius cordiformis* por MacFarlane et al. (1999), apresentou concentrações de Cu no hepatopâncreas com valores entre 200 e 600 µg/ g, valores acima dos encontrados neste estudo.

A legislação brasileira estabelece que o nível máximo de Cu presente nos alimentos é de 30 µg/ g (BRASIL, 1998). Apesar de todos os valores estarem abaixo do recomendado pelo ministério da saúde, observando as amostras das brânquias do ponto 1 individualmente , nota-se que algumas apresentaram valores acima deste limite.

- **Cd, Co, Pb**

As concentrações encontradas para Cd, Co, Pb nas brânquias, hepatopâncreas e músculo dos dois pontos de coleta estavam abaixo do limite de detecção.

#### **4.2. Comparação dos pontos de coleta**

*Tabela 3- Concentração média de acúmulo nas brânquias de cada metal nos pontos de coleta*

| <i>Metais</i> | <i>Ponto 1</i>   | <i>Ponto 2</i>   |
|---------------|------------------|------------------|
| <i>Fe</i>     | 267 <sup>A</sup> | 187 <sup>A</sup> |
| <i>Mn</i>     | 2 <sup>A</sup>   | 2 <sup>A</sup>   |
| <i>Ni</i>     | 2 <sup>A</sup>   | 3 <sup>B</sup>   |
| <i>Zn</i>     | 23 <sup>A</sup>  | 19 <sup>B</sup>  |
| <i>Al</i>     | 371 <sup>A</sup> | 377 <sup>A</sup> |
| <i>Cu</i>     | 26 <sup>A</sup>  | 15 <sup>B</sup>  |

\* A, B são resultados do teste de Mann- Whitney para demonstrar as diferenças entre os tecidos pontos, letras iguais correspondem a ausência de diferenças.

*Tabela 4- Concentração média de acúmulo nas hepatopâncreas de cada metal nos pontos de coleta*

| <i>Metais</i> | <i>Ponto 1</i>   | <i>Ponto 2</i>   |
|---------------|------------------|------------------|
| <i>Fe</i>     | 28 <sup>A</sup>  | 75 <sup>A</sup>  |
| <i>Mn</i>     | 1 <sup>A</sup>   | 2 <sup>A</sup>   |
| <i>Ni</i>     | 0,5 <sup>A</sup> | 0,6 <sup>A</sup> |
| <i>Zn</i>     | 36 <sup>A</sup>  | 25 <sup>A</sup>  |
| <i>Al</i>     | 7 <sup>A</sup>   | 6 <sup>A</sup>   |
| <i>Cu</i>     | 11 <sup>A</sup>  | 7 <sup>A</sup>   |

\* A, B são resultados do teste de Mann- Whitney para demonstrar as diferenças entre os tecidos pontos, letras iguais correspondem a ausência de diferenças.

*Tabela 5- Concentração média de acúmulo no músculo de cada metal nos pontos de coleta*

| <i>Metais</i> | <i>Ponto 1</i>   | <i>Ponto 2</i>   |
|---------------|------------------|------------------|
| <i>Fe</i>     | 7 <sup>A</sup>   | 7 <sup>A</sup>   |
| <i>Mn</i>     | 0,1 <sup>A</sup> | 0,1 <sup>A</sup> |
| <i>Ni</i>     | 0,1 <sup>A</sup> | 0,3 <sup>A</sup> |
| <i>Zn</i>     | 67 <sup>A</sup>  | 69 <sup>A</sup>  |
| <i>Al</i>     | 9 <sup>A</sup>   | 24 <sup>B</sup>  |
| <i>Cu</i>     | 12 <sup>A</sup>  | 5 <sup>B</sup>   |

\* A, B são resultados do teste de Mann- Whitney para demonstrar as diferenças entre os tecidos pontos, letras iguais correspondem a ausência de diferenças.

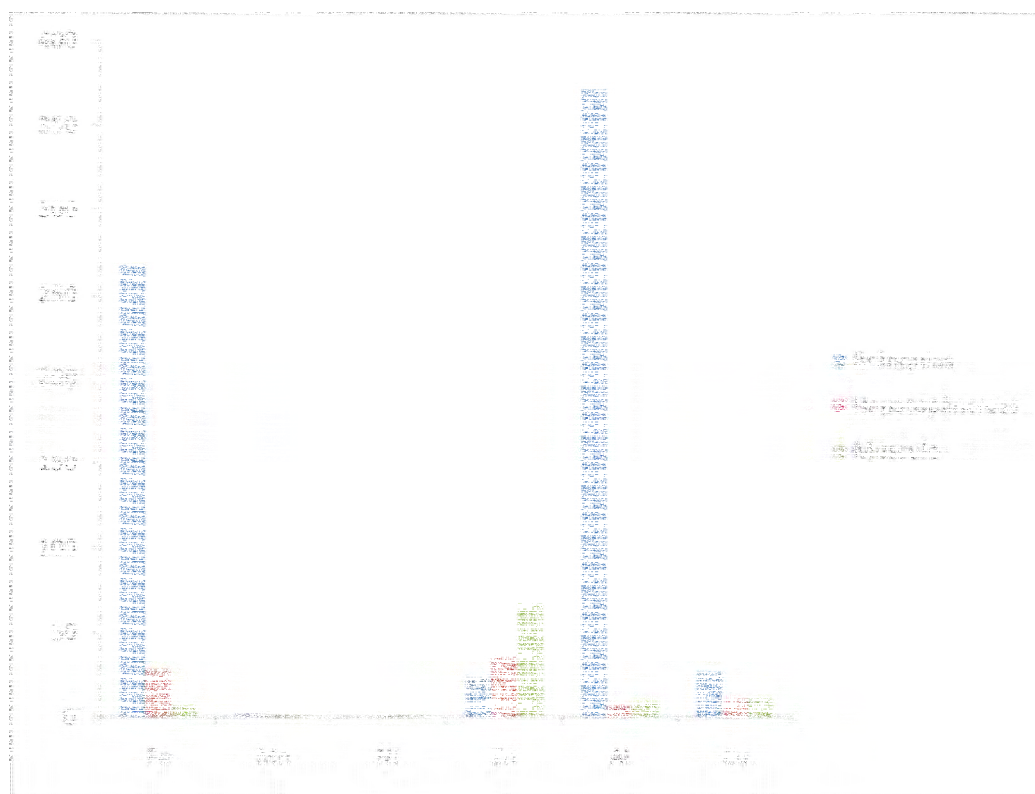


Figura 8: Acúmulo de Fe, Mn, Ni, Zn, Al e Cu nas brânquias, hepatopâncreas e músculo do ponto de coleta 1.

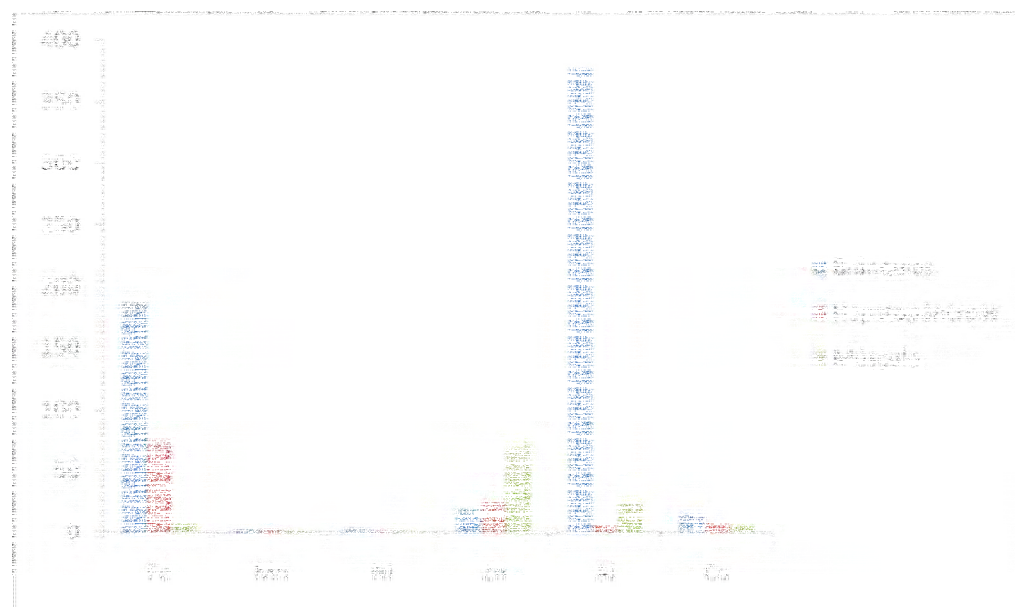


Figura 9 - Acúmulo de Fe, Mn, Ni, Zn, Al e Cu nas brânquias, hepatopâncreas e músculo do ponto de coleta 2.

- Brânquias

Na comparação entre os dois pontos de coleta, observa-se que não houve diferenças significativas no acúmulo de Fe, Mn, Al. O Ni, Zn e Cu, entretanto, apresentaram diferenças significativas entre os dois pontos de coleta sendo que para o Zn e o Cu o acúmulo foi maior no ponto 1 e para o Ni o acúmulo foi maior no ponto 2.

- Hepatopâncreas

Comparando as amostras referentes ao hepatopâncreas dos dois pontos de coleta verificou se que não houve diferenças significativas para nenhum metal observado.

- Músculo

Na comparação referente aos músculos, o Al e o Cu apresentaram diferenças significativas entre os dois pontos de coleta. Já o Fe, o Mn e o Zn não apresentaram diferenças entre os pontos. Com o Ni, não foi possível fazer essa comparação devido ao baixo número amostral do segundo ponto de coleta. O Al apresentou maiores concentrações no ponto 1 e o Cu no ponto 2.

## 5. CONCLUSÕES

- Nos dois pontos de coleta a concentração média de Al, seguida a de Fe foram maiores nas brânquias, enquanto que no hepatopâncreas as maiores concentrações foram as de Fe e Zn. Já no músculo o metal que apresentou maior concentração média foi o Zn.
- De forma geral, houve maior concentração média dos metais analisados nas brânquias e hepatopâncreas do que nos músculos, com exceção do zinco que apresentou maior concentração neste último.
- Os níveis de Zn encontrados no músculo de *U. cordatus* nos dois pontos de coleta, estão acima dos permitidos pela legislação brasileira para alimentos, o que compromete o consumo deste item alimentar.
- As concentrações de Ni e Cu apresentaram valores médios abaixo dos recomendados pela legislação brasileira. Quando se observa, entretanto, os valores individuais das amostras de brânquias, verificou-se que alguns valores ultrapassam este limite.
- Deve-se ressaltar que os níveis de praticamente todos os metais e em todos os três órgãos, tiveram uma variabilidade muito alta de animal para animal. Este fato aconteceu para os dois sítios.

## 6. REFERÊNCIAS:

- ALVES-COSTA, F. A.; DA COSTA, R. C. Níveis de metais pesados no camarão rosa *Farfantepenaeus brasiliensis* (Crustacea, Decapoda) na enseada de Ubatuba, Ubatuba, São Paulo. **Revista de biociências**, Taubaté, v. 10, p. 199-203, 2004.
- AN, H. K.; PARK, B. Y.; KIM, D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Water Research**, New York, v. 35, n. 15, p. 3551-3556, 2001.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. SaoPaulo: Intertox, 2003.
- BARBOUR, M. T.; GERRITSEN, J.; SNYDER, B. D. & STRIBLING, J. B. 1999. Rapid Bioassessment Protocols for Use in Streams and Wadeable Rivers: Periphyton, Benthic Macroinvertebrates and Fish, 2 ed. EPA 841-B-99-002. U.S. Environmental Protection Agency; Office of Water; Washington, D.C
- BJERREGAARD, P.; DEPLEDGE, M. H. Trace metal concentrations and contents in the tissues of the shore crab *Carcinus maenas*: effects of size and tissue hydration. **Marine Biology**, Berlin, v. 141, p. 741-752, 2002.
- BOLDRINI, C. V. (1990). Mercúrio na Baixada Santista. In: Hacon, S.; Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C. & Carvalho, D. (eds.), Seminário Nacional sobre Riscos e conseqüências do uso de Mercúrio, FINEP/CNPq/EFJRJ, Rio de Janeiro, p: 161-195.
- BRAGA, E. S.; BONETTI, C. V. D. H.; BURONE, L.; BONETTI-FILHO, J. Eutrophication and bacterial pollution cause by industrial and domestic waste at the Baixada Santista estuarine system - Brasil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v.40, n.2, p.165-175, 2000.
- BRASIL, Portaria nº. 685/98. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos" complementa e faz algumas modificações no **Decreto Lei nº 55.871**, de 26 de março de 1965.
- BRASIL. Decreto Lei nº. 55.871, de 26 de março de 1965. Determina os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos e modifica o Decreto nº. 50.040, de 24 de Janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº. 691, de 13 de Março de 1962.
- CADMIUM. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 134. Geneva, Switzerland. 1992.
- CALLISTO, M.; MORETTI, M.; GOULART, M. Macroinvertebrados bentônicos como ferramenta para avaliar a saúde de riachos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos** 6 (1): 71-82. 2001.

CASTILHO-WESTPHAL, G. G.; OSTRENSKY, A.; PIE, M. R.; BOEGER, W. A. Estado da arte das pesquisas com o caranguejo-uçá, *Ucides cordatus*. **Archives of Veterinary Science**, v.13, n.2, p.151-166, 2008.

CESAR, A. **Análisis ecotoxicológico integrado de la contaminación marina en los sedimentos de la costa de Murcia: el caso de Pórtmán, sudeste- España**. 2003.116f. Tese 9doutorado em Ciências Biológicas) – Facultat de biologia, Universidad de Murcia, España, 2003.

CETESB. Sistema estuarino de Santos e São Vicente, 177p. 2001.

CHAGAS, G. C. Avaliação do potencial bioindicador de *Trichodactylus fluviatilis* (LATREILLE, 1928) (Crustacea: decapoda: Trichodactylidae) na bacia do rio Corumbataí (SP). 2008. 56 f. Dissertação (Mestrado em Zoologia). Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, 2008.

CHAPMAN, P. M., WANG, G. F., JANSSEN, C., PERSSONE, G. & ALLEN, H. E. Ecotoxicology of Metals in Aquatic Sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment and remediation. *Can J Fish Aquat Sci*. 55: 2221-2243. 1998

CORRÊA Jr., J. D.; ALLODI, S.; AMADO-FILHO, G. M.; FARINA, M. Zinc accumulation in phosphate granules of *Ucides cordatus* hepatopâncreas. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 33, p. 217-221. 2000.

COX, P. A. **The elements on earth**. Oxford: Oxford University Press. p. 105-280. 1997.

DEPLEDGE, M. H. & RAINBOW, P. S. Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates. **Comparative Biochemistry and Physiology** Part C: 97: 1-7. 1990.

DIAS-BRITO, D. Planeta Oceano: Movimento, Vida e Ameaças. In: Zona de Contato. Graiel. Dias- Brito, Martins, Vainfas. Rio de Janeiro. Ouro sobre Azul: 168 p. 2003.

ESPINDOLA, E. L. G.; BOTTA-PASCHOAL, C. M. R.; ROCHA, O.; BOHRER, M. B. C.; OLIVEIRA-NETO, A. L. **Ecotoxicologia: Perspectiva para o Seculo XXI**. Sao Carlos: Rima, 2000.

FÖSTNER, U. 1983. Metal transfer between solid and aqueous phases. In: U. FORSTNER e G. T. W. WITTMANN (ed.) **Metal Pollution in the Aquatic Environmental**. Springer-Verlag. 197-269 pp.

FUKUSHIMA, M.; TAMATE, H.; NAKANO, Y. Activation analysis of several species of marine invertebrates as indicators of environmental conditions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 244, p. 55-59, 2000.

GHERARDI, F.; BARBARESI, S.; VASELLI, O.; BENCINI, A. A comparison of trace metal accumulation in indigenous and alien freshwater macro-decapods. **Marine Freshwater Behavior Physiology**, v. 35, p. 179-188, 2002.

GOUDIE, A.S. **The human impact**: man's role in environmental change. Cambridge, MA.: Mit Press, 316 p. 1989.

GRAIG, P. J. The natural environment and the biogeochemical cycles. New York: Springer- Verlag, 1980.

GESAMP. Long-term consequences of low-level marine contamination: an analytical approach. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WWHO/IAEA/UNEP. Report series, FAO, Roma. N°. 40. 1990.

GUNTHER, W. M. R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. Tese(Doutorado)- Faculdade de saúde pública, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

HARRIS, R. R.; SANTOS, M. C. F. Heavy metalcontamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea: Decapoda). **Marine Biology**, v. 137, p. 691-703. 2000.

[ILO] International labour organization. **Encyclopaedia of occupational health and safety**. Metals: chemical properties and toxicity. 4th. Ed. Geneve, 1997, v. 3, p.63.1-63. 68, 1997.

JESUS, H. C.; FERNANDES, L. F. L; ZANDONADE, E.; ANJOS JR., E. E.; GONÇALVES, R. F.; MARQUES, F. C.; REIS, L. A.; ROMANO, C. T.; TEIXEIRA, R. D.; SANTOS SAD, C. M. **Avaliação da contaminação por metais pesados em caranguejos e sedimentos de áreas de manguezal do sistema estuarino de Vitória** - ES. Relatório Técnico - Projeto Facitec/PMV-ES, 40 p, 2003.

KARADEDE-AKIN, H.; UNLU, E. Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris river, Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 131, p. 323-337, 2007.

LIMA, E. F. A. Avaliação dos registros de Cd, Cu, Cr e Zn em mexilhões Perna Perna (Linné, 1758) do litoral do estado do Rio de Janeiro (Brasil). Dissertação de mestrado. PUC-RJ, 166p. 1997.

LIMA, I. V., PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. **Série Cadernos de Referência Ambiental**. v.4, 112 p., Centro de Recursos Ambientais, Salvador: 2001.

LIUKKONEN-LILJA, H.; PIEPPONEN, S. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. **Food Additives and Contaminants**, v. 9, n. 3, p. 213-223, 1992.

MacFARLANE, G. R.; BOOTH, D. J.; BROWN, K. R. The semaphore crab, *Heloecius cordiformis*: bio-indication potential for heavy metals in estuarine systems. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 50, p. 153-166, 2000.

MACHADO, L. M.; BEBIANNO, M. J.; BOSKI, T.; MOURA, D. M. Trace metals on the Algarve coast, II: bioaccumulation in mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). **Boletín Instituto Español de Oceanografía**, v.15, n. 1-4, p. 465-471, 1999.

MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. Sao Paulo: Educ, 2001.

MARGALEF, R. Explotación humana, regression y conservación. In: Margalef, R. (ed), Ecologia, Ediciones Omega, SA, Barcelona. PP. 789-819. 1986.

MARKERT, B. *Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment*. In: SCHÜÜRMAN, G., MARKERT, B. Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects. John Wiley & Sons, Inc., New York; 1998.

MARSDEN, I. D.; RAINBOW, P. S. Does the accumulation of trace metals in crustaceans affect their ecology – the amphipod example? **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v.1275, p. 373-408, 2004.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, Sp: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico de São Paulo. São Paulo, SP. 215p. 2005.

MARTINS, I. , LIMA, I. V. Ecotoxicologia do manganês e seus compostos. **Série Cadernos de Referência Ambiental**, v.7, 121 p. Centro de Recursos Ambientais, Salvador: 2001.

MARTOS, H. L.; MAIA, N. B. **Indicadores Ambientais**. Sorocaba: Líber Arte, 1997.

NORDHAUS, I.; WOLFF, M.; DIELE, K. Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, p. 239-250. 2006.

O'NEIL, P. Major elements in the earth's crust- Iron. In:\_\_\_\_\_. (Ed). Environmental chemistry. 2 nd. Ed. New York: Chapman e Hall, 1994. Cap. 9, p. 151- 168.

ONG CHE, R. G.; CHEUNG, S. G. Heavy metals in *Metapenaeus ensis*, *Eriocheir sinensis* and sediment from the Mai Po marshes, Hong Kong. **The Science of the Total Environment**, v. 214, p. 87-97, 1998.

POFFO, I. R. F. **Gerenciamento de riscos socioambientais no complexo portuário de Santos na ótica ecossistêmica**. 2007. 171 f. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PORFÍRIO, D. A. **Avaliação dos teores de cádmio, cobre, chumbo, zinco e cromo em mexilhões *Perna perna* na ilha do frade- Vitória- ES**. Manografia (bacharel em Química). Universidade Federal do Espírito Santo. 37 f. 2006.

POWER, E. A., CHAPMAN, P. M. Assessing sediment quality. In: Burton, Jr., G. A. (ed). **Sediment toxicity assessment**, Lewis Publishers. Pp. 1-18. 1992.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 2006. 269 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

RAINBOW, P. S. The biology heavy metals in the sea. **International Journal of Environmental Studies**, United Kingdom: Gordon and Breach, v. 21, p. 195-211, 1985 a.

RAINBOW, P.S. Accumulation of Zn, Cu and Cd by crabs and barnacles. **Estuarine, Coastal and shelf Science**, 21, 669-686. 1985 b.

REINECKE, A. J.; SNYMAN, R. G.; NEL, A. J. Uptake and distribution of lead (Pb) and cadmium (Cd) in the freshwater crab, *Potamonautes perlatus* (Crustacea) in the Eerste River, South Africa. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 145, p. 395-408, 2003.

ROSS, S. M. *Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems*. In: ROSS, S. M. Toxic Metals in Soil-Plants Systems. John Wiley & Sons Ltdd, Chinchester; 1994.

SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. Metals in the Hydrocycle. 2° Edição: Springer-Vergala, Berlin, 486p.

SANDERS, M. J.; DU PREEZ, H. H.; VAN VUREN, J. H. J. The freshwater river crab, *Potamonautes warreni*, as a bioaccumulative indicator of iron and manganese pollution in two aquatic systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 41, p. 203-214, 1998

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. Elementos de Transição II. **Química**. 5. Ed. São Paulo: Nacional, 1977. Cap 21, p. 436- 454.

SILVA, C. A.; RAINBOW, P. S.; SMITH, B. D.; SANTOS, Z. L. Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi estuary, Natal (Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. **Water Research**, New York, v. 35, n. 17, p. 4072-4078, 2001.

TESSIER, A.; TURNER, D. R. **Metal speciation and bioavailability in aquatic systems**. England: John Wiley & Sons Ltd, 1995.

TIDON, R. Drosofilídeos como indicadores da integridade ambiental. Anais da 58ª Reunião da SBPC- Florianópolis, SC- Julho/2006.

THORNTON, I. **Metals in the global environment**. 1<sup>st</sup> ed. Otawwa: Int. Council on Metal and the Environment, 1995.

TURKMEM, A.; TURKMEM, M.; TEPE, Y.; MAZLUM, Y.; OYMAEL, S. Metal concentrations in blue crabs (*Callinectes sapidus*) and mullet (*Mugil cephalus*) in Iskenderunbay, northern east Mediterranean, Turkey. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 77, p. 186-193, 2006.

TUROCZY, N. J.; MITCHELL, B. D.; LEVINGS, A. H.; RAJENDRAM, V. S. Cadmium, copper, mercury, and zinc concentrations in tissues of the King Crab (*Pseudocarcinus gigas*) from southeast Australian waters. **Environment International**, New York, v. 27, p. 327-334, 2001.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. (Environment health criteria 200).

WITTMANN, G. T. W. 1981. Toxic Metals. In: W. FORSTNER e G. T. W. WITTMANN (ed.) Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer- Verlag. 3-68 pp.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. Sao Carlos: Rima, 2006