

SÍLVIA PEREIRA ESPÍRITO SANTO



Determinação da contaminação por metais pesados em *Palaemon serratus* capturados na costa Norte de Portugal



Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente - Tecnologias de Remediação Ambiental

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Setembro / 2008

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologias do Ambiente – Ramo de Tecnologias de Remediação Ambiental

Este trabalho foi orientado por

Professor Doutor Paulo Talhadas Santos

Mestre Mónica Felício

Mestre Joana Pimenta

Agradecimentos

Agora que finalizo mais uma etapa do meu “caminho” é com veemência que expresso os meus mais sinceros agradecimentos a todos, que directa ou indirectamente contribuíram para a conclusão deste trabalho. Nomeadamente,

ao meu orientador Professor Doutor Paulo Talhadas Santos, que me proporcionou a realização deste estágio numa instituição que eu tanto admiro; por todas as críticas, sugestões e interesse demonstrado ao longo destes meses, mas principalmente pela amizade que sempre dedicou;

à minha orientadora Mestre Mónica Felício, pelos valiosos ensinamentos, conselhos e ajuda que me conduziram a “bom Porto” mas também pela amizade e simplicidade demonstrada que me fizeram sentir sempre à vontade;

à minha orientadora e amiga Mestre Joana Pimenta por todos os bons conselhos e ensinamentos laboratoriais que tornaram este trabalho possível e pela boa disposição e carinho com que sempre me recebeu;

ao Ipimar-Cripnorte, que possibilitou a realização deste trabalho;

à equipa do Ipimar-Cripnorte: Dr.^a Fernanda Castilho, Adelaide Resende, Emanuel Pombal, Filomena Pombal, Georgina Correia e Paulo Castro, pela amizade e carinho demonstrada e pela partilha de experiência;

às bolsseiras e colegas Eng.^a Diana Feijó e Dr.^a Marta Gonçalves, pela sinceridade e carinho demonstrado ao longo deste tempo;

à minha colega de laboratório e “química assistente” Clarisse, pela cooperação e responsabilidade que sempre teve dentro do laboratório;

à minha colega de faculdade e laboratório Filipa Seixas, que pela sua personalidade singular tornava cada dia único;

ao meu amigo e padrinho de faculdade Alberto Rocha, pela amizade, pelos conselhos, pela protecção e dedicação;

às minhas amigas e colegas de faculdade Alexandra Castro, Patrícia Reis da Silva e à “rabina” Sara Louro, pela amizade e o carinho demonstrado ao longo dos anos;

aos meus pais, que sempre me apoiaram e acarinharam não só ao longo deste trabalho mas ao longo de toda a minha vida. A eles muito obrigado;

à minha avó, que alegrou cada dia de trabalho e cuja presença me é indispensável;

ao Luís, por todos os carinhos, conselhos e disponibilidade tanto para me ouvir como para me motivar quando o cansaço se fazia sentir.

Sumário

A contaminação ambiental por metais pesados, provenientes tanto de fontes naturais como antropogénicas representa uma ameaça para muitas espécies aquáticas. O camarão-branco-legítimo (*Palaemon serratus*) é uma espécie com interesse comercial elevado, constituindo um recurso pesqueiro muito importante na zona Norte de Portugal Continental. No presente trabalho pretendeu-se determinar a concentração dos metais pesados cádmio, chumbo e mercúrio em *Palaemon serratus*, assim como verificar se os valores de concentração destes metais estão dentro dos limites legais. Foi também objectivo deste trabalho avaliar as diferenças na acumulação dos metais nas diversas partes do organismo da espécie, assim como verificar as diferenças de contaminação nos vários locais de captura. Pretendeu-se determinar se as concentrações de metais pesados variavam com o tamanho da espécie e se existiam diferenças de concentração entre os sexos. Para a elaboração deste trabalho foram recolhidas, por barcos de pesca comercial, amostras de camarão-branco-legítimo em quatro pontos ao largo da costa Norte Portuguesa: Angeiras, Porto de Leixões, Foz do Douro e Espinho. Foram realizadas medições do comprimento total (Lt) e peso da espécie em estudo, assim como determinação do sexo da mesma. Os indivíduos provenientes dos quatro locais de amostragem foram separados por classes de tamanho de 10 mm; dentro de cada classe e para cada sexo a amostra foi subdividida em duas sub-amostras: indivíduos inteiros e músculo do abdómen. Foram seleccionadas fêmeas da classe de 80 mm para proceder à análise do teor de metais pesados no cefalotórax, no abdómen e nos ovos separadamente. A técnica de análise utilizada para determinar a concentração de cádmio e chumbo na espécie em estudo foi a espectrometria de absorção atómica com forno de grafite, segundo o método *standard* recomendado pela Varian. A técnica de análise utilizada para determinar o teor de mercúrio na espécie em estudo foi a decomposição térmica com detecção por espectrometria de absorção atómica. Utilizou-se o método EPA 7473 – *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic spectrophotometry*. Os resultados obtidos revelaram que os valores de concentração para os metais cádmio, chumbo e mercúrio nas amostras de *Palaemon serratus* encontram-se abaixo do limite admissível para consumo humano (0,5 mg/kg peso fresco), com excepção dos valores de chumbo encontrados para os ovos que apresentaram o valor médio de 0,79 mg/kg. Verificou-se que os metais pesados se encontravam em maior quantidade nos indivíduos inteiros do que apenas no músculo do abdómen. As diferenças de concentração dos metais em estudo entre machos e fêmeas não foram significativas, contudo verificou-se um aumento da concentração nas fêmeas em relação aos machos. A espécie *Palaemon serratus* apresenta uma maior concentração de cádmio no cefalotórax e uma maior concentração de chumbo nos ovos. A concentração de cádmio aumentou com o tamanho dos indivíduos, com excepção da classe dos 100 mm. Para o mercúrio e para o chumbo não se verificou a existência de uma relação entre a concentração de metal e o tamanho dos indivíduos. Encontraram-se diferenças significativas na contaminação por cádmio em *Palaemon serratus* inteiro nos diferentes locais de amostragem. A concentração mais elevada de cádmio foi detectada nas amostras provenientes do Porto de Leixões e as amostras provenientes de Angeiras revelaram índices de contaminação por cádmio mais baixos. Foram registadas diferenças significativas na concentração de chumbo nos indivíduos inteiros provenientes dos diferentes locais de amostragem. A concentração mais elevada de chumbo foi encontrada em Angeiras e Porto de Leixões e as amostras provenientes da Foz do Douro apresentaram concentrações mais baixas deste metal. Verificaram-se diferenças significativas na concentração média de chumbo encontrada no músculo do abdómen em amostras provenientes de locais diferentes. O local onde se registaram valores mais elevados de chumbo no músculo do abdómen foi o Porto de Leixões e onde se verificou uma concentração média de chumbo mais baixa foi Espinho.

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	ii
Índice de Tabelas.....	iii
Capítulo I.....	1
1.Introdução.....	1
1.1.Enquadramento temático.....	1
1.2.Enquadramento geográfico.....	2
1.3.Distribuição e características gerais de <i>Palaemon serratus</i>	3
1.4.Metais pesados.....	4
1.4.1.Cádmio.....	4
1.4.2.Chumbo.....	5
1.4.3.Mercúrio.....	6
1.5.Objectivos.....	7
1.6.Estado da arte.....	8
Capítulo II.....	9
2.Material e Métodos.....	9
2.1.Preparação das amostras.....	9
2.2.Determinação da concentração de cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atómica.....	10
2.3.Determinação da concentração de mercúrio por decomposição térmica com detecção por espectrometria de absorção atómica.....	11
Capítulo III.....	12
3.Resultados e discussão.....	12
Capítulo IV.....	23
4.Considerações finais e perspectivas futuras.....	23
Capítulo V.....	25
5.Bibliografia.....	25

Índice de figuras

Figura 1 – Localização das datas e dos pontos de amostragem de <i>Palaemon serratus</i> . (Google Earth).....	2
Figura 2 – Medições efectuadas no camarão-branco-legítimo (<i>Palaemon serratus</i>). Lt: medição do comprimento total, efectuada desde a extremidade do rostro ao bordo posterior do telson; (Adaptado de Campillo, 1979).....	9
Figura 3 – Vista ventral do cefalotórax; Os machos apresentam uma protuberância na base do 5 ^o pereiópode (pata torácica) que os distingue das fêmeas. (Adaptado de Campillo, 1979).....	9
Figura 4 – Preparação do camarão (EPA, 2000).....	10
Figura 5 – Remoção do músculo do abdómen do camarão-branco-legítimo (EPA, 2000).....	10
Figura 6 – Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg \pm SE) em <i>Palaemon serratus</i> inteiro e no músculo do abdómen. As barras de erro representam o erro padrão (SE=STD/ \sqrt{n}).....	12
Figura 7 – Representação gráfica da concentração de cádmio (mg/kg \pm STD) em diferentes partes de <i>Palaemon serratus</i> . As barras de erro representam o desvio padrão referente a seis leituras da mesma amostra.....	13
Figura 8 – Representação gráfica das concentrações médias de cádmio (mg/kg \pm SE) nos quatro pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.....	14
Figura 9 - Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg) para as classes de tamanho de <i>Palaemon serratus</i> inteiro. A recta representa a linha de tendência. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.....	14
Figura 10 - Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg \pm SE) em machos e fêmeas de <i>Palaemon serratus</i> . As barras de erro representam o erro padrão.....	15
Figura 11 - Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm SE) em <i>Palaemon serratus</i> inteiro e no músculo do abdómen. As barras de erro representam o erro padrão.....	16
Figura 12 – Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm STD) em diferentes partes de <i>Palaemon serratus</i> . A linha vermelha assinala o valor máximo permitido por lei para consumo humano (Regulamento (CE) n ^o 78/2005). As barras de erro representam o desvio padrão referente a três leituras da mesma amostra.....	17
Figura 13 – Representação gráfica das concentrações de chumbo (mg/kg \pm SE) nos quatro pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.....	18
Figura 14 - Representação gráfica da concentração de chumbo (mg/kg) e as classes de tamanho de <i>Palaemon serratus</i> inteiro. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.....	18
Figura 15 - Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm SE) em machos e fêmeas de <i>Palaemon serratus</i> . As barras de erro representam o erro padrão.....	19

Figura 16 – Representação gráfica da concentração de mercúrio em *Palaemon serratus* inteiro e no músculo do abdómen (mg/kg ± SE). As barras de erro representam o erro padrão.....20

Figura 17 - Representação gráfica das concentrações médias de mercúrio (mg/kg ± SE) nos três pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.....21

Figura 18 - Representação gráfica da concentração de mercúrio (mg/kg) e as classes de tamanho de *Palaemon serratus* inteiro. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.....21

Figura 19 - Representação gráfica da concentração de chumbo (mg/kg ± SE) em machos e fêmeas de *Palaemon serratus*. As barras de erro representam o erro padrão.....22

Índice de Tabelas

Anexo I

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de amostragem.

Tabela 2 – Concentrações médias dos metais cádmio, chumbo e mercúrio (mg/kg ± SE) em indivíduos inteiros da espécie *Palaemon serratus* separados por sexos.

Tabela 3 – Concentração dos metais cádmio e chumbo (mg/kg ± SE) nos diferentes pontos de amostragem.

1. Introdução

1.1. Enquadramento temático

As águas doces e marinhas têm sido cada vez mais poluídas por efluentes industriais e domésticos. Alguns poluentes da água provêm da drenagem de terrenos agrícolas que muitas vezes arrastam consigo fertilizantes e produtos tóxicos como pesticidas (Timbrell, 1995), por vezes ricos em metais pesados.

É pelo facto das fontes antropogénicas de poluentes nas águas serem tão diversas e de tão difícil controlo que estudos sobre a concentração de contaminantes tóxicos, tais como metais pesados em organismos vivos se revela de extrema importância, não só para estabelecer relações de toxicidade mas também para avaliar níveis de contaminação ambiental.

Os crustáceos são frequentemente usados como bioindicadores e como biomonitores em vários sistemas aquáticos, pelo facto de terem uma ampla distribuição geográfica ocorrendo em diversos ambientes tanto marinhos como terrestres (Rinderhagen *et al.*, 2000).

No presente trabalho estudou-se a contaminação por cádmio, chumbo e mercúrio na espécie de crustáceo - *Palaemon serratus*. Esta espécie tem um interesse comercial elevado, constituindo um recurso pesqueiro muito importante na zona Norte de Portugal Continental. A determinação da contaminação por estes metais nas diversas partes deste organismo pode ajudar a compreender a acumulação destes na espécie, assim como verificar se os teores medidos se encontram dentro dos valores admissíveis para o consumo humano. O regulamento comunitário (CE) nº 78/2005 estabelece os teores máximos permitidos para o camarão de 0,5 mg/kg de peso fresco para os três metais em estudo.

1.2. Enquadramento geográfico

As amostras de *Palaemon serratus* utilizadas durante o decorrer deste trabalho, foram recolhidas na zona Litoral Norte de Portugal Continental, estando a sua localização compreendida entre Angeiras e Espinho.

A amostragem foi realizada em diferentes datas (Fig. 1), por barcos de pesca comercial ao largo de Angeiras, aqui designado por Angeiras; ao largo do Porto de Leixões, aqui designado por Porto de Leixões; ao largo da Foz do Douro, aqui designado por Foz do Douro e ao largo de Espinho, aqui designado por Espinho. As coordenadas dos pontos de amostragem encontram-se na tabela 1 no anexo I.

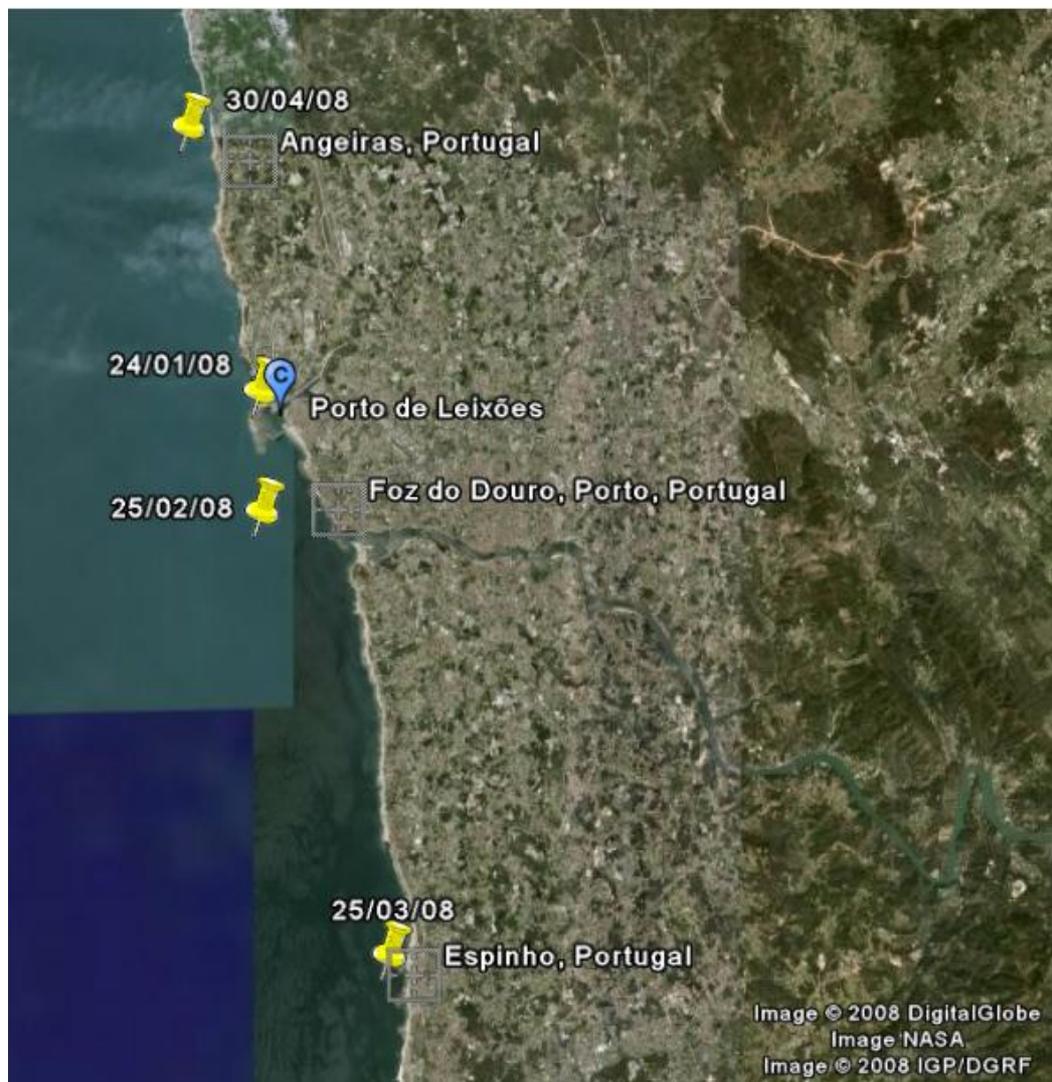


Fig. 1 – Localização das datas e dos pontos de amostragem de *Palaemon serratus*. (Google Earth).

1.3. Distribuição e características gerais de *Palaemon serratus*

A espécie *Palaemon serratus* é um organismo de águas mediterrâneas e do Atlântico Norte temperado (Campillo, 1979). Distribui-se por toda a costa Continental Portuguesa e nos Açores, sendo mais abundante no Norte do país (Sanches, 1992 in Felício, 2002). Habita as regiões marinhas costeiras até 40 metros de profundidade (Holthuis, 1980), e pode atingir um comprimento máximo de 110 mm (Holthuis, 1980). É uma espécie de crescimento rápido e de ciclo de vida curto, heterossexual e com fecundação interna (Figueras, 1984 in Felício et al., 2002). Morfologicamente este decápode apresenta simetria bilateral, o seu exosqueleto é quitinoso endurecido com carbonato de cálcio e o seu corpo divide-se em duas regiões distintas, o cefalotórax e o abdómen (King, 1995).

Em todos os decápodes, os primeiros três pares de apêndices torácicos estão modificados em maxilípedes, e o nome DECAPODA refere-se aos restantes cinco pares de apêndices torácicos que servem de locomoção (pereiópodes).

Em geral a espécie *Palaemon serratus* é omnívora, alimentando-se durante a noite, sendo a sua dieta principalmente constituída por algas e pequenos crustáceos (Forster, 1951).

O camarão-branco-legítimo (*Palaemon serratus*) apresenta a seguinte classificação sistemática segundo Riedl, 1986.

Reino Animalia

Filo Arthropoda

Classe Crustacea

Subclasse Malacostraca

Ordem Decapoda

Subordem Natantia

Superfamília Caridea

Família Palaemonidae

Subfamília Palaemoninae

Género *Palaemon*

Espécie *Palaemon serratus* (Pennant, 1777)

1.4. Metais pesados

1.4.1. Cádmio

O cádmio é um metal que pertence ao grupo IIB da tabela periódica; o seu número atómico é o 48 e a sua massa atómica relativa é 112,40 g/mol. É um elemento relativamente raro e não se encontra na natureza no seu estado puro podendo ser encontrado em vários tipos de rochas, solos e água assim como no carvão e no petróleo (WHO, 1992). O cádmio pode formar uma ampla variedade de sais; a sua mobilidade e efeitos no ecossistema dependem da extensão destes sais no ambiente (WHO, 1992). Não se conhecem compostos orgânicos deste metal, contudo este pode ocorrer ligado a proteínas e outras moléculas inorgânicas e formar sais com ácidos orgânicos. O cádmio apresenta uma pressão de vapor relativamente elevada, oxidando-se muito rapidamente levando á formação de óxidos de cádmio no ar (WHO, 1992).

O cádmio encontra-se amplamente distribuído na crosta terrestre com uma concentração média de 0,1 mg/kg e está geralmente associado ao zinco (WHO, 1992). A actividade vulcânica é a maior fonte de libertação deste metal para a atmosfera, contudo o maior fluxo de cádmio ocorre através de rios e oceanos devido à erosão e foi estimado em 15000 toneladas/ano (Gesamp, 1987 *in* WHO, 1992). As minas de metais não ferrosos representam uma grande fonte de cádmio para os ambientes aquáticos. Este tipo de contaminação pode surgir da drenagem de águas de minas, de efluentes resultantes do processamento de minérios assim como de lixiviados da própria mina. A um nível global, a fusão de minérios metálicos não ferrosos é considerada a maior fonte antropogénica de cádmio para o ambiente aquático (Nriagu e Pacyna, 1988 *in* WHO, 1992). As principais aplicações do cádmio são: revestimentos protectores de aço, estabilizadores para PVC, pigmentos para plásticos e vidros, material de eléctrodo em baterias de níquel e cádmio e como componente de várias ligas metálicas (Wilson, 1988 *in* WHO, 1992).

O cádmio é um metal pesado tóxico que se bioacumula nos organismos marinhos (Koyama *et al.*, 2000), contudo não existem estudos que comprovem a sua bioampliação nos níveis tróficos (WHO, 1992). Estudos realizados por Wu e Chen (2005) demonstraram que numa espécie de crustáceo (*Litopenaeus vannamei*), o hepatopâncreas é o órgão onde a acumulação de cádmio é mais acentuada.

Vários estudos mostraram que o ião metálico Cd^{2+} é a forma de cádmio que se encontra mais disponível para os organismos aquáticos (Sunda *et al.*, 1978; Borgmann, 1983; Part *et al.*, 1985; Sprague, 1985 *in* WHO, 1992). Alguns estudos indicam também que as fases tanto embrionária como larvar dos organismos aquáticos são as fases de desenvolvimento mais sensíveis

(WHO, 1992). Alguns dos efeitos do cádmio nos organismos aquáticos são malformações no endoesqueleto e alterações de comportamento e da reprodução (WHO, 1992). Numa espécie de crustáceo (*Litopenaeus vannamei*) observou-se citotoxicidade no hepatopâncreas após exposição ao cádmio (Wu & Chen, 2005).

As principais vias de entrada do cádmio no Homem são por inalação, absorção via gastrointestinal, absorção pela pele e por transferência mãe-feto através da placenta (WHO, 1992). Uma elevada exposição a fumos de óxidos de cádmio resulta em pneumonia aguda juntamente com edema pulmonar, que pode levar à morte. Uma ingestão elevada de sais solúveis de cádmio causa gastroenterite aguda. Uma exposição ocupacional prolongada a este metal pesado provoca diversos efeitos crónicos, principalmente nos pulmões e rins (WHO, 1992). Os danos renais devem-se a uma acumulação de cádmio nestes, dado que se forma um complexo com uma proteína denominada metalotioneína (Timbrell, 1995). Entre outros efeitos, o cádmio provoca distúrbios no metabolismo do cálcio, hipercalcúria e formação de cálculos renais. Uma elevada exposição a cádmio em combinação com outros factores, tais como distúrbios nutricionais, pode levar à osteoporose e/ou osteomalacia (WHO, 1992). É também um elemento carcinogénico provocando tumores em animais (Timbrell, 1995).

1.4.2.Chumbo

O chumbo é um metal de cor azulada ou com uma tonalidade cinzenta prateada, o seu número atómico é 82 e a sua massa atómica é 207.19 g/mol. Pertence ao grupo IVA da tabela periódica e tem quatro isótopos de ocorrência natural (^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{204}Pb). O chumbo tetraetil e tetrametil são exemplos de compostos ligados ao carbono sintetizados industrialmente e são usados como aditivos em combustíveis (WHO, 1989).

O chumbo é um metal que ocorre naturalmente na crosta terrestre e tem uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg (WHO, 1995). O chumbo tanto pode resultar de fontes naturais como antropogénicas, sendo as maiores fontes naturais deste metal as emissões vulcânicas e a erosão química estando na ordem de 19000 toneladas/ano (WHO, 1995). As maiores fontes antropogénicas resultam da extracção mineira, estando na ordem das 126000 toneladas/ano (WHO, 1995). O chumbo ocorre numa variedade de minerais, sendo os mais importantes a galena (PbS), a cerrusite (PbCO_3) e a anglesite (PbSO_4) (WHO, 1995). A poluição por chumbo provém principalmente dos fumos de exaustão dos automóveis (actualmente mais reduzida), mas a produção industrial de baterias e insecticidas à base de arsenato de chumbo também contribui para este tipo de poluição (Timbrell, 1995).

Em sistemas aquáticos contaminados por chumbo, a maioria deste metal adere ao sedimento e só uma pequena fracção se encontra na água intersticial. Nos peixes, o chumbo acumula-se maioritariamente nas brânquias, fígado, rins e endoesqueleto. Os ovos de peixe apresentam níveis elevados de chumbo e estudos indicam que o chumbo está presente na superfície do ovo e não acumulado no embrião (WHO, 1989).

No Homem a principal via de entrada do chumbo é a ingestão através de alimentos e bebidas contaminadas com o metal (WHO, 1995). Todavia, também pode ocorrer por inalação de partículas, absorção via gastrointestinal e absorção pela pele (WHO, 1995). Ao nível do sistema hematopoiético quando há uma exposição excessiva ao chumbo verifica-se uma redução da biossíntese do heme, o que leva à anemia (Timbrell, 1995). Ao nível do sistema nervoso, verifica-se um conjunto de sintomas tais como, dor abdominal, obstipação e paralisia (WHO, 1995). Em crianças, os efeitos mais graves de envenenamento por chumbo são encefalopatias e atrasos mentais (Timbrell, 1995).

1.4.3. Mercúrio

O mercúrio existe em três formas químicas: elementar, inorgânica e orgânica (Timbrell, 1995). O mercúrio elementar é pouco solúvel na água, tem elevada pressão de vapor e é o principal componente do mercúrio gasoso na atmosfera. Embora a maior parte de mercúrio ocorra na forma inorgânica, o metilmercúrio (forma orgânica) é o mais tóxico e a forma de mercúrio mais facilmente bioacumulável (Pimenta, 2007).

As fontes de mercúrio tanto podem ser naturais como antropogénicas. O mercúrio de origem natural resulta maioritariamente da desgasificação da crosta terrestre e de gases vulcânicos (aproximadamente entre 25000 a 125000 toneladas/ano) (WHO, 1989). As fontes antropogénicas são a mineração, queima de combustíveis fósseis, descargas de efluentes resultantes da produção industrial de plásticos, papel e baterias, incineração, o uso de mercúrio na agricultura, entre outras (WHO, 1989; Timbrell, 1995; Pimenta, 2007).

O mercúrio orgânico é um elemento tóxico, persistente e bioacumula nos organismos (Cairrão *et al*, 2007) ao longo da cadeia trófica (Frasco, 2008). Em ambientes aquáticos, o mercúrio encontra-se normalmente associado à matéria particulada em suspensão. Estas partículas depositam-se no sedimento, sendo o sedimento um reservatório natural deste metal no ambiente (Cairrão *et al*, 2007).

A fase larvar é a fase mais sensível a este metal do ciclo de vida dos organismos (WHO, 1989). Barthalamus (1977) concluiu que uma concentração de 0,05 mg/L de cloreto de mercúrio debilitava significativamente a capacidade de reacção e de fuga dos organismos do género *Palaemon* tornando-os mais facilmente predados (WHO, 1976). A toxicidade do mercúrio resulta das interacções deste metal com uma ampla variedade de biomoléculas, possivelmente interrompendo várias funções biológicas (Frasco *et al.*, 2008).

No Homem a principal via de entrada dos vapores de mercúrio é por inalação e é nos alvéolos que se verifica uma maior taxa de absorção. No entanto, a entrada de mercúrio também ocorre através da ingestão de grandes quantidades de alimentos contaminados (WHO, 1976). Os efeitos da exposição do Homem a elevadas concentrações de mercúrio elementar são perda de apetite, perda de peso e timidez (Smith *et al.*, 1970 *in* WHO, 1976). Outros estudos reportam efeitos como perturbações no aparelho digestivo como por exemplo, salivação excessiva, anorexia, desconforto epigástrico, vómitos, obstipação, estomatite, faringite, gastrite e gastroduodenite (Câmara *et al.*, 1990). O envenenamento por mercúrio orgânico provoca perda de memória, ataxia, redução do campo visual, perda progressiva de coordenação muscular e instabilidade emocional (Timbrell, 1995).

1.5.Objectivos

Este trabalho tem como objectivos:

- determinar a concentração dos metais pesados cádmio, chumbo e mercúrio em *Palaemon serratus*;
- verificar se os valores de concentração de metais pesados em *Palaemon serratus* estão dentro dos limites legais;
- avaliar a existência de diferenças na acumulação dos metais nas diversas partes do organismo da espécie;
- verificar a existência de diferenças de contaminação em *Palaemon serratus* entre os diferentes locais de amostragem.
- verificar a existência de diferenças de concentração entre as classes de tamanho;
- verificar a existência de diferenças entre sexos na acumulação destes metais;

1.6. Estado da arte

Os metais pesados são poluentes que persistem no ambiente dado que não podem ser biodegradados nem incinerados e podem-se acumular tanto em componentes abióticos (solos, águas doces, água do mar e sedimentos) como bióticos (Accornero *et al.*, 2004).

Vários estudos têm sido realizados com o objectivo de determinar os efeitos da toxicidade dos metais pesados. Mariño-Balsa *et al.* (2000) realizaram ensaios de embriotoxicidade na espécie *Palaemon serratus* tendo determinado que o valor de concentração para o qual 50% dos indivíduos morriam - LC₅₀ - após 72h correspondia a 74 µg/L de mercúrio; contudo, num estudo mais recente (Frasco, 2008) com estados larvares mais desenvolvidos determinou que o valor LC₅₀ após 24h era de cerca de 2407 µg/L. Estes resultados sugeriram a existência de uma relação entre o estado larvar e a sensibilidade ao metal. Outro estudo realizado por Thébault *et al.* (1996), relacionou directamente a concentração de cádmio na água do mar com valores de concentração encontrados no abdómen de *Palaemon serratus*. Estes autores determinaram para esta espécie um LC₅₀ de 4 mg/L na água do mar, correspondendo a uma concentração no abdómen de aproximadamente 0,18 mg/kg e uma concentração letal de 6 mg/L na água do mar, após 96h. Papathanassiou e King (1986) pretenderam estudar as alterações induzidas pelo cádmio no hepatopâncreas de *Palaemon serratus*, concluindo que a acumulação de cádmio é maior neste órgão do que nas brânquias, e que estas possivelmente translocam este elemento para o hepatopâncreas.

Ensaio desenvolvidos na costa Noroeste de Portugal Continental determinaram níveis médios de concentração de metais pesados (cádmio, mercúrio e chumbo) dissolvidos na água, concluindo que os níveis de contaminação encontrados eram similares aos reportados para águas poluídas das costas industrializadas europeias (Leal *et al.*, 1997). Os valores médios de concentração dos metais pesados na água obtidos nesse estudo foram para o mercúrio 0,27-0,40 µg/L, para o cádmio 1,1-1,6 µg/L e para o chumbo 1,7-3,8 µg/L (Leal *et al.*, 1997). No mesmo estudo, os valores de concentração determinados para cada metal na espécie *Enteromorpha spp.* foram para o mercúrio 0,094-0,16 µg/g, para o cádmio 0,88-0,99 µg/g, para o chumbo 4,1-4,7 µg/g; na espécie *Porphyra spp.* os valores de concentração determinados foram para o mercúrio 0,075-0,24 µg/g, para o cádmio 0,56-1,1 µg/g e para o chumbo de 2,0-2,8 µg/g.

Contudo, apesar de existirem diversos estudos sobre a contaminação da água do mar e algas, muito pouco foi estudado sobre a contaminação por metais pesados na espécie *Palaemon serratus* na Costa Norte de Portugal Continental.

2. Material e Métodos

2.1.Obtenção e preparação das amostras

Durante o período em estudo foram recolhidas amostras de camarão-branco-legítimo (*Palaemon serratus*) em quatro pontos da costa Norte Portuguesa: Angeiras, Porto de Leixões, Foz do Douro e Espinho. As amostras foram recolhidas por barcos de pesca comercial, tendo sido registadas as coordenadas de cada um dos locais de amostragem.

A metodologia de trabalho consistiu numa primeira fase na realização de medições do comprimento total (Lt) (Fig. 2) e peso de todos os exemplares amostrados, assim como na determinação do sexo (Fig.3).

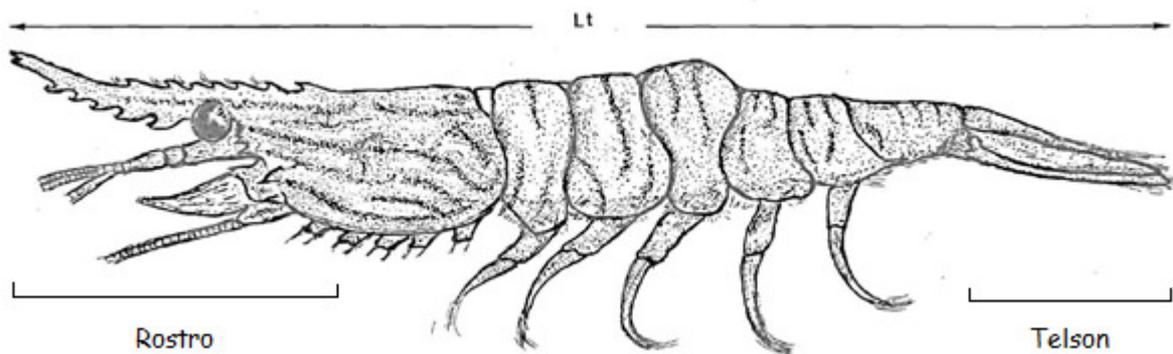


Fig.2 - Medições efectuadas no camarão-branco-legítimo (*Palaemon serratus*). Lt: medição do comprimento total, efectuada desde a extremidade do rostro ao bordo posterior do telson; (Adaptado de Campillo, 1979)

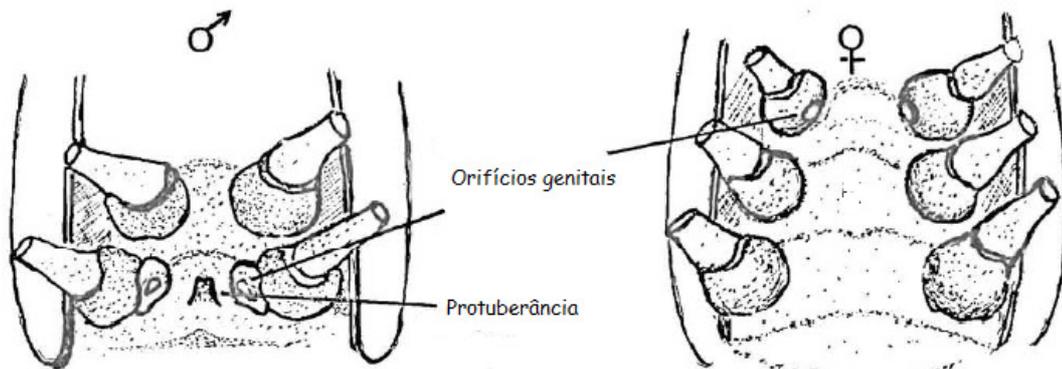


Fig.3 - Vista ventral do cefalotórax; Os machos apresentam uma protuberância na base do 5º pereiópode (pata torácica) que os distingue das fêmeas. (Adaptado de Campillo, 1979)

Numa segunda fase, procedeu-se à preparação das amostras para a determinação da concentração dos metais pesados. Os indivíduos provenientes dos quatro locais de amostragem foram separados por classes de tamanho de 10 mm; dentro de cada classe e para cada sexo a amostra foi subdividida em duas sub-amostras: indivíduos inteiros e músculo do abdómen, de

modo a determinar os níveis de acumulação de metais pesados tanto nos exemplares inteiros como na sua parte edível (Fig. 4 e Fig.5).

Em relação às fêmeas da espécie *Palaemon serratus* foi seleccionada a classe de 80 mm para proceder à análise do teor de metais pesados no cefalotórax, no abdómen e nos ovos separadamente. Foram utilizados para este estudo 345 indivíduos e os comprimentos totais variaram entre 50-100 mm.

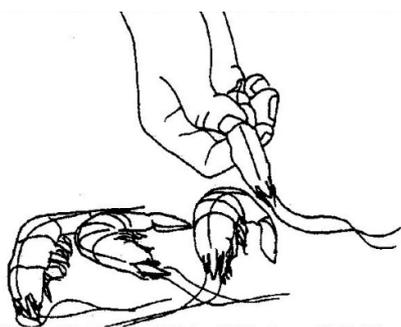


Fig.4 - Preparação do camarão (EPA, 2000).

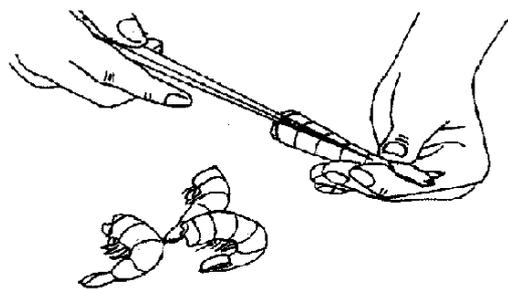


Fig.5 - Remoção do músculo do abdómen do camarão-branco-legítimo (EPA, 2000).

Com o auxílio de um almofariz homogeneizaram-se as amostras, as quais foram transferidas para frascos devidamente rotulados. Estas amostras foram congeladas para posterior análise de metais.

2.2. Determinação da concentração de cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atómica

A técnica de análise utilizada para determinar a concentração de cádmio e chumbo na espécie em estudo foi a espectrometria de absorção atómica com forno de grafite. O método utilizado foi o método *standard* recomendado pela Varian. O equipamento utilizado foi o SPECTRAA 220 da Varian. Na determinação da concentração destes metais é necessária uma digestão prévia por microondas (equipamento MARS - Microwave Accelerated Reaction System). Esta consiste em pesar aproximadamente $1 \pm 0,0001$ g de amostra homogeneizada e adicionar 10 mL de ácido nítrico a 65%. O processo de digestão ocorre a uma pressão de 300 psi e a uma temperatura de 210° C durante cerca de 40 minutos. Após a digestão a amostra é diluída em balões volumétricos de 20 ou 25 mL para posterior determinação dos metais cádmio e chumbo. Foram realizadas seis leituras de cada amostra, de forma a obter resultados fiáveis (coeficiente de variação $\leq 10\%$). O limite de detecção foi estimado de acordo com a média do sinal analítico dos brancos, $n=8$ para o cádmio e $n=11$ para o chumbo, e o respectivo desvio padrão ($lod = \text{média} + 3 \text{ stdev}$) (Pimenta, 2007). Para o cádmio, o limite de detecção estimado foi de $0,07 \mu\text{g/L}$ e para o chumbo foi de $0,379 \mu\text{g/L}$.

2.3.Determinação da concentração de mercúrio por decomposição térmica com detecção por espectrometria de absorção atômica

A técnica de análise utilizada para determinar o teor de mercúrio na espécie em estudo foi a decomposição térmica com detecção por espectrometria de absorção atômica. Utilizou-se o método EPA 7473 – *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic spectrophotometry* (Ribeiro, 2007). O equipamento utilizado foi o DMA80 (Direct Mercury Analyser) da Milestone.

Deste modo, pesaram-se aproximadamente $0,2 \pm 0,0001$ g de amostra para uma barquinha de quartzo que se insere num tubo de combustão de quartzo que contém um catalisador onde a amostra sólida é sujeita a uma secagem prévia seguida de combustão a 850° C numa atmosfera de oxigénio; o vapor de mercúrio libertado é retido numa amálgama de ouro depois de um intervalo de tempo pré-especificado, o amalgamador é aquecido de forma a libertar quantitativamente o mercúrio que, seguidamente, é transportado para uma “cuvette” aquecida (120° C). Posteriormente o mercúrio é analisado por espectrometria de absorção atômica com detector de silicone a 253,7 nm. As condições típicas de operação são: tempo de secagem, 90 s; tempo de decomposição, 180 s; tempo de espera, 60 s (Pimenta, 2007).

Foram realizadas cinco réplicas para cada amostra para que se obtenham resultados fiáveis (coeficiente de variação $\leq 10\%$).

Utilizou-se o limite de detecção fornecido pelo fabricante do equipamento Milestone DMA 80, 0,2 ng de mercúrio. Devido a problemas do equipamento DMA80 não foi possível determinar a concentração de mercúrio de algumas amostras, pelo que estes dados estão incompletos.

Tratamento estatístico

O tratamento estatístico dos dados, teste de análise de variância ANOVA, foi realizado com o programa Microsoft Office Excel 2007.

3.Resultados e discussões

As amostras de camarão-branco-legítimo foram analisadas relativamente ao teor de cádmio, chumbo e mercúrio.

Cádmio

Na figura 6 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de cádmio (mg/kg) nas amostras de indivíduos inteiros e para as amostras do músculo do abdómen, independentemente do local de amostragem, sexo e classe de comprimento. As análises efectuadas revelaram diferenças significativas ($F = 25,48$; $P \leq 0,05$) nas concentrações médias de cádmio entre o camarão inteiro e o músculo do abdómen. No camarão inteiro, os valores de concentração de cádmio variaram entre 0,001 e 0,145 mg/kg, sendo a média de $0,031 \pm 0,005$ mg/kg. No músculo do abdómen os valores de concentração de cádmio variaram entre 0,001 e 0,022 mg/kg (média = $0,005 \pm 0,0008$ mg/kg). Todos os valores de concentração de cádmio encontram-se muito abaixo do limite máximo admissível para consumo humano (0,5 mg/kg peso fresco), segundo o Regulamento Comunitário (CE) nº78/2005.

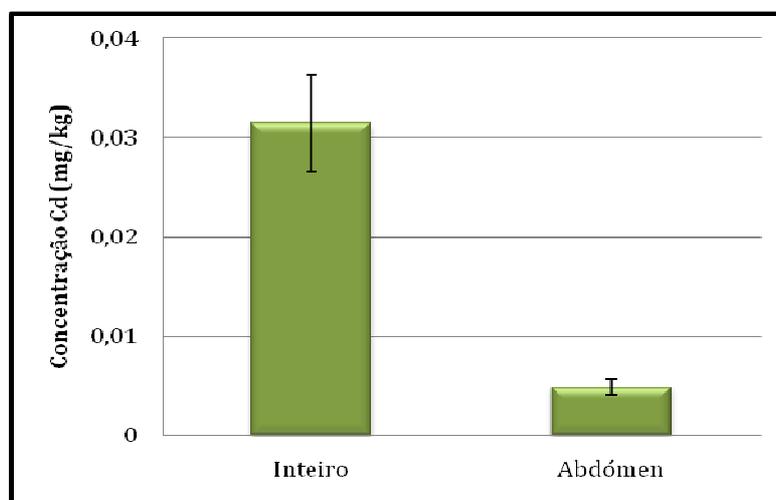


Fig. 6 – Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg \pm SE) em *Palaemon serratus* inteiro e no músculo do abdómen. As barras de erro representam o erro padrão ($SE=STD/\sqrt{n}$).

Verificou-se, pela análise da figura 6, que o cádmio se encontra em muito maior quantidade no camarão inteiro do que no músculo do abdómen; tal poderá dever-se ao facto de haver uma acumulação no hepatopâncreas desta espécie (Papathanassiou e King, 1986).

Estudos realizados por Canli *et al.* (1997) e Klaassen *et al.* (1999) referem a existência de uma proteína de baixo peso molecular denominada metalotioneína que serve como mecanismo de

defesa contra o cádmio. Segundo estes investigadores, o cádmio liga-se a esta proteína formando um complexo que se aloja nos rins ou no fígado (hepatopâncreas).

Na figura 7 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração de cádmio (mg/kg) nas amostras de fêmeas da classe 80 mm separadas em cefalotórax, abdómen e ovos. Pela análise dos resultados obtidos verificou-se uma concentração média de cádmio superior no cefalotórax ($0,057 \pm 0,005$ mg/kg) relativamente ao músculo do abdómen ($0,004 \pm 0,0002$ mg/kg) e aos ovos ($0,004 \pm 0,0001$ mg/kg). Verifica-se que todos os valores se encontram abaixo do limite máximo admissível para consumo humano ($0,5$ mg/kg peso fresco).

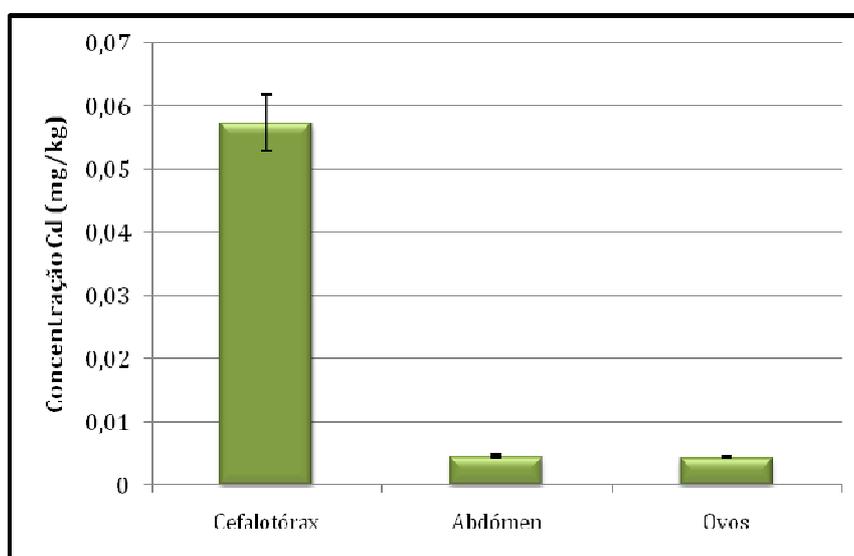


Fig. 7 – Representação gráfica da concentração de cádmio (mg/kg \pm STD) em diferentes partes de *Palaemon serratus*. As barras de erro representam o desvio padrão referente a seis leituras da mesma amostra.

Na figura 8 (anexo I, tabela 2) encontram-se representados os resultados obtidos para as concentrações médias de cádmio (mg/kg) nas amostras provenientes de diferentes locais de captura para indivíduos inteiros e músculo do abdómen, independentemente do sexo e classe de tamanho. Verificaram-se diferenças significativas ($F = 3,11$; $P \leq 0,05$) entre as concentrações das amostras de camarão inteiro proveniente dos diferentes locais de captura. Contudo, as concentrações de cádmio no músculo do abdómen não apresentaram diferenças significativas ($F = 0,85$; $P = 0,48$) entre os diferentes locais de captura. As amostras de indivíduos inteiros provenientes do Porto de Leixões apresentaram concentrações de cádmio mais elevadas (média = $0,058 \pm 0,022$ mg/kg), tendo sido as amostras provenientes de Angeiras que registaram a concentração mais baixa deste metal (média = $0,022 \pm 0,003$ mg/kg).

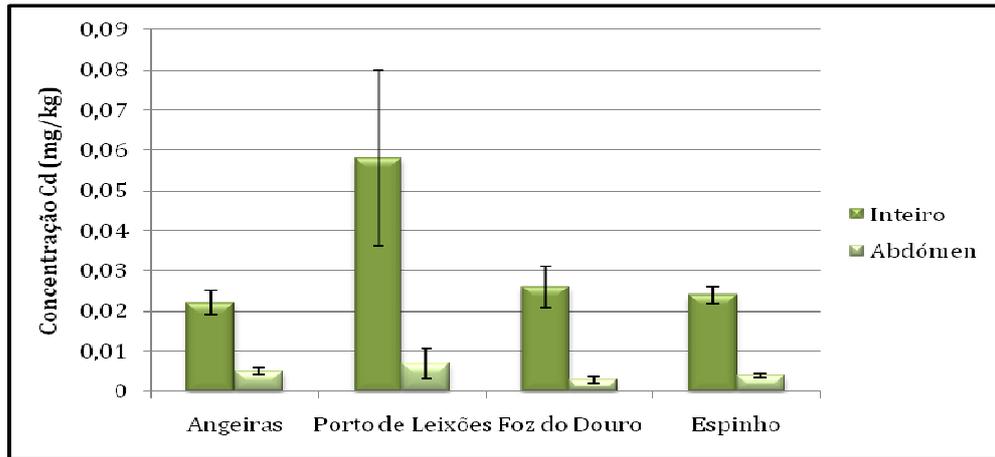


Fig. 8 – Representação gráfica das concentrações médias de cádmio (mg/kg \pm SE) nos quatro pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.

Pelo facto de se ter verificado que a concentração de cádmio foi sempre superior em indivíduos inteiros, parecendo indicar uma acumulação preferencial no cefalotórax, optou-se a partir deste momento por apresentar os dados apenas para estes indivíduos.

Na figura 9 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de cádmio (mg/kg), independentemente do sexo e local de captura, nas diferentes classes de tamanho em indivíduos inteiros, tendo-se verificado diferenças significativas ($F = 3,25$; $P \leq 0,05$).

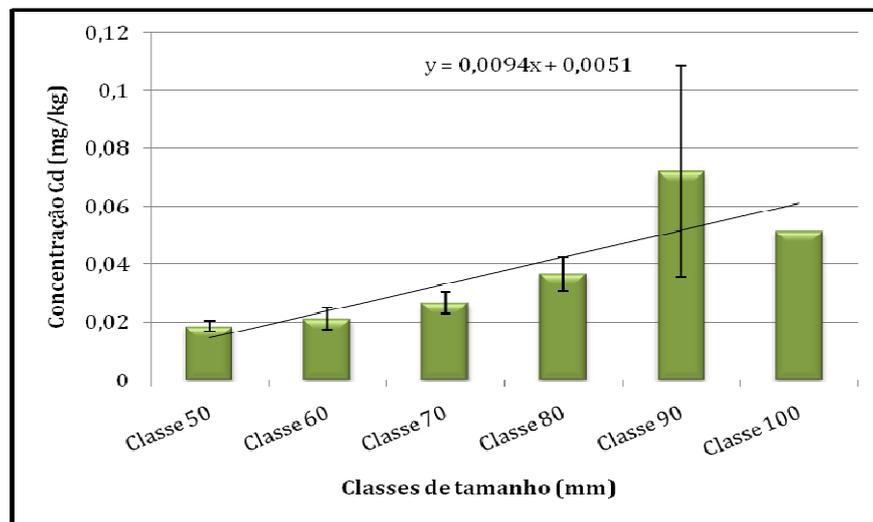


Fig. 9 - Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg) para as classes de tamanho de *Palaemon serratus* inteiro. A recta representa a linha de tendência. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.

Pela análise da figura 9 observa-se um aumento da concentração de cádmio no camarão-branco-legítimo inteiro à medida que aumenta o tamanho dos indivíduos. A classe que apresenta menor concentração de cádmio é a dos 50 mm (média = $0,018 \pm 0,002$ mg/kg), sendo a classe de 90 mm

a que apresenta maior concentração (média = $0,070 \pm 0,036$ mg/kg). Esta tendência crescente pode ser mais facilmente visualizada pela linha traçada cuja equação é $y=0,009x+0,005$. Para a classe de comprimento de 100 mm foi apenas possível obter uma amostra. Assim, seria necessário analisar mais amostras desta classe de comprimento para confirmar a relação concentração de cádmio – tamanho dos indivíduos.

Na figura 10 (Anexo I, tabela 2) encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de cádmio (mg/kg) em machos e fêmeas de indivíduos inteiros, independentemente da classe de tamanho e local de captura. Para os machos os valores de concentração deste metal variaram entre 0,010 e 0,032 mg/kg (média = $0,021 \pm 0,002$ mg/kg) e para as fêmeas os valores variaram entre 0,010 e 0,052 mg/kg (média = $0,029 \pm 0,004$ mg/kg). Não se verificaram diferenças significativas ($F = 1,36$; $P = 0,25$) entre os sexos desta espécie.

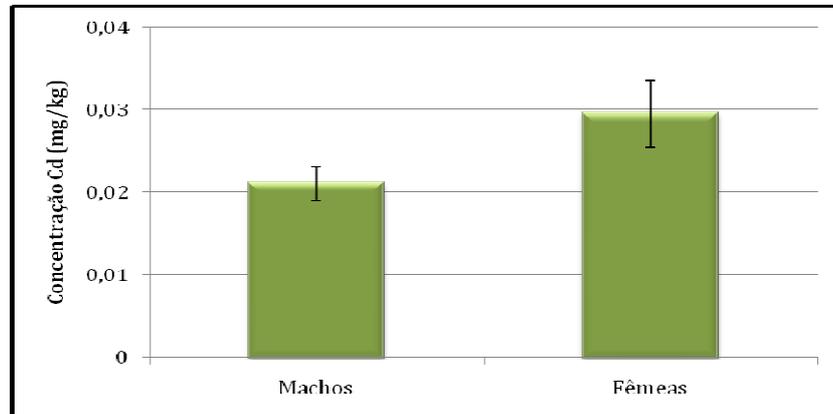


Fig. 10 - Representação gráfica da concentração média de cádmio (mg/kg \pm SE) em machos e fêmeas de *Palaemon serratus*. As barras de erro representam o erro padrão.

Chumbo

Na figura 11 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de chumbo (mg/kg) nas amostras de indivíduos inteiros e para as amostras do músculo do abdômen, independentemente do local de amostragem, sexo e classe de comprimento. Para o chumbo verificaram-se diferenças significativas ($F = 27,93$, $P \leq 0,05$) nas concentrações deste metal entre o camarão inteiro e o músculo do abdômen. Os valores de concentração de chumbo nos indivíduos inteiros variaram entre 0,019 e 0,346 mg/kg sendo a média de $0,141 \pm 0,02$ mg/kg. No músculo do abdômen os valores variaram entre 0,013 e 0,067 mg/kg (média = $0,027 \pm 0,003$ mg/kg). Os valores médios das concentrações de chumbo obtidos situam-se muito abaixo do limite legal (0,5 mg/kg) segundo o Regulamento Comunitário (CE) nº78/2005.

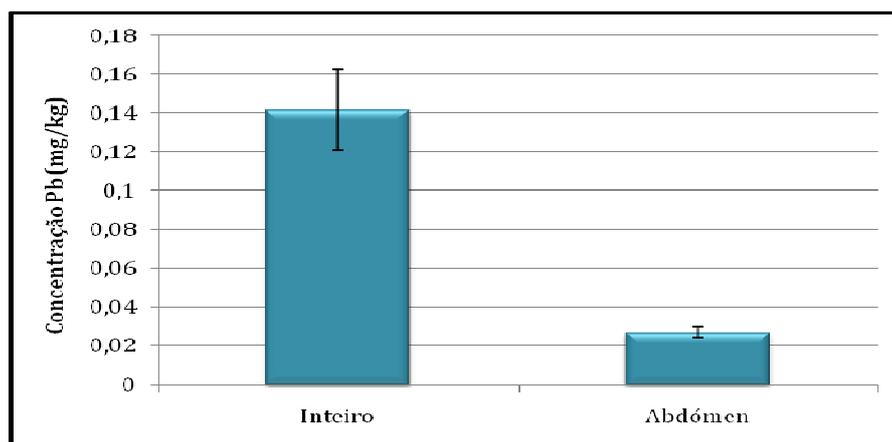


Fig. 11- Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm SE) em *Palaemon serratus* inteiro e no músculo do abdômen. As barras de erro representam o erro padrão.

Estudos realizados em crustáceos revelam que o chumbo se acumula em maior quantidade no exosqueleto (Rinderhagen *et al.*, 2000); esta pode ser uma das razões para um valor tão elevado deste metal no camarão inteiro.

Na figura 12 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração de chumbo (mg/kg) nas amostras de fêmeas da classe 80 mm separadas em cefalotórax, abdômen e ovos. Pela análise dos resultados obtidos verificou-se uma concentração média de chumbo superior nos ovos ($0,793 \pm 0,014$ mg/kg) relativamente ao cefalotórax ($0,301 \pm 0,004$ mg/kg) e ao músculo do abdômen ($0,058 \pm 0,001$ mg/kg). O valor de concentração de chumbo tão elevado nos ovos estará possivelmente relacionado com o mecanismo de acumulação de lípidos nos ovócitos e com a sua afinidade para com o chumbo.

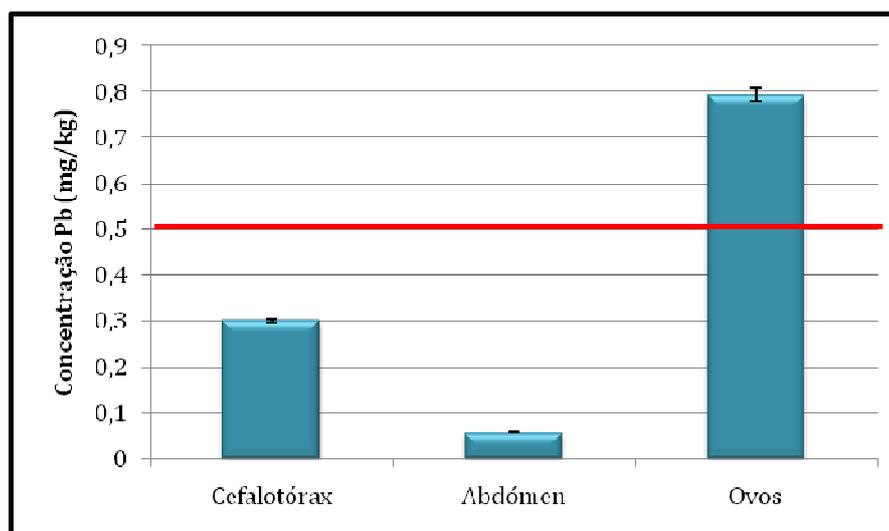


Fig. 12 – Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm STD) em diferentes partes de *Palaemon serratus*. A linha vermelha assinala o valor máximo permitido por lei para consumo humano (Regulamento (CE) nº78/2005). As barras de erro representam o desvio padrão referente a três leituras da mesma amostra.

Na figura 12 (anexo I, tabela 3) encontram-se representados os resultados obtidos para as concentrações médias de chumbo (mg/kg) nas amostras provenientes de diferentes locais de captura para indivíduos inteiros e músculo do abdómen, independentemente do sexo e classe de tamanho. Verificaram-se diferenças significativas ($F = 32,99; P \leq 0,05$) entre as concentrações das amostras de camarão inteiro proveniente de diferentes locais de captura. Entre as concentrações de chumbo das amostras de músculo do abdómen proveniente de diferentes locais de captura também se registaram diferenças significativas ($F = 3,96; P \leq 0,05$). As amostras de indivíduos inteiros provenientes de Angeiras e Porto de Leixões apresentaram concentrações de chumbo mais elevadas. Em Angeiras registou-se uma concentração média de chumbo de $0,246 \pm 0,018$ mg/kg e no Porto de Leixões a média de concentração deste metal foi de $0,205 \pm 0,033$ mg/kg. Uma concentração de chumbo mais elevada em Angeiras e no Porto de Leixões poderá estar relacionada com a intensa actividade portuária desenvolvida em Leixões.

A Foz do Douro, por sua vez, foi o local em que a concentração média de chumbo nas amostras de camarão inteiro foi mais baixa (média = $0,027 \pm 0,004$ mg/kg). Em relação à concentração média de chumbo encontrada para o músculo do abdómen, o local onde se registaram valores mais elevados foi o Porto de Leixões ($0,043 \pm 0,009$ mg/kg) e o local onde se verificou uma concentração média mais baixa foi Espinho ($0,021 \pm 0,003$ mg/kg).

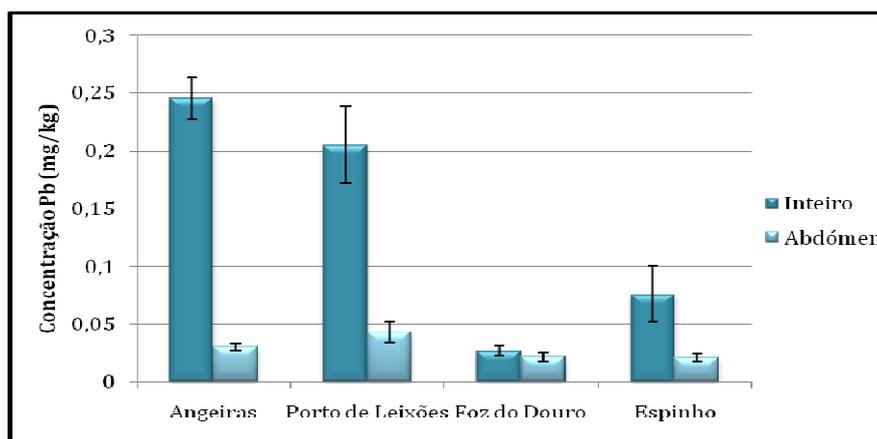


Fig. 13 – Representação gráfica das concentrações de chumbo (mg/kg \pm SE) nos quatro pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.

Pelo facto de se ter verificado que a concentração de chumbo foi sempre superior em indivíduos inteiros, parecendo indicar uma acumulação preferencial no cefalotórax, optou-se a partir deste momento por apresentar os dados apenas para estes indivíduos.

Na figura 14 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de chumbo (mg/kg), independentemente do sexo e local de captura, nas diferentes classes de tamanho em indivíduos inteiros, não se tendo verificado diferenças significativas ($F = 0,31$; $P = 0,90$).

Pela análise da figura 13 verifica-se que a classe que apresenta maior concentração de chumbo é a dos 50 mm (média = $0,186 \pm 0,063$ mg/kg), sendo a classe de 70 mm a que apresenta menor concentração (média = $0,111 \pm 0,037$ mg/kg).

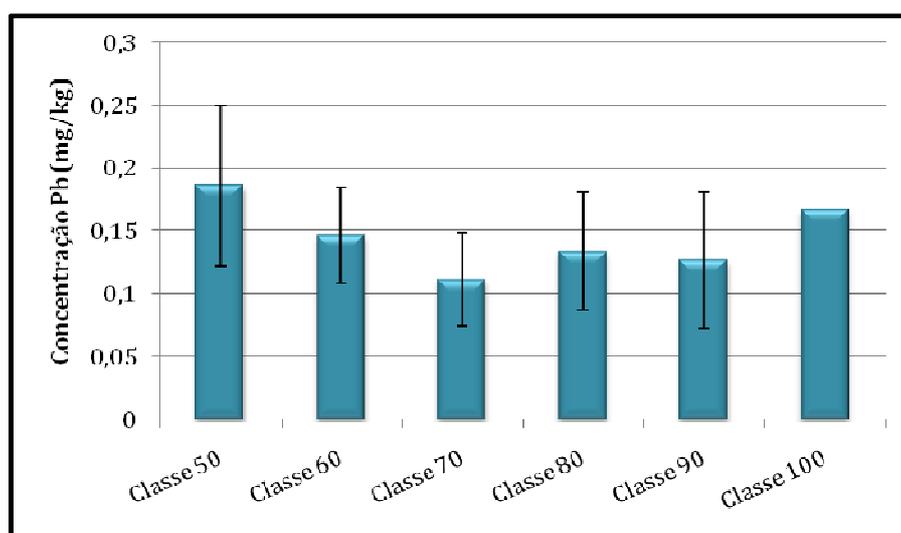


Fig. 14 - Representação gráfica da concentração de chumbo (mg/kg) e as classes de tamanho de *Palaemon serratus* inteiro. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.

Para a classe de comprimento de 100 mm foi apenas possível obter uma amostra. Assim, seria necessário analisar mais amostras desta classe de comprimento para confirmar a relação concentração de chumbo – tamanho dos indivíduos.

Na figura 15 (Anexo I, tabela 2) encontram-se representados os resultados obtidos (independentemente da classe de tamanho e local de captura) para a concentração média de chumbo (mg/kg) em machos e fêmeas de indivíduos inteiros. Não se verificaram diferenças significativas entre os sexos da espécie *Palaemon serratus* ($F = 0,21$; $P = 0,65$). Para os machos os valores de concentração de chumbo variaram entre 0,019 e 0,316 mg/kg (média = $0,118 \pm 0,034$ mg/kg) e para as fêmeas os valores variaram entre 0,020 e 0,346 mg/kg (média = $0,139 \pm 0,033$ mg/kg).

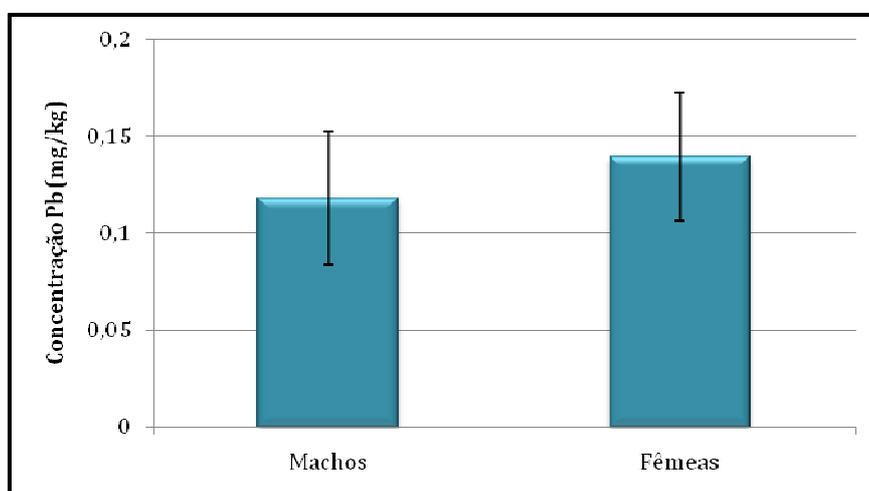


Fig. 15 - Representação gráfica da concentração média de chumbo (mg/kg \pm SE) em machos e fêmeas de *Palaemon serratus*. As barras de erro representam o erro padrão.

Mercúrio

Na figura 16 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de mercúrio (mg/kg) nas amostras de indivíduos inteiros e para as amostras do músculo do abdómen, independentemente do local de amostragem, sexo e classe de comprimento. Para o mercúrio não se verificaram diferenças significativas ($F = 0,04$; $P = 0,84$) nas concentrações deste metal entre o camarão inteiro e o músculo do abdómen. Os valores de concentração de mercúrio nos indivíduos inteiros variaram entre 0,023 e 0,045 mg/kg (média = $0,032 \pm 0,002$ mg/kg). No músculo do abdómen os valores variaram entre 0,013 e 0,016 mg/kg (média = $0,031 \pm 0,006$ mg/kg). Os valores médios das concentrações de mercúrio obtidos situam-se muito abaixo do limite legal (0,5 mg/kg) segundo o Regulamento Comunitário (CE) nº78/2005.

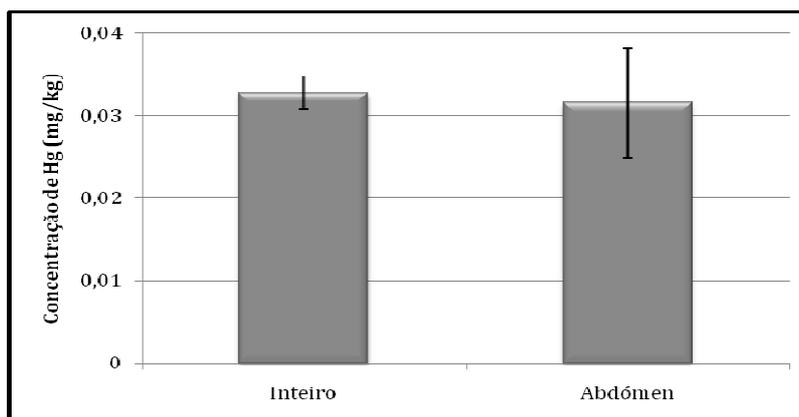


Fig. 16 – Representação gráfica da concentração de mercúrio em *Palaemon serratus* inteiro e no músculo do abdómen (mg/kg \pm SE). As barras de erro representam o erro padrão.

Na figura 17 encontram-se representados os resultados obtidos para as concentrações médias de mercúrio (mg/kg) nas amostras provenientes de diferentes locais de captura para indivíduos inteiros e músculo do abdómen, independentemente do sexo e classe de tamanho. Pode-se observar que apesar de todas as amostras apresentarem concentrações médias de mercúrio muito abaixo do limite permitido por lei (0,5 mg/kg), estas variam entre si dependendo do local de captura; contudo, estas diferenças não são significativas ($F = 0,89$; $P = 0,43$) para o camarão inteiro.

As amostras de indivíduos inteiros provenientes de Espinho apresentaram concentrações de mercúrio mais elevadas (média = $0,034 \pm 0,006$ mg/kg), enquanto os valores mais baixos de concentração deste metal se situaram na Foz do Douro (média = $0,028 \pm 0,002$ mg/kg).

Não se registaram diferenças significativas ($F = 1,32$; $P = 0,34$) entre as concentrações das amostras do músculo do abdómen proveniente dos diferentes locais de captura.

O Porto de Leixões foi o local que apresentou um valor mais elevado de concentração de mercúrio no músculo do abdómen (média = $0,044 \pm 0,015$ mg/kg) sendo que Espinho foi o local que apresentou um valor mais baixo deste metal (média = $0,022 \pm 0,003$ mg/kg).

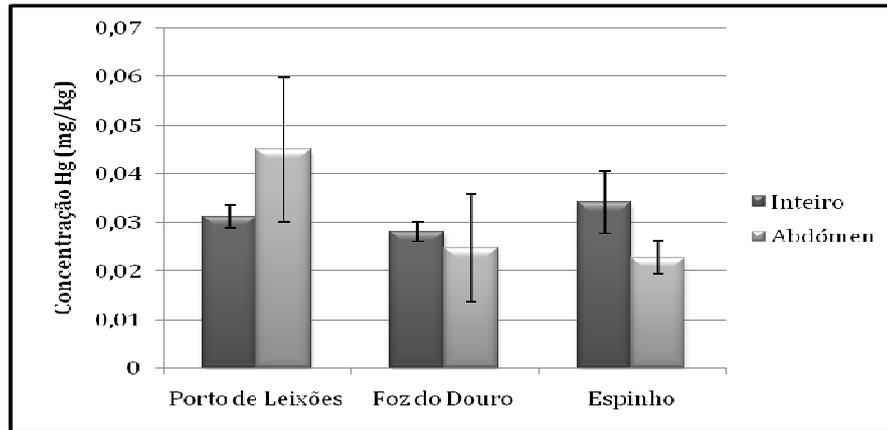


Fig. 17 - Representação gráfica das concentrações médias de mercúrio (mg/kg \pm SE) nos três pontos de amostragem. As barras de erro representam o erro padrão.

Pelo facto de se ter verificado que a concentração de cádmio foi sempre superior em indivíduos inteiros, parecendo indicar uma acumulação preferencial no cefalotórax, optou-se a partir deste momento por apresentar os dados apenas para estes indivíduos.

Na figura 18 encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de mercúrio (mg/kg), independentemente do sexo e local de captura, nas diferentes classes de tamanho em indivíduos inteiros, não se tendo verificado diferenças significativas ($F = 2,10$; $P = 0,21$).

Pela análise da figura 18 verifica-se que a classe que apresenta maior concentração de mercúrio é a dos 60 mm (média = $0,038 \pm 0,006$ mg/kg), sendo a classe de 70 mm a que apresenta menor concentração (média = $0,025 \pm 0,002$ mg/kg).

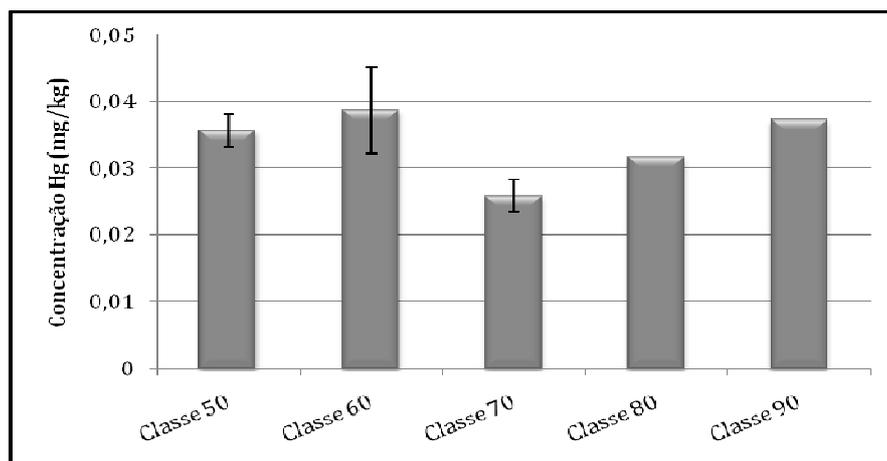


Fig. 18 - Representação gráfica da concentração de mercúrio (mg/kg) e as classes de tamanho de *Palaemon serratus* inteiro. As barras de erro representam o erro padrão referente a todas as amostras de cada classe.

Para a classe de comprimento de 80 e 90 mm foi apenas possível obter uma amostra. Assim, seria necessário analisar mais amostras desta classe de comprimento para confirmar a relação concentração de mercúrio – tamanho dos indivíduos.

Na figura 19 (Anexo I, tabela 2) encontram-se representados os resultados obtidos para a concentração média de mercúrio (mg/kg) em machos e fêmeas de indivíduos inteiros, independentemente da classe de tamanho e local de captura. Para os machos os valores de concentração deste metal variaram entre 0,013 e 0,045 mg/kg (média = $0,027 \pm 0,005$ mg/kg) e para as fêmeas os valores variaram entre 0,024 e 0,040 mg/kg (média = $0,031 \pm 0,003$ mg/kg). Não se verificaram diferenças significativas ($F = 0,38$; $P = 0,55$) entre os sexos desta espécie.

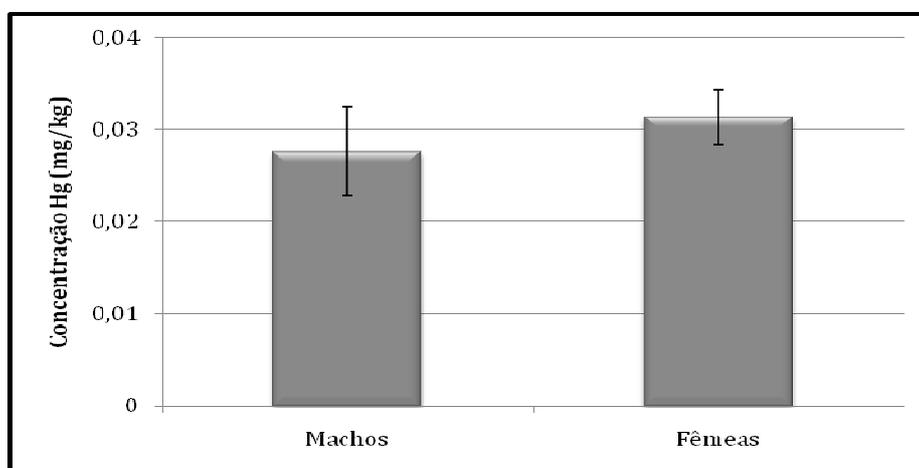


Fig.19 - Representação gráfica da concentração de chumbo (mg/kg \pm SE) em machos e fêmeas de *Palaemon serratus*. As barras de erro representam o erro padrão.

4.Considerações finais

Determinou-se neste trabalho que os valores de concentração para os metais cádmio, chumbo e mercúrio nas amostras de *Palaemon serratus* encontram-se abaixo do limite admissível para consumo humano, à excepção dos valores de chumbo encontrados para os ovos que apresentaram o valor médio de 0,79 mg/kg quando o máximo permitido é de 0,5 mg/kg (Regulamento (CE) nº 78/2005).

Verificou-se que a concentração dos metais pesados estudados se encontrava em maior quantidade nos indivíduos inteiros do que apenas no músculo do abdómen e que as diferenças de concentração dos metais em estudo entre machos e fêmeas não foram significativas.

Relativamente ao cádmio, a espécie *Palaemon serratus* apresenta uma maior concentração no cefalotórax e esta aumentou com o tamanho dos indivíduos, com excepção da classe dos 100 mm. Encontraram-se diferenças significativas na contaminação por este metal em *Palaemon serratus* inteiro nos diferentes locais de amostragem. A concentração mais elevada foi detectada nas amostras provenientes do Porto de Leixões e as amostras provenientes de Angeiras revelaram índices de contaminação por cádmio mais baixos.

Para o chumbo não se verificaram diferenças significativas entre a concentração de metal e o tamanho dos indivíduos. A espécie estudada apresenta uma maior concentração do metal nos ovos. Foram registadas diferenças significativas na concentração de chumbo nos indivíduos inteiros provenientes dos diferentes locais de amostragem. A concentração mais elevada de chumbo nestes indivíduos foi encontrada em Angeiras e Porto de Leixões sendo as amostras provenientes da Foz do Douro as que apresentaram concentrações mais baixas deste metal. Verificaram-se diferenças significativas na concentração média deste metal encontrada no músculo do abdómen em amostras provenientes de locais diferentes. O local onde se registaram valores mais elevados de chumbo no músculo do abdómen foi o Porto de Leixões e o local onde se verificou uma concentração média de chumbo no músculo do abdómen mais baixa foi Espinho.

Quanto ao mercúrio não se verificaram diferenças significativas entre a concentração de metal e o tamanho dos indivíduos. As concentrações deste metal variaram consoante o local de captura não apresentando diferenças significativas nem para o camarão inteiro nem para o músculo do abdómen.

4.1. Perspectivas futuras

A poluição por metais pesados afecta vários organismos, nomeadamente os aquáticos. O camarão-branco-legítimo é um organismo com elevado interesse económico na zona Norte de Portugal. A determinação da concentração de metais pesados nesta espécie proveniente desta região é um ponto de partida para que no futuro se desenvolvam estudos mais aprofundados sobre este tema.

Considerando que se determinou neste trabalho uma maior concentração de metais nos indivíduos inteiros e que as diferenças de concentração entre sexos não era significativa para todos os metais, deveriam ser realizados estudos mais aprofundados envolvendo um maior número de amostras de indivíduos inteiros (independentemente do sexo) abrangendo uma maior área de amostragem, de forma a determinar possíveis focos de poluição.

Determinou-se no presente estudo uma concentração de chumbo nos ovos das fêmeas de *Palaemon serratus* superior ao legalmente permitido para consumo humano. Considerando que o período de pesca desta espécie efectua-se durante o seu período de reprodução seria importante a realização de mais estudos.

Neste trabalho as análises ao mercúrio não puderam ser realizadas para todas as amostras, de modo que, para um estudo mais aprofundado das concentrações deste metal nesta espécie será necessária a realização de mais análises a um maior número de amostras representativas da população.

De um modo geral, revela-se de grande importância a realização de estudos envolvendo metais pesados nesta espécie de crustáceo cuja exploração continua a ser um recurso rentável para a população da região Norte.

5. Bibliografia

- ACCORNERO,A., MANFRA, L.,SALLUZZO,A., MODESTIA,F. (Junho de 2004). Trace metal pollution in surface marine waters: nearshore concentrations along Apulia and Albania. *Chemistry and Ecology* , pp. 195–203.
- CÂMARA,V., CAMPOS,R., FRANKEL,P., PEREZ,M., FALCÃO,M. (Abril de 1990). Estudo Comparativo dos Efeitos da Utilização de Mercúrio por Dentistas. *Cadernos de saude pública* , pp. 186-200.
- CAMPILLO,A. (29 de Junho de 1979). Contribution a l'étude de la crevette rose *Palaemon serratus* (Pennant) Exploitation - Biologie - Elevage - Epidémiologie. Nantes.
- CAIRRÃO,E., PEREIRA,M.J., PASTORINHO,M.R., MORGADO,F., SOARES,A.M., GUILHERMINO,L. (2007). *Fucus spp.* as mercury contamination bioindicator in coastal areas (Northwestern Portugal). *Bulletin Environmental Toxicology* , 79, pp. 388-395.
- CANLI,M., STAGG,R.M., RODGER,G. (1997). The induction of metallothionein in tissues of Norway lobster *Nephrops norvegicus* following exposure to cadmium, copper and zinc: the relationships between metallothionein and the metals. *Environmental pollution* , 96, pp. 343-350.
- EPA. (2000). *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories*. Estados Unidos da América.
- FELÍCIO,M. I. (2002). *Biologia e Exploração do Camarão-Branco-Legítimo Palaemon serratus na Costa Norte de Portugal*. Dissertação apresentada ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar para a obtenção do grau de Mestre em Ciências do Mar – Recursos Marinhos, área científica de Ecologia Marinha. Porto.151 pp.
- FELÍCIO,M., VIEGAS,M., SANTOS, P., CARVALHO,F. (2002). Estudio de la actividad reproductora del camarón *Palaemon serratus* Pennant, 1777 capturado en Angeiras (costa Norte de Portugal). *BOLETÍN. INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA* , pp. 159-163.
- FORSTER, G. (1951). The biology of the common prawn, *Leander serratus* Pennant. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* , 333-360.
- FRASCO,M.F., FOURNIER,D., CARVALHO,F., GUILHERMINO,L. (12 de Junho de 2008). Does mercury interact with the inhibitory effect of dichlorvos on *Palaemon serratus* (Crustacea:Decapoda) cholinesterase? *Sci Total Environ* .
- GUERÃO, G. E RIBERA, C. (2000). Population characteristics of the prawn *Palaemon serratus* (DECAPODA, PALAEMONIDAE) in a shallow mediterranean bay. *Crustaceana* , 73, pp. 459-468.
- HOLTHUIS,L. B. (1980). *FAO species catalogue*. Obtido em 14 de Maio de 2008, de <http://www.fao.org/fi:ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/ac477e/ac477e00.pdf>
- KING,M. (1995). *Fisheries biology, assessment and management*. Fishing news book.
- KLAASSEN, C.D., LIU,J., CHOUDHURI,S. (1999). Metallothionein: an intracellular protein to protect against cadmium toxicity. *Annual Review Pharmacology Toxicology* , 267-294.

- KOYAMA, J. (2000). Bioaccumulation of waterborne and dietary cadmium by oval squid, *Sepioteuthis lessoniana*, and its distribution among organs. *Marine pollution bulletin*, 40, pp. 961-967.
- LEAL,M.C.F., VASCONCELOS,M.T., PINTO,I.S., CABRAL,J.P.S. (1997). Biomonitoring with benthic macroalgae and direct assay of heavy metals in seawater of the Oporto coast (Northwest Portugal). *Marine pollution bulletin*, 34, pp. 1006-1015.
- MARIÑO-BALSA,J., POZA,E., VÁZQUEZ,E., BEIRAS,R. (3 de Maio de 2000). Comparative Toxicity of Dissolved Metals to Early Larval Stages of *Palaemon serratus*, *Maja squinado*, and *Homarus gammarus* (Crustacea:Decapoda). *Environmental Contamination and Toxicology*, pp. 345-351.
- MILLER,J.N., MILLER,J.C. (2000). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Inglaterra: Pearson Education.
- PAPATHANASSIOU,E., KING,P.E. (Dezembro de 1986). Ultrastructural changes in hepatopâncreatic cells of the prawn *Palaemon serratus* induced by exposure to acutely toxic cadmium concentrations. *Diseases of aquatic organisms*, pp. 39-42.
- PIMENTA,J. (2007). *Poderá Nassarius reticulatus (L.) ser usado como bioindicador da contaminação por mercúrio?*. Dissertação apresentada para obtenção de grau de mestre em Engenharia do Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.Porto. 80 pp.
- REGULAMENTO (CE) N.º 78/2005 da Comissão de 19 de Janeiro de 2005. Jornal Oficial da União Europeia 16 de 20.1.2005, p. 43-45.
- RIEDL,R., 1986. *Fauna y flora del Mar Mediterráneo*. Instituto de Zoología de la Universidad de Viena. Ediciones Omega, Barcelona.856p.
- RIBEIRO,R. (2007). *Ensaio interlaboratorial para determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio total em matriz de peixe*. Porto: Relatório das disciplinas de Seminário I e II do Mestrado em química - Departamento de química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- RINDERHAGEN,M., RITTERHOFF,J., ZAUKE,G. (2000). Crustaceans as bioindicators. *Biomonitoring of polluted water- review on actual topics*, pp. 161-194.
- THÉBAULT,T., BIEGNIIEWSKA,A., RAFIN,J., SKORKOUSKIE. (1996). Short Term Cadmium Intoxication of the Shrimp *Palaemon serratus*: Effect on Adenylate Metabolism. *Comp. Biochem Physiol*, 113C, pp. 345-348.
- TIMBRELL,J. (1995). *Introduction to toxicology* (2ª ed.). Inglaterra: Taylor&Francis.
- WHO. (1992). *Environmental Health Criteria- Cadmium*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>
- WHO. (1992). *Environmental Health Criteria- Cadmium- environmental aspects*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135.htm>
- WHO. (1995). *Environmental Health Criteria- inorganic lead*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>

WHO. (1977). *Environmental Health Criteria- lead*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc003.htm#SectionNumber:2.1>

WHO. (1989). *Environmental Health Criteria- lead- environmental aspects*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc85.htm>

WHO. (1989). *Environmental Health Criteria- Mercury - environmental aspects*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>

WHO. (1976). *Environmental Health Criteria- Mercury*. Obtido em 29 de Abril de 2008, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc001.htm>

WU, J., E CHEN, H. (2005). Metallothionein induction and heavy metal accumulation in white shrimp *Litopenaeus vannamei* exposed to cadmium and zinc. *Comparative Biochemistry and Physiology*, pp. 383-394.

ANEXO I

Tabela 1 – Coordenadas dos pontos de amostragem.

Locais de amostragem	Angeiras	Porto de Leixões	Foz do Douro	Espinho
Coordenadas	41°16'000'' N 08°44'500'' W	41°10'980'' N 08°42'700'' W	41°08'700'' N 08°42'500'' W	Meia milha da costa*

* Não foram fornecidas as coordenadas geográficas pelo pescador por se tratar de sigilo profissional.

Tabela 2 – Concentrações médias dos metais cádmio, chumbo e mercúrio (mg/kg ± SE) em indivíduos inteiros da espécie *Palaemon serratus* separados por sexos.

Sexo	Hg (mg/kg) peso fresco	Cd (mg/kg) peso fresco	Pb(mg/kg) peso fresco
Machos	0,027±0,005	0,021± 0,002	0,118±0,034
Fêmeas	0,031±0,003	0,029±0,004	0,139±0,033

Tabela 3 – Concentração dos metais cádmio e chumbo (mg/kg ± SE) nos diferentes pontos de amostragem.

Local da captura	Cd camarão inteiro(mg/kg± SE) peso fresco	Cd abdómen camarão(mg/kg± SE) peso fresco	Pb camarão inteiro(mg/kg± SE) peso fresco	Pb camarão abdómen(mg/kg) ± SE peso fresco
Angeiras	0,022±0,003	0,005±8,6E-4	0,246±0,018	0,024±0,003
Porto de Leixões	0,058±0,022	0,007±0,004	0,205±0,033	0,043±0,009
Foz do Douro	0,026±0,005	0,003±7,5E-4	0,027±0,004	0,022±0,004
Espinho	0,024±0,002	0,004±4,9E-4	0,076±0,025	0,021±0,003