

TEORES DE CHUMBO NA BIOTA E AS DIRETRIZES PÚBLICAS AMBIENTAIS: ESTUDO DE CASO NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE

Stein, C. E.¹; Kuniyoshi, L. S.¹; Delfim, R.¹; Maluf, J.C.C.¹; Fávares, D. I. T.²; Braga E. S.¹

¹Laboratório de nutrientes, micronutrientes e traços nos oceanos

E-mail: rdelfim@usp.br; leonardo_kuniyoshi@hotmail.com; stein.ce@usp.br; jccmaluf@usp.br; edsbraga@usp.br

²Laboratório de análise por ativação neurônica (LAN-CRPQ) IPEN/CNEN

E-mail: defavaro@ipen.br

RESUMO

O presente trabalho propõe o estudo dos teores de chumbo em duas matrizes biológicas como biomonitores, uma espécie de vegetal (*Spartina alterniflora* Loisel) e uma de peixe (*Cathorops spixii*), juntamente com os dados ambientais dos teores deste metal dissolvido na coluna de água em duas porções do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, propondo a inclusão de limites aceitáveis para as mesmas junto às legislações ambientais.

INTRODUÇÃO

O chumbo é considerado um metal de alta toxicidade, em virtude da série de males que causa a saúde humana (e.g. no sistema nervoso central, renal, muscular e articulações) quando exposta a tal elemento (Marecek *et al.*, 1986). Lavor (2008) descreve trabalhos indicando que este elemento causa desajuste dos mecanismos ionorregulatórios de organismos aquáticos, evidenciado pela interferência na regulação Na⁺ e Cl⁻ e distúrbio no balanço do Ca²⁺ em função da competição direta do chumbo nos sítios de absorção de Ca²⁺, com dano significativo do tecido branquial após exposição aguda e crônica à concentrações sub-letais de chumbo na água.

A presença de chumbo no ambiente pode ser resultado de contribuições naturais, mas atualmente as atividades humanas se tornaram a principal fonte de contribuição. As principais vias de introdução antropogênica são as atividades de mineração, industriais, queima de petróleo, contaminação do solo, o ar e a água. Contaminação esta que por fim atinge o homem,

via cadeia alimentar, contato com a pele ou ingestão de água contaminada (Järup, 2003).

No Brasil, a Resolução CONAMA 357/05, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes; dentre os parâmetros estabelecidos estão às concentrações aceitáveis de chumbo dissolvido. Porém, nesta resolução não existem critérios estabelecidos para avaliação da qualidade de outras matrizes exceto o material dissolvido na água, que em linhas gerais detêm a capacidade de retenção de menos de 1% das substâncias orgânicas e inorgânicas que atingem um sistema (Förstner, 1995). Portanto o objetivo deste trabalho é mostrar a importância de diferentes matrizes biológicas (vegetal e animal) atuarem indicadoras da qualidade de corpos hídricos estuarinos, utilizando o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape como exemplo.

Duas matrizes bastante representativas para o sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape são a gramínea *Spartina alterniflora* Loisel ("arrozal") e o bagre-amarelo *Cathorops spixii*:

- A gramínea *Spartina alterniflora* Loisel, macrófita pertencente à família Poaceae sendo uma espécie vegetal altamente produtiva, capaz de exportar num ano até 1300 g/m³ de detritos em um estuário. Halófitas de marismas/manguezais possuem grande capacidade de remover da coluna d'água, nutrientes e metais traços, tornando a gramínea uma potencial biomonitora desses ambientes;
- O bagre-amarelo *Cathorops spixii*, espécie cosmopolita de regiões de clima tropical (ocorre desde Belize até o Brasil), de hábito demersal, eurihalina encontrada em águas marinhas costeiras, salobro-estuarinas e em águas hipersalinas (Figueiredo e Menezes, 1978).

O conhecimento dos teores de chumbo na coluna de água serve como base para corroborar às diferentes pressões ambientais a que as duas matrizes acima descritas estão sujeitas nos dois diferentes setores do complexo estuarino-lagunar.

MATERIAIS E MÉTODOS

O complexo de Cananéia-Iguape é constituído por um conjunto de pequenos estuários, com algumas lagoas costeiras (Fig. 1). A bacia de drenagem possui aproximadamente 23.350 km², e é constituída principalmente pelo rio Ribeira de Iguape. A construção do canal artificial do Valo Grande na porção norte (região de Iguape), possibilitou a drenagem de grande

quantidade de água doce para o Mar Pequeno contribuindo com material terrígeno, nutrientes e contaminantes.

A região de Cananéia (Sul) sofre um menor impacto antrópico com aportes de esgotos não tratados, situação que se agrava no verão, pelo aumento da população e pela ocorrência de altos índices pluviométricos (Braga & Chiozzini, 2008).

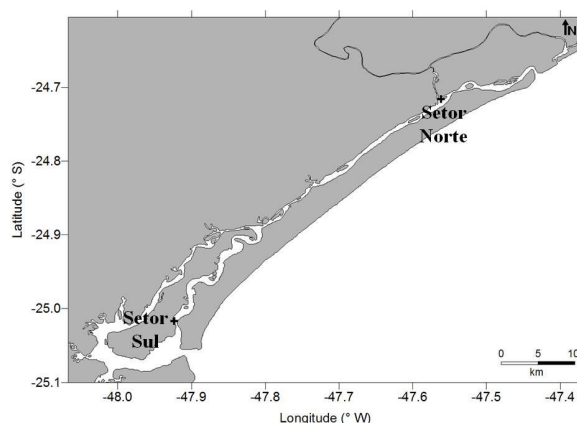


Figura 1. Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e a localização dos setores de amostragem

A região do Vale do Ribeira é detentora do maior potencial minerador do estado de São Paulo (CETEC, 2000). Até 1996, quando a planta de refino Plumbum e dezenas de minas que a abasteciam foram fechadas, esta área abrigava uma intensa atividade de mineração e refino de chumbo, prata e zinco (Figueiredo *et al.*, 2003). Estudos pretéritos mostraram já certa contaminação na água e no sedimento fluvial desta região (Tessler *et al.*, 1987; Maluf, 2009). Mesmo com o encerramento das atividades de mineração e refino, a contaminação por chumbo permanece (CETESB 2000).

As amostragens foram realizadas em Fevereiro e Agosto de 2009. Os exemplares da gramínea *S. alterniflora* Loisel foram coletados

com o uso de cinco quadrados (35x35cm) por setor (Fig. 1). Em laboratório houve limpeza criteriosa, secagem, moagem e liofilização por 48h. O procedimento analítico envolveu digestão a frio (HNO_3 por 5h + H_2O_2 30% por 15h) e digestão a 85°C por 3h. Materiais de referência *Peach leaves* (NIST, SEM 1547) e *Apple leaves* (NIST, SEM 1515) foram utilizados no processo. Seguiu-se a análise por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - Forno de Grafite (Analyst 800 - Perkin-Elmer) do IPEN sob supervisão da Dra Mitiko Seike.

Os peixes da espécie *Cathorops spixii* (Bagre-amarelo), foram coletados em fevereiro (12 em Cananéia e 17 em Iguape) e agosto (16 em Cananéia e 27 em Iguape), com rede de arrasto de fundo *Otter Trawl*, com 12 m de boca, malha de 30 mm no corpo e manga, 25 mm no sacador e portas pesando 40 kg cada a bordo do Bp Albacora/IOUSP por 10 minutos a 2 nós. Assim que capturados, os indivíduos foram acondicionados em sacos plásticos e congelados. Em laboratório os indivíduos foram identificados, medidos, pesados e amostras de músculo foram retiradas. Depois de liofilizadas e homogêneas, as amostras de músculo de *C. spixii* foram submetidas à digestão (HNO_3 + H_2O_2) por 12 horas, e em seguida aquecidas em bloco digestor com cerca de 90°C . As concentrações de chumbo foram analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com o uso de Forno de Grafite, no IPEN sob a supervisão da Dra Deborah I. T. Fávoro.

As amostras de água foram coletadas em duas profundidades, superfície e fundo através de garrafas amostradoras tipo Nansen, fabricadas em policarbonato pela Hydrobios®. As amostras foram filtradas em membrana GF/F Whatman® com $0,45\mu\text{m}$ de porosidade e a determinação do chumbo dissolvido seguiu o método proposto por Fischer & Van den Berg (1994) e descrito em Maluf (2009), utilizando a técnica eletroanalítica de voltametria por redissolução anódica. A precisão apresentada para o método foi de $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios de salinidade registrados durante o período de amostragem são similares aos observados pela equipe do LABNuT/IOUSP em períodos sazonais pretéritos (Braga & Chiozzini, 2008). O setor norte (Iguape), na maior parte do tempo, se enquadra na legislação CONAMA 357/05 (Tab.1) como água doce, isso em virtude do aporte de água doce pelo Valo Grande que desvia boa parte do fluxo do Rio Ribeira de Iguape para o Mar Pequeno. A porção sul do complexo (Cananéia) sustenta, na maior parte do tempo, características condizentes com de águas salobras e eventualmente alguns pontos com água salina.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos utilizados no enquadramento de corpos d'água e as respectivas diretrizes de concentrações de chumbo para cada classe, da Resolução CONAMA 357/05.

Parâmetros	Unidade	Água doce			Água salobra		
		C1*	C2*	C3*	C1*	C2*	C3*
salinidade	‰	< 6,0	< 6,0	< 6,0	5,0 30,0	- 5,0 30,0	- 5,0 30,0
Pb	mg L ⁻¹	0,01	-	0,033	0,01	0,210	-

*Premissas para classificação dos corpos d'água vide

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

Os teores médios de chumbo dissolvido encontrados no trabalho atual (Tab.2) estiveram abaixo dos propostos pela Resolução 357/05 do CONAMA. O teor médio encontrado no setor norte, próximo à Iguape, é cerca de 8 vezes mais alto do que o encontrado no setor sul, em Cananéia e um pouco mais altos, porém compatíveis aos encontrados em 2007 por Maluf (2009), Evidenciando a maior influência antrópica neste setor norte. O autor *op. cit.* encontrou valores de chumbo dissolvido para o sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape no ano de

2007 que oscilaram entre $3,0 \times 10^{-5}$ e $25,9 \times 10^{-5}$ mg L⁻¹, vinculados ao setor sul (Cananéia) e norte (Iguape) respectivamente. Estes teores também estiveram abaixo do limite estabelecido na Resolução CONAMA 357/05 para águas doces e salobras classes 1 e 2 (Tab. 1), inferiores ao estabelecido pela Agencia de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) para água potável (0,015 mg L⁻¹). e menores a todos os teores propostos pela CCME (Canadian Council of Ministers of Environment) sumarizados na tabela 3.

Tabela 2. Salinidades médias no período de coleta, concentrações médias de chumbo, desvios padrões e o número de quadrados/indivíduos amostrados para as duas matrizes biológicas e a matriz ambiental obtidas nos dois setores.

	Salinidade		Pb dissolvido	<i>Spartina alterniflora</i> Loisel*	<i>Cathorops spixii</i>
	Inverno	Verão	mg L ⁻¹ (n)	mg kg ⁻¹ (n)	mg kg ⁻¹ (n)
Cananéia	24,2	25,3	31,5 (12)	3,2 ± 1,05 (10)	0,02 ± 0,02 (28)
Iguape	7,8	7,0	4,2 (12)	5,4 ± 0,96 (10)	14,04 ± 17,68 (44)

*Concentrações de chumbo correspondentes a porção radicular.

Os teores médios de chumbo para *S. alterniflora* Loisel no complexo estuarino estão sumarizado na tabela 1. Os índices estabelecem os limites aceitáveis de chumbo estão associados à saúde humana, e não necessariamente servem como indicadores de qualidade ambiental. A única matriz diferente do

material dissolvido, indicadora de qualidade ambiental contemplada em algumas legislações (como o caso da CCME: Canadian Council of Ministers of Environment), é o sedimento, por se tratar do compartimento que mais concentra todo o tipo de material exógeno ao sistema (Tab. 3).

Existe escassez de limites de Pb propostos para espécies vegetais, de forma que o trabalho atual propõe a *S. alterniflora* como um possível monitor na região estuarina, requerendo assim, uma avaliação pela legislação ambiental nacional. A referência da consulta pública nº 101/10 da ANVISA (antiga portaria 685/98) é a que mais se aproxima de um valor a ser adotado, porém sua finalidade é a de estabelecer níveis aceitáveis para concentração de chumbo na maioria das hortaliças, raízes e tubérculos ingeríveis pelo homem em $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

A gramínea *S. alterniflora* Loisel concentrou até 27 vezes mais chumbo na sua porção radicular que na parte foliar e as concentrações registradas para esta fração do vegetal, no período de estudo, estiveram consideravelmente superiores aos valores propostos pela ANVISA 101/10 (Tab. 3), nos dois setores (mais evidente em Iguape, resultado do maior impacto antrópico nesta região).

Tabela 3. Diretrizes de concentrações de chumbo propostas pela CCME (Canadian Council of Ministers of Environment).

Consumo humano	Água doce		Agricultura		Água marinha/estuarina	Sedimento para proteção a vida aquática			
	Vida Aquática		Irrigação	Fornecimento animal	Vida Aquática	Água doce	Água marinha/estuarina	Água doce	Água marinha/estuarina
						TEL*	TEL*	TEL*	TEL*
$0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ (CCME 1999)	$[Pb] = e^{(1,273[\log(\text{dureza})]-4,705)} \mu\text{g/L}$ (CCREM 1987)	$0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (CCREM 1987)	$0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (CCREM 1987)		$0,14 \text{ mg.L}^{-1}$ (CCREM 1987)	35 mg.Kg^{-1} (CCME 1999)	$91,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (CCME 1999)	$30,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (CCME 1999)	112 mg.Kg^{-1} (CCME 1999)

*TEL - nível limiar de efeitos ("Threshold Effect Concentration"), *PEL – nível provável de efeitos ("Probable Effect Level")

O Bagre-amarelo (*C. spixii*), no setor de Cananéia apresentou, em seu tecido muscular, uma concentração média inferior à descrita pela consulta pública nº101/10 da ANVISA, porém, na porção norte, a concentração média de chumbo mostrou-se superior em duas escalas de grandeza à concentração média encontrada no setor sul e em uma escala de grandeza à proposta pela ANVISA. Apesar do setor norte (Iguape) estar sob maior impacto antrópico que o setor sul (Cananéia), a diferença entre as concentrações médias de chumbo em tecido de *C. spixii*, provavelmente também é explicada pela diferença no estágio de desenvolvimento dos organismos refletida na biometria, pois, verificou-se que os indivíduos jovens foram mais abundantes na região de Cananéia, enquanto que os estoques reprodutores estavam mais

próximos à água doce (Iguape), muito similar ao observado por Camargo & Isaac (1998).

CONCLUSÕES

As duas matrizes biológicas estudadas mostraram-se eficientes para o monitoramento de chumbo em ambientes como o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, que possui setores sob diferentes impactos antrópicos. Embora os níveis de Pb na água tenham estado abaixo dos limites preconizados na legislação ambiental, as matrizes biológicas registraram sinais diferenciados na bioconcentração. A gramínea *S. alterniflora* Loisel, apresentou uma resposta mais clara na porção de Cananéia do que o *C. spixii*, atingindo uma concentração média próxima à vista em Iguape (região sob maior pressão antrópica),

provavelmente por se tratar de um biomonitor sésil e assim, um bom sentinela, enquanto o bagre, devido à mobilidade tem um amplo nicho ecológico associado ao seu hábito alimentar onívoro. Na porção norte (Iguape) as concentrações no tecido muscular do *bagre C. spixii* foram maiores, o que pode estar associado ao seu hábito demersal e assim, o forte contato com o substrato sedimento que acumula metais traço.

Estimular o trabalho com organismos de mais de um nível trófico, fortalecer a legislação ambiental e conhecer os níveis de poluição ambiental é fundamental para aplicação de políticas públicas de preservação da saúde “humana” e “ambiental”.

REFERÊNCIAS

- Braga, E. S. & Chiozzini, V. G. 2008. Nutrientes dissolvidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia –Iguape: Influência do Valo Grande no setor sul (1992 e 2005), *Oceanografia e Mudanças Globais, Brazilian Journal of Oceanography*. Proceedings do III SBO, p.573-582.
- Camargo, M. & V. J. Isaac. 1998. Population structure of fish fauna in the estuarine area of Caeté River, Bragança, Pará, Brazil. *Acta Scientiarum*, vol.20, n 2. p171-177.
- CETEC, 2000. Relatório da Situação dos Recursos Hídricos da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Relatório Zero). Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação.
- CETESB, 2000. Avaliação da Qualidade do Rio Ribeira de Iguape e Afluentes, São Paulo.
- CONAMA, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução 357 /15 de março de 2005.
- FIGUEIREDO, B. R.; CUNHA, F. G.; PAOLIELO, M. M. B.; CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. & ENZWEILER. 2003. Environment and human exposure to lead, cadmium and arsenic in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. In: *International Symposium on Environment Geochemistry*, 6th, Edinburgh, Scotland, Book of Abstracts. p49.
- FIGUEIREDO, J.L. & MENEZES. N .A. 1978. Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil. II. Teleostei (1). São Paulo, Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo, p110.
- FISCHER, E. & VAN DEN BERG, C. M. G., 1999. Anodic stripping voltametry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. *Anal. Chim. Acta*. 38:273-280.
- Förstner, U. 1995. Em *Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments*; Salomons, W.; Stigliani, W. M., eds.; Springer: Berlim, cap. 11.
- Järup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. n68. p167-182.
- LAVOR, L. M. S. (2008). Relação ambiente e sanidade de peixes. Monografia do curso de pós-graduação “Lato Sensu” em Medicina de Animais Selvagens e Exóticos. UCB, Brasília. 78p.
- MALUF, J. C. C. 2009. Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, p126.
- MARECEKV, V., JÄNCHENOVA, H., SAMEC, Z. & BREZNA, M. 1986. Voltametric determination of nitrate, perchlorate and iodide at hanging electrolyte drop electrode. *Anal. Chim. Acta*.p.185-359.
- TESSLER, G.; SUGUIO, K. & ROBILOTA, P R. 1987. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar de Cananéia-Iguape. *Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia*, vol 2. São Paulo, p255 – 263.