

NOTA CIENTÍFICA**COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS: UM RISCO POTENCIAL PARA CONTAMINAÇÃO DO PESCADO MARINHO**

Anna Rafaela Cavalcante Braga¹
Ítalo Braga de Castro²
Cristina de Almeida Rocha-Barreira³

RESUMO

Compostos organoestânicos (COEs) são utilizados em tintas de ação antiincrustante aplicadas a embarcações do mundo inteiro, tendo-se revelado altamente tóxicos para diversos componentes da biota marinha. Em mamíferos, os efeitos da contaminação por organoestânicos são: imunossupressão, alterações reprodutivas e citotoxicidade. Estudos realizados na península de Suva, em Fiji, e na Baía de Guanabara, no Brasil, demonstraram o risco potencial existente no consumo de pescado oriundo de áreas contaminadas por COEs, tais como, portos, marinas e estaleiros. O presente estudo analisou uma amostra de 50 moluscos da espécie *Stramonita haemastoma* que estavam sendo comercializados em uma feira livre na cidade de Fortaleza. Esses animais revelaram altos índices de imposex, que é uma anomalia induzida exclusivamente por organoestânicos. Apesar dos níveis de exposição a essas substâncias, necessários para causar efeitos observáveis em seres humanos serem desconhecidos, é de suma importância que uma atenção maior seja destinada a esse problema em estudos futuros, já que no Brasil não existe ainda uma legislação que regule concentrações seguras desses compostos nos alimentos.

Palavras-chave: organoestânicos, poluição, pesca, risco.

ABSTRACT**Organotin compounds: a potential hazard in the contamination of marine fish**

Organotin compounds (OTCs) are used in antifouling paints applied on boats all over the world, having shown to be highly toxic to different components of the marine biota. In mammals the effects of contamination from organotin compounds are: immunosuppression, reproduction changes and cytotoxicity. Research work carried out off the Suva peninsula, in Fiji, and the Guanabara Bay, in Brazil, has shown the existing potential risks in the consumption of fish from OTC-contaminated areas like harbors, marinas and shipyards. The present study analyzed a sample of 50 individuals of *Stramonita haemastoma* that was commercialized at a marketplace in Fortaleza city, Brazil. Those individuals revealed high indices of imposex, which is an anomaly induced exclusively by organotin compounds. Although the exposure levels to such substances necessary to cause visual effects in human beings are unknown, it is very important to give a special attention to this problem in future studies, since in Brazil there does not yet exist a law enforcement of safe concentrations of those compounds in fish food.

Key words: organotin, pollution, fishing, health hazard.

¹ Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da FURG.

² Estudante de Doutorado do Programa e Pós-Graduação em Oceanografia, Física, Química e Geologia da FURG.
italo_braga@yahoo.com.br

³ Professora da Universidade Federal do Ceará - LABOMAR/ Laboratório de Zoobentos.

INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos de estanho (COEs), como tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT), são amplamente utilizados em todo o mundo para diversos fins. Durante a década de 20 os mesmos eram utilizados em fluidos para transformadores e capacitores e na produção de PVC. As propriedades biocidas destes compostos foram descobertas na década de 50, quando começaram a ser utilizados como pesticidas. Já na década de 60, o TBT e o TPT passaram a ser utilizados como componentes ativos em tintas biocidas de ação anti-incrustante (CLARK et al., 1988)

O tributilestanho é normalmente utilizado isoladamente ou associado ao trifenilestanho (HORIGUCHI et al., 1994) em tintas de ação anti-incrustante aplicadas como revestimento a superfícies submetidas ao contato direto e prolongado com a água do mar. Sua finalidade é basicamente prevenir as incrustações no casco de embarcações e navios por organismos marinhos, que diminuem o rendimento em velocidade e danificam seriamente essa estrutura. Outra utilização bastante comum destes compostos é na produção de plásticos como o poliuretano, de aplicação bastante difundida.

Tintas à base de TBT são empregadas por um grande número de embarcações, chegando a revestir os cascos de 90% de todos os navios construídos no mundo durante a década de 80, quando estas eram utilizadas por 100% dos grandes navios produzidos no Japão (LUDGATE et al., 1987), devido à sua grande eficiência. Atualmente estima-se que 70% dos navios do mundo ainda as utilizem sob a forma de copolímero, liberando em média, 4ug/cm² de TBT e/ou TPT diariamente na água do mar (SWENNEN et al., 1997).

O primeiro caso em que se comprovou a ação tóxica dos organoestânicos sobre a biota marinha foi observado em 1975, em fazendas de cultivo do molusco bivalve *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) existentes numa área cercada por marinas e pequenos portos na Baía de Arcachon, França. Nestes animais foram observadas a diminuição do número de jovens recém fixados e anomalias de desenvolvimento nas larvas, e as conchas de indivíduos adultos passaram a apresentar o fenômeno do "balling", que consiste na formação de septos entre as camadas de carbonato de cálcio depositadas, conferindo às valvas um formato arredondado que afeta seu valor comercial (ALZIEU et al., 1986); (RUIZ et al., 1996). Em 1987, no sudeste da Inglaterra observou-se no molusco gastrópode *Nucella lapillus* (Linnaeus, 1758) o fenômeno do imposex, que consiste na formação de um pênis e de um vaso deferente em fêmeas, resultado da disfunção hormonal provocada pelo TBT (HORIGUCHI et al., 1994). Posteriormente, o imposex

foi observado em organismos de diversas partes do mundo, inclusive ao longo de toda a costa do Brasil (CASTRO et al., 2000, 2004 e 2005); (FERNANDEZ et al., 2002); (CASTRO, 2002).

A toxicidade dos compostos organoestânicos para organismos aquáticos aumenta de acordo com o número de radicais butil ou fenil de um até três e diminui com a adição de um quarto radical (Figura 1). Estes compostos são liberados na água e são gradativamente degradados pelo ambiente até o estanho inorgânico, que é inofensivo (CLARK et al., 1988).

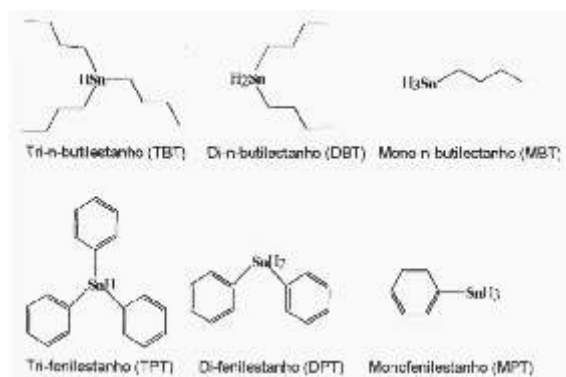


Figura 1 – TBT, TPT e seus derivados de importância biológica (FERNANDEZ et al., 2002).

O presente estudo tem por objetivo verificar a ocorrência de imposex em amostras de moluscos gastrópodes marinhos coletados nas proximidades de terminais portuários e que se destinam ao consumo humano e, assim, alertar para necessidade da realização de estudos mais detalhados acerca da contaminação marinha por compostos orgânicos de estanho.

MATERIAIS E MÉTODOS

No ano de 2002 uma amostra de 50 moluscos gastrópodes da espécie *Stramonita haemastoma*, que estavam sendo comercializados em uma feira-livre na cidade de Fortaleza, foram adquiridos e analisados quanto à presença de imposex. Os animais tiveram suas conchas medidas da extremidade do canal sifonal até a ponta da espira, sendo posteriormente removidas para análise das partes moles. A determinação sexual dos animais foi feita através da presença do receptáculo seminal presente unicamente em fêmeas e próstata em machos, além da coloração das gônadas.

Os indivíduos de *Stramonita haemastoma* que apresentaram receptáculo seminal e pênis concomitantemente foram consideradas fêmeas com

algum nível de imposex, cuja quantificação foi feita através dos índices: % de imposex, $RPSI = ([\text{média do comprimento dos pênis das fêmeas}]^3 / [\text{média do comprimento dos pênis dos machos}]^3)$; $RPLI = ([\text{média do comprimento dos pênis das fêmeas}] / [\text{média do comprimento dos pênis dos machos}])$ (GIBBS et al., 1987).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra analisada revelou altos índices de imposex, com ocorrência em 100% dos moluscos estudados. Os valores de RPLI e RPSI foram, respectivamente, 98,5 e 77,23. O índice de VDSI na escala de seis estágios de Gibbs et al. (1987) ficou entre IV e V.

Sendo imposex uma anomalia tipicamente observada em gastrópodes, esses resultados indicam que os animais foram coletados provavelmente em áreas próximas a terminais portuários e estavam contaminados por concentrações significativas de organoestânicos.

As áreas mais afetadas pela contaminação por TBT, TPT e seus derivados, são zonas costeiras com fluxo intenso de embarcações e/ou navios tais como marinas, estaleiros e portos. O problema é potencializado uma vez que os compostos orgânicos de estanho são muito hidrofóbicos e tendem a se acumular por longos períodos no sedimento dos substratos marinhos (KAN-ATIREKLAP et al., 1997); (MORA; PHILLIPS, 1997); (KIM et al., 1998); (SARRADIN et al., 1991). Nestas áreas, vários problemas relacionados à utilização dos organoestânicos já foram observados, dentre quais podemos ressaltar: anomalias reprodutivas em invertebrados (DEPLEDGE; BILLINGHURST, 1999), altas taxas de mortalidade em moluscos cultivados (ALZIEU, 2000), e imunossupressão e efeitos citotóxicos em aves e mamíferos (TAKAHASHI et al., 1999).

Em estudo recente, Lima et al. (2006) demonstraram claramente que compostos organoestânicos podem ser transferidos entre organismos marinhos através de uma dieta alimentar contaminada, devido ao fato desses compostos apresentarem um razoável potencial bioacumulador.

Alguns estudos *in vitro* levantam hipóteses sobre o risco potencial do consumo de alimentos contaminados por compostos orgânicos de estanho por seres humanos. De um modo geral, os resultados desses estudos apontam para o surgimento de anomalias reprodutivas, imunossupressão e citotoxicidade (RONIS & MASON, 1996); (CHOENFELDER et al., 2003).

Na península de Suva, em Fiji, foram verificadas altas concentrações de organoestânicos em moluscos e crustáceos capturados nas

proximidades de terminais portuários movimentados durante pescarias artesanais. Esses organismos representavam a principal fonte de proteína animal na dieta de algumas populações nativas de Suva, fato que os tornou objeto de estudos, ainda em andamento, sobre os efeitos da contaminação por compostos orgânicos de estanho sobre seres humanos (DAVIS et al., 1999).

No Brasil, é conhecido um caso de contaminação de recursos alimentares por organoestânicos: em mexilhões (*Perna perna* Linnaeus, 1758) coletados numa área de atividade marisqueira na Baía de Guanabara no Estado do Rio de Janeiro, análises químicas de organoestânicos revelaram altas concentrações desses compostos, representando risco real a seres humanos que venham a consumi-los (FERNANDEZ et al., 2005).

No Brasil a maior parte do esforço de pesca é realizado na zona costeira, e em sua maior proporção em regiões próximas a terminais portuários, uma vez que, é nessas áreas onde existe toda a infra-estrutura necessária a realização dessa atividade (ABDALLAH, 1998). Sendo assim, é relevante supor que boa parte do pescado capturado nas proximidades de terminais portuários brasileiros pode estar contaminado por compostos orgânicos de estanho. Desse modo, esse tipo de contaminação pode ser extremamente prejudicial a populações de baixa renda que tenham o pescado como principal fonte de proteínas em sua dieta.

Apesar dos níveis de exposição necessários para causar efeitos observáveis em seres humanos serem desconhecidos, é de suma importância que uma atenção maior seja destinada a esse problema em estudos futuros, já que no Brasil não existe ainda uma legislação que regulamente concentrações seguras desses compostos nos alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, P.G. **Atividade pesqueira no Brasil: política e evolução.** Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, 148 p., Piracicaba, 1998.

ALZIEU, C.; ANJUAN, J.; DELTREI, J.P.; BOREL, M. Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies. *Mar. Poll. Bull.*, v.17, p. 494-498, 1986.

ALZIEU, C. Environmental impact of TBT: the French experience. *Scien. Total Environ.*, v.258, p. 99-102, 2000.

CASTRO, I.B. **Estudo do imposex provocado em *Thais haemastoma* (Linnaeus, 1767) (Mollusca:Gastropoda:Thaididae) por compostos**

orgânicos de estanho em áreas portuárias do estado do Ceará. Monografia (Graduação em ciências Biológicas), Universidade Federal do Ceará. 2002.

CASTRO, I.B.; MATTHEWS-CASCON, H.; FERNANDEZ, M.A.S. Imposex em *Thais haemastoma* (Linnaeus, 1767) (Mollusca: Gastropoda), uma indicação da contaminação por organoestânicos na costa do município de Fortaleza. **Arq. Ciên. Mar.** v.33, p.51-56, 2000.

CASTRO, I.B.; MEIRELLES, C.A.O.; MATTHEWS-CASCON, H.; FERNANDEZ, M.A.S. *Thais (Stramonita) rustica* (Lamarck, 1822) (Mollusca: Gastropoda: Thaididae), a potential bioindicator of contamination by organotin in Northeast Brazil. **Braz. J. Ocean.** v.52, p. 135-139, 2004.

CASTRO, I. B.; BRAGA, A.R.C.; ROCHA-BARREIRA, C.A. Altos índices de imposex em *Stramonita rustica* (Mollusca:Gastropoda) em áreas portuárias dos estados de Alagoas e Sergipe, Brasil. **Trop. Ocean.** v.33, p. 121-128, 2005.

CLARK, E.L.; STERRIT, R.M.; LESTER, J.N. The fate of tributyltin in the aquatic environment: a look at the data. **Environ. Scien. Technol.** ,v.22, p. 600-604, 1988.

DAVIS, M.T.; NEWELL, P.F.; QUINN, N.J. TBT contamination of an artisanal subsistence fishery in Suva harbour, Fiji. **Ocean. Coast. Manag.**, v.42, p.591-601, 1999.

DEPLEDGE, M.H.; BILLINGHURST, Z. Ecological significance of endocrine disruption in marine invertebrates. **Mar. Poll. Bull.**, v.39, p. 32-38, 1999.

FERNANDEZ, M.A.S.; LIMAVERDE, A.C.; CASTRO, I.B.; WAGENER A.L.R.; ALMEIDA, A.C.O. Occurrence of imposex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil. **Rep. Publ. Health**, v.18, 2002.

FERNANDEZ, M.A.S.; WAGENER, A.L.R.; LIMAVERDE, A.C.; SCOFIELD, A.L.; PINHEIRO, F.M.; RODRIGUES, E. Preliminary evaluation of human health risks from ingestion of organotin-contaminated seafood in Brazil. **Braz. J. Ocean.** ,v.53, n.1/2, p. 75-77, 2005.

GIBBS, P.E.; BRYAN, G.W.; PASCOE, P.L.; BURT, G.R. The use of dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. **J. Mar.**

Biol. Assoc. U.K. v.67, p. 507-523, 1987.

HORIGUCHI, T.; SHIRAISHI, H.; SHIRAISHI, H.; MORITA, M. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan. **J. Mar. Biol. Assoc. U.K.** v.74, p.651-669, 1994.

KAN-ATIREKLAP, S.; TANABE, S.; SANGUANSIN, J.; TABUCANON, M. S.; HUNGSPREUGS, M. Contamination by butyltin compounds and organochlorine residues in green mussel (*Perna viridis* L.) from Thailand coastal waters. **Environ. Poll.** ,v.97, p.79-89, 1997.

KIM, B. G.; NAKATA, H.; TANABE, S. In vitro inhibition of hepatic cytochrome P450 and enzyme activity by butyltin compounds in marine mammals. **Environ. Poll.** v.99, p.255-261, 1998.

LIMA, A.F.A.; CASTRO, I.B.; ROCHA-BARREIRA, C.A. Imposex induction in *Stramonita haemastoma floridana* (Conrad, 1837) (Mollusca:Gastropoda: Muricidae) submitted to an organotin-contaminated diet. **Braz. J. Ocean.**, v. 54, n.1, p. 85-90, 2006.

LUDGATE, J. Economic and technological impact of TBT legislation on the USA marine industry. **Proceedings, The Oceans - An International Workplace Conference**, v 4, p.1309-1313, 1987.

MORA, S.J.; PHILLIPS, D.R. Tributyltin (tbt) pollution in riverine sediments following a spill from a timber treatment facility in Henderson, New Zealand. **Environ. Technol.** v.18, p.1187-1193, 1997.

RONIS, M.J.J.; MASON, A.Z. The metabolism of testosterone by the periwinkle (*Littorina littorea*) in vitro and in vivo: effects of tributyl tin. **Mar. Environ. Res.** , v.42, p. 161-166, 1996.

RUIZ, J.M.; BACHELET, G.; CAUMETTE, P.; DONARD, O.F.X. Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Archacon Bay, France. **Environ. Poll.** ,v.93, p.195-203, 1996.

SARRADIN, P.M.; ASTRUC, A.; DESAUZIERS, V.; PINEL, R. Butyltin pollution in surface sediments of Acachon Bay after ten years of restricted use of TBT-based paints. **Environ. Technol.** ,v.12, p. 537-543, 1991.

SCHOENFELDER, M.; SCHAMAS, D.; EINSPANIER, R. Steroidogenesis during in vitro maturation of bovine cumulus oocyte complexes and possible effects of tributyltin on granulosa cells. **J. Steroid Biochem. Mol. Biol.** v.84, p. 291-300, 2003.

SWENNEN, C.; RUTTANADAKUL, N.;
ARDSEUNGNERN, S.; SINGH, H. R.; MENSINCK,
B.P.; HALLERS-TJABBES, C.C. Imposex in sublittoral
and littoral gastropods from the Gulf of Thailand and
Strait of Malacca in relation to shipping. *Environ.
Technol.* v.18, p.1245-1254, 1997

TAKAHASHI, S.; TANABE, S.; TAKEUCHI, I.;
MIYAZAKI, N. Distribution and specific
bioaccumulation of butyltin compounds in marine
ecosystem. *Arch. Environ. Comm. Toxicol.* ,v.37,
p.50-61, 1999.