ISSN:2594-6153

Influência de metais presentes no Material Particulado Atmosférico Sedimentável sob os íons de Ca^{2+} na hemolinfa e resistência da concha de *Crassostrea rhizophorae*

Juliana dos Santos Pereira[1], Luis Felipe de Almeida Duarte[1,2], Iara da Costa Souza[4], Caio Rodrigues Nobre[2], Magdalena Victoria Monferrán[5], Daniel Alberto Wunderlin[5], Marisa Narciso Fernandes[4], Camilo Dias Seabra Pereira[1,2], Helen Sadauskas-Henrique[1,4]

[1]Universidade Santa Cecília, Santos, São Paulo, Brazil.
[2]Universidade Federal de São Paulo, Santos, São Paulo, Brazil.
[3]Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Vicente, São Paulo, Brazil.
[4]Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, Brazil.
[5]Universidad Nacional de Córdoba, and CONICET, CIBICI, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

E-mail: j2020farmacia@outlook.com

Resumo: O acúmulo de material particulado atmosférico sedimentável (MPAS) constitui um risco ao ambiente aquático, pois este apresenta uma complexa concentração de elementos metálicos. O bivalve marinho *Crassostrea rhizophorae* possui uma grande capacidade de bioacumulação. Este estudo quantificou e avaliou a exposição de metais nas seguintes concentrações de MPAS (controle; 0,01; 0,1 e 1 g L^{-1}) e durações (48h e 96h), observando sua influência nas concentrações de Ca^{2+} plasmático e na rigidez da concha de *C. rhizophorae*. A quantificação revelou 17 elementos metálicos na concha, demonstrando uma correlação entre o Ca^{2+} plasmático e a resistência da concha. O MPAS influenciou a regulação fisiológica do cálcio, alterando o processo estrutural da concha.
Palavras-chave: metais, metalóides, conchas, matéria atmosférica particulada, bioacumulação.

Influence of metals present in Settleable Atmospheric Particulate Matter on Ca^{2+} ion in hemolymph and shell resistance of Crassostrea rhizophorae

Abstract: The accumulation of atmospheric settleable particulate matter (SPM) poses a risk to the aquatic environment, as it presents a complex concentration of metallic elements. The marine bivalve *Crassostrea rhizophorae* has a high bioaccumulation capacity. This study quantified and evaluated metal exposure across the following SPM concentrations (control; 0.01; 0.1, and 1 g L^{-1}) and durations (48h and 96h), observing their influence on plasma Ca^{2+} concentrations and shell hardness in *C. rhizophorae*. Quantification revealed 17 metallic elements in the shell, demonstrating a correlation between plasma Ca^{2+} and shell resistance. SPM influenced the physiological regulation of calcium, altering the shell's structural process.
Keywords: metals; metalloids; shells; atmospheric particulate matter; bioaccumulation.

Introdução

As atividades industriais metalúrgicas geram emissões contínuas com altas concentrações de metal(óides) [1]. O material particulado atmosférico (MPA) proveniente dessas emissões apresenta uma composição complexa, caracterizada por diferentes classes e concentrações de elementos metálicos. Esse MPA pode sofrer sedimentação, sendo então

denominado material particulado atmosférico sedimentável (MPAS) e adentrar o ambiente aquático [2]. Em ambientes estuarinos, a *Crassostrea rhizophorae* (ostra-de-mangue), um bivalve marinho, séssil e bioindicador amplamente utilizado no monitoramento da qualidade da água devido à sua característica filtradora, apresenta predominância no Atlântico Sul [3]. Tendo em vista a relevância dessa problemática, a hipótese deste estudo é que os elementos metálicos presentes no MPAS influem na homeostase do íon Ca^{2+} na hemolinfa e, consequentemente, comprometem a resistência mecânica da concha.

Objetivos

Este estudo teve como objetivo quantificar e identificar os metais e/ou metalóides presentes nas conchas da ostra-de-mangue *Crassostrea rhizophorae*, bem como determinar a concentração de Ca^{2+} na hemolinfa e avaliar a resistência das conchas após a exposição ao material particulado atmosférico sedimentável (MPAS).

Material e Métodos

A coleta do MPAS foi realizada na cidade de Vitória- ES na Ilha do Boi (20°17′03.8″S, 40°14′24.9″W) em área influenciada pelas partículas metálicas provindas das indústrias metalúrgicas da região do porto (Complexo de Tubarão) [4]. Foram adquiridas 45 ostras *Crassostrea rhizophorae*, em Reserva Extrativista de Mandira (Cananéia, São Paulo,Brasil). Em laboratório as ostras foram alimentadas com fitoplâncton (Seachem©), mantidas em temperatura de 20 ± 2°C e salinidade: 25ppt. A água marinha dos ensaios foi coletada em Guarujá, São Paulo, Brasil, e filtrada antes do uso. Os experimentos foram realizados em um sistema estático, as ostras foram expostas a concentrações de MPAS ambientalmente relevantes [1], especificamente 0,01; 0,1 e 1 g L^{-1}, além de um grupo controle (0 g L^{-1}), durante 48h e 96h. Ao final do ensaio, as ostras foram anestesiadas em gelo para remoção da hemolinfa e conchas para análise multielementar e ensaio de compressão.

As amostras de hemolinfa foram centrifugadas para separar o plasma, que posteriormente foi analisado com kits colorimétricos comerciais para Ca^{2+} (Labtest®, Brasil).

As conchas passaram por processo de lavagem em água destilada, secas em estufas, tratadas com uma mistura 4:1 de ácido nítrico destilado sub-ebuliente e ácido clorídrico (grau ICP-MS), seguindo as diretrizes do Método 200.8 da USEPA [5], foram quantificadas em Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, Agilent 7500cx, EUA).

Cada concha foi submetida à aplicação de força mecânica em uma máquina universal de ensaios EMIC, linha DL. O equipamento operou à velocidade de 1 mm min^{-1}, com faixa de medição entre 22 e 1501 N. A resistência da concha foi calculada a partir da força máxima registrada pelo software TESC SCRIPT, conforme o método descrito por [6].

Resultados

Foram quantificados 17 elementos nas conchas: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Sn, Ba, La, Ce e Pb. As concentrações de Mn aumentaram nas conchas das ostras expostas a 0,1 g L^{-1} de MPAS por 48 h e a 0,01 g L^{-1} de MPAS por 96 h. Os níveis de Zn foram maiores nas conchas das ostras expostas a 0,1 e 1 g L^{-1} de MPAS do que naquelas expostas a 0,01 g L^{-1} de MPAS e no grupo controle, com os aumentos mais expressivos após 96 h. Após 48 h, as concentrações de Pb foram mais elevadas nas conchas das ostras expostas a 0,1 e 1 g L^{-1} de MPAS do que no grupo controle e no grupo exposto a 0,01 g L^{-1}. Após 96 h, as concentrações de Pb foram maiores nas ostras expostas a 0,1 g L^{-1} de MPAS do que naquelas expostas a 1 g L^{-1} e no grupo controle.

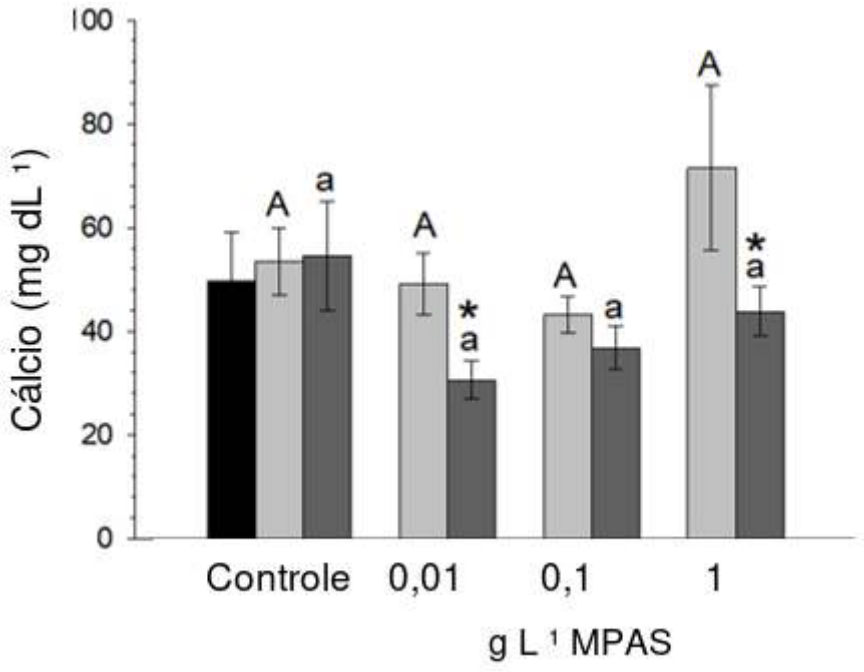

Figura 1. Concentração de Ca^{2+} no plasma (médias ± erro padrão) de *Crassostrea rhizophorae* após 0h (barra preta), 48h (barra cinza clara) e 96h (barra cinza escura) de exposição a diferentes concentrações de MPAS (0,0; 0,01; 0,1 e 1g L^{-1}). Letras diferentes indicam diferença estatística. *indica diferença entre os tempos dentro do mesmo grupo.

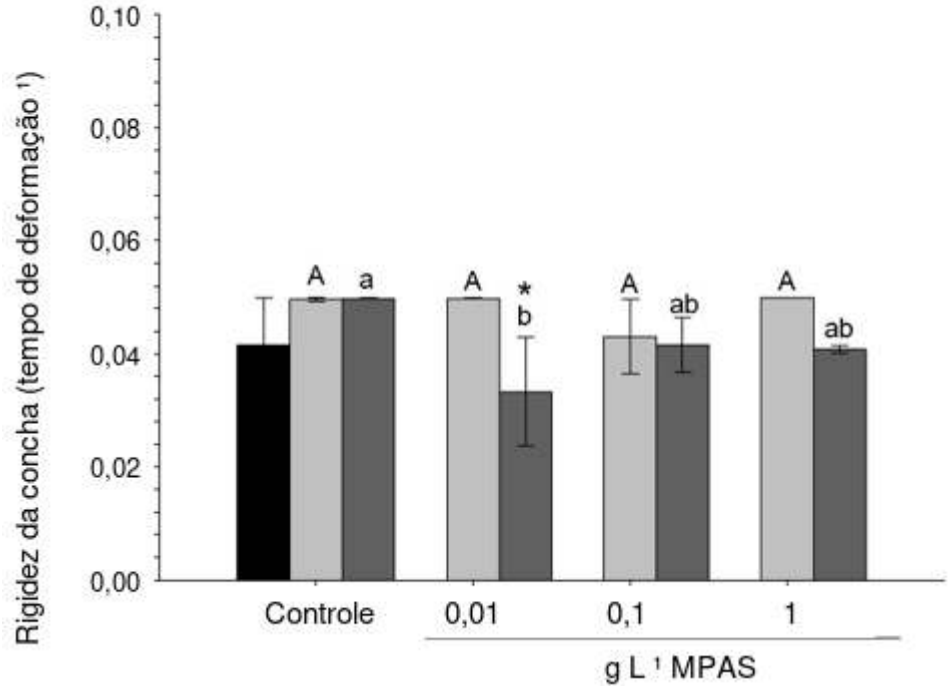

Figure 2. Rigidez da concha (médias ± erro padrão) de *Crassostrea rhizophorae* após 0h (barra preta), 48h (barra cinza clara) e 96h (barra cinza escura) de exposição a diferentes concentrações de MPAS (0,0; 0,01; 0,1 e 1g L^{-1}). Letras diferentes indicam diferença estatística. *indica diferença entre os tempos dentro do mesmo grupo.

Foi observada correlação positiva entre a rigidez da concha e a concentração de cálcio no plasma ($y = 0,0002x + 0,0359$; $R^2 = 0,121$; $P < 0,03$).

Discussão

Em condições estáticas, as liberações de metais presente no MPAS ocorreram de forma lenta, apresentando assim uma falta de uniformidade na disponibilidade desses elementos [7]. Contudo, o presente estudo apresentou uma concentração significativa de metais absorvidos nas conchas da *Crassostrea rhizophorae*, semelhante a estudo realizado em locais contaminados com MPAS [8]. Competições de elementos metálicos por canais de ligação podem ocorrer, por exemplo, Zn, Pb, Co e Cd podem inibir a absorção de Ca^{2+} através de canais apicais de Ca^{2+} [11]. Logo, a presença desses metais pode causar uma redução na concentração de Ca^{2+} plasmático e prejudicar os processos de calcificação das conchas. De fato, uma correlação positiva entre a concentração de Ca^{2+} no plasma e a resistência da concha foi observada em nossos estudos.

Conclusão

A exposição ao MPAS promoveu a incorporação de metais nas conchas de *C. rhizophorae*, podendo interferir na absorção de Ca^{2+} e comprometer a calcificação. A correlação positiva entre o Ca^{2+} plasmático e a resistência da concha reforça a importância da regulação desse íon para a manutenção da estrutura das conchas.

Agradecimentos: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq, e CAPES.

Referências

1. Souza, I. da C., Arrivabene, H. P., Craig, C. A., Midwood, A. J., et al. (2018). Interrogating pollution sources in a mangrove food web using multiple stable isotopes. Science of The Total Environment, 640–641, 501–511.
2. Souza, I. da C., Arrivabene, H. P., Azevedo, V. C., et al. (2021). Different trophodynamics between two proximate estuaries with differing degrees of pollution. Science of The Total Environment, 770, 144651.
3. Rainbow, P.S., 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. Mar. Pollut. Bull. 31 (4), 183–192.
4. Galvão, E. S., Santos, J. M., Reis Junior, N. C., et al. (2022). The mineralogical composition of coarse and fine particulate material, their fate, and sources in an industrialized region of southeastern Brazil. Environmental monitoring and assessment, 194.
5. USEPA. (1996). Manual for Bench-and Pilot Scale Treatment Studies. *Office of Ground Water and Drinking Water, Cincinnati, OH*, 1.
6. O'Neill, M., Cafiso, D., Mala, R., La Rosa, G., & Taylor, D. (2018). Fracture toughness and damage development in limpet shells. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 96, 168–173.
7. Duarte, L. F. de A., Ortega, A. S. B., Paço, M.S., et al. (2025). Coastal fallout of settleable particulate matter: Metal bioaccumulation and sublethal toxicity in estuarine bivalves with implications for human health. *Marine Pollution Bulletin*, 220, 118441. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.118441
8. Souza, I.C., Morozesk, M., Azevedo, V. C., et al. (2023). Integrating chemical and biological data by chemometrics to evaluate detoxification responses of a neotropical bivalve to metal and metalloid contamination. *Chemosphere*, *340*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139730
9. Hirose, K. (2006). Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review. *Analytical Sciences*, *22*(8), 1055–1063. https://doi.org/10.2116/analsci.22.1055
10. Kambe, T., Tsuji, T., Hashimoto, A., & Itsumura, N. (2015). The Physiological, Biochemical, and Molecular Roles of Zinc Transporters in Zinc Homeostasis and Metabolism. *Physiological Reviews*, *95*(3), 749–784. https://doi.org/10.1152/physrev.00035.2014
11. Hogstrand, C. (2011). Zinc. *Fish Physiology*, *31*(PART A), 135–200. https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31003-5
12. Stewart, B. D., Jenkins, S. R., Boig, C., et al. (2021). Metal pollution as a potential threat to shell strength and survival in marine bivalves. *Science of the Total Environment*, *755*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143019