

A TRANSFERÊNCIA DE CÁDMIO DE CEFALÓPODES PARA CETÁCEOS: UMA REVISÃO

PAULO RENATO DORNELES^{1,2}, JOSÉ LAILSON-BRITO JUNIOR^{1,2} & OLAF MALM¹

¹Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (dorneles@biof.ufrj.br)

²Laboratório de Mamíferos Aquáticos, Depto. de Oceanografia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

(A transferência de cádmio de cefalópodes para cetáceos: uma revisão) – Considerando o fato de que os níveis ambientais de cádmio estão se elevando em decorrência de atividades antrópicas, a vigilância sobre as concentrações deste elemento tóxico em cetáceos e suas presas constitui matéria de especial interesse, principalmente levando-se em consideração que, no alicerce da ecotoxicologia, mamíferos marinhos apresentam-se como material de escolha. O papel dos cefalópodes na transferência de cádmio para cetáceos é conhecido em outras regiões do planeta, tendo sido verificado também no Brasil. A elevada carga de cádmio ingerida pelos cetáceos suscita a questão de um possível efeito deletério; entretanto, como a exposição parece ter ocorrido durante o processo evolutivo, aparentemente estes mamíferos estão adaptados.

Palavras-chave: Cádmio, cefalópodes, cetáceos.

(Transfer of cadmium from cephalopods to cetaceans: a review) – Considering that environmental levels of cadmium have increased due to anthropogenic activity, surveillance on the concentrations of this toxic element in cetaceans and their prey is of special interest, since marine mammals appear as a choice material in the framework of ecotoxicology. Cephalopods role in the transfer of cadmium to cetaceans is well known in other regions of the planet and was also verified in Brazil. The high burden of cadmium ingested by cetaceans raise the question of a possible detrimental effect; however, as it seems that exposure has occurred during the evolution process, apparently these mammals are adapted.

Key words: Cadmium, cephalopods, cetaceans.

INTRODUÇÃO

O interesse em entender o comportamento do cádmio no meio ambiente advém do fato de tratar-se de um metal tóxico, que embora apresente-se largamente distribuído, se constitui em um elemento muito raro, visto que apresenta uma concentração média de cerca de 0,1–0,2 µg.g⁻¹ na crosta terrestre. Porém, inúmeras atividades humanas terminam por provocar sua mobilização com conseqüente elevação da biodisponibilidade deste metal, de forma que há evidência crescente a sugerir que os níveis de cádmio no ar, na água e nos solos, em muitas partes do mundo, foram multiplicados diversas vezes, e que o ciclo biogeoquímico natural deste metal foi, em muito, superado (NRIAGU, 1990).

Elevadas concentrações de metais pesados são comumente encontradas em organismos marinhos e os cetáceos merecem destaque no que diz respeito à bioacumulação destes elementos, por ocuparem o topo da cadeia alimentar marinha ou posição próxima a esta e apresentarem um longo tempo de vida (DAS *et al.*, 2003).

A principal via para a contaminação de mamíferos marinhos pelo cádmio parece ser a alimentar (RAY & McLEESE, 1987; JOHNSTON *et al.*, 1996; LAW, 1996; BOWLES, 1999; GRAY, 2002; DAS *et al.*, 2003) e os níveis de cádmio são mais elevados em espécies de cetáceos que se alimentam preferencialmente de cefalópodes (lulas e polvos) do que naquelas espécies para as quais os peixes constituem o principal item da dieta (JOHNSTON *et al.*, 1996;

LAW, 1996; REIJNDERS, 1996; O'HARA & O'SHEA, 2001; DAS *et al.*, 2003).

AS PECULIARIDADES FISIOLÓGICAS DOS CEFALÓPODES QUE PROPICIAM UMA ELEVADA BIOACUMULAÇÃO DE CÁDMIO

O grande consumo de alimento e a alta eficiência digestiva observados nos cefalópodes possivelmente contribuem com a intensa bioacumulação de cádmio por parte destes moluscos, sendo tal eficiência digestiva possibilitada por características fisiológicas do grupo taxonômico em questão, merecendo destaque, neste contexto, a função exercida pela glândula digestiva dos Cephalopoda. Esta intensa bioacumulação pode ser verificada pelas elevadas concentrações do metal em glândulas digestivas de diferentes espécies de cefalópodes, ocorrentes em diversas regiões do globo (Tabela 1).

No que se refere aos sítios de absorção, diversos órgãos estão envolvidos, incluindo a glândula digestiva, os apêndices do ducto digestivo, o ceco e o intestino (BIDDER, 1950). Entretanto, em todas as espécies estudadas, o principal órgão de absorção, por seu volume, é a glândula digestiva, com exceção da Família Loliginidae, que apresenta marcantes diferenças relacionadas à absorção de nutrientes em relação às demais espécies da Classe Cephalopoda (BOUCHER-RODONI *et al.*, 1987). Acredita-se, por exemplo, que a captura de partículas e a digestão intracelular não aconteçam de forma tão intensa em Loliginidae quanto

Tabela 1. Concentrações de cádmio ($\mu\text{g. g}^{-1}$, peso seco, exceto quando especificado) da glândula digestiva de cefalópodes originários de diferentes áreas do globo. A notação n indica a coluna referente ao número de amostras, “Fonte” denota a referência bibliográfica da qual a informação foi obtida e “N.S.” indica não especificado no artigo de origem.

Área	Espécies	[Cd] \pm D.P.	n	Fonte
Escócia, Costa W	<i>Loligo forbesi</i>	4,77	17	CRAIG & OVERNELL (2003)
	<i>Loligo opalescens</i>	96,0 \pm 55,5	43	MARTIN & FLEGAL (1975)
Pacífico Norte	<i>Ommastrephes bartrami</i>	287,0 \pm 202,0	14	MARTIN & FLEGAL (1975)
	<i>O. bartrami</i>	211,0*	N.S.	CASTILLO & MAITA (1991)
	<i>O. bartrami</i>	826,5 \pm 369,1	10	KURIHARA <i>et al.</i> (1993)
	<i>Stenoteuthis ovalaniensis</i>	782 \pm 255	7	MARTIN & FLEGAL (1975)
	<i>Todarodes pacificus</i>	31,1 \pm 10,8*	3	HONDA & TATSUKAWA (1983)
Argentina	<i>Illex argentinus</i>	144,8 \pm 65,0	10	KURIHARA <i>et al.</i> (1993)
	<i>I. argentinus</i>	485,01 \pm 118,74	3	GERPE <i>et al.</i> (2000)**
Brasil	<i>I. argentinus</i>	1002,9 \pm 586	15	DORNELES <i>et al.</i> (2005a)
	<i>Loligo plei</i>	19,6 \pm 9,3	14	DORNELES <i>et al.</i> (2005a)
M. Mediterrâneo	<i>Octopus vulgaris</i>	50,0 \pm 10,0	3***	MIRAMAND & GUARY (1980)
Austrália	<i>Nototodarus gouldi</i>	50,0 \pm 25,0	15	SMITH <i>et al.</i> (1984)
	<i>N. gouldi</i>	33,0 \pm 30,0	6	FINGER & SMITH (1987)
Canal da Mancha	<i>Eledone cirrhosa</i>	24,0 \pm 2,0	15	MIRAMAND & BENTLEY (1992)
	<i>Sepia officinalis</i>	12,67 \pm 0,35	15	MIRAMAND & BENTLEY (1992)
Índico Sul	<i>Benthoctopus thielei</i>	215	1	BUSTAMANTE <i>et al.</i> (1998b)
	<i>Graneledone</i> sp.	369	1	BUSTAMANTE <i>et al.</i> (1998b)
Nova Caledônia	<i>Nautilus macromphalus</i>	45,1 \pm 13,2	4	BUSTAMANTE <i>et al.</i> (2000)
Portugal	<i>Octopus vulgaris</i>	19,56 -761,47****	59	RAIMUNDO <i>et al.</i> (2004)

*Concentrações expressas em peso úmido.

**O artigo em questão relata concentrações de quatro diferentes grupos da mesma espécie, relativos aos sexos e a dois estoques distintos. Optou-se aqui, para fins de exemplificação, por explicitar somente o estoque apresentando a maior concentração.

***Tratava-se de uma amostra composta constituída pelas glândulas digestivas de 19 machos e 35 fêmeas, os valores de desvio padrão bem como do n amostral expostos referem-se a três leituras da mesma amostra composta.

****Concentrações originalmente expressas em nmol.g^{-1} (peso seco). Não tendo sido explicitada a média, foram utilizadas as concentrações máximas e mínimas.

ocorrem nas demais famílias de cefalópodes (BOUCHER-RODONI & BOUCAUD-CAMOU, 1987).

Na glândula digestiva dos moluscos em geral, as partículas são separadas numa região de seleção e as partículas finas são enviadas aos ductos das glândulas digestivas, onde ocorre a digestão intracelular (BARNES, 1984). STORER *et al.* (1989) definem a digestão intracelular como o fenômeno no qual pequenas partículas alimentares, englobadas por fagocitose na superfície da célula, são circundadas por vacúolos cheios de líquido, no interior dos quais as enzimas digestivas, provavelmente transportadas por lisossomos, são liberadas.

A BIOACUMULAÇÃO DE CÁDMIO PELOS CEFALÓPODES

Para absorção de metais essenciais, como o ferro por exemplo, os mamíferos necessitam de proteínas especiais que atuam como receptores. Os cefalópodes, por sua vez, utilizando-se da digestão intracelular, efetuam a assimilação de todos os elementos inclusos nas partículas englobadas.

Em estudo no qual utilizou-se o radionuclídeo ^{109}Cd (BUSTAMANTE *et al.*, 2002a), observou-se não haver excreção de cádmio em *Sepia officinalis*, constatando uma meia-vida biológica tendendo ao infinito em indivíduos adultos da espécie. Tal elevada capacidade de retenção se mostrou estar quase que exclusivamente relacionada

à glândula digestiva, visto que este órgão reteve 97% da carga corporal total do radioisótopo em questão.

Especula-se que a grande capacidade de bioacumulação do cádmio pelos cefalópodes esteja relacionada a um grande número de diferentes moléculas protéicas, presentes nas glândulas digestivas, capazes de se ligarem aos metais (CRAIG & OVERNELL, 2003), bem como às mencionadas peculiaridades nas células de suas glândulas digestivas, referentes à digestão intracelular.

Quanto ao grande número de diferentes moléculas protéicas, mencionadas como um dos fatores que explicariam a grande capacidade de bioacumulação de cádmio pelos cefalópodes, tais animais apresentam diversas metaloproteínas incluindo a metalotioneína (MT), uma proteína já extensamente estudada quanto à capacidade de ligação aos metais em diferentes grupos animais (MARGOSHES & VALLEE, 1957; KLAASSEN *et al.*, 1999; ROESIADI, 1992; DALLINGER, 1996; VIARENGO & NOTT, 1993; NORDBERG, 1998). Entretanto, além da metalotioneína, outros polipeptídios com capacidade de ligação aos metais já foram observados em cefalópodes (TANAKA *et al.*, 1983; FINGER & SMITH, 1987; CASTILLO *et al.*, 1990; CASTILLO & MAITA, 1991).

Estas investigações subcelulares mostraram também que na glândula digestiva dos cefalópodes a maior parte do cádmio está associada a compostos solúveis, citoplasmáticos (Tabela 2).

Tabela 2. Porcentagem de Cd (\pm Desvio Padrão) na fração subcelular solúvel de células da glândula digestiva de diferentes espécies de cefalópodes, conforme informação gerada por BUSTAMANTE *et al.* (2002b), apontando a família taxonômica na qual cada espécie é incluída, de acordo com classificação de ROPER *et al.* (1984).

Família	Espécies	N	%Cd D.P.
Sepiidae	<i>Sepia elegans</i>	5	59 \pm 22
	<i>Sepia officinalis</i>	8	64 \pm 08
	<i>Sepia orbignyana</i>	7	70 \pm 08
Loliginidae	<i>Loligo vulgaris</i>	27	86 \pm 12
Ommastrephidae	<i>Illex coindetii</i>	9	79 \pm 15
	<i>Todarodes sagittatus</i>	21	64 \pm 10
Octopodidae	<i>Eledone cirrhosa</i>	4	42 \pm 17

OS CEFALÓPODES COMO VETORES DE CÁDMIO

Tais características em conjunto, isto é, alto grau de retenção de cádmio e a associação deste metal com proteínas citoplasmáticas, demonstram o quão eficientemente os cefalópodes podem desempenhar o papel de vetores da transferência de cádmio para predadores marinhos, que ocupam o topo da cadeia trófica, visto que o cádmio nas lulas e polvos pode não só estar presente em grande quantidade, como também se encontrar em uma forma mais biodisponível aos seus predadores.

Tal suspeita baseia-se no fato de que, em invertebrados, diferentes processos de estocagem e detoxificação podem controlar parcialmente a disponibilidade de metais para os predadores em decorrência da especiação físico-química destes elementos no organismo da presa. Em geral, quando localizados na fração subcelular solúvel, os metais estão mais biodisponíveis aos níveis tróficos mais altos do que quando contidos na fração subcelular insolúvel, onde apresentam um baixo potencial de transferência aos predadores (REINFELDER & FISHER, 1991; WALLACE & LOPEZ, 1997).

WALLACE & LOPEZ (1997), utilizando um oligoqueta marcado com ^{109}Cd ($t_{1/2}=462\text{d}$), observaram que o cádmio foi transferido com mais alta eficiência para um crustáceo predador, quando ligado a proteínas citoplasmáticas, do que o foi quando incluído em grânulos ricos em metais, forma na qual esteve praticamente indisponível.

Obviamente, tal consideração deve permanecer no campo da suspeita, visto que fatores relativos às condições às quais este grânulo está submetido na luz do tubo digestivo do predador, tais como pH, temperatura e tempo de trânsito, apresentam variação interespecífica e devem ser considerados antes que as características da transferência de cádmio, observadas no estudo mencionado, sejam extrapoladas para a transferência deste metal entre cefalópodes e cetáceos ou outras presas e predadores.

No que se refere à transferência trófica de cádmio, de cefalópodes para cetáceos, dados relativos à lula *Todarodes sagittatus* e à baleia-piloto-de-peitorais-longas *Globicephala melas* merecem consideração especial em virtude do grande volume de informação existente acerca de fatores biológicos, bem como de relações tróficas entre as duas espécies.

Estudos sobre a dieta da baleia-piloto nas Ilhas

Faroe revelaram números médios de 18,3 cefalópodes por estômago com números excepcionais de resíduos de cefalópodes tão altos quanto 380 indivíduos em um único estômago (DESSPORTES & MOURITSEN, 1993).

BUSTAMANTE *et al.* (1998b), através da determinação da concentração de cádmio no Ommastrephidae *T. sagittatus*, a presa mais comum na dieta das baleias-piloto das Ilhas Faroe (DESSPORTES & MOURITSEN, 1993), chegaram a valores médios de carga total de cádmio na lula em questão de 765 μg por indivíduo, o que os levou conseqüentemente a calcular uma ingestão semanal média de 98mg de Cd, podendo atingir valores excepcionais de 2.035 mg de Cd.

Considerando um peso médio para baleias-piloto de 690kg, estes autores chegaram a um valor, também médio, de 142 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{semana}$ e a valores excepcionais de 2.949 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{semana}$. Tal valor médio apresentado é vinte vezes mais elevado que o valor de 7 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{semana}$ referente à ingestão semanal tolerável estabelecida para humanos pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1992).

Entretanto, nem todas as espécies de cefalópodes podem ser consideradas como vetores de cádmio para predadores de topo de cadeia. Analisando as informações publicadas até então, é possível observar, por exemplo, que lulas da Família Loliginidae, em geral, apresentam concentrações de cádmio inferiores àquelas verificadas em cefalópodes da Família Ommastrephidae. Tal tendência foi observada primeiramente por MARTIN & FLEGAL (1975), que analisando glândulas digestivas de cefalópodes do Pacífico Norte, verificaram concentrações médias ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso seco) de 85,0 em *Loligo opalescens* e 287,0 em *Ommastrephes bartrami*.

Posteriormente, BUSTAMANTE *et al.* (1998b) determinaram as concentrações de cádmio (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso úmido) de diversas espécies de cefalópodes, incluindo ommastrefídeos e loliginídeos, capturados em diferentes localidades no Atlântico Nordeste. Observando-se os dados gerados pelos autores em questão, pôde-se verificar, nas Ilhas Faroe, concentrações médias de cádmio de 0,46 no loliginídeo *Loligo forbesi*, ao passo que 3,46 foi o valor obtido no ommastrefídeo *T. sagittatus*. Na plataforma continental oeste da Irlanda, o valor de 0,11 foi o observado para o mesmo loliginídeo acima, enquanto que para o mesmo ommastrefídeo mencionado o valor de 8,41 foi o determinado nesta última região. Ainda no mesmo estudo, os referidos autores observaram, para a Baía de Biscaia, concentrações de 0,14 e 0,10 para os loliginídeos *Loligo vulgaris* e *Alloteuthis subulata* e de 0,29 e 0,21 para os ommastrefídeos *Illex coindetii* e *T. sagittatus*, respectivamente.

A TRANSFERÊNCIA TRÓFICA DE CÁDMIO DE CEFALÓPODES PARA CETÁCEOS EM ÁGUAS BRASILEIRAS

Um estudo recente, no qual foram determinadas concentrações de cádmio na glândula digestiva de cefalópodes ocorrentes em águas brasileiras, obteve resultados que corroboraram os dados acima mencionados,

visto que as concentrações observadas no cefalópode ommastrefídeo *Illex argentinus* excederam em muito àquelas verificadas no loliginídeo *Loligo plei* (DORNELES *et al.*, 2005a). Neste último estudo, as glândulas digestivas de indivíduos sexualmente maduros de ambas as espécies foram analisadas, tendo sido observados valores médios de 1.002,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (n=15, peso úmido) na lula oceânica *I. argentinus*, valores muito superiores portanto aos 19,6 (n=14, p.u.) verificados no cefalópode costeiro *L. plei*.

Ao que parece, as espécies da Família Loliginidae possuem uma menor capacidade de bioacumulação de cádmio que as demais espécies de cefalópodes, o que pode estar relacionado às mencionadas diferenças, relativas à fisiologia digestiva, entre loliginídeos e as outras famílias da classe taxonômica em questão. Tais aspectos digestivos poderiam conduzir a uma absorção de cádmio menos eficiente por parte das lulas costeiras da família Loliginidae, o que, por sua vez, ajuda a explicar como lulas costeiras podem apresentar concentrações de cádmio inferiores às verificadas em cefalópodes oceânicos. O contrário seria o esperado se apenas os fatores ambientais fossem considerados, visto que áreas urbanas são consideradas *hot-spots* para o cádmio (NRIAGU, 1990).

Informações obtidas através da literatura, referentes às concentrações de cádmio em tecidos de cetáceos teutófagos do litoral brasileiro, também indicam a ocorrência de maiores concentrações naquelas espécies oceânicas, que provavelmente se alimentam de ommastrefídeos, quando comparadas com cetáceos costeiros, que comprovadamente exercem predação sobre loliginídeos.

Neste contexto, nos golfinhos oceânicos, foram observadas concentrações renais de cádmio (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso úmido) tão elevadas quanto 71,29 em *Stenella coeruleoalba*, 35,90 em *S. attenuata* (DORNELES *et al.*, 2005b), 79,75 em *Lagenodelphis hosei* (LAILSON-BRITO *et al.*, 2000) e 85,90 em *S. clymene* (LAILSON-BRITO & FERNANDEZ, 1997).

Em *Pontoporia blainvillei*, uma espécie de odontoceto também teutófaga, porém costeira, a concentração de 1,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ se constituiu no valor máximo dentre aqueles determinados nos rins de 17 indivíduos capturados acidentalmente em redes de espera, no litoral norte do Estado do Rio de Janeiro (LAILSON-BRITO *et al.*, 2002).

Um estudo sobre a ecologia alimentar de *P. blainvillei* revelou que, em termos quantitativos, os cefalópodes apresentam maior importância na dieta desta espécie que peixes teleósteos. Entretanto, apenas loliginídeos foram observados como constituintes do conteúdo digestivo do referido cetáceo (DI BENEDITO, 2000), tornando compreensíveis as baixas concentrações de cádmio observadas.

No que diz respeito às altas concentrações verificadas em algumas espécies de odontocetos, tal constatação incita o debate sobre possíveis efeitos patológicos sobre estes mamíferos devido à elevada toxicidade do cádmio.

TOXICIDADE E TOXICOCINÉTICA DO CÁDMIO NOS MAMÍFEROS

Uma vez no plasma, após absorção gastrointestinal, o cádmio, que em grande parte se apresenta ligado à albumina, é inicialmente absorvido pelos hepatócitos. No fígado, o metal em questão pode se ligar à glutatona – um tripeptídeo constituído pelos aminoácidos glicina, cisteína e ácido gamma-glutâmico – e ser excretado com a bile. Mais importante, o cádmio pode se ligar à metalotioneína e ser estocado. Parte do complexo cádmio-metalotioneína (Cd-MT) vaza para o plasma, sendo então rapidamente removido daquele meio por filtração glomerular, seguida de absorção pelas células tubulares renais. Grande parte deste cádmio, assim que dissociado do complexo em questão por meio de digestão lisossomal, é complexado à metalotioneína pré-sintetizada nas células renais, porém parte provocará lesão, principalmente quando uma concentração crítica de Cd é alcançada no rim (KLAASSEN *et al.*, 1999).

Sabe-se que a absorção normal de cálcio nos intestinos e a mineralização normal dos ossos são dependentes de 1,25-diidroxicolecalciferol. Uma vez sintetizado na pele por ação dos raios UV, a partir do 7-desidrocolesterol, o colecalciferol (vitamina D₃) é convertido em 25-hidroxi-colecalciferol no fígado, e então em 1,25-diidroxicolecalciferol nas mitocôndrias das células dos túbulos proximais renais, sendo esta última a espécie química biologicamente ativa.

O cádmio se acumula nas células tubulares proximais, deprimindo as funções celulares e isso pode resultar em conversão reduzida de 25-hidroxi-colecalciferol em 1,25-diidroxicolecalciferol. Desta forma, é provável que isso conduza a uma reduzida absorção de cálcio e, conseqüentemente, a uma progressiva desmineralização da matriz óssea, em decorrência do hiperparatireoidismo gerado (ELINDER, 1995).

No que tange à distribuição do cádmio nos tecidos dos mamíferos marinhos, todos os estudos consultados que contemplaram a determinação do metal em questão em pelo menos dois órgãos, fígado e rim, demonstram ser o rim o órgão preferencial de acumulação de cádmio, sendo que tais estudos, no total, tratam de 20 diferentes espécies de cetáceos (HONDA & TATSUKAWA, 1983; HONDA *et al.*, 1983; KNAP & JICKELS, 1983; WAGEMANN *et al.*, 1984; FUJISE *et al.*, 1988; MUIR *et al.*, 1988; HANSEN *et al.*, 1990; MARCOVECCHIO *et al.*, 1990; CAURANT *et al.*, 1993; KANNAN *et al.*, 1993; HENRY & BEST, 1999; CARDELICCHIO *et al.*, 2000; LAILSON-BRITO *et al.*, 2000, 2002). Tal constatação conduz a idéia de ser o modelo de biocinética do cádmio, adotado para humanos e mamíferos de laboratório, aplicável também para cetáceos.

AS ADAPTAÇÕES À ELEVADA INGESTÃO DE CÁDMIO

Apesar dos efeitos tóxicos mencionados e da constatação de níveis renais de cádmio tão altos quanto concentrações que variaram de 500 a 960 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.u. (CAURANT & AMIARD-TRIQUET, 1995) em baleias-piloto das

Ilhas Faroe, não há evidência de um decréscimo na população de *Globicephala melas* na região, uma observação que sugere adaptações fisiológicas no metabolismo do cádmio.

Diversos trabalhos envolvendo determinações de metais em tecidos de mamíferos marinhos ocorrentes no Ártico (DIETZ *et al.*, 1996; WAGEMANN *et al.*, 1996; OTRIDGE *et al.*, 1997; DIETZ *et al.*, 1998) conduzem à mesma conclusão, visto que os níveis de cádmio, aparentemente, sempre foram altos na região, conforme indicado pela ausência de claras alterações temporais em sedimentos (DIETZ *et al.*, 1998).

As elevadas concentrações de cádmio observadas em cefalópodes e em cetáceos oriundos de áreas distantes de fontes antrópicas do referido metal, sugerem que o fenômeno da vortação deste metal pelas lulas pode apresentar ocorrência global. Como exemplos, podem ser citadas as concentrações de cádmio, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso úmido), de 215,0 e 369,0 nas glândulas digestivas dos cefalópodes *Benthoctopus thielei* e *Graneledone* sp., respectivamente (BUSTAMANTE *et al.*, 1998a), capturados nas Ilhas Kerguelen, arquipélago situado ao sul do Oceano Índico.

Tais evidências sugerem que, de fato, numa escala geológica, consumidores de cefalópodes têm sido submetidos a altas doses de cádmio. Desta forma, tem sido comumente admitido que estes animais provavelmente evoluíram para suportar a toxicidade deste metal utilizando eficientes processos de detoxificação (DIETZ *et al.*, 1998). Conforme anteriormente mencionado, nos rins de mamíferos o cádmio encontra-se ligado principalmente à metalotioneína (ELINDER, 1995), proteína esta que poderia permitir a estocagem do cádmio no meio intracelular, como um produto não tóxico (KLAASSEN *et al.*, 1999).

A presença de metalotioneínas foi detectada no fígado e nos rins de onze diferentes espécies de mamíferos marinhos, entre odontocetos e pinípedes (DAS *et al.*, 2000, 2002). Tais autores enfatizaram que a porcentagem de cádmio citosólico ligado a metalotioneínas pode alcançar quase 100% e que estes animais poderiam utilizar-se das proteínas em questão para mitigar, pelo menos em parte, os efeitos tóxicos do cádmio.

Entretanto, mesmo os autores supracitados reconhecem que o fato dos mamíferos marinhos apresentarem uma maior capacidade de síntese de metalotioneínas, por si só, seria insuficiente para explicar como estes animais conseguem lidar com tão elevadas concentrações de cádmio.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No que diz respeito às adaptações dos cetáceos às elevadas concentrações teciduais de cádmio, é inegável que a metalotioneína desempenhe um importante papel no processo de detoxificação deste metal. Entretanto, é importante ter em mente que qualquer processo de detoxificação apresenta um custo para a célula ou organismo envolvido e que deve haver um limiar, acima do qual o mecanismo de detoxificação passa a não mais se constituir em instrumento eficaz para impedir determinado efeito tóxico (DAS *et al.*, 2003).

Considerando o acima exposto, conclui-se ser importante para a conservação dos cetáceos uma vigilância sobre os níveis de cádmio em tais mamíferos, principalmente tendo em vista a elevação das concentrações ambientais deste metal a partir do desenvolvimento das atividades humanas.

Adicionalmente, se os cetáceos estiveram expostos aos metais durante o processo evolutivo, o mesmo não pode ser dito com relação a outros poluentes, como os organoclorados, por exemplo, de forma que o efeito sinérgico deve ser avaliado quando se considera a conservação destes mamíferos marinhos.

Além da preocupação referente à conservação animal, a determinação de cádmio em tecidos de mamíferos marinhos constitui matéria de interesse também sobre um enfoque antrópico, tendo em vista as mencionadas características relativas à posição nas cadeias tróficas e à longevidade, que credenciam as espécies do grupo animal em questão a serem utilizadas como sentinelas ambientais (ROSS, 2000; JESSUP *et al.*, 2004; WELLS *et al.*, 2004).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARNES RD. 1984. **Zoologia dos invertebrados**. São Paulo: Livraria Rocca.
- BIDDER AM. 1950. The digestive mechanism of the European squids *Loligo vulgaris*, *Loligo forbesi*, *Alloteuthis media* and *Alloteuthis subulata*. **Q. J. Microsc. Sci.** 91: 1-43.
- BOUCHER-RODONI R, E BOUCAUD-CAMOU & K MANGOLD. 1987. Feeding and digestion, p. 85-108. In: PR BOYLE (ed.), **Cephalopod life cycles. Vol II. Comparative reviews**. London: Academic Press.
- BOUCHER-RODONI R & E BOUCAUD-CAMOU. 1987. Fine structure and absorption of ferritin in the digestive organs of *Loligo vulgaris* and *L. forbesi* (Cephalopoda, Teuthoidea). **J. Morphol.** 193: 173-184.
- BOWLES D. 1999. An overview of the concentrations and effects of metals in cetaceans species. **J. Cetacean Res. Manage. Spec. Iss** 1: 125-148.
- BUSTAMANTE P, Y CHEREL, F CAURANT & P MIRAMAND. 1998a. Cadmium, copper and zinc in octopuses from Kerguelen Islands, Southern Indian Ocean. **Polar Biol.** 19: 264-271.
- BUSTAMANTE P, F CAURANT, SW FOWLER & P MIRAMAND. 1998b. Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to top marine predators in the north-east Atlantic Ocean. **Sci. Total Environ.** 220: 71-80.
- BUSTAMANTE P, S GRIGIONI, R BOUCHER-RODONI, F CAURANT & P MIRAMAND. 2000. Bioaccumulation of 12 trace elements in the tissues of the nautilus *Nautilus macromphalus* from New Caledonia. **Mar. Pollut. Bull.** 40(8): 688-696.
- BUSTAMANTE P, JL TEYSSIE, SW FOWLER, O COTRET, B DANIS, P MIRAMAND & M WARNAU. 2002a. Biokinetics of zinc and cadmium

- accumulation and depuration at different stages in the life cycle of the cuttlefish *Sepia officinalis*. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 231: 167-177.
- BUSTAMANTE P, RP COSSONI, I GALLIEN, F CAURANT & P MIRAMAND. 2002b. Cadmium detoxification processes in the digestive gland of cephalopods in relation to accumulated cadmium concentrations. **Mar. Environ. Res.** 53: 227-241.
- CARDELLICCHIO N, S GIANDOMENICO, P RAGONE & A DI LEO. 2000. Tissue distribution of metals in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Apulian coasts, Southern Italy. **Mar. Environ. Res.** 49: 55-66.
- CASTILLO LV & Y MAITA. 1991. Isolation and partial characterization of cadmium binding proteins from oceanic squid, *Ommastrephes bartrami*. **Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.** 42: 26-34.
- CASTILLO LV, S KAWAGUCHI & Y MAITA. 1990. Evidence for the presence of heavy metal binding proteins in the squid *Onychoteuthis borealijaponica*. In: ASIAN FISHERIES FORUM, 2. Abstracts... Manila: Asian Fish. Society, p. 456.
- CAURANT, F, C AMIARD-TRIQUET & JC AMIARD. 1993. Factors influencing the accumulation of metals in pilot whales (*Globicephala melas*) off the Faroe Islands. **Rep. Int. Whaling Commn. Spec. Iss.** 14: 369-390.
- CAURANT F & C AMIARD-TRIQUET. 1995. Cadmium contamination in pilot whales *Globicephala melas*: source and potential hazard to the species. **Mar. Pollut. Bull.** 30(3): 207-210.
- CRAIG S & J OVERNELL. 2003. Metals in squid, *Loligo forbesi*, adults, eggs and hatchlings. No evidence for a role for Cu- or Zn-metallothionein. **Comp. Biochem. Physiol.** 134C: 311-317.
- DALLINGER R. 1996. Metallothionein research in terrestrial invertebrates: synopsis and perspectives. **Comp. Biochem. Physiol.** 113C(2): 125-133.
- DAS K, V DEBACKER & JM BOUQUEGNEAU. 2000. Metallothioneins in marine mammals: a review. **Cell. Mol. Biol.** 46: 283-294.
- DAS K, V JACOB & JM BOUQUEGNEAU. 2002. White-sided dolphin metallothioneins: purification, characterization and potential role. **Comp. Biochem. Physiol.** 131C: 245-251.
- DAS K, V DEBACKER, S POLLET & JM BOUQUEGNEAU. 2003. Heavy metals in marine mammals, p. 135-167. In: JG VOS, GD BOSSART, M FOURNIER & TJ O'SHEA. **Toxicology of marine mammals**. London: Taylor and Francis.
- DESPORTES G & R MOURITSEN. 1993. Preliminary results on the diet of long-finned pilot whales of the Faroe Islands. **Rep. Int. Whal. Comm. Spec. Iss.** 14: 233-262.
- DI BENEDITTO AN. 2000. **Ecologia alimentar de Pontoporia blainvillei e Sotalia fluviatilis (cetacea) na costa norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil**. Univ. Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, PhD tese.
- DIETZ R, F RIGET & P JOHANSEN. 1996. Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. **Sci. Total Environ.** 186: 67-93.
- DIETZ R, J NORGAARD & JC HANSEN. 1998. Have arctic marine mammals adapted to high cadmium levels? **Mar. Pollut. Bull.** 36(6): 490-492.
- DORNELES PR, J JR LAILSON-BRITO, RA SANTOS, PAS COSTA & O MALM. 2005a. Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to cetaceans off Brazilian coast. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 13. **Proceedings...** Rio de Janeiro.
- DORNELES PR, J JR LAILSON-BRITO, O MALM, ABL FRAGOSO & AF AZEVEDO. 2005b. Cadmium concentrations in top marine predators from Brazilian coast. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 13. **Proceedings...** Rio de Janeiro.
- ELINDER CG. 1995. Environmental exposure to cadmium and its relation to health effects. In: SEMINAR ON ITAI-ITAI DISEASE, 4. **Proceedings...** Toyama, Japan, p. 19-32.
- FINGER JM & JD SMITH. 1987. Molecular association of Cu, Zn, Cd and ²¹⁰Po in the digestive gland of the squid *Nototodarus gouldi*. **Mar. Biol.** 95: 87-91.
- FUJISE Y, K HONDA, R TATSUKAWA & S MISHIMA. 1988. Tissue distribution of heavy metals in Dall's porpoise in the Northwestern Pacific. **Mar. Pollut. Bull.** 19(5): 226-230.
- GERPE MS, JEA DE MORENO, VJ MORENO & ML PALAT. 2000. Cadmium, zinc and copper accumulation in the squid *Illex argentinus* from the Southwest Atlantic Ocean. **Mar. Biol.** 136: 1039-1044.
- GRAY JS. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. **Mar. Pollut. Bull.** 45: 46-52.
- HANSEN CT, CO NILSEN, R DIETZ & MM HANSEN. 1990. Zinc, cadmium, mercury and selenium in minke whales, belugas and narwhals from West Greenland. **Polar Biol.** 10: 529-539.
- HENRY J & P BEST. 1999. A note on concentrations of metals in cetaceans from southern Africa. **J. Cetacean Res. Manage. Spec. Iss.** 1: 177-194.
- HONDA K & R TATSUKAWA. 1983. Distribution of cadmium and zinc in tissues and organs, and their age-related changes in striped dolphins, *Stenella coeruleoalba*. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 12: 543-550.
- HONDA K & R TATSUKAWA, K ITANO, N MIYAZAKI & T FUJIYAMA. 1983. Heavy metal concentrations in muscle, liver and kidney tissue of striped dolphin, *Stenella coeruleoalba*, and their variations with body length, weight, age and sex. **Agric. Biol. Chem.** 47(6): 1219-1228.
- JESSUP DA, M MILLER, J AMES, M HARRIS, C KREUDER, PA CONRAD & JAK MAZET. 2004. Southern sea otter as a sentinel of marine ecosystem health. **EcoHealth** 1: 239-245.
- JOHNSTON PA, RL STRINGER & D SANTILLO. 1996. Cetaceans and environmental pollution: the global concerns, p. 219-261. In: MP SIMMONDS & JD HUTCHINSON (eds.). **The conservation of whales and dolphins**. Chichester (United Kingdom): John Wiley and Sons.
- KANNAN K, RK SINHA, S TANABE, H ICHIHASHI & R TATSUKAWA. 1993. Heavy metals and organochlorine residues in Ganges River dolphins from India. **Mar. Pollut. Bull.** 26(3): 159-162.
- KLAASSEN CD, J LIU & S CHOUDHURI. 1999. Metallothionein: an intracellular protein to protect against cadmium toxicity. **Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.** 39: 267-294.
- KNAP AH & TD JICKELS. 1983. Trace metals and organochlorines in the Goosebeaked whale. **Mar. Pollut. Bull.** 14(7): 271-274.
- KURIHARA H, H TOGAWA & M HATANO. 1993. Concentration of cadmium in livers of several kinds of squids and an approach to its elimination. **Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.** 44: 32-37.
- LAILSON-BRITO JJR & MA FERNANDEZ. 1997. Concentrações de metais pesados em tecidos do golfinho-de-clymene, *Stenella clymene*, e do boto-cinza, *Sotalia fluviatilis*, da costa nordeste do Brasil. In: ENCONTRO DE ZOOLOGIA DO NORDESTE, 11. **Resumos...** Fortaleza, p. 76.
- LAILSON-BRITO JJR, MAA AZEREDO, MFC SALDANHA, MAS FERNANDEZ & F HERMS. 2000. Estudo ecotoxicológico das concentrações de cádmio em tecidos de golfinhos (Cetacea, Delphinidae) de hábitos costeiros e oceânicos, de água do Estado do Rio de Janeiro. In: ELG ESPINDOLA, CMRB PASCHOAL, O ROCHA, MBC BOHRER & ALO NETO (eds.). **Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI**. São Carlos: RIMA.
- LAILSON-BRITO JJR, MAA AZEREDO, O MALM, RMA RAMOS, APM DI BENEDITTO & MFC SALDANHA. 2002. Trace metal concentrations in liver and kidney of franciscana, *Pontoporia blainvillei*, of the North coast of the Rio de Janeiro State, Brazil. **LAJAM** 1(1), Special Issue 1: 107-114.
- LAW RJ. 1996. Metals in marine mammals, p. 357-376. In: WN BEYER, GH HEINZ & AW REDMON-NORWOOD (eds.), **Environmental contaminants in wildlife: Interpreting tissue concentrations**. Boca Raton (USA): CRC Press.
- MARCOVECCHIO JE, VJ MORENO, RO BASTIDA, MS GERPE & DH RODRIGUEZ. 1990. Tissue distribution of heavy metals in small cetaceans from the Southwestern Atlantic Ocean. **Mar. Poll. Bull.** 21(6): 299-304.
- MARGOSHES M & BL VALLEE. 1957. A cadmium binding protein from equine kidney cortex. **J. Am. Chem. Soc.** 79: 4813-4814.
- MARTIN JH & AR FLEGAL. 1975. High copper concentrations in squid livers in association with elevated levels of silver, cadmium and zinc. **Mar. Biol.** 30: 51-55.
- MIRAMAND P & D BENTLEY. 1992. Concentration and distribution of heavy

- metals in tissues of two cephalopods, *Eledone cirrhosa* and *Sepia officinalis*, from the French coast of the English Channel. **Mar. Biol.** 114: 407-414.
- MIRAMAND P & JC GUARY. 1980. High concentrations of some heavy metals in tissues of the Mediterranean octopus. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** 24: 783-788.
- MUIR DCG, R WAGEMANN, NP GRIFT, RJ NORSTROM, M SIMON & L LIEN. 1988. Organochlorine chemical and heavy metal contamination in white-beaked dolphins (*Lagenorhynchus albirostris*) and pilot whales (*Globicephala melaena*) from the coast of Newfoundland, Canada. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 17: 613-629.
- NORDBERG M. 1998. Metallothioneins: historical review and state of knowledge. **Talanta** 46: 243-254.
- NRIAGU JO. 1990. Food contamination with cadmium in the environment, p. 59-84. In: JO NRIAGU & SIMMONS (eds.). **Food contamination from environmental sources**. New York: John Wiley and Sons.
- O'HARA TM, TJ O'SHEA. 2001. Toxicology, p. 471-520. In: LA DIERAUF & MD GULLAND (eds.). **Handbook of marine mammal medicine**. Boca Raton (USA): CRC Press.
- OUTRIDGE PM, RD EVANS, R WAGEMANN & REA STEWART. 1997. Historical trends of heavy metals and stable lead isotopes in beluga (*Delphinapterus leucas*) and walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) in the Canadian Arctic. **Sci. Total Environ.** 203: 209-219.
- RAIMUNDO J, M CAETANO & C VALE. 2004. Geographical variation and partition of metals in tissues of *Octopus vulgaris* along the Portuguese coast. **Sci. Total Environ.** 325: 71-81.
- RAY S & DW McLEESE. 1987. Biological cycling of cadmium in marine environment, p. 199-229. In: JO NRIAGU & JB SPRAGUE (eds.). **Cadmium in the aquatic environment**. New York: John Wiley and Sons.
- REIJNDERS PJH. 1996. Organohalogen and heavy metal contamination in cetaceans: observed effects, potential impact and future prospects, p. 205-217. In: MP SIMMONDS & JD HUTCHINSON (eds.). **The conservation of whales and dolphins**. Chichester (United Kingdom): John Wiley and Sons.
- REINFELDER JR & NS FISHER. 1991. The assimilation of elements ingested by marine copepods. **Science** 251: 794-796.
- ROESIADI G. 1992. Metallothioneins in metal regulation and toxicity in aquatic animals. **Aquat. Toxicol.** 22: 81-114.
- ROPER CFE, MJ SWEENEY & CE NAUEN. 1984. FAO species catalogue. Vol. 3. Cephalopods of the world. An annotated and illustrated catalogue of species of interest to fisheries. **FAO Fish. Synop.**, (125)Vol. 3: 277p.
- ROSS PS. 2000. Marine mammals as sentinels in ecological risk assessment. **Hum. Ecol. Risk Ass.** 6(1): 29-46.
- SMITH JD, L PLUES, M HEYRAUD & RD CHERRY. 1984. Concentrations of the elements Ag, Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb and Zn, and the radionuclides ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in the digestive gland of the squid *Nototodarus gouldi*. **Mar. Environ. Res.** 13: 55-68.
- STORER TI, RL USINGER, RC STEBBINS & JW NYBAKKEN. 1989. **Zoologia geral**. São Paulo: Companhia Editora Nacional.
- TANAKA T, Y HAYASHI & M ISHAIZAWA. 1983. Subcellular distribution and binding of heavy metals in the untreated liver of the squid: comparison with data from the livers of cadmium and silver exposed rats. **Experientia** 39: 746-748.
- VIARENGO A & JA NOTT. 1993. Mechanisms of heavy metal cation homeostasis in marine invertebrates. **Comp. Biochem. Physiol.** 104C(3): 355-372.
- WAGEMANN R, R HUNT & J KLAVERKAMP. 1984. Subcellular distribution of heavy metals in liver and kidney of a narwhal whale (*Monodon monoceros*): an evaluation for the presence of metallothionein. **Comp. Biochem. Physiol.** 78C: 301-307.
- WAGEMANN R, S INNES & PR RICHARD. 1996. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. **Sci. Total Environ.** 186: 41-66.
- WALLACE WG & GR LOPEZ. 1997. Bioavailability of biologically sequestered cadmium and the implications of metal detoxification. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 147: 149-157.
- WELLS RS, HL RHINEHART, LJ HANSEN, JC SWEENEY, FI TOWNSEND, R STONE, DR CASPER, MD SCOTT, AA HOHN & TK ROWLES. 2004. Bottlenose dolphins as marine ecosystem sentinels: developing a health monitoring system. **EcoHealth** 1: 246-254.
- WHO. 1992. **Cadmium**. Geneva, Environment Health Criteria 134, International Programme On Chemical Safety, World Health Organization.