

Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis

Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens

Rossana Helena Pitta VIRGA¹, Luiz Paulo GERALDO^{1*}, Fabiana Henrique dos SANTOS¹

Resumo

Metais pesados por não serem biodegradáveis podem se acumular nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar chegando ao ser humano principalmente por meio da alimentação. Siris e outros organismos que se alimentam de matéria orgânica existente em sistemas aquáticos, podem absorver uma carga maior destes elementos tóxicos e assim, representar um risco potencial à saúde da população da região. Neste trabalho, foram realizados estudos quantitativos sobre o teor de Pb, Cd, Cr, Zn e Cu em amostras (n = 144) de siris azuis do gênero *Callinectes* sp., coletados ao longo do rio Cubatão, utilizando um Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama (FSAA). Exceto para o Cr, onde o valor médio obtido neste trabalho ficou acima do estabelecido para qualquer tipo de alimento pela legislação brasileira, todos os outros resultados estiveram abaixo dos limites máximos recomendados por agências de saúde. Uma discussão é apresentada sobre a contribuição ao valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI), sugerido pela Organização Mundial de Saúde, devido ao consumo de carne de siri pela população.

Palavras-chave: metal pesado; contaminação; siri-azul; *Callinectes* sp.; espectrometria por absorção atômica.

Abstract

Because they are nonbiodegradable, heavy metals can accumulate in the living tissues along the food chain, reaching humans mainly through food. Swimming crabs and other organisms which feed on organic matter that is present in aquatic systems can ingest high loads of these toxic elements; hence, they pose a potential risk to the health of regional populations. This work involved a quantitative analysis of Pb, Cd, Cr, Zn and Cu in blue crab specimens of the genus *Callinectes* sp. (n = 144) collected along the Cubatão river, using Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS). Except for Cr, whose average value exceeded the limit allowed for any type of food by Brazilian regulations, all the other elements fell below the maximum content recommended by health agencies. This paper also discusses the contribution of crab meat consumed by the population to the provisional tolerable daily intake (PTDI) suggested by the World Health Organization.

Keywords: heavy metal; contamination; blue crab; *Callinectes* sp.; atomic absorption spectrometry.

1 Introdução

Quase todos os elementos químicos estão envolvidos em ciclos fechados na natureza, em concentrações que não causam efeitos nocivos aos organismos, movendo-se entre os vários compartimentos ambientais em velocidades e extensões variadas²¹. Entretanto, um dos aspectos mais graves da introdução de substâncias químicas nesses compartimentos, é a sua bioacumulação na cadeia alimentar existente nos ambientes aquáticos e terrestres.

As intoxicações por metais pesados, que ocorrem mais freqüentemente, são causadas por alumínio, arsênio, bário, berílio, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel. Esses elementos alteram as estruturas celulares, as enzimas e substituem metais co-fatores de atividades enzimáticas²⁴. Alguns metais pesados como o cromo, o cobre e o zinco, encontrados na natureza em solos, ar e água, além dos alimentos, são considerados como sendo microelementos essenciais ao metabolismo dos organismos vivos. Entretanto, o excesso ou carência desses elementos pode levar a distúrbios no organismo, e em casos extremos, até a morte. 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 alimentos³⁷.

No município de Cubatão estão localizadas importantes indústrias metalúrgicas, petroquímicas, fertilizantes, e outras igualmente poluidoras que se instalaram na região, a partir da década de 50, aproveitando-se das facilidades do maior porto marítimo do país, o Porto de Santos²². O material poluente lançado na região pelas indústrias, sem um programa adequado de controle de emissão, levou a um processo de degradação ambiental intenso, causando destruição nas encostas da Serra do Mar, com danos visíveis à fauna e à vegetação fanerogâmica. Estudos realizados pela CETESB⁶ em amostras de água, sedimentos e organismos aquáticos provenientes da bacia do rio Cubatão, constataram a presença de alguns metais pesados e compostos orgânicos em concentrações muitas vezes superiores aos limites recomendados pela FAO/OMS³⁵. Entretanto, no último relatório divulgado pela CETESB⁷, os resultados mostram uma redução da contaminação ambiental, em relação aos estudos anteriores, para alguns metais (cádmio, chumbo, mercúrio) e alguns compostos orgânicos (hexaclorobenzenos). O retorno de peixes e outros organismos aquáticos à bacia do rio Cubatão, não garante a recuperação total do ecossistema, uma vez que alguns compostos químicos, entre eles os metais pesados, podem residir no ambiente, principalmente nos sedimentos, por longos períodos de tempo.

A pesca do siri do gênero *Callinectes* sp. (crustácea, portunidae), também conhecido como siri azul, constitui uma atividade de grande importância comercial em várias partes

Recebido para publicação em 9/1/2007

Aceito para publicação em 24/7/2007 (002112)

¹ Instituto de Pesquisas Científicas - IPECI,
Universidade Católica de Santos - UNISANTOS,
Rua Dr. Carvalho de Mendonça, 144, CEP 11070-100, Santos - SP, Brasil,
E-mail: lgeraldo@unisantos.br

*A quem a correspondência deve ser enviada

do mundo, inclusive no Brasil. Na região de Cubatão, a comercialização do siri azul vem sendo feita principalmente pela população de baixa renda e por muitos pescadores que fazem da pesca diária do siri seu meio de subsistência e a base de alimentação de suas famílias. Uma vez que grande parte dos siris é vendida para restaurantes e bares da periferia, bem como nas estradas e rodovias da região, a análise de metais pesados é recomendada como uma forma de prevenção contra possíveis transferências destes poluentes para a população de uma forma geral.

Os siris da família portunidae são comuns em habitats costeiros das regiões tropicais, subtropicais e temperadas. As espécies do gênero *Callinectes* sp. estão amplamente distribuídas nas regiões neotropicais e subtropicais e são muito importantes nas relações tróficas entre peixes e animais de fundos arenoso e lodoso³⁴. Habitam usualmente águas salobras em manguezais, estuarinas e até hipersalinas²³. No Brasil, os siris estão amplamente distribuídos em nosso litoral, desde o Amapá até o Rio Grande do Sul.

As espécies principais de siris azuis do gênero *Callinectes* sp. que ocorrem no litoral brasileiro são: *C. sapidus*, *C. danae*, *C. bocourti*, *C. ornatus*, *C. exasperatus*, *C. marginatus*, *C. similis*. A mais abundante na região da Baixada Santista é a *C. danae*, entretanto, todas as espécies são apropriadas para o consumo humano e foram estudadas neste trabalho sem distinção.

O objetivo principal deste trabalho é a determinação do teor de metais pesados, Cádmio, Chumbo, Cromo, Cobre e Zinco em siris azuis, do gênero *Callinectes* sp., coletados ao longo do rio Cubatão, utilizando a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), a fim de avaliar os níveis de contaminação nesta importante fonte de alimento para a população em geral.

2 Material e métodos

O rio Cubatão foi escolhido como área de amostragem, pois se constitui em um dos mais importantes corpos receptores de efluentes industriais do município e das águas contaminadas do Sistema Alto Tietê (Região Metropolitana de São Paulo), via canal de fuga da Usina Hidrelétrica Henry Borden.

Os siris foram coletados trimestralmente durante dois anos, no período de 2002 a 2003, ao longo do rio Cubatão por pescadores da região, utilizando armadilhas de captura do tipo puçá. Foram capturados em torno de 150 indivíduos em 40 pontos distanciados de aproximadamente 200 m, dentro de um trecho em torno de 8 km ao longo do rio, após o Pólo Industrial de Cubatão e na direção do estuário de Santos. Uma vez que os siris migram conforme a maré e a salinidade, as amostragens foram realizadas em vários locais, sem preocupação com a localização exata. Os animais capturados foram acondicionados em caixa de isopor para o transporte até o laboratório onde foram armazenados em sacos plásticos, dentro de um freezer a uma temperatura de -20 °C, para posterior tratamento e análise.

Toda a vidraria utilizada neste trabalho permaneceu previamente em imersão por 24 horas em HNO₃ a 2%. O objetivo

desta lavagem era extrair as impurezas metálicas que eventualmente estivessem adsorvidas na parede dos recipientes e que poderiam interferir na análise das amostras.

Os siris amostrados após o descongelamento à temperatura ambiente foram identificados até o nível de espécie, utilizando para tanto uma chave de identificação específica²³. Em seguida, retirou-se a carapaça do siri e as partes moles do animal foram pesadas para obtenção do peso fresco (úmido) total. Homogeneizou-se a amostra em uma placa de Petri e procedeu-se a sua secagem em uma estufa a 150 °C por um período mínimo de uma hora ou até a obtenção de um peso constante. Este procedimento permitiu determinar a razão entre o peso úmido e o peso seco para todas as amostras.

A metodologia utilizada neste trabalho, para o preparo das amostras é similar àquela recomendada por SAWIDIS et al.³⁰. Em resumo, massas em torno de 0,5 a 2,0 g de material seco (de acordo com o tamanho do siri) foram pesadas em uma balança digital marca QUIMIS (0,0001 g). A amostra foi colocada em um béquer de 50 mL, acrescida de 5 mL de ácido nítrico concentrado por grama de material utilizado, e o conjunto tapado com filme de PVC permaneceu à temperatura ambiente por um período mínimo de 24 horas. Após este período, a amostra foi transferida para um bloco digestor (Digesdahl da Jundilab), equipado com um condensador de refluxo, iniciando-se o processo a 50 °C, e lentamente aumentando a temperatura até atingir a marca de 125 °C, permanecendo neste patamar até quase a secagem total. Em seguida, o resíduo líquido restante foi filtrado em papel filtro (WHATTMAN cat. nº 1001042), transferido a um balão volumétrico de 25 mL, e o volume completado com solução de ácido nítrico 2%.

Após a dissolução ácida a quente, as amostras foram analisadas quanto ao teor de metais pesados em estudo, utilizando um Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS) marca Perkin Elmer modelo A Analyst 100. As amostras padrões utilizadas na calibração do espectrofotômetro foram produzidas a partir de soluções estoques fornecidas pela Tec-Lab com concentrações da ordem de 1000 (±0,3%) ppm.

A leitura das amostras individuais de siris no espectrômetro foi feita, sempre que possível, em triplicata, e o resultado para cada animal foi obtido pela média das análises. A incerteza total para os resultados, nestes casos, foi determinada pela soma em quadratura, levando-se em consideração as seguintes fontes parciais de erro: desvio-padrão da média (4,5-20%), o erro de pesagem (0,04%), diluição volumétrica (1%) e calibração do espectrômetro (0,3%). Quando não foi possível o preparo de duas ou mais amostras para um mesmo indivíduo, a incerteza total para as medidas foi obtida considerando-se o erro de reprodutibilidade do método de 10,9% além das outras fontes parciais listadas anteriormente.

3 Resultados e discussão

Os limites de detecção do Espectrômetro de Absorção Atômica foram determinados seguindo o procedimento recomendado pelo fabricante, e os valores obtidos foram: Cd - 0,0148 ppm; Pb - 0,240 ppm; Zn - 0,010 ppm; Cr - 0,0348 ppm e Cu - 0,046 ppm. Neste trabalho, foram

analisados 144 siris do gênero *Callinectes* sp., incluindo as seguintes espécies: *C. danae* (91 ou 63%), *C. sapidus* (33 ou 23%), *C. bocourti* (15 ou 10,4%) e *C. ornatus* (5 ou 3,4%).

3.1 Conteúdo de metais pesados em siris azuis da região de Cubatão

Os metais pesados e outros contaminantes químicos, usualmente, podem ser encontrados em vários órgãos e tecidos do corpo do animal. Entretanto, alguns metais têm uma afinidade maior por um órgão específico e, portanto, dependendo da aplicação, devem ser analisados em função de seu objetivo. Uma vez que o propósito principal deste trabalho era verificar o grau de contaminação no animal como forma de alimento, em consequência da poluição ambiental da região, os resultados experimentais aqui apresentados referem-se a todos os órgãos do animal (músculo, brânquias e hepatopâncreas) sem distinção.

Os valores obtidos para os teores médios de Chumbo, Cádmio, Cromo, Cobre e Zinco para as amostras de siri azul, estão listados na Tabela 1, juntamente com as respectivas medianas e os intervalos de variação dessas concentrações. Para o chumbo, cerca de 42% das amostras apresentaram resultados abaixo do limite de detecção do aparelho. Desta forma, em todas as discussões relativas a este metal, foi adotado como valor representativo a mediana dos resultados.

3.2 Comparação dos teores de metais pesados obtidos neste trabalho com valores divulgados na literatura para siris e outros organismos marinhos

Na Tabela 2, os intervalos de concentrações (em ppm de peso seco) de metais pesados obtidos neste trabalho para as amostras de siris azuis são comparados com os resultados divulgados na literatura para animais similares. Embora exista uma certa variação com relação aos níveis de metais pesados entre os diferentes organismos aquáticos listados na Tabela 2, pode-se observar que, de uma maneira geral, os resultados deste trabalho estão em razoável acordo com a maioria dos dados divulgados pelos outros autores. Entretanto, algumas discrepâncias podem ser evidenciadas. No caso do marisco *Mytilus galloprovincialis* da costa marroquina²⁵, os valores obtidos para o Cr e Cd, são extremamente altos. MOUSTAID et al.²⁵, estudando esses moluscos em duas regiões da costa marroquina, uma considerada como poluída e outra como não poluída, observaram que para os metais analisados - cromo e cádmio - os valores variaram muito entre as duas regiões e mesmo para o tipo de metal bioacumulado. A elevada concentração de Cd e Cr obtida pelos autores é justificada como

sendo ocasionada pelos dejetos químicos descarregados diretamente no Oceano Atlântico. Entretanto, para o chumbo, essa variação não foi relevante. CATSIK e FLOROU⁵, analisando essa mesma espécie de molusco (*Mytilus galloprovincialis*) em outra localidade, obtiveram valores bem inferiores para o cromo. Estes resultados sugerem, de acordo com NENDZA et al.²⁶, que a variabilidade intra-específica (entre indivíduos da mesma espécie) pode ocorrer em função da localidade, exposição aos contaminantes e resposta metabólica individual para a detoxificação.

RIBEIRO et al.²⁹, estudando enguias marinhas, também observaram essas diferenças intra-específicas e justificam o baixo nível encontrado nos músculos, em função das diferenças de habitat, fatores fisiológicos, conteúdo de lipídeos, origem geográfica e comportamento alimentar, além da maneira de como esses animais eliminam e estocam determinados contaminantes.

No caso do cobre, o valor máximo obtido neste trabalho excedeu cerca de 3 vezes o valor encontrado tanto para a ostra (*Crassostrea iridescens*) quanto para o camarão sete barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*). Normalmente esses animais concentram níveis mais altos de contaminantes em função de seus hábitos alimentares (filtradores e consumidores de detritos de fundo). Valores altos de teores de cobre também foram divulgados para alguns tipos de zooplâncton. De acordo com WHO³⁹, crustáceos e moluscos possuem hemocianina, pigmento que contém cobre como seu principal carregador de oxigênio e, portanto, concentrações mais elevadas de cobre podem ser resultantes, em parte, da capacidade desse metal de se ligar à hemocianina, presente em grandes quantidades nesses animais.

Uma vez que alguns autores divulgaram os seus resultados em peso úmido, e que os limites sugeridos pelas agências de saúde são usualmente expressos desta forma, os valores obtidos neste trabalho foram determinados também na forma úmida. A média das razões entre todos os pesos determinados experimentalmente para as amostras no estado fresco (úmido) com os respectivos pesos no estado seco foi de $4,9 \pm 1,7$.

Os intervalos (em ppm de peso úmido) obtidos para os teores de cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco, são comparados, na parte inferior da Tabela 2, com os valores divulgados na literatura para siris azuis e camarões. Tanto os siris como os camarões são crustáceos decápodos e possuem comportamento alimentar similar, ou seja, ambos são detritívoros e consumidores de fundo. Como se pode observar na Tabela 2, exceto para o caso do cromo, onde o limite máximo obtido neste trabalho está acima daquele encontrado pela CETESB⁷,

Tabela 1. Média, mediana e intervalo de concentrações de metais pesados, em ppm de peso seco, obtidos neste trabalho para as amostras de siri azul do gênero *Callinectes* sp..

	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
Média $\pm 1\sigma$	0,77 \pm 0,52	3,3 \pm 1,7	-	72 \pm 50	72 \pm 46
Mediana	0,578 \pm 0,063	2,91 \pm 0,32	5,74 \pm 0,63	58,0 \pm 6,3	62,5 \pm 6,8
Max	2,47 \pm 0,27	7,0 \pm 1,0	12,7 \pm 1,4	216 \pm 23	166 \pm 18
Min	0,121 \pm 0,013	0,411 \pm 0,044	<0,3	11,1 \pm 1,2	12,0 \pm 1,3

Tabela 2. Comparação dos intervalos obtidos para os teores de Cd, Cr, Pb, Cu e Zn em amostras de siri azul *Callinectes* sp. com aqueles divulgados na literatura para diferentes organismos aquáticos.

Animal analisado (em ps ou pu)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Referências
<i>M. cephalus</i> , (peixes)-ps	na	1,3 - 5,7	na	2,3 - 17,8	na	18
<i>C. iridescens</i> (ostra)-ps	na	1,0 - 4,6	na	2,4 - 78,0	na	16
<i>M. galloprovincialis</i> (marisco)-ps	na	0,20 - 3,46	na	1,67 - 6,35	20,8 - 115,0	5
<i>M. galloprovincialis</i> (marisco)-ps	11,7 - 199,1	6,87 - 18,75	0,25 - 0,75	na	na	25
<i>X. kroyeri</i> (camarão)-ps	na	1,4 - 5,3	na	31,2 - 73,0	na	20
<i>Zooplâncton</i> (plâncton)-ps	0,25 - 3,91	na	1,59 - 12,84	5,9 - 26,4	37,6 - 180,5	14
<i>Zooplâncton</i> (plâncton)-ps	4,0 - 10,0	na	12 - 55	15 - 90	70 - 580	10
<i>Astyanax</i> sp. (lambari)-ps	na	na	0,6 - 3,0	na	na	17
<i>Pinctata radiata</i> (ostra)-ps	na	na	5,86 - 13,61	na	na	1
<i>Callinectes</i> sp. (siri azul)-ps	0,12 - 2,47	0,4 - 7,0	<0,3 - 12,6	11,1 - 216,5	12,0 - 166,3	este trabalho
<i>Callinectes</i> sp. (siri azul)-pu	0,024 - 0,504	0,083 - 1,424	<0,06 - 2,59	2,3 - 44,12	2,5 - 34,0	este trabalho
<i>C. sapidus</i> (siri azul)-pu	<0,01 - 0,07	0,05 - 0,60	<0,05 - 0,80	1,6 - 39,6	4,5 - 63,5	7
<i>Pennaeus smithii</i> (camarão)-pu	0,01 - 0,6	na	0,2 - 18	na	6,5 - 288	27
<i>Pennaeus smithii</i> (camarão)-pu	0,1	na	1,8	na	20	4
<i>Callinectes danae</i> (siri azul)-pu	<0,1	na	<0,1	na	27,6	4
<i>Callinectes danae</i> (siri azul)-pu	0,2 - 0,5	na	0,8 - 3,9	na	24 - 96	27
<i>Pennaeus smithii</i> (camarão)-pu	<0,1 - 2,2	na	na	na	10 - 32	15
<i>Callinectes danae</i> (siri azul)-pu	<0,1 - 0,2	na	na	na	26 - 64	15

ps = peso seco; pu = peso úmido; e na = não analisado

há também neste caso um razoável acordo entre os resultados deste trabalho com aqueles divulgados pelos outros autores.

3.3 Comparação dos teores de metais pesados em siris azuis com valores recomendados por agências de saúde

No Brasil, o limite máximo permitido por lei para alimentos está regulamentado desde 1965 por meio do Decreto Lei 55.871-65. Esses limites foram atualizados e alguns mantidos pelo Mercosul (Resoluções GMC 102-94, 103/94 e 35/96) e pelo Ministério da Saúde (Portaria 685-980 de 27/08/1998)², e são apresentados na Tabela 3 juntamente com os valores médios obtidos neste trabalho, os valores limites recomendados pela FAO/WHO^{11,13} e com os intervalos de concentrações considerados como normais pela EPA^{8,9}.

De acordo com a Tabela 3, pode-se observar que exceto para o cromo, os valores médios obtidos para todos os outros metais analisados neste trabalho estão, em geral, abaixo dos limites máximos recomendados pelas Agências de Saúde e, portanto, ao nível de consumo, os siris da região do manguezal do Rio Cubatão não estão contaminados.

Apesar de ter sido obtido neste estudo um teor médio para o cromo total acima do limite estabelecido para qualquer tipo

Tabela 3. Valores médios (em ppm de peso úmido) obtidos neste trabalho, comparados com os limites máximos recomendados por organizações de saúde.

Metal	FAO/WHO ^{11,13}	BRASIL ²	EPA ^{8,9}	Este trabalho
Cádmio	1,0	1,0	>2,0	0,16 ± 0,13
Cromo total	12	0,1	0,1 - 0,9	0,68 ± 0,43
Chumbo	2,0	2,0	0,1 - 0,8	*1,17 ± 0,13
Cobre	30,0	30,0	1,0 - 20,0	15 ± 12
Zinco	50,0	50,0	10,0 - 30,0	15 ± 11

*mediana dos resultados

de alimento pela legislação brasileira, observa-se que o valor está dentro do intervalo considerado normal pela EPA, para animais do tipo crustáceos ou moluscos, e muito abaixo do limite máximo recomendado pela FAO/WHO.

No caso do chumbo, a mediana excedeu aos valores considerados normais pela EPA para moluscos e crustáceos, mas mesmo assim, está abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações nacional e internacional.

3.4 Contribuição do consumo de carne de siri na ingestão diária de metais pesados pela população

Como a maioria dos valores obtidos neste trabalho está abaixo dos limites máximos permitidos por lei, não deveria haver uma preocupação com relação à saúde da população na região estudada, levando-se em consideração os siris analisados. Entretanto, seria importante comentar os procedimentos adotados pelas agências de saúde no que se refere ao estabelecimento de valores limites, bem como, determinar a contribuição do consumo de carne de siri na ingestão diária de metais pesados pela população, tomando como base os resultados deste trabalho.

Exposição e contaminação humana por metais pesados podem ser provenientes de várias vias: através do ar, água, solo e alimentos. Muitos dos metais pesados têm propriedades acumulativas³¹, e são particularmente preocupantes para as crianças, devido à capacidade de ingerir quantidades relativamente mais altas de metais do que os adultos, em termos de consumo por peso do corpo humano. A exposição total é a soma de todas essas vias de contaminação e é muito complexa de ser estabelecida em virtude das dificuldades de conhecimento de vários fatores, tais como: o tempo em que o organismo foi exposto a um determinado contaminante; o grau de contaminação existente no alimento ingerido; a resposta metabólica do

indivíduo; o grau de excreção de um contaminante específico pelo corpo humano; a ocorrência do contaminante na forma combinada ou individual. Desse modo, o que se faz normalmente é estimar um nível médio de contaminação e verificar se o mesmo está excedendo o valor limite de segurança³¹.

Os limites máximos estabelecidos pelas agências de saúde são ainda focos de discussão, pois dependem de vários fatores externos que vão desde o modo de captura do animal a ser analisado até o tipo de equipamento que é utilizado para a leitura, passando pelos processos de estocagem, pesagem e preparo das amostras em análise. Além disso, os organismos vivos incorporam, regulam, bioacumulam, detoxificam e excretam esses metais de maneiras diferentes, de acordo com vários fatores intrínsecos ao organismo em questão (indivíduo, tamanho, sexo, ciclo de vida, dieta, concentração do metal, etc.) e locais (temperatura, salinidade, sazonalidade, etc.)^{3,28}. Para os humanos, essa incorporação pode variar de acordo com o tipo étnico, idade, sexo, local de residência (área urbana ou rural, poluída ou não), número de fontes de contaminação ao qual a população está exposta (ar, água, alimento, solo, utensílio, cigarro, etc.), quantidade de contaminantes que é ingerida de cada fonte, etc.³²

Levando em consideração todos estes fatos e os resultados de estudos nesta área em diversos laboratórios, algumas agências de saúde têm proposto limites máximos provisórios de ingestão diária destes metais para a população, como uma forma de orientação aos órgãos de vigilância sanitária. Os valores provisórios de ingestão diária tolerável PTDI (*Provisional Tolerable Daily Intake*), sugeridos pela Organização Mundial de Saúde³⁸ para os metais analisados são apresentados na Tabela 4. Estes valores foram determinados considerando uma massa média para o corpo humano de 60 kg.

Tabela 4. Contribuição do consumo de carne de siri pela população, em relação ao valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI), sugerido pela Organização Mundial de Saúde, para uma pessoa adulta de 60 kg.

Metal	PTDI WHO ³⁸	Ingestão média.100 g ⁻¹ (peso úmido) de carne de siri
Cd	60 µg/dia	16 µg/dia (27%)
Cr	1000 µg/dia	68 µg/dia (6,8%)
Cu	3000 µg/dia	1500 µg/dia (50%)
Pb	210 µg/dia	117 µg/dia (56%)
Zn	60000 µg/dia	1500 µg/dia (2,5%)

Utilizando-se os resultados deste trabalho listados na Tabela 3, determinou-se a ingestão média de metal pela população, por 100 g (peso úmido) de carne de siri, e os valores obtidos são mostrados na última coluna da Tabela 4. Como pode ser observado, para os metais Cd, Cu e Pb, a contribuição ao PTDI em virtude do consumo da carne de siri é significativa, ou seja, 27, 50 e 56%, respectivamente. Entretanto, como foi discutido anteriormente, seria importante ressaltar que o nível de ingestão deve depender dos hábitos da população/indivíduo que irá consumi-los. Por exemplo, se o indivíduo é fumante, o nível de cádmio que ele já possui no sangue é maior do que um não fumante e, portanto, o seu limite de ingestão deveria ser menor. Muitos outros fatores podem influenciar esse limite

como a qualidade do ar, da água, do solo, etc., e, portanto os níveis estipulados de ingestão diária estão sendo discutidos pontualmente.

Diante destas dificuldades, um novo conceito sobre a bioacumulação está sendo desenvolvido baseando-se na biocinética ou modelo de bioacumulação cinética³³. Este modelo supõe que o processo de bioacumulação é o resultado do balanço de três mecanismos: taxa de entrada pela dieta, taxa de entrada por formas diversas e taxa de perdas pelo organismo¹⁹. Com isso, novos valores de limites máximos permitidos deverão ser estabelecidos de acordo com a localidade ou região de interesse.

4 Conclusão

Neste trabalho, foram realizadas medidas dos teores totais de Pb, Cd, Cr, Cu e Zn em amostras de siris azuis, utilizando a técnica da espectrometria de absorção atômica por chama. De uma forma geral, os valores obtidos estão abaixo dos limites recomendados pelas agências de saúde e, portanto, ao nível de consumo, e os siris da região do manguezal do Rio Cubatão podem ser considerados como não contaminados. Entretanto, observou-se que a contribuição ao valor provisório de ingestão diária tolerável (PTDI), sugerido pela Organização Mundial de Saúde, em virtude apenas do consumo de carne de siri pela população, é significativa para o Cd (27%), Cu (50%) e Pb (56%).

Referências bibliográficas

- BOU-OLAYAN, A. et al. Accumulation of lead, cadmium, copper and nickel by pearl oyster, *Pinctada radiata*, from Kuwait marine environment. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 30, n. 3, p. 211-214, 1995.
- 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. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=90>>. Acesso em: março 2003.
- CAIN, D. J.; LUOMA, S. N.; WALLACE, W. G. Linking metal bioaccumulation of aquatic insects to their distribution patterns in a mining-impacted river. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 23, n. 6, p. 1463-1473, 2004.
- CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D.; GOMES, M. P. Metais pesados na biota benthica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, Rio de Janeiro. **Acta Limnol. Brasil**, v. 6, n. 1, p. 222-229, 1993, apud MOLISANI, M.M., MARINS, R.V., MACHADO, W., PARAQUETTI, H.H.M., BIDONE, E.D. and LACERDA, L. D. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. **Regional Environ. Change**, v. 4, n. 1, p. 17-27, 2004.
- CATSIKI, V. A.; FLOROU, H. Study on the behavior of the heavy metals Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn and 137 Cs in a estuarine ecosystem using *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator species: the case of Thermaikos gulf, Greece. **J. Environ. Radioactivity**, v. 86, n. 1, p. 31-44, 2006.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente do Governo do Estado de São Paulo. Contaminantes na Bacia do rio Cubatão e seus Reflexos. **Relatório Técnico**. São Paulo, SP 1990, 81 p.

7. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente do Governo do Estado de São Paulo. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. **Relatório Técnico** v. 1 e 2. São Paulo, SP. 2001. 178 p.
8. EPA. Environmental Protection Agency. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Vol. I. Fish Sampling and Analysis. EPA 823-R-93-002, U.S. Washington, D.C., 1993. In: HEINEN, J. M. Water Quality Criteria, Uptake, **Bioaccumulation, and Public Health Considerations for Chemicals of Possible Concern in West Virginia Mine Waters Used for Culture of Rainbow Trout**. 1995.: E. M. WADE, M. R. JENKINS (Eds), March 1996.
9. _____. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Vol. II. Risk Assessment and Fish Consumption Limits. EPA 823-B-4-004, U.S. Washington, D. C., 1994. In: HEINEN, J. M. Water Quality Criteria, Uptake, **Bioaccumulation, and Public Health Considerations for Chemicals of Possible Concern in West Virginia Mine Waters Used for Culture of Rainbow Trout**. 1995. E. M. WADE, M. R. JENKINS (Eds), March 1996.
10. EVERAARTS, J. M.; HEESTERS, R.; FICHER, C. V. Heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd) in sediment, zooplankton and epibenthic invertebrates from area of the continental slope on the Banc d'Arguin (Mauritania). **Hydrobiologia (Historical Archive)** v. 258, n. 1-3, p. 41-58, 1993.
11. FAO/WHO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. Food consumption and exposure assessment of chemicals. **Report of a FAO/WHO consultation**, 10-14 February. Geneva, Switzerland. 1997.
12. _____. Evaluation of certain food additives and contaminants for lead and methylmercury. Fifty third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, **Technical Report Series** 896. Geneva, Switzerland. 1999.
13. _____. Evaluation of certain food additives and contaminants for cadmium and methylmercury. Fifty fifth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, **Technical Report Series** 901. Geneva, Switzerland. 2000.
14. FARKAS, A.; SALANKI, J.; VARANDA, I. Crustaceans as biological indicators of heavy metal pollution in Lake Balaton (Hungary). **Hidrobiologia**, v. 506, n. 1-3, p. 359-364, 2002.
15. FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Mapeamento de Sedimentos da Baía de Sepetiba. Contaminação por Metais Pesados. Relatório Técnico abril/97. Rio de Janeiro, RJ. 1997, 39 p. apud MOLISANI, M. M., MARINS, R. V., MACHADO, W., PARAQUETTI, H. H. M., BIDONE, E. D. and LACERDA, L. D. Environmental Changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. **Regional Environ. Change**, v. 4, n. 1, p. 17-27, 2004.
16. FRIAS-ESPERICUETA, M. G. et al. Distribution of trace metals in different tissues in the rock oyster *Crassostrea iridescens*: seasonal variation. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 63, n. 1, p. 73-79, 1999.
17. JORDÃO, C. P. et al. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas. **Environ. Technol.**, v. 20, n. 5, p. 489-498, 1999.
18. KALAY, M.; AY Ö.; CANLI, M. Heavy metal concentration in fish tissues from the northeast Mediterranean sea. **Bull. Environm. Contam. Toxicol.**, v. 63, n. 5, p. 673-681, 1999.
19. LUOMA, S. M.; RAINBOW, P. S. Why is Metal Bioaccumulation so Variable? Biodynamics as a Unifying Concept. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 7, p. 1921-1931, 2005.
20. MANTELATTO, F. L. M. et al. Heavy metals in the shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) (Crustacea, Penaeidae) from Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 62, n. 2, p. 152-159, 1999.
21. MARKERT, B. Distribution and Biogeochemistry of Inorganic Chemicals in the Environment. In: SCHÜRMANN, G. and MARKERT, B. (eds.). **Ecotoxicology**. John Wiley and Sons. Inc and Spektrum Akademischer Verlag. Part 2. Chapter 6, p. 165-199. 1998.
22. Mazzoni-Viveiros, S. C.; Trufem, S. F. B. Efeitos da poluição aérea e edáfica no sistema radicular de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae) em área de Mata Atlântica: associações micorrízicas e morfologia. **Rev. Bras. Bot.**, v. 27, n. 2, p. 337-348, 2004.
23. MELLO, G. A. S. **Manual de Identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do Litoral Brasileiro**. Plêiade/APESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo. São Paulo, SP. 1996, 604 p.
24. MINDELL, E.; MUNDIS, H. **Vitaminas: guia prático das propriedades e aplicações**. Trad. R. J. Schneider. São Paulo: Melhoramentos. Viver com saúde. 1996.
25. MOUSTAID, K. et al. Comparative evaluation of the toxicity induced by mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from two sites of the Moroccan Atlantic coast in mice. **Comptes Rendus Biologies**, v. 328, n. 3, p. 281-289, 2005.
26. NENDZA, M. et al. Potential for secondary poisoning and biomagnification in marine organisms. **Chemosphere**, v. 35, n. 9, p. 1875-1885, 1997.
27. PFEIFER, W. C. et al. (1985) Metais pesados nos pescados da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, RJ. **Ciência e Cultura**, v. 37, n. 2, p. 297-301, 1985.
28. RAINBOW, P. S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? **Environ. Pollution**, v. 120, n. 3, p. 497-507, 2002.
29. RIBEIRO, R. F. et al. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. **Aquatic Toxicol.**, v. 74, n. 1, p. 53-69, 2005.
30. SAWIDIS, T. et al. A Study of Metal Distribution from Lignite Fuels Using Trees as Biological Monitors. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 48, n. 1, p. 27-35, 2001.
31. TRESSOU, J. et al. Ch. Probabilistic exposure assessment to food chemicals based on extreme value theory. Application to heavy metals from fish and sea products. **Food and Chem. Toxicol.**, v. 42, n. 8, p. 1349-1358, 2004.
32. USFDA – UNITED STATES Food and Drug Administration. **Guidance Document for Lead in Shellfish**. Center for Food Safety and Applied Nutrition. August. 1993c. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~frf/guid-Pb.html>>. Acesso em: julho 2005.
33. WANG, W. X. Comparison of metal uptake and absorption efficiency in marine bivalves. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 20, n. 6, p. 1367-1373, 2001.
34. WILLIAMS, T. P.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. Metal accumulation within salt marsh environments: a review. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 28, n. 5, p. 277-290, 1994.
35. WHO – World Health Organization. Sixteenth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives. **Technical report series 505**. Geneva, Switzerland. 1972.

36. _____. **Chromium**. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 61. Geneva, Switzerland. 1988. 197 p.
37. _____. **Cadmium**. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 134. Geneva, Switzerland. 1992.
38. _____. Health criteria and other supporting information, v. 2, p. 2 – **Chemical and physical aspects**. Geneva, Switzerland. 1996. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol2p2a.pdf. Acesso em: maio 2003.
39. _____. **Copper**. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 200. Geneva, Switzerland. 1998.