

Considerações sobre a biodisponibilidade dos metais: mercúrio, cádmio e chumbo

A bioacumulação e o impacto sobre a saúde dos seres vivos, incluindo invertebrados marinhos, de compostos como mercúrio, cádmio e chumbo são bem conhecidos. Talvez mais importante que estudar sobre a bioacumulação destes sedimentos em espécies aquáticas expostas a matrizes contaminadas, seja estudar os fatores que interferem com a biodisponibilidade de tais compostos. A biodisponibilidade pode ser definida como a fração do metal que está disponível para ser capturada pelos organismos passando a fazer parte de seus processos metabólicos.

A simples presença de elementos químicos como o mercúrio, cádmio e chumbo em matrizes de sedimentos não é suficiente para que ocorra a sua bioacumulação. Apesar de tais elementos traço serem conhecidamente bioacumulativos, em alguns casos a ocorrência destes não representa ameaça para os organismos vivos, em virtude de que para que ocorra o efeito tóxico é necessário a biodisponibilidade dos mesmos.

No ambiente, a biodisponibilidade destes elementos está atrelada a presença de ligantes que são capazes de formar complexos com estes elementos e interferir na sua solubilidade, precipitação, co-precipitação e/ou adsorção em superfícies (Sigg e Behra, 2005). A interação entre elementos traço e substâncias presentes na mesma matriz pode interferir em uma ou mais características físico-químicas do elemento traço em questão, modificando sua biodisponibilidade. Segundo Sigg & Behra (2005) tais substâncias presentes na matriz poderão ser consideradas ligantes destes elementos traço, quer do tipo ligante orgânico (substâncias húmicas, matéria orgânica, macromoléculas e partículas coloidais) ou do tipo inorgânicos (hidróxidos, carbonatos, cloretos, fosfatos e sulfatos, etc).

Quando presentes no sedimento, os contaminantes podem se associar às partículas, tornando-se indisponíveis ao ecossistema, onde podem sofrer transformações, originar formas mais ou menos tóxicas, ou migrar para organismos bentônicos ou coluna d'água. Grandes quantidades de poluentes presentes no sedimento podem ou não ocasionar efeitos sobre os organismos aquáticos; depende de vários fatores que afetam a sua biodisponibilidade e a toxicidade (Azevedo e Chasin, 2003).

De modo geral, contaminantes adsorvidos às partículas do sedimento de rios, lagos e mares têm a mobilidade e disponibilidade reduzidas. No entanto, a natureza do contaminante químico, a temperatura do meio, o pH, a dureza da água e o teor de oxigênio determinam a disponibilidade química do contaminante (Azevedo e Chasin, 2003).

Susceptibilidade de organismos marinhos aos metais mercúrio, cádmio e chumbo

É possível que apenas através de ensaios ecotoxicológicos, sem que haja a necessidade de realização de ensaios de bioacumulação, tenha-se uma resposta sobre a biodisponibilidade de contaminantes presentes em matrizes complexas, como aquelas adsorvidas aos sedimentos.

Entre os metais considerados não essenciais, o mercúrio (Hg) possui elevada toxicidade, gerando grande preocupação como poluente. No ambiente aquático, os sais de mercúrio são formados pela ação de microrganismos, formando o metil-mercúrio (MeHg), que

é potencialmente mais tóxico e de fácil absorção pela biota, podendo ser acumulado nos sedimentos e transferido desse compartimento para os organismos bentônicos e para os peixes (Abessa, 2002). No caso do mercúrio, as formas orgânicas são mais tóxicas que as inorgânicas. Além da estrutura química do composto de mercúrio, fatores físico-químicos, como a temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e dureza da água, podem interferir na toxicidade desta substância. A susceptibilidade dos organismos também deve ser levada em consideração, por exemplo, embriões são extremamente sensíveis ao mercúrio e a CL_{50} para diferentes espécies aquáticas varia em torno de 33 a 400 $\mu\text{g/L}$ (WHO, 1989).

Segundo revisão da Organização Mundial de Saúde o estudo sobre a biodisponibilidade do mercúrio é de grande importância na determinação da absorção do metal a partir da água e do solo, pois se sabe que grande parte do mercúrio presente em águas naturais e no solo está fortemente ligado ao sedimento orgânico e não está disponível para ser absorvido pelos organismos. Os estudos envolvendo bioacumulação são de difícil interpretação em invertebrados, isto porque a maioria dos estudos não diferencia a adsorção externa da absorção real no organismo (WHO, 1989).

O cádmio é outro elemento traço frequentemente encontrado na crosta terrestre e sua ocorrência natural está em torno de 0,1 mg/kg e habitualmente está associado ao zinco. Os níveis mais elevados de Cd são encontrados em rochas sedimentares e podem chegar até cerca de 15 mg/kg (GESAMP, 1984). O conhecimento sobre sua persistência ambiental levou o cádmio a lista de poluentes tóxicos bioacumulativos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1999), que criou regulamentações para controle do seu uso.

A absorção de cádmio presente na água por organismos aquáticos é extremamente variável, dependendo da espécie e ainda, da mesma forma que o mercúrio, sua biodisponibilidade é influenciada por diferentes condições ambientais, tais como a dureza da água, salinidade, temperatura, pH e teor de matéria orgânica. A CL_{50} (96 h) do cádmio para o crustáceo *Mysidopsis bahia* foi de 0,029 mg/L (WHO, 1992). Os embriões também parecem bem sensíveis à toxicidade do cádmio. Calabrese et al, 1973 (Calabrese et al, 1973 apud WHO, 1992) estudaram a toxicidade do cádmio e encontraram a CL_{50} e CL_{100} para embriões da ostra *Crassostrea virginica* (48 horas) de 3,8 e 6 mg/L, respectivamente.

O chumbo é outro metal não-essencial, altamente tóxico, com efeitos biológicos bem conhecidos. A absorção de chumbo por organismos aquáticos pode ocorrer através da pele, brânquias e ainda pela alimentação. Os fatores que influenciam a taxa de absorção desse metal são a forma química e sua concentração na água e nos sedimentos, sendo que a forma orgânica é a mais tóxica. Sua ocorrência na crosta terrestre ocorre habitualmente na faixa de 13 mg/kg (GESAMP, 1984 apud WHO, 1977).

Na forma de sais simples, o chumbo é tóxico para invertebrados aquáticos em concentrações entre 0,1 e 40 mg/L para organismos de água doce e entre 2,5 e 500 mg/L para organismos marinhos, sendo mais tolerantes (EPA, 1999). A CL_{50} (96 horas) para peixes varia entre 1 e 27 mg/L, em água doce, e entre 440 e 540 mg/L em água dura, para a mesma espécie. Sais de chumbo são pouco solúveis em água e a presença de outros sais reduz a disponibilidade de chumbo para os organismos (WHO, 1977).

É importante ressaltar que os ensaios de toxicidade refletem a ação biológica da concentração de metal que está biodisponível, que é o que realmente importa para o ecossistema. Quando se determina a quantidade de metal presente em um sedimento, a porção biodisponível dos metais certamente será muito menor, de acordo com as condições citadas acima.

Os metais Mercúrio, Cádmiio e Chumbo são considerados elementos não essenciais aos organismos vivos por não participarem do metabolismo, por isso considera-se que o controle da sua emissão deve ser realizado cuidadosamente.

No caso especificamente do arsênio, este é considerado parte dos constituintes essenciais de alguns seres vivos, além disso, a sua eliminação após a sua absorção é rápida, ou seja não ocorre a bioacumulação, salvo em concentrações altas ou prolongadas.

Conclusão

Não se recomenda a realização de estudos de bioacumulação. Esses estudos já foram realizados e o ponto de maior importância é, sem dúvida, a biodisponibilidade desses metais.

Os ensaios de toxicidade são sensíveis o suficiente para avaliar a toxicidade da fração biodisponível.

O organismo *Lytechinus variegatus* pode ser aplicado para este tipo de avaliação, uma vez que a toxicidade desses metais já foram comprovadas para outros ensaios com embriões (por exemplo o gênero *Mytilus*).

Portanto, esse organismo está muito bem recomendado para a avaliação ecotoxicológica de sedimentos, quando estes estiverem contaminados com metais contendo concentrações a partir do nível 1 da resolução CONAMA (alerta-se para a alta sensibilidade deste organismo, quando altas concentração de nitrogênio amoniacal estiverem presentes na amostra)

Outros organismos que podem ser utilizados para este tipo de avaliação: são os anfípodas (*Tiburionella viscana* e *Hyalella azteca*) e misidaceos (*Mysidopsis juniae*) que também apresentam sensibilidade aos metais.

Referências

ABESSA, D.M.S. Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil. 2002. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CALABRESE A, COLLIER RS, NELSON DA, MACINNES JR. The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster *Crassostrea virginica*. Mar Biol 18.162-166, 1973.

CHASIN, A.A.M.; AZEVEDO, F.A. Intoxicação e Avaliação da Toxicidade. p.127-165. In: Azevedo, F.A.; Chasin, A.A.M. (Coord.). 2003. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos: Rima. 2003. 322 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). National Recommended Water Quality Criteria Correction, EPA 822-2-99-001. Washington DC. 25 pp, 1999.

GESAMP (1984) IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution: Report of the fourteenth session, Vienna, 26-30 March, 1984, Vienna, International Atomic Energy Agency (Reports and Studies No. 21).

SIGG, L., BEHRA, R., Speciation and bioavailability of trace metals in fresh water environments. In: A.S. Sigel, H.; Sigel, R., (Ed.), Metal ions in biological systems. Taylor & Francis Group, 2005, 44, pp. 47-73.

World Health Organization. Environmental Health Criteria 135, IPCS, 1992. Geneva. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm>, acessado em 17/09/2011, as 13:54 h.

World Health Organization. Environmental Health Criteria 3, IPCS, 1977. Geneva. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc003.htm>, acessado em 17/09/2011, as 15:42 h.

World Health Organization. Environmental Health Criteria 86, IPCS, 1977. Geneva. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>, acessado em 19/09/2011, as 10:04 h.