

Observações sôbre o comportamento de peixes em presença de certos compostos metálicos dissolvidos na água

SAMUEL MURGEL BRANCO

Biologista do Laboratório Central do D. A. E.

Uma das muitas utilizações da água fornecida para abastecimento público consiste na acumulação desta em recipientes de tamanhos variáveis, para criação de peixes ornamentais, em residências particulares, ou manutenção de peixes comestíveis, de água doce (especialmente carpas) para mercado. Sucede que, em várias ocasiões, tem sido solicitada nossa presença a fim de estudar as possíveis causas da morte de peixes que se dá em tais criadouros, atingindo, geralmente, a totalidade dos espécimes existentes. Quasi sempre é imputada a culpa, por parte dos proprietários, à qualidade da água fornecida, ou a uma excessiva dosagem de cloro adicionada pelo serviço de abastecimento. Na verdade, entretanto, temos verificado que em quasi todos êsses casos, trata-se de uma intoxicação produzida por zinco proveniente de canos galvanizados da canalização doméstica que serve tais reservatórios: em todos os casos, a análise química da água armazenada revelou excessiva concentração dêsse metal, sendo ainda essa possibilidade confirmada pelo fato de se tratar, sempre, de canalização nova, em que a galvanização ainda se encontra mais ou menos intacta.

Alguns fatos, entretanto, chamaram desde o início a nossa atenção, nessas ocorrências, levando-nos, assim, a proceder a algumas pesquisas em tôrno do assunto:

1. Temos verificado que em todos os casos ocorridos, de nosso conhecimento, a intoxicação dos peixes ocorreu logo após ao emulsionamento de ar na água, que se verifica, com certa frequência, nas tubulações do sistema de abastecimento público sempre que ocorre um distúrbio no sistema de propul-

são, entrada de ar nos canos da rêde ou aumento de pressão no sistema. A água sai, então, da torneira, com aspécto leitoso, graças a minúsculas bôlhas de ar que contém e que vai perdendo aos poucos, até tornar-se, novamente, límpida e transparente.

2. Ao iniciarmos um estudo a respeito, deparamos com uma bibliografia totalmente contraditória, àcêrca da toxidez do zinco sôbre os peixes. Com efeito, enquanto que Rushton (31) afirma que 1.000 p.p.m. de sulfato de zinco não produzem nenhum efeito sôbre trutas durante um dia, Affleck (3) cita o caso de intoxicação por êsse metal, atingindo 54% de 628 trutas jovens, com uma concentração de apenas 0,01 p.p.m. do elemento; Jones (19) e Oshima (28) afirmam que sulfato e cloreto de zinco, em concentrações de 0,3 a 0,7 p.p.m. são decididamente tóxicos a peixes, que podem morrer em apenas 12 horas de contacto com a substância; O mesmo Rushton afirma, em um trabalho posterior (32) que carpas jovens podem morrer em um dia de exposição a 1 p.p.m. de cloreto de zinco; Ellis (14) observou que peixes vermelhos não sofrem aparentemente nenhum efeito quando em presença de 100 p.p.m. de sulfato de zinco, em águas duras, enquanto que 1.000 p.p.m. constitui uma dose rapidamente fatal; Kleerekoper (24), estudando um caso de mortandade de peixes causada pelo zinco, em um tanque de criação, acredita que a reação entre o CO_2 da água e o zinco dos canos galvanizados, dê origem a bicarbonato de zinco que é tóxico em concentrações de 5 a 10 p.p.m. em zinco; Finn (15) refere-se a uma mortandade de peixes causada por 1 p.p.m. de zinco enquanto

que Goodman (16) estudando os mesmos peixes, no mesmo aquário, afirma que aqueles podem resistir a concentrações de 8 a 11 p.p.m. de zinco e acredita que a diversidade de dados se deva a um aumento adaptativo, da resistência dos peixes, etc.

A simples observação de tão grandes divergências, a respeito da toxidez dessa substância, levou-nos a acreditar na possibilidade de algum outro fator, existente na água, com ação sinérgica, (aumentando a toxidez do elemento, ou a sensibilidade do peixe a baixas concentrações) ou antagonica (baixando a toxidez do metal ou elevando o limiar de sensibilidade do peixe), uma vez que tais discrepâncias nem sempre podem ser explicadas por diferença dos compostos usados ou das espécies de peixes consideradas, como pretendem Leger (15) e outros. Realmente, não se pode negar, e as nossas próprias experiências confirmam, a existência de uma diferença de intensidade de ação tóxica do metal quando combinado a diferentes ânions, mas essa razão não é suficiente para explicar as grandes divergências encontradas entre dados de pesquisadores que se utilizaram dos mesmos compostos. O mesmo se pode dizer com relação à resistência específica dos peixes.

Por outro lado, a curiosa coincidência por nós observada, de as intoxicações por zinco se darem sempre simultaneamente com o emulsionamento de ar na água, faz-nos pensar em duas possibilidades: a de um maior desprendimento de zinco, nos canos, por efeito das variações bruscas de pressão, ou em alguma outra interferência mais direta, dêsse arejamento, no processo.

As nossas experiências eram feitas em frasco de Becker, com capacidade para dois litros, que enchemos com água, à qual adicionávamos quantidades crescentes de compostos de zinco. Nessa água eram colocados peixes de pequeno tamanho (2 a 7 cm de comprimento) especialmente: Peixes vermelhos (*Carassius auratus*) carpas jovens (*Cyprinus carpio*) e várias espécies de Guarú-guarus ou Barrigudinhos, (fam. *Cyprinodontidae*). A reação dos peixes ao ambiente criado pela substância dissolvida, era observada por meio de contagem dos batimentos operculares, levando-se em consideração, entretanto, a variação de temperatura da água e a excitabilidade do

peixe causada especialmente por movimentos ou ruídos no laboratório. Essa excitabilidade era evitada envolvendo-se a cuba em uma faixa de papel escuro, com uma pequena janela que podia ser aberta ou fechada, para observação e contagem dos movimentos respiratórios. Os compostos de zinco por nós utilizados foram: Sulfato de zinco, Bicarbonato de zinco, Dimetilditiocarbamato de zinco e Cloreto de zinco. Além disso, foram realizadas experiências, também, com Sulfato de cobre. O arejamento do meio, sempre que utilizado para testar a influência do ar, era feito por meio de um arejador comum, de aquários ornamentais, que movimenta o ar por meio de vibração, não possuindo pistão: êsse arejador é provido de um tubo de borracha que termina em um bocal difusor de ar. Em algumas experiências, em que era necessário arejar 2 ou mais cubas ao mesmo tempo, colocamos tubos bifurcados, providos de torneiras de vidro intercaladas as quais, uma vez abertas, permitiam a saída do ar por um ou dois ramos laterais.

Logo no início de nossas experiências, deparamos com um novo enigma: quando colocávamos um peixe vermelho, de aproximadamente 4cm. de comprimento, em presença de 40 p.p.m. de Bicarbonato de zinco, em uma cuba de 2 litros, êsse peixe vinha a morrer em cerca de 15 minutos. Entretanto, retirando-se êsse peixe e colocando-se, em seguida, **na mesma solução** um segundo peixe, êste se mantinha vivo, não demonstrando nenhuma reação fisiológica em 4 horas de permanência. Essa experiência foi repetida inúmeras vezes, sempre com os mesmos resultados. Observamos, ao mesmo tempo, que a solução de zinco em que era colocado o peixe, tornava-se bastante turva, enquanto que em uma outra cuba, com um peixe idêntico, mas com água pura, esta se mantinha inalterada quanto ao aspecto físico. Filtrando a solução turva, verificamos a existência de uma espessa mucilagem coagulada, que ficava retida no papel de filtro; e, o que era mais interessante: os testes qualitativos, por meio de solução de Ferrocianeto de potássio, revelaram quasi ausência do metal no filtrado, enquanto que davam resultados fortemente positivos na mucilagem retida pelo papel. Isto parece explicar satisfatoriamente os fatos acima ci-

tados: o metal provocava a coagulação da mucilagem das brânquias do peixe, ficando retido totalmente por aquela, enquanto que a água ficava isenta do elemento tóxico. Naturalmente, isto somente pode ocorrer em recipientes de pequeno volume.

Um fato, porém, causou-nos ainda maior surpresa: o de que aquela água tornada inócua, a qual revelava ainda a presença de pequenas quantidades de zinco insuficientes, entretanto, para produzir qualquer reação fisiológica nos peixes em 4 horas de permanência, uma vez arejada, em presença de um peixe, tornava-se novamente tóxica causando sua morte em 30 minutos.

Repetimos essa experiência, com vários compostos de zinco, obtendo os seguintes resultados:

1. Peixe (Guarú-guarú) colocado em solução de Cloreto de zinco a 5 p.p.m.: sem arejamento, não sofre nenhuma alteração em 1 semana de exposição ao tóxico; com arejamento, morre em 24 horas aproximadamente. (Foi colocado um peixe em água pura, com arejamento constante, para contrôlo, o qual não sofreu, também, nenhuma alteração).
2. Peixe (Guarú-guarú) colocado em solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,5 p.p.m.: sem arejamento, não sofre nenhuma alteração em 1 semana de permanência; com arejamento, morre em 18 horas aproximadamente. Com 1 p.p.m. morre em 12 horas, com ou sem arejamento.
3. Foi experimentado arejar a solução de cobre ou de zinco, durante 24 horas consecutivamente, antes de nela ser colocado o peixe. Suspendendo-se a aeração no momento em que era colocado o peixe, os resultados foram idênticos aos das experiências em que não havia arejamento.
4. O Dimetilditiocarbamato de zinco mostrou-se particularmente ativo: uma solução de 0,01 p.p.m. mata um peixe (Guarú-guarú) em 12 horas, com arejamento.

DISCUSSÃO

Essas experiências, que foram repetidas dor nós inúmeras vezes, fazem supôr uma influência exercida pelo arejamento, elevando o grau de toxidez dos compostos metálicos. Como, porém, conciliar isso, com o fato, geralmente aceito, de que: "Em baixos níveis de oxigênio dissolvido, os peixes sucumbem a concentrações de substâncias tóxicas que êles podem tolerar quando em presença de níveis elevados de oxigênio."? (Clarence M. Tarzwell) ou, em outras palavras, de que o oxigênio geralmente aumenta a resistência dos organismos à ação de substâncias tóxicas? (35, 37).

Parece-nos (e as nossas experiências o demonstram até certo ponto) que êsse aumento da ação tóxica se deve não a uma elevação do nível de sensibilidade fisiológica do animal, mas sim a um fenômeno de natureza meramente coloidal. Os autores concordam, geralmente, com o fato de que a morte de peixes submetidos aos metais pesados se deve à asfixia, causada pela coagulação do muco sôbre as brânquias, de maneira a torná-las impermeáveis à passagem do oxigênio e demais gases na respiração. (Doudoroff e Katz (12), Carpenter (7), (8) e (9), Behrens (5), Ellis (14), Jones (18),(19), (20) e (21), Westfall (34) etc. Por outro lado, é sabido que a coagulação dos colóides é facilitada pela agitação, que aumenta a freqüência dos contactos entre as micelas que os constituem (Daniels (10). Assim, o simples batimento de certos colóides pode produzir um notável aumento de sua consistência física, como por exemplo, na transformação do crême de leite em manteiga.

Desta forma, o borbulhar de ar ou o emulsionamento dêste na água teria um efeito de natureza física e não química, aumentando a precipitação dos colóides, sob a ação dos metais. A não existência de um efeito químico de aumento de toxidez por excesso de ar dissolvido ou formação de um óxido do metal, mais tóxico que os compostos testados, parece pemonstrada pelas experiências que fizemos, de borbulhar ar na solução, durante 24 horas, antes que nesta fôsse colocado, o peixe. O ar precisa ser borbulhado em presença do peixe e do metal tóxico.

CONCLUSÕES

Os casos estudados de intoxicação pelo zinco, de peixes em aquários ornamentais ou em tanques de peixarias, sempre coincidindo com o emulsionamento de ar e a presença de canos novos, galvanizados, na instalação, podem ser explicados do seguinte modo:

1. Os canos galvanizado, quando novos, isto é, quando ainda possuem quantidade apreciável de zinco no seu interior, fornecem à água certa quantidade desse metal que, entretanto, é insuficiente, na maioria dos casos, para produzir efeitos tóxicos ou asfixia, por coagulação do muco nas brânquias.

2. A ocorrência de ar emulsionado aumenta a probabilidade de coagulação da mucilagem nas brânquias, tornando a assim, mais eficiente a ação do metal na asfixia do peixe. Não se deve, também, desprezar a possibilidade de um maior desprendimento de zinco dos canos, nessas ocasiões, provocada pelos golpes da água no seu interior.

3. O fenômeno acima estudado explica, ainda, o motivo de tantas divergências encontradas na bibliografia especializada, com relação às dosagens do zinco, tóxicas a peixes.

4. O comportamento do cobre, com respeito à toxidez para peixes, é idêntico ao do zinco.

5. Outras pesquisas deverão ser efetuadas procurando:

a) Demonstrar melhor a ação física da agitação, na coagulação de substâncias protéicas, mucilaginosas.

b) Experiências do tipo das já realizadas, utilizando-se outros metais pesados, além do zinco e cobre.

c) Determinação mais precisa da concentração limiar de toxidez dos vários compostos solúveis de zinco e outros metais, com e sem arejamento.

BIBLIOGRAFIA

- Abbott, G. A., "A Chemical Investigation of Devils Lake, North Dakota". Proc. Indiana Acad. Sci., 34, 181-184 (1924).
- Affleck, R. J., "The Effect of Galvanized Iron Pipes on Water in a Trout Hatchery". Australian Jour. Sci. 14, 131 (1952).
- Affleck, R. J., "Zinc Poisoning in a Trout Hatchery". Australian Jour. Marine and Freshwater Res., 3, 1942-169 (1952).
- Bandt, H. G., "Über verstärkte Schädwirkungen auf Fische, insbesondere über erhöht Giftwirkung durch Kombination von Abwassergiften". Beitrage Wasser, Abwasser-u. Fishereichemie, N.º 1, 15-23 (1946).
- Behrens, B., "Zur Pharmacologie des Bleis. IV Mitteilung. Über den Mechanismus der Bleivergiftung von Fischen". Ach. exp. Pathol. u. Pharmacol., 137, 311-314 (1928).
- Burghduff, A. E., "An Aerating Device for Use in the Transportation of Fish; Discussion". Trans. Amer. Fisheries Soc., 69, 296-299 (1939). (Publ. 1940).
- Carpenter, K. E., "On the Biological Factors Involved in the Destruction of River-Fisheries by Pollution due to Lead Mining". Ann. Appl. Biol., 12, 1-13 (1925).
- Carpenter, K. E., "The Letal Action of Soluble Metallic Salts on Fishes". Brit. Jour. Exp. Biol., 4, 378-390 (1927).
- Carpenter, K. E., "Further Researches on the Action of Metallic Salts on Fishes". Jour. Exper. Zool., 56, 407-422 (1930).
- Daniels, F., "Outline of Physical Chemistry". John Wiley and sons. N. York, 713 pgs. (1948).
- Doudoroff, P., "Some Recent Developments in the Study of Toxic Industrial Wastes". Proc. Fourth. Pacific North-west Industrial Waste Conf., State Coll. of Washington, Pullman, Wash., pp. 21-25 (1952).
- Doudoroff, P. and M. Katz., "Critical Review of Literature on the Toxicity of Industrial Wastes and their Components to Fish. II The Metals, as Salt "Sewage and Industrial Wastes", 25 (N.º 7), 802-839, July 1953.
- Ebeling, G., "Über die Giftigkeit einiger Schwermetallsalze and Hand eines Falles aus der Praxis". Zeits. Fischerei, 25, 49-61 (1928).
- Ellis, M. M., "Detection and Measurement of Stream Pollution". Bull. N.º 22 u. s. Bur. of Fisheries; Bull. Bur. Fisheries, 48, 365-437 (1937).
- Finn, J., "Saving Fish from Metal Poisons". Eng. News-Record, 125, 9 (1940).
- Goodman, J. R., Toxicity of Zinc for Rainbow Trout (*Salmo gairdnerii*) California Fish and Game, 37, 191-194 (1951).
- Grindley, J., "Toxicity to Rainbow Trout and Minnows of some Substances known to be Present in Waste Water Discharged to Rivers". Ann. Appl. Biol., 33, 103-112 (1946).
- Jons, J. R. E., "The Toxic Effects of Heavy Metal Salts on the Three-Spined Stickeebeck (*Gasterosteus aculeatus*)". Jour. Exp. Biol., 12, 165-173 (1953).

19. Jones, J. R. E., "The Relation between the Electrolytic Solution Pressures of the Metals and the Toxicity to the Stickleback (*Gasterosteus aculeatus* L.)". *Jour. Exp. Biol.*, 16, 425-437 (1939).
20. Jones, J. R. E., "The Relative Toxicity of Salts of Lead, Zinc and Copper to the Stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) and the Effect of Calcium on the Toxicity of Lead and Zinc Salts". *Journ. Exp. Biol.*, 15, 394-407 (1938).
21. Jones, J. R. E., "A Study of Zinc Polluted-River Ystwyth in North Cardigan-shire, Wales". *Ann. Appl. Biol.*, 27, 368-378 (1940).
22. Jones, J. R. E., "The Oxygen Consumption of *Gasterosteus aculeatus* L. in Toxic Solutions". *Jour. Exp. Biol.*, 23, 298-311 (1947).
23. Jones, J. R. E., "The Reactions of *Pygosteus pungitius* L. to Toxic Solutions". *Jour. Exp. Biol.*, 24, 110-122 (1947).
24. Kleerekoper, H., "A Case of Mortality of Fish and its Cause". (Portuguese, English Summary). *Serv. Inform. Agric., Min. Agric., Rio de Janeiro, Brasil*, 25 pp. (1946).
25. Léger, L., "Études sur l'action nocive des produits de déversements industriels chimiques dans les eaux douces. 2.^o série. Eaux de décapage des métaux". *Ann. Univ. Grenoble*, 24, 41-122 (1912).
26. Marsh, M. C., "Notes on the Dissolved Content of Water in its Effect upon Fishes". *Bull. Bur. Fisheries*, 28 (Part 2), 891-906 (1908). (Publ. 1910).
27. Mazing, I. A., and Kalekina, M. V., "Rendering Harmless Waste Waters from Fiber Factories". (Russian) *Bumazh. Prom. (Paper Ind., U. R. S. R.)*, 18, 22-24 (1940).
28. Oshima, S., "On the Toxic Action of Dissolved Salts and their Ions upon Young Eels (*Anguilla japonica*". *Journ. Imperial Fisheries Exp. Sta. (Japanese)*, N.º 2, 139-193 (1931).
29. Podubsky, V., and Stedronsky, E., "Venomous (Toxic) Effects of some Metals on Fishes and River Crabs (Crayfish) (Czech; English Summary) *Sborník. Ceskoslov. Akad. Zemedelske*, 1e, 206-222 (1948). (Publ. 1949).
30. Podubsky, V., and Stedronsky, E., "Influence of Zinc on Fish Spawn, and Hatched Fry and on *Daphnia* in Water of Varying Alkalinity". (Czech; Russian Summary) *Sborník. Ceskoslov. Akad. Zemedelske*, 25, 441-448 (1952).
31. Rushton, W., "Biological Notes". *Salmon and Trout Mag.*, N.º 28, 42-51 (1922).
32. Rushton, W., "Biological Notes". *Salmon and Trout Mag.*, N.º 125, 57-61 (1949).
33. Schaut, G. G., "Fish Catastrophes during Droughts". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 31, 771-822 (1939).
34. Schmidt-Nielsen, S., "Zur Kenntnis der Ciftigkeit eisen und kupferhaltiger Abwasser Fischen gegenüber". *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Forth.*, 11, 233-236 (1938). (Publ. 1939).
35. Tarzwell, C. M., "Dissolved Oxygen Requirements for Fishes", in *Oxygen Relationships in Streams* U. S. Department of Health, Education and Welfare. Cincinnati, U. S. A. 194 pgs. March, 1958.
36. Thomas, A., "Effects of Certain Metallic Salts upon Fishes". *Trans. Amer. Fisheries Soc.*, 44, 120-124 (1915).
37. Westfall, B. A., "Coagulation Film Anoxia in Fishes". *Ecology*, 26, 283-287 (1945).