

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MEDICINA VETERINÁRIA
HIGIENE VETERINÁRIA E PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO
DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL**

MICHELI DA SILVA FERREIRA

**CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO MARINHO
DO BRASIL**

**UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE**

**NITERÓI
2011**

MICHELI DA SILVA FERREIRA

CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO MARINHO DO BRASIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Doutor. Área de concentração em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal

Orientadora: Prof^a. Dr^a. ELIANE TEIXEIRA MÁRSICO

Co-orientadores: Prof. Dr. AGUINALDO NEPOMUCENO MARQUES JUNIOR

Prof. Dr. RICARDO ERTHAL SANTELLI

Niterói
2011

MICHELI DA SILVA FERREIRA

CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO MARINHO DO BRASIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Doutor. Área de concentração em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal

Aprovada em 31 de outubro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Eliane Teixeira Mársico – Orientadora
UFF

Prof. Dr. Aguinaldo Nepomuceno Marques Junior – Co-orientador
UFF

Prof. Dr. Sergio Borges Mano
UFF

Prof. Dr. Carlos Adam Conte Junior
UFF

Prof. Dr. Thiago da Silveira Álvares
UFRJ

Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus
UFRJ

Niterói
2011

AGRADECIMENTOS

À Deus por todos os acontecimentos na minha vida, tanto os bons, para me fazer acreditar que mereço coisas boas, como os ruins, para me fazer aprender com os erros e as dificuldades. Obrigada pela vida que tenho!

Ao meu marido, Fabio Otero Ascoli, por me amar e respeitar, permanecendo ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza na jornada que percorremos juntos, o que certamente influencia em todos os outros aspectos de uma vida feliz e equilibrada. Te amo!

Aos meus sogros, Marcelo Ferreira Ascoli e Maria Cecília Otero Ascoli, e todos os membros da família do meu marido, por me respeitarem, incentivarem e por me acolherem, me fazendo ser e ter uma nova família.

À minha avó, por sempre me abraçar com muito carinho!

À minha orientadora e amiga, Eliane Teixeira Mársico, pelo seu lado humano de ser, por acreditar em mim e por todo o apoio nos momentos de crise, me oferecendo um ombro amigo e acolhedor quando precisei, me dando força para continuar e enxergar as coisas de diferentes ângulos.

Ao professor Sérgio Borges Mano, coordenador do curso de Pós-graduação em Medicina Veterinária, por acreditar em mim e pelo apoio profissional que sempre me incentivou. Obrigada pelas aprazíveis conversas, risadas e pelos gatos, que são as novas paixões da minha vida.

Ao amigo e professor Carlos Adam Conte Junior, pelo apoio, pela companhia, por compartilhar comigo as dificuldades que surgiram ao longo deste trabalho e por vibrar com cada etapa cumprida, sempre disposto a ajudar.

Ao professor Aguinaldo Nepomuceno Marques Junior, pelas novas idéias, pela parceria, pelas diversas saídas de trabalho a campo, pela companhia e por sempre conseguir me acalmar nos momentos de desespero durante a tese.

Aos pescadores e amigos de Itaipu, S. Chico e Jorge Hamilton, pela ajuda em todas as etapas de implantação da fazenda de mexilhões, coleta de peixes e

qualquer outra atividade relacionada ao trabalho de campo, além da ótima companhia e amizade que estabelecemos.

Ao meu amigo e professor Sérgio Carmona de São Clemente pela eterna orientação, desde os meus primeiros passos na vida acadêmica, e por todos os momentos de agradável convivência e alegria.

À amiga e professora Monica Queiroz de Freitas pelo incentivo, companhia e momentos de alegria.

Aos meus amigos da Coordenação de Pós-graduação em Medicina Veterinária, Drausio Ferreira, André Veiga e Mariana Ferreira, pela amizade, companhia e convivência sempre agradável durante todo o tempo em que estamos juntos.

À amiga Maria Teresa Bueno, pelas conversas de extrema importância na minha vida, essenciais para me ajudar a enxergar as coisas de uma maneira clara e objetiva. Pelo carinho e amparo nos momentos em que precisei.

Aos meus amigos, pelos momentos de descontração e risadas que fazem da vida mais leve e divertida. Todos representam um pouco de tudo que eu sou.

Aos meus animais de estimação, cães e gatos, que me fazem enorme companhia em casa e me mantêm sempre alerta e acreditando no lado sublime e ingênuo da vida.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, que consistiu numa grande etapa da minha vida.

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro durante o curso de doutorado.

SUMÁRIO

RESUMO, p. 7

ABSTRACT, p. 8

LISTA DE ILUSTRAÇÕES, p. 9

1 INTRODUÇÃO, p. 10

2 REVISÃO DE LITERATURA, p. 13

2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL POR METAIS TRAÇO, p.13

2.2 O CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO, p. 14

2.3 EXPOSIÇÃO AO MERCÚRIO, p. 17

2.3.1 Toxicidade, p.17

2.3.2 Pescado como principal fonte de exposição humana, p. 19

2.4 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PESCADO NO BRASIL, p. 20

2.5 LEGISLAÇÕES NACIONAIS E INTERNACIONAIS RELACIONADAS COM MERCÚRIO EM PESCADO, p. 23

2.6 AVALIAÇÃO DE RISCO, p. 24

3 DESENVOLVIMENTO, p. 27

3.1 ARTIGO I: “METAIS TRAÇO EM MEXILHÕES *Perna perna* DA COSTA BRASILEIRA”. Enviado para Revista do Instituto Adolfo Lutz, p. 28

3.2 ARTIGO II: “TOTAL MERCURY IN FISH *Trichiurus lepturus* AND *Micropogonias furnieri* FROM A TROPICAL ESTUARY”. Enviado para revista “Chemistry and Ecology”, p. 45

3.3 ARTIGO III: “MERCÚRIO TOTAL EM PESCADO MARINHO DO BRASIL”. Aceito pela Revista Brasileira de Ciências Veterinárias, p. 63

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS, p. 82

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 85

6. ANEXO, p. 91

RESUMO

O mercúrio (Hg) é um metal altamente tóxico que pode ser acumulado por organismos aquáticos, bons indicadores de biodisponibilidade de metais na água. O consumo destes organismos pode representar risco à saúde do homem, uma vez que a principal via de intoxicação do ser humano pelo Hg é pelo consumo de pescado e derivados. Portanto, o objetivo deste estudo foi traçar um perfil do grau de contaminação por metais através de uma revisão de literatura sobre a distribuição de metais traço em mexilhões *Perna perna* na costa brasileira, através da determinação mercurial de atum *in natura* (*Thunnus albacares*) e em conserva (*Thunnus* sp.), meca (*Xiphias gladius*), corvina (*Micropogonias furnieri*), peixe espada (*Trichiurus lepturus*), camarão (*Litopenaeus vannamei*), raia (*Pteroplatytrygon violacea*) e na coluna d'água da enseada de Itaipu por meio da análise de mexilhões *Perna perna* obtidos de uma fazenda experimental instalada na região. O mercúrio total (HgT) foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por arraste de vapor a frio (EAA-VF) e baseada no diferencial Zeeman (Lumex®). Os maiores teores médios de HgT foram observados nas amostras de meca ($0,393 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo estatisticamente diferente das demais espécies estudadas, e seguida pela raia ($0,224 \mu\text{g.g}^{-1}$), atum *in natura* $0,187 \mu\text{g.g}^{-1}$, atum em conserva $0,169 \mu\text{g.g}^{-1}$, corvina $0,124 \mu\text{g.g}^{-1}$, peixe espada $0,078 \mu\text{g.g}^{-1}$, e camarão $0,058 \mu\text{g.g}^{-1}$. O meca foi a única espécie que ultrapassou o limite máximo recomendado para peixes predadores, sendo imperativo um alerta das organizações sanitárias pelo consumo frequente desta espécie. Além do meca, o consumo das outras espécies estudadas pode constituir risco à saúde humana dependendo da frequência de ingestão, exceto o camarão que, apesar de apresentar as menores médias, indicou aumento da contaminação por Hg na Baía de Sepetiba. Pelo homem ocupar o topo da cadeia trófica, pode haver um risco de contaminação mercurial pela ingestão frequente de peixes carnívoros. Os mexilhões e a corvina demonstraram ser úteis como biomonitores da contaminação por Hg na água e evidenciaram a existência do metal na enseada de Itaipu, embora em pequenas concentrações nos moluscos. A corvina acumulou mais HgT que o peixe espada devido ao hábito de vida de permanecer no estuário até a maturidade, indicando a presença de alguma fonte antropogênica de Hg. Os valores de HgT encontrados foram comparados com os estabelecidos por legislações internacionais a partir dos conceitos de ingestão diária e semanal. Em mar aberto, o meca e o atum podem ser potenciais bioindicadores de poluição por Hg e, dependendo da frequência de consumo, com exceção do camarão, as espécies estudadas podem constituir risco à saúde humana.

Palavras-chave: mercúrio, mexilhões, peixes carnívoros.

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a highly toxic metal and accumulates in aquatic organisms, which makes them good indicators of metals bioavailability in water. The ingestion of these organisms may be a risk to human health, because the major route of human Hg contamination is the consumption of seafood. The aim of this study was to observe the Hg contamination of fishery through a literature review about the distribution of trace metals in mussels *Perna perna* on the Brazilian coast, the determination of Hg in fresh tuna (*Thunnus albacares*) and canned tuna (*Thunnus* sp.) meca (*Xiphias gladius*), whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*), swordfish (*Trichiurus lepturus*), shrimp (*Litopenaeus vannamei*), ray (*Pteroplatytrygon violacea*) and the Itaipu water column by analyzing mussels *P. perna* obtained from an experimental farm at the region. Total mercury (HgT) was determined by cold vapour atomic absorption spectrometry (CV AAS) and atomic absorption spectrophotometry based on the direct Zeeman (Lumex ®). The highest average levels of HgT were found in samples of meca ($0.393 \mu\text{g.g}^{-1}$), being statistically different from the other species studied, followed by ray ($0.224 \mu\text{g.g}^{-1}$), fresh tuna ($0.187 \mu\text{g.g}^{-1}$), canned tuna ($0.169 \mu\text{g.g}^{-1}$), whitemouth croaker ($0.124 \mu\text{g.g}^{-1}$), swordfish ($0.078 \mu\text{g.g}^{-1}$) and shrimp ($0.058 \mu\text{g.g}^{-1}$). Meca was the only species that exceeded the recommended limit of Hg for predatory fish, and people should be warned by health organizations about regular consumption of this species. Consumption of the other species studied also may be a risk to human health depending on the frequency of intake, except shrimp, despite the lowest average, showed an increase of Hg contamination in Sepetiba Bay. There may be a risk of Hg contamination specially by man, which occupy the top of the food chain, in consuming carnivorous fish. The mussels and whitemouth croaker were useful as biomonitors of Hg contamination in water and showed the presence of this metal in the Itaipu embayment, although in small concentrations in the mollusks. The whitemouth croaker accumulated more HgT than the swordfish due to the life habit of remaining in the estuary until the maturity, indicating the presence of anthropogenic source of Hg. HgT values were compared to those established by international regulations based on daily and weekly intake. In the ocean, meca and tuna may be potential bioindicators of HgT pollution and, depending on the frequency of consumption, except shrimp, the species studied may be a risk to human health.

Key-words: Mercury, mussel, carnivorous fish.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Fig. 1 Ciclo biogeoquímico do mercúrio, f. 15
- Fig. 2 Consumo *per capita* aparente de pescado comparado à produção nacional entre 1996 e 2009, f. 22
- Quadro 1 Valores de ingestão diária e semanal máxima recomendada por agências de saúde internacional de Hg orgânico e inorgânico, rotas de exposição, duração da intoxicação e dados para caracterização de desenvolvimento de toxicidade dos compostos mercuriais, f. 27

1 INTRODUÇÃO

Os metais traço ocorrem naturalmente em pequenas concentrações em todos os compartimentos abióticos (sedimentos, solos, água e atmosfera). Todavia, as contribuições antropogênicas oriundas de efluentes domésticos e os industriais representam as principais fontes de metais para o ambiente aquático, sobretudo via descargas fluviais. O mercúrio é um metal encontrado em reservas do minério cinábrio e possui diversas formas químicas, entre as quais as formas orgânicas, que são extremamente tóxicas para a saúde humana.

O aumento da urbanização em inúmeras regiões resulta em intensas atividades agrícolas, industriais e mineradoras para atender à crescente demanda de produtos e alimentos. Muitas dessas atividades utilizam o mercúrio em alguma etapa do processamento cujos despejos ocorrem, muitas vezes, nos ecossistemas aquáticos. O Hg pode apresentar espécies químicas estáveis em solução, o que pode gerar acumulação na coluna d'água atingindo concentrações relativamente elevadas comprometendo o ecossistema e, conseqüentemente, a biota aquática.

Uma das características da poluição por Hg é a persistência no ambiente que, aliado às características de alta toxicidade, altas taxas de absorção e baixas taxas de excreção se acumulam em organismos vivos, atingindo o homem, localizado no topo da cadeia alimentar, principalmente pelo consumo de pescado e derivados. Diversos organismos aquáticos são utilizados como biomonitores de poluição por Hg e outros elementos traço, constituindo bons indicadores de biodisponibilidade de metais no ambiente aquático. Desta forma, os organismos filtradores constituem a biota de eleição para monitoramento de ecossistemas e avalia-se os representantes predadores de alto valor comercial e consumo expressivo para proteção à saúde pública. Diversos organismos aquáticos, como os peixes, são utilizados para avaliação da poluição crônica por Hg, constituindo bons indicadores de

biodisponibilidade de metais no ambiente aquático. Além disso, a principal via de intoxicação do ser humano por Hg é através do consumo de pescado e seus derivados provenientes de locais contaminados, o que pode representar sério risco à saúde humana.

O Hg foi responsável por várias tragédias humanas no mundo em função da utilização industrial ou agrícola, tendo como consequência a contaminação de alimentos e exposição humana com surtos de intoxicação, algumas vezes de alta gravidade, como foi o caso de Minamata, Niigata, Iraque e Guatemala. Nos locais onde um acidente ecológico acontece, é imperativo a implantação de programas de monitoramento biológicos e, em locais com algum histórico de contaminação, em especial baías e enseadas, onde há pouca circulação de água, é indispensável o acompanhamento da contaminação como medidas preventiva à população e para possíveis interferências do poder público. Esse tipo de monitoramento se caracteriza pela utilização de organismos para detectar a biodisponibilidade de metais na coluna d'água e/ou na água intersticial do sedimento a partir da água, da alimentação ou de ambas. Esses organismos são denominados biomonitores e oferecem informações sobre a variação temporal e geográfica na concentração do contaminante, além da concentração no organismo geralmente estar relacionada à contaminação do meio.

Considerando que os alimentos (com destaque para o pescado e seus derivados) são a principal via de contaminação por metais tóxicos, para pessoas que não possuem exposições ocupacionais, adicionando-se à interação entre o ambiente e os organismos que nele habitam, o objetivo deste estudo foi traçar um perfil do grau de contaminação por mercúrio total (HgT) em pescado de consumo e comercialização expressivos no Brasil.

Constituíram objetivos específicos deste estudo: traçar um perfil do grau de contaminação por metais através de uma revisão de literatura sobre a distribuição de metais traço em mexilhões *Perna perna* na costa brasileira; avaliar o grau de contaminação mercurial na enseada de Itaipu a partir de análises de organismos filtradores e predadores de expressivo consumo pela população; traçar um perfil do nível de contaminação por Hg em espécies marinhas oriundas de enseadas e estuários e em espécies oceânicas; instalar uma fazenda marinha de mexilhões da espécie *Perna perna* em um ponto específico da enseada de Itaipu para avaliar a bioacumulação de Hg com utilização de um biomonitor; e estimar, a partir dos

conceitos de ingestão de Hg diária e semanal recomendadas por agências de saúde internacionais, o risco à saúde humana pelo consumo de atum *in natura* (*Thunnus albacares*) e em conserva (*Thunnus* sp.), meca (*Xiphias gladius*), corvina (*Micropogonias furnieri*), peixe espada (*Trichiurus lepturus*), camarão (*Litopenaeus vannamei*) e raia (*Pteroplatytrygon violacea*).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL POR METAIS TRAÇO

Os metais traço estão presentes naturalmente no ambiente em pequenas concentrações, proveniente da atividade vulcânica e do intemperismo das rochas, entretanto, as atividades antropogênicas constituem a fonte mais preocupante desses elementos para o ambiente aquático. O aumento da demanda por diversos produtos manufaturados da civilização moderna resulta na poluição ambiental, um subproduto indesejável do desenvolvimento industrial e urbano. Mesmo com diversos relatos de acidentes ambientais de contaminação em determinadas regiões ao longo dos séculos, a poluição não havia alcançado a escala global em que se encontra atualmente. Inclusive áreas remotas do planeta como regiões polares, por exemplo, apresentam concentrações de mercúrio na cadeia alimentar e no ecossistema acima dos níveis naturais esperados para a região (POISSANT et al., 2008).

As autoridades mundiais, preocupadas com a abrangência e os perigos relacionados à contaminação ambiental, se reuniram em Estocolmo, na Suécia em 1972, na Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente Humano (UNEP, 2011). Esta foi a primeira conferência mundial a tratar sobre o assunto e considerado um evento histórico político internacional, essencial para criação de políticas de gerenciamento ambiental, o que mudou a perspectiva e valorizou muitas pesquisas realizadas com contaminantes químicos. Muitos países do mundo passaram a adotar rígidas legislações ambientais e a alterar processos tecnológicos altamente poluidores. Desta forma, a preocupação com a poluição ambiental tem se intensificado em todo o mundo, tanto pelo rápido processo de industrialização e crescimento populacional em torno de mares e lagoas, quanto por atividades

agrícolas e mineradoras, o que resulta em crescente utilização e despejo de substâncias químicas no ambiente, especialmente no ecossistema aquático.

Nas últimas décadas, houve uma redução significativa das emissões de fontes pontuais, como as oriundas de atividades industriais. Todavia, o aumento na demanda por combustíveis fósseis, além do crescimento das grandes áreas urbanizadas e atividades inespecíficas, como o despejo de rejeitos liberados inadequadamente no meio ambiente, levaram ao aumento relativo da importância deste tipo de fonte, classificada como difusa que se caracterizam por possuir emissão imprevisível e efeitos dependentes das características ambientais locais. Além disso, a legislação ambiental em vigor ainda é insuficiente para tratar adequadamente as emissões desse tipo de fonte, resultando no contínuo recebimento de grandes cargas de poluentes por extensas áreas do planeta de forma crônica (LACERDA; MALM, 2008).

Existem diversos poluentes oriundos de diferentes atividades antropogênicas, destacando-se o Hg, considerado um dos contaminantes químicos de maior importância ecotoxicológica do planeta. Por apresentar tendência à bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica, o Hg ocupa um lugar de destaque entre os contaminantes químicos, sendo considerado, pela Organização Mundial de Saúde (1990), um dos metais traço mais tóxicos no mundo. Em função da estabilidade química da sua forma volátil (Hg^0) na atmosfera, o vapor de Hg pode ser transportado para áreas remotas naturais distantes de fontes pontuais de contaminação, em escala global.

Diante desse cenário, os peixes são considerados bons bioindicadores para avaliar a contaminação em estuários por Hg e diferentes espécies são frequentemente utilizadas, pois a presença de Hg no pescado permite a avaliação da biodisponibilidade do metal em ambientes aquáticos (KEHRIG et al., 2002; WEIS; ASHLEY, 2007).

2.2 O CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO

Na natureza, o mercúrio pode se apresentar em diferentes formas químicas, das quais as mais importantes são o Hg elementar, também conhecido como Hg metálico (Hg^0), o mercúrio iônico em suas duas formas oxidadas: íon mercurioso

(Hg_2^{+2}) e íon mercúrico (Hg^{+2}); e as espécies metiladas; o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$]. A especiação do mercúrio em ambientes aquáticos é influenciada pela interação com a biota e complexos orgânicos e inorgânicos presentes na coluna d'água e sedimentos (MIRANDA et al., 2007).

O conhecimento do ciclo biogeoquímico do Hg no ambiente é de extrema importância para entender o grau de toxicidade deste elemento e seus compostos, pois mais de 85% da concentração total de Hg na biota encontra-se sob a forma de metilHg, indicando que a metilação desempenha um papel essencial na regulação do conteúdo de Hg nos compartimentos.

O ciclo biogeoquímico do mercúrio (figura 1) é caracterizado pelas várias rotas que este composto pode seguir no ambiente. Inicialmente, em mar aberto, a erosão dos sedimentos, onde o Hg está presente na forma de sais de sulfeto, é a primeira etapa na liberação lenta e natural do Hg para a água e atmosfera (MENDEZ et al., 2001). Na atmosfera, o Hg metálico entra em contato com o ar e pode ser oxidado pelo ozônio (ou outros oxidantes atmosféricos) para Hg^{2+} . O Hg oxidado pode complexar com outros íons presentes, como o cloreto, e formar HgCl_2 , que se depositará na água e no solo, podendo dar origem a forma metilada - MeHg ou se volatilizar e retornar para a atmosfera, na forma de Hg metálico, MeHg ou dimetilHg (BISINOTI; JARDIM, 2004).

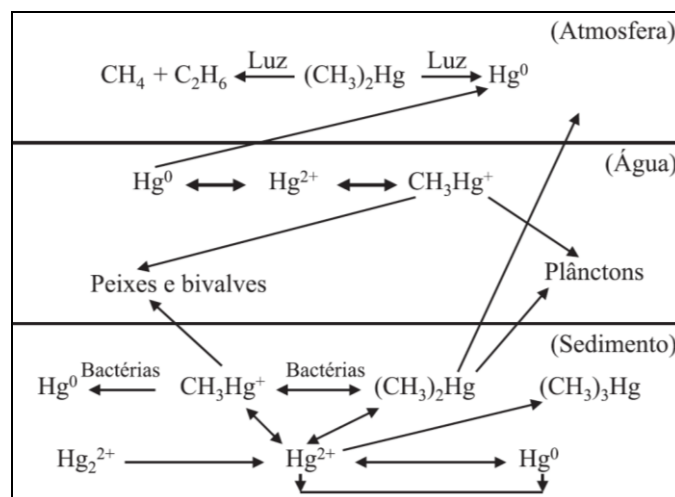


Figura 1 – Ciclo biogeoquímico do mercúrio.

Fonte: Bisinoti e Jardim, 2004

Além da deposição atmosférica por oxidação, o Hg alcança o ambiente aquático oriundo da erosão dos sedimentos e, principalmente, através das águas de

drenagem das bacias hidrográficas (“runoff” urbano), cujas características controlam a retenção do Hg no compartimento terrestre e seu transporte aos locais onde ocorre o processo de metilação via complexos processos químicos, hidrológicos e biológicos (MUNTHER et al., 2007).

A metilação é um dos processos mais importantes no ciclo do Hg, e consiste na conversão do mercúrio inorgânico em metilmercúrio (MeHg) pela complexação com a matéria orgânica dissolvida do ambiente, aumentando a solubilidade e a estabilidade do Hg na água, o que favorece a incorporação pelos organismos aquáticos e disseminação para águas costeiras adjacentes. O Hg pode ser metilado em condições aeróbias e anaeróbias, por ação biológica, mediado por microrganismos e fungos, ou por ação química, ou abiótica, que pode ocorrer via reação de transmetilação, por meio da radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e por reação com os ácidos fúlvico e húmico. A metilação é normalmente mediada por bactérias e favorecida em ambientes aquáticos anóxicos ou subóxicos, levemente ácidos, com concentrações elevadas de matéria orgânica dissolvida e elevadas taxas de decomposição (BISINOTI; JARDIM, 2004). A formação de metilHg em condições biológicas ocorre devido a um mecanismo relacionado com a metilcobalamina (vitamina B12), que pode estar presente no ambiente aquático como resultado de atividade microbiológica, apresentando como função, agir como co-fator organometálico para microrganismos, facilitando as reações de transferência enzimática de grupamentos metil (CH_3) para o íon Hg^{+2} (MALINOVSKY; VANHAECKE, 2011).

As características biogeoquímicas que fornecem condições mais propensas à metilação são locais com áreas de remanso, lagos marginais e de inundação e em reservatórios artificiais (Lacerda e Malm, 2008). No ambiente aquático, as formas inorgânicas do Hg se associam, em solução ou em suspensão, a ácidos orgânicos, sais, oxi-hidróxidos de ferro e manganês, minerais, matéria orgânica, entre outros. O tempo de retenção do Hg na coluna d’água também é dependente de características físico-químicas da água, da hidrodinâmica local e da forma de despejo, que interferem na formação das diferentes espécies de Hg e na ocorrência de cada uma destas espécies (PARAQUETTI et al., 2004). O Hg associado ao material particulado em suspensão possui tendência de sedimentar-se, enquanto o Hg dissolvido pode ser incorporado pela biota por apresentar-se biodisponível.

Nos ecossistemas aquáticos do Rio de Janeiro, existem algumas áreas que possuem condições favoráveis à metilação, como é o caso das Baías de Guanabara e Sepetiba. Ambas recebem impacto de efluentes industriais e urbanos, muitas vezes sem tratamento, de áreas próximas e densamente povoadas e industrializadas. Desta forma, o ecossistema das baías é altamente impactado com matéria orgânica e metais como o Hg, resultando em condições eutróficas devido à intensa produção primária e altas quantidades de material em suspensão (KEHRIG et al., 2002; LACERDA; MOLISANI, 2006). No ambiente aquático, o Hg pode se associar ao material particulado em suspensão e sedimentar por uma forte ligação química, o que pode resultar em uma diluição do metal e redução do seu tempo de residência na coluna d'água, com conseqüente diminuição da biodisponibilidade para os organismos (KEHRIG et al., 2002). Por outro lado, quando o sedimento é revolvido devido a eventos climáticos ou interferências humanas, o material particulado com o Hg depositado no sedimento retorna à coluna d'água e pode ser utilizado para alimentação de organismos aquáticos, que apresentam elevada capacidade de absorver os compostos de mercúrio, quer sejam de origem orgânica ou inorgânica.

O ciclo do Hg é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reinteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (BISINOTI; JARDIM, 2004).

2.3 EXPOSIÇÃO HUMANA AO MERCÚRIO

2.3.1 Toxicidade

Os efeitos tóxicos à saúde humana devido a exposições ocupacionais e não ocupacionais ao Hg são baseados nas conseqüências que este elemento apresenta nas células alvo dos sistemas biológicos. Como os estudos destes efeitos, por questões de código de ética, não podem ser conduzidos em humanos, as investigações em experimentos animais fornecem informações que sugerem danos neurológicos e outros problemas para a saúde humana (COUNTER et al., 2004). Os danos causados à saúde variam de acordo com a forma química do Hg e a via de exposição.

As graves consequências da exposição ao Hg puderam ser observadas em 1953, quando uma intoxicação epidêmica ocorreu na baía de Minamata, no Japão. Uma das maiores indústrias do Japão, produtora de acetaldeído e outros compostos químicos, despejou resíduos com MeHg nas águas da baía, extensivamente utilizada para pesca. Essa descarga ocorreu por vários anos durante os quais o MeHg foi gradualmente acumulado no organismo, até culminar com o aparecimento de uma doença, caracterizada por diversos sintomas neurológicos da população e má formações em crianças, que recebeu o nome de Doença de Minamata (FUJIKI; TAJIMA, 1992).

Em geral, a literatura descreve que uma porcentagem maior que 85% do total de Hg no tecido muscular dos peixes encontra-se na forma de MeHg, maior responsável pela toxicidade deste elemento e pela intoxicação na forma crônica, estando relacionada à ingestão de alimentos contaminados com os compostos orgânicos de Hg.

No organismo humano o MeHg é absorvido pelo trato gastrointestinal, alcançando o sangue e outros tecidos onde, prontamente, se liga aos grupos sulfidrílicos presentes nas proteínas (CASTOLDI et al., 2001). A meia-vida do MeHg no organismo é entre 20 a 70 dias (WHO, 1990), o que demonstra que este composto é excretado lentamente. Embora seja distribuído por todo o organismo, o efeito mais devastador do MeHg é no sistema nervoso central, devido à grande afinidade do MeHg pelas células nervosas. É um agente teratogênico, pois atravessa a barreira hematoencefálica e a placenta, no caso de gestantes, acumulando no sangue e cérebro do feto em desenvolvimento, mesmo em concentrações que não afetam a mãe quando ocorre exposição pré e perinatal (KERPER et al., 1992). Em crianças, afeta o desenvolvimento cerebral, e os danos são mais difusos e extensivos, incluindo efeitos na migração neuronal e na divisão celular (CASTOLDI et al., 2001; WHO, 1990). No cérebro adulto, a neurotoxicidade do MeHg é focal, envolvendo perda de neurônios do córtex visual e do cerebelo, o que resulta em parestesia, ataxia, dificuldade de articular palavras, sensação generalizada de fraqueza, fadiga e incapacidade de concentração, perda de visão e audição, coma e morte (WHO, 1990, EPA 2011). Contudo, os efeitos clínicos não são imediatos, podendo o período latente alcançar 10 anos. No caso de exposição ambiental, há relatos de casos, nos quais os sintomas clínicos tendem a se agravar

com o tempo, apesar de reduzida ou interrompida a exposição (YALLOUZ et al., 2001).

Os teores de MeHg e Hg variam amplamente entre diferentes espécies de peixes e entre algumas espécies oriundas de diferentes áreas. O hábito alimentar também influencia nos teores de MeHg nos peixes – peixes piscívoros (predadores) tendem a conter concentrações mais elevadas de MeHg, que representam cerca de 90% do HgT. Em peixes não predadores, a quantidade de MeHg pode representar 30% ou menos em algumas espécies.

A intoxicação aguda por Hg ocorre devido à inalação de vapores de Hg elementar, normalmente envolvendo exposições ocupacionais industriais ou em mineração de ouro (SOLIS et al., 2000). Poucos casos da forma aguda de intoxicação possuem relação com os compostos orgânicos do Hg, como um acidente de grande repercussão no meio científico, que envolveu a pesquisadora Karen E. Wetterhahn, do Dartmouth College, que manipulava dimetilmercúrio para estabelecer um padrão para toxicidade dos demais compostos de mercúrio envolvidos em sua pesquisa. Descreve-se que algumas gotas de dimetilmercúrio tenham caído sobre a luva de látex, permeado através desta e atingido a pele da pesquisadora, sendo o composto absorvido através da pele. A maneira exata pela qual a contaminação ocorreu não é conhecida, mas luvas de látex foram testadas para a permeação do composto envolvido e foi observado o tempo de permeação de 15 segundos no máximo. Os sintomas iniciais da intoxicação foram dificuldades de equilíbrio, fala, visão e audição, progredindo para o coma, seguido de óbito (MICARONI, 2000).

2.3.2 Pescado como principal fonte de exposição humana

O pescado é uma importante fonte de alimentação para populações em todo o mundo, constituindo um risco potencial caso esse alimento apresente algum grau de contaminação por Hg.

O Hg é o único metal que reconhecidamente causou óbitos em humanos via ingestão de organismos aquáticos contaminados devido à contaminação ambiental (BARKAY et al., 2003; DOREA et al., 2003). Além disso, é o único metal capaz de aumentar a concentração à medida que aumenta o nível trófico da espécie em quase todas as cadeias alimentares, processo denominado biomagnificação (UNEP,

2002). Como os peixes possuem um amplo espectro alimentar, estudos de biomagnificação podem ser realizados analisando peixes com diferentes hábitos alimentares. Entretanto, os peixes que acumulam mais Hg são os que pertencem aos níveis mais altos da cadeia trófica como peixes predadores, principalmente os longevos, e alguns mamíferos marinhos, os quais representam maior risco de intoxicação por Hg quando utilizados na alimentação humana. Muitos estudos observam esse mesmo padrão em diferentes espécies de peixes, com os carnívoros tendo concentrações mais elevadas, muitas vezes superiores aos limites permitidos para o consumo, e os herbívoros e planctívoros com concentrações significativamente menores (PALERMO et al., 2004, FERREIRA et al., 2006).

Na forma inorgânica, o Hg presente no sedimento e no material particulado em suspensão é incorporado pelos peixes detritívoros e, em menor escala, pelos planctívoros. Os peixes carnívoros podem ser onívoros, que se alimentam de vários organismos, e piscívoros, cuja alimentação é principalmente pescado. Devido ao Hg inorgânico ser pouco absorvido pelo trato digestivo dos peixes (aproximadamente 10%) e possuir meia-vida baixa, não se acumula ao longo da cadeia alimentar. Por outro lado, o MeHg, além de não ocorrer naturalmente na água, é quase totalmente absorvido pelo sistema digestivo em todos os níveis tróficos e possui meia-vida maior, sugerindo que a presença desse composto na musculatura do peixe ocorra devido à transformação bioquímica ou pela ingestão do MeHg pré-formado ao longo da cadeia alimentar (MENDEZ et al., 2001; LACERDA; MALM, 2008).

Além da alimentação constituir a principal via de assimilação de Hg pelos organismos, é importante conhecer a região de origem do pescado, uma vez que existe influência de fatores abióticos nas concentrações e na biodisponibilidade de Hg para a biota, pois certas condições podem aumentar a metilação do Hg no ambiente e resultar em maior acumulação dessa espécie na biota (BECKVAR et al., 1996).

2.4 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PESCADO NO BRASIL

A pesca e a aquicultura desempenham um papel essencial no sustento de milhões de pessoas em todo o mundo. Segundo a FAO, a oferta global de peixe e produtos marinhos chegou a mais de 143 milhões de toneladas de produtos da pesca em 2006. Com o crescimento populacional no mundo, há uma necessidade

de oferta maior de alimentos e, conseqüentemente, uma tendência em aumentar a produção de pescado. De acordo com a ONU, a população mundial é estimada em aproximadamente 7 bilhões (ONU, 2009). No Brasil, a população praticamente dobrou em relação aos 90 milhões de habitantes da década de 1970 e, somente entre 2000 e 2004, aumentou em 10 milhões de pessoas (IBGE, 2010).

Acompanhando esse crescimento, o consumo de peixes vem aumentando nas últimas décadas, tanto pela demanda de alimentos quanto pelas mudanças no hábito alimentar da população, que tem buscado produtos mais nutritivos. Além disso, a carne de pescado é muito nutritiva, rica em proteínas, aminoácidos, vitaminas e minerais e possui elevados teores de ácidos graxos poliinsaturados, que trazem benefícios à saúde humana.

A produção de pescado no Brasil possui grande potencial, pois o país possui uma extensa área costeira, com locais de maior produtividade primária devido à presença de correntes marinhas ricas em nutrientes, associada às zonas de ressurgência, nas Regiões Sudeste e Sul. Do total dessa produção, 69% do pescado consumido é produzido no Brasil, e apenas 4% da produção nacional foi destinada ao mercado externo em 2009. Com relação ao consumo, a Organização Mundial de saúde (OMS) recomenda 12 kg/hab/ano de peixe. Porém, segundo o último boletim estatístico do Ministério de Pesca e Aquicultura, estima-se que cada habitante consuma em média nove quilos de pescado por ano, o que corresponde a um crescimento de 8% em relação ao ano anterior (Figura 2).

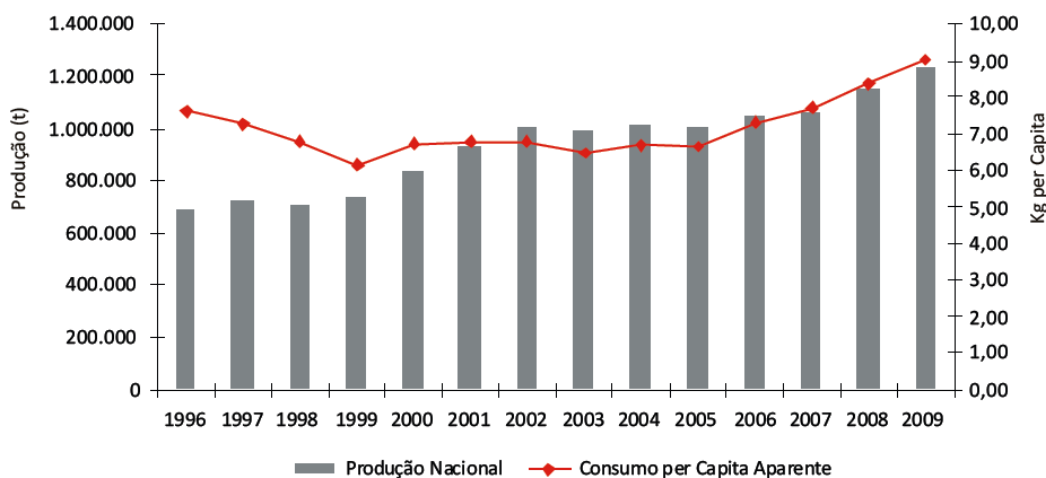


Figura 2 – Consumo *per capita* aparente de pescado comparado à produção nacional entre 1996 e 2009. Fonte: Brasil (2009).

Até os anos 60, a pesca no Brasil era predominantemente artesanal, e sua produção voltada para o mercado interno. Após políticas de incentivo a pesca, observou-se o desenvolvimento da chamada pesca industrial, voltada preferencialmente ao mercado externo, sendo nítido o aumento no número de empresas, e conseqüentemente, de embarcações (KITAHARA, 2009).

A pesca extrativa marítima pode ser classificada, de maneira geral, em artesanal e industrial. Na pesca artesanal são utilizados barcos de pequeno ou médio porte com a finalidade principal de obtenção de alimento para consumo próprio e, eventualmente, comercialização do excedente realizada pelo próprio pescador. Grande parte do pescado consumido pela população brasileira é capturado por pescadores artesanais, correspondendo a 60% da pesca nacional, com produção de mais de 500 mil toneladas por ano. A pesca industrial pode ser costeira, realizada por embarcações que operam em áreas mais distantes da costa e explora recursos pesqueiros relativamente concentrados. O segmento da pesca industrial costeira no Brasil está concentrado na captura dos principais recursos em volume ou valor da produção, principalmente lagostas, piramutaba, sardinha, camarões, atuns e afins e espécies demersais ou de fundo, como a corvina, a pescada, a pescadinha, a castanha, entre outras (BRASIL, 2009). A pesca industrial oceânica é realizada com fins comerciais, envolvendo embarcações que possuem alta tecnologia para navegar em áreas oceânicas mais distantes, como outros países, buscando cardumes, e pode operar em toda a zona econômica exclusiva (ZEE). A ZEE é uma zona situada além do mar territorial e a este adjacente, onde o país tem o direito de explorar e compreende a faixa que se estende das doze às duzentas milhas marítimas. Na pesca oceânica brasileira são capturadas espécies de peixes de alto mar, como o atum e espadarte, sendo cerca de 600.000t de atuns e espécies afins, embora seja uma quantidade relativamente pequena em comparação com a captura mundial (HAZIN, 2006; BRASIL, 2009). Em abril de 2011, os Ministérios da Pesca e Aquicultura e do Meio Ambiente assinaram a portaria interministerial nº 15 criando o Comitê Permanente de Gestão de Atuns e Afins (CPG) para a promoção de políticas públicas que envolvem a gestão, o ordenamento e o fomento sustentável deste segmento, com o objetivo de tornar a atividade mais fortalecida e sustentável (CONAPE, 2011).

2.5 LEGISLAÇÕES NACIONAIS E INTERNACIONAIS RELACIONADAS COM MERCÚRIO EM PESCADO

Diferentes órgãos internacionais recomendam limites máximos de Hg permitidos em produtos da pesca que variam entre si e para cada país.

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) criou o Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal (PNCR), instituído pela Portaria nº. 51/1986, adequado pela Portaria nº. 527/1995 e alterado pela Portaria nº. 42/1999 (BRASIL, 1986; BRASIL, 1999).

O estabelecimento de limites máximos de resíduos (LMR) é competência do Ministério da Saúde (MS). Caso algum resíduo não conste na legislação brasileira, o MS recomenda a utilização dos valores estabelecidos pelo MERCOSUL, *Codex Alimentarius*, União Européia ou FDA/EUA. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Portaria nº 685 (BRASIL, 1998), com os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos, incluindo o Hg em pescado, também baseado nos valores internacionais. Para pescado em geral, os limites máximos de Hg estabelecidos nessas portarias eram de $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ou $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) em peixes não predadores e $1000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ou $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$) em peixes predadores.

Em 2005, o MAPA foi reestruturado, instituindo a Coordenação de Controle de Resíduos e Contaminantes. Após uma auditoria proveniente da União Européia - UE ("Food Veterinary and Office") o MAPA iniciou um processo para a adoção da equivalência do PNCR/MAPA com os padrões sanitários europeus, finalizado em 2006. Novas metodologias analíticas foram validadas pela rede de laboratórios credenciados, demonstrando às autoridades competentes da UE a fase de implantação integral do programa de monitoria de resíduos de drogas veterinárias e contaminantes em diversas matrizes, incluindo pescado e camarão de aquicultura (BRASIL, 2006).

Em 2007, o MAPA aprovou a Instrução Normativa nº. 9, que alterou as especificações de Hg para pescado e de LMR para 500mg.kg^{-1} em peixes de captura e 1000mg.kg^{-1} para peixes de cultivo, em razão da adequação à aquisição de novos equipamentos adquiridos pelo MAPA, das eventuais validações de métodos analíticos ou de quaisquer outras atualizações técnicas necessárias que ocorrerem no ano (BRASIL, 2007).

Alguns países possuem legislações mais específicas e fazem referência ao MeHg, a forma mais tóxica do Hg. As legislações japonesa e brasileira abordam somente o Hg total. Entretanto, segundo o FDA (WHO e UNEP, 2008) estima-se que aproximadamente 80 a 90% do Hg esteja na forma de MeHg.

Apesar desses limites fixos, é de extrema importância considerar a frequência de consumo de pescado em determinadas regiões. Por exemplo, o Amazonas é o estado brasileiro que mais consome peixe no Brasil, com consumo *per capita* de 36 kg/hab/ano, enquanto a média de consumo da população brasileira é de 9 kg/hab/ano (Brasil, 2010). Desta forma, os riscos potenciais à saúde humana variam com o hábito alimentar regional, além da concentração de Hg no pescado que, por sua vez, está diretamente relacionada com a poluição ambiental.

2.6 AVALIAÇÃO DE RISCO

A relação entre esses riscos à saúde e a intensidade da poluição ambiental pode ser avaliada por uma metodologia desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). A USEPA iniciou seu envolvimento com elaboração de diretrizes de avaliação de risco desde os primeiros dias de sua criação. A avaliação de risco é utilizada para caracterizar a natureza e magnitude de riscos à saúde humana, de diversas fontes, e receptores biológicos de contaminantes químicos e outros agentes estressores que podem estar presentes no ambiente. Para isso, a USEPA criou um Sistema Integrado de Informação de Risco (IRIS) com uma lista contendo informações sobre diversos contaminantes químicos, incluindo o MeHg (USEPA, 2011).

Em uma avaliação de risco, são estimados valores de Hg que sejam seguros, ou sem risco significativo para a saúde humana, baseados em dados disponíveis na literatura científica e em pesquisas realizadas ao longo dos anos. Esses valores são estabelecidos por diversas agências públicas de saúde internacionais no sentido de proteger a saúde humana contra exposições de ingestão de compostos de Hg inorgânico (WHO e UNEP, 2008) e cada agência de saúde estabeleceu um índice diferente de avaliar esse risco através de valores de ingestão do MeHg.

A Organização das Nações Unidas criou a UNEP (“United Nations Environment Programme” - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) que, numa reunião em 2005, reforçou suas ações encorajando os governos a

promover e aprimorar os métodos de avaliação e comunicação de risco, baseado em um guia de identificação de riscos na exposição de Hg elaborados pela OMS e FAO. Este documento intitulado “Guia para Identificação de Populações em Situação de Risco de Exposição ao Mercúrio” descreve modelos ambientais que podem ajudar a prever a exposição ao Hg a partir do qual o Comitê de Aditivos em Alimentos da FAO/OMS estabeleceu valores de ingestão semanal tolerável provisória, cuja sigla em inglês é PTWI (“Provisional Tolerable Weekly Intakes”). A PTWI é uma estimativa da quantidade de determinado contaminante que pode ser consumido semanalmente ao longo da vida inteira de um indivíduo, sem oferecer risco considerável de causar efeitos não carcinogênicos, inclusive em grupos suscetíveis, como crianças e mulheres gestantes no caso do MeHg. O grupo considerado mais suscetível é o feto em desenvolvimento (WHO e UNEP, 2008).

Com base em um estudo sobre o episódio de intoxicação no Iraque, no qual foi observada neurotoxicidade em indivíduos após a ingestão de grãos tratados com MeHg, a USEPA estabeleceu uma Dose Oral de Referência (RfD – “Oral Reference Dose”). A RfD possui o mesmo princípio da PTWI, mas com referência de consumo diário (USEPA, 2011). A agência americana ressalta que o valor RfD não é uma estimativa direta de risco, mas sim um ponto de referência para medir os efeitos potenciais à exposição do contaminante, e deve ser expresso em $\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$.

Além da USEPA, outra agência federal americana instituiu valores de referência para a exposição de Hg relativos à frequência de consumo de pescado, a ATSDR (“Agency for Toxic Substances and Disease Registry” - Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças). A ATSDR estabeleceu o “Minimal Risk Level” (MRL) ou Nível de Risco Mínimo para o Hg, que possui o mesmo propósito da RfD (ATSDR, 1999).

Os valores de exposição são estimados, pelas diferentes agências de saúde internacionais, de acordo com estudos prévios, avaliação de teores de intoxicação em incidentes ocorridos, duração e rota de exposição, como pode ser melhor visualizado quadro 1.

Quadro 1- Valores de ingestão de mercúrio (Hg) inorgânico e metilmercúrio (MeHg), rotas de exposição oral, duração da intoxicação (dias) e dados para caracterização de desenvolvimento de toxicidade dos compostos mercuriais, de acordo com o “Minimal Risk Level” - MRL (Nível de Risco Mínimo) estabelecido pela “Agency for Toxic Substances and Disease Registry” - ATSDR (Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças) em $\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, com a “Oral Reference Dose - RfD” (Dose Oral de Referência) da “United States Environmental

Protection Agency” - USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) em $\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, e com a “Provisional Tolerable Weekly Intakes” - PTWI (Ingestão Semanal Tolerável Provisória) da “United Nations Environment Programme” - UNEP (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) em $\mu\text{g.kg}$ peso corporal⁻¹.

	Duração	Caracterização de desenvolvimento de toxicidade	ATSDR	USEPA	UNEP
			MRL	RfD	PTWI
Hg inorgânico	Aguda (1–14)	Experimentos com ratos	0,007	0,0003**	5,0
	Intermediária (15–364)	Experimentos com ratos	0,002		
MeHg	Crônica (acima de 365)	Humano (baseado em dados de estudo em Seychelles sobre desenvolvimento infantil)	0,0003*	0,0001***	1,6

* Equivalente a $21 \mu\text{g}.\text{dia}^{-1}$ em adulto de 70 Kg.

** Efeito crítico de toxicidade renal resultante de doença auto-imune causada pela acumulação de complexo hapteno na região glomerular dos rins.

*** Efeito crítico de toxicidade neurológica em filhos de mulheres expostas - RfD calculada usando uma dose de referência (10%).

Fonte: ATSDR (1999), USEPA (2011) e UNEP (2002).

Para realizar um estudo de avaliação de risco em um país ou região em particular, devem ser utilizados dados específicos de consumo em cada local. No entanto, as informações obtidas através de pesquisas geralmente não fornecem dados suficientes sobre os padrões de consumo de peixe durante o ano todo, que pode ser diferente de acordo com a disponibilidade de diferentes espécies de peixes em cada estação. Essa sazonalidade de ocorrência de certas espécies de peixes relacionada com o consumo das mesmas pode ser avaliada somente se as análises forem repetidas várias vezes durante o ano para cada indivíduo.

3 DESENVOLVIMENTO

O tema objeto da tese gerou três artigos, os quais foram submetidos a periódicos científicos. Desta forma, no presente item os mesmos serão abordados em subitens, sendo o primeiro, resultado de um estudo detalhado de revisão de literatura sobre metais traço em mexilhões da espécie *Perna perna* da costa brasileira (artigo I), enviado para publicação na Revista do Instituto Adolfo Lutz.

Esse estudo forneceu subsídios para o planejamento e estruturação dos experimentos realizados, em busca de informações sobre a situação da contaminação mercurial do Brasil.

A parte experimental originou dois artigos intitulados “Total mercury in fish *Trichiurus lepturus* and *Micropogonias furnieri* from a tropical estuary”, enviado para o periódico “Chemistry and Ecology”; e “Contaminação por mercúrio total em pescado marinho do Brasil”, aceito pela Revista Brasileira de Ciências Veterinárias.

Os três artigos são apresentados, na íntegra, nas próximas seções secundárias deste trabalho.

3.1 ARTIGO I: “METAIS TRAÇO EM MEXILHÕES *Perna perna* DA COSTA BRASILEIRA”. Enviado para Revista do Instituto Adolfo Lutz.

Metais traço em mexilhões *Perna perna* da costa brasileira
Trace metal in mussel *Perna perna* from brazilian coast

Micheli da Silva FERREIRA¹, Eliane Teixeira MÁRSICO¹, Carlos Adam CONTE JUNIOR¹, Aguinaldo Nepomuceno MARQUES JÚNIOR², Sergio Carmona de SÃO CLEMENTE¹

*Endereço para correspondência: Laboratório de Controle Físico-Químico, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Veterinária, Universidade Federal Fluminense. Rua Vital Brazil Filho 64, 24230-340, Niterói, RJ, Brasil. E-mail: micheliferreira@hotmail.com

¹Laboratório de Controle Físico-Químico, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Veterinária, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

²Laboratório de Ecologia de Sedimentos, Departamento de Biologia Marinha, Faculdade de Biologia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

³Laboratório de Tecnologia e Inspeção de Pescado, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Veterinária, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

RESUMO

Os metais traço apresentam grande toxicidade quando presentes em teores elevados nos organismos humano e animal. No ambiente aquático, alguns elementos formam compostos orgânicos que bioacumulam nos tecidos de organismos vivos. Os moluscos bivalves se destacam, pois possuem grande participação na dinâmica de contaminantes metálicos no ambiente marinho devido à capacidade de concentrá-los em níveis mais elevados do que a água. Os mexilhões são moluscos bivalves que constituem bons indicadores de biodisponibilidade de metais, sendo amplamente utilizados como biomonitores em ecossistemas aquáticos. No Brasil, a espécie de mexilhão *Perna perna* é o mais cultivado devido à importância na alimentação de grande parte da população das regiões costeiras. Portanto, o consumo de mexilhões pode representar um risco à saúde humana quando proveniente de locais contaminados com metais traço, o que reforça a importância de se conhecer os teores desses elementos nos ambientes que fornecem alimento ao Homem.

Devido à constante busca pela qualidade ambiental associada à utilização do mexilhão *Perna perna* como biomonitor e como alimento, é importante conhecer o panorama de contaminação do território nacional a fim de auxiliar na prevenção de intoxicação por metais traço pelo consumo desse molusco por grande parte da população brasileira.

Palavras-chave: metais traço, mexilhão, *Perna perna*.

ABSTRACT

Trace elements are considered toxic in high levels for human and animal organisms. In aquatic environment, some elements can form organic compounds and tend to bioaccumulate in organisms tissues. Bivalve mollusks participate on the metallic contaminants dynamics in aquatic environment due to capacity in concentrate trace elements in their soft tissues in higher levels than in water. Mussels are mollusks widely used as bioindicators of trace metal pollution in coastal areas because they can accumulate various elements as filter-feeders. In Brazil, *Perna perna* is one of the most commonly consumed bivalve mollusks and the most cultivated in coast regions. Therefore, the consumption of mussels may be a potential risk for human health, which enhances the importance to know trace metal levels in environment that provides food to humans. Due to constantly search for environmental quality and the use of mussels as food and often employed to monitor metal pollution in sea, it is of great interest and importance an overview of metallic contamination in national territory to assist in prevention of intoxication by trace elements.

Key words: trace metal, mussel, *Perna perna*.

INTRODUÇÃO

Os moluscos bivalves, especialmente os mexilhões, são responsáveis por parte da dinâmica de poluentes no ambiente marinho em função da capacidade em concentrar metais traço em níveis mais elevados do que a água em várias ordens de grandeza e sobreviver em ambientes contaminados. Neste contexto, a relevância do estudo da dinâmica de elementos traço em organismos marinhos utilizados na alimentação possui correlação direta com aspectos toxicológicos sobre a saúde humana (BARAJ et al., 2003). São utilizados como biomonitores e indicadores de qualidade ambiental, devido à característica filtradora de alimentação, absorvendo e retendo partículas sólidas, entre eles vários poluentes como os metais (RAINBOW, 1995). Os mexilhões são os organismos invertebrados mais estudados no mundo, uma vez que possuem características como o comportamento sésil, tamanho,

resistência a alterações ambientais, facilidade de trabalho e importância econômica em várias regiões do planeta (RESGALLA et al., 2008).

No Brasil, os mexilhões são consumidos por grande parte da população de praticamente de todas as regiões costeiras. O cultivo de algumas espécies, atividade denominada mitilicultura, possui importância econômica expressiva em determinadas regiões brasileiras, como o estado de Santa Catarina. Dentre as diferentes espécies de mexilhão, o *Perna perna* é o mais cultivado e mais importante da costa brasileira, pois atinge os maiores tamanhos, cresce relativamente rápido, possui alta taxa de produção, é nutritivo e facilmente coletado (BARAJ et al., 2003). A extensão da costa brasileira, a rápida industrialização e o desenvolvimento econômico nas regiões costeiras resultam na utilização dos estuários para despejo de efluentes urbanos e industriais, que podem conter metais traço. Esse fato representa uma contínua introdução desses poluentes em ambientes estuarinos e costeiros oriundos de rios, lixiviação, escoamento das águas de regiões industrializadas, com conseqüente contaminação dos organismos marinhos. O mesmo cenário é encontrado em diversos países que apresentam elevados níveis de contaminação por metais traço, constituindo um problema ambiental.

Determinar as concentrações dos contaminantes nos organismos marinhos proporciona o conhecimento da biodisponibilidade dos metais traço nos diferentes ecossistemas. Esta informação permite avaliar os riscos potenciais aos quais a população está exposta, principalmente através da alimentação (GALVÃO et al., 2009). Portanto, o objetivo deste estudo foi traçar um perfil do grau de contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna* em diferentes sistemas aquáticos na costa brasileira através da revisão de literatura, pontuando características biológicas desses organismos que os tornam importantes no monitoramento e prevenção de possíveis contaminações humanas por metais traço. O conhecimento reunido nesse estudo poderá auxiliar na delimitação de áreas do litoral brasileiro com maior histórico de contaminação por elementos traço, fornecendo ferramentas que permitam uma avaliação de risco e a criação de estratégias de monitoramento e controle ambiental.

METAIS TRAÇO NO AMBIENTE E PROGRAMAS DE MONITORAMENTO

Os metais podem se apresentar em três compartimentos do ecossistema: manter-se em solução na água, ser adsorvido no sedimento ou ser absorvido pelos organismos (GALVÃO et al., 2009). Para monitoramento da poluição aquática, realiza-se frequentemente o

monitoramento biológico, no qual são utilizados organismos para a detecção da biodisponibilidade de metais na coluna d'água e / ou na água intersticial do sedimento. Entre os organismos, os moluscos bivalves se destacam como biomonitoradores por serem capazes de acumular metais em altas concentrações em seus tecidos, em ordens de grandeza mais elevadas do que a água do mar. Desde 1975, os moluscos bivalves são os organismos marinhos propostos para programas de biomonitorização de poluição por metais traço de águas costeiras marinhas. Em 1986 foi iniciado o mais extenso programa de monitoramento ambiental contínuo nos EUA denominado “Mussel Watch Program”. Inicialmente, o programa foi delineado para monitorar níveis de pesticidas organoclorados em ambientes costeiros marinhos americanos. Em seguida, foi inserida a pesquisa de metais, totalizando mais de 100 contaminantes químicos. O programa utiliza várias espécies de mexilhões e ostras, além de sedimento, para monitoramento das distribuições temporal e espacial de contaminantes químicos nas regiões costeiras e estuarinas dos EUA (KIMBROUGH et al., 2008). Embora o programa “Mussel Watch” seja bem sucedido em sua proposta, com uma abrangência territorial e de contaminantes, os locais monitorados regularmente no programa se limitam à América do Norte e Central e as espécies de bivalves utilizadas não ocorrem naturalmente na América Latina (GALVÃO et al., 2009). No Brasil, existe um programa isolado de monitoramento em São Paulo, onde a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) possui um programa para as águas costeiras de acordo com o uso pretendido, adequado à atividade desenvolvida, por meio de análises semestrais de água e sedimento.

A expansão do cultivo de moluscos bivalves marinhos permite associar as atividades de mitilicultura com monitoramento ambiental, gerando resultados de ecotoxicologia, que conferem certificado de qualidade ao pescado produzido (GALVÃO et al., 2009). Desta forma, e baseado em experiências como o programa “Mussel Watch”, torna-se necessário e possível o desenvolvimento e a implementação de um programa de biomonitoramento utilizando os moluscos bivalves que o Brasil produz em maior escala, o mexilhão *Perna perna*.

O MEXILHÃO COMO BIOMONITOR

Biomonitoradores são organismos utilizados para quantificar a presença de contaminantes no ambiente, através da bioacumulação tecidual, informando sobre a variação temporal e geográfica na concentração do contaminante no meio aquático. Além disso, tal concentração

no organismo geralmente está relacionada à concentração do contaminante do meio. Para que um organismo seja considerado biomonitor deve possuir hábitos sedentários, ocorrência durante o ano todo no ambiente, facilidade de coleta, resistência e tolerância a variações de salinidade até 15‰ e a contaminantes (RESGALLA JR. et al., 2008). Essa tolerância se baseia na estratégia dos bivalves em formar grânulos mineralizados nos espaços extracelular e intracelular e realizar a complexação com metaloproteínas para a estocagem e/ou detoxificação de metais (MARIGOMEZ et al., 2002).

Os bivalves concentram metais traço presentes na água devido à característica filtradora da alimentação, o que torna tais organismos suscetíveis à incorporação de contaminantes, tanto pelo que o animal ingere, como pela fração solúvel na água. No bivalve primitivo, as brânquias possuíam função respiratória e, em menor proporção, função alimentar, coletando partículas do substrato depositado no sedimento, o que constituía uma via de exposição direta às substâncias tóxicas. Conforme a evolução da espécie, um novo sistema branquial se desenvolveu, passando a filtrar as partículas em suspensão para alimentação (GALVÃO et al., 2009). Na coluna d'água, os metais se associam às partículas em suspensão que se depositam no sedimento, que pode ser remobilizado disponibilizando os metais novamente para a coluna d'água e, conseqüentemente para os organismos filtradores. Como os bivalves podem filtrar grandes quantidades de água diariamente, podem acumular contaminantes inorgânicos nos tecidos em concentrações de 1.000 a 10.000 vezes maior do que as encontradas na fonte de exposição (UNEP, 2004). Portanto, esses organismos são mais expostos a agentes tóxicos presentes no meio que outras espécies.

O grupo mais abundante de bivalves é o dos mexilhões ou mitilídeos, termo utilizado na denominação de diferentes espécies da família *Mytilidae*. Os mexilhões ocorrem em costões rochosos (*Perna perna*) e em estuários (*Mytella falcata* e *M. guyanensis*) e são bastantes utilizados na alimentação humana. Contudo, existem diferenças na magnitude de bioacumulação pelos mexilhões em diferentes regiões devido à quantidade de chuvas, tipos de ventos, correntes marinhas e temperatura entre regiões tropicais e subtropicais e as regiões temperadas. ANANDRAJ et al. (2002) estudaram a acumulação de Hg, Cu e Zn e seus efeitos fisiológicos em mexilhões *Perna perna*, durante 24 dias de exposição aos metais e mais 24 dias de recuperação em água do mar sem contaminação. Os mexilhões foram coletados de um local não poluído do sudeste da África, região subtropical com características climáticas semelhantes às do Brasil, e separados em tanques aos quais foram adicionados metais a cada dia, em concentração constante. Os metais essenciais, como Cu e Zn, foram regulados pelos moluscos de modo que as concentrações no tecido fossem independentes da concentração e

do tempo aos quais os organismos foram expostos, sendo o Cu menos regulado que o Zn nessa espécie de mexilhão. Por outro lado, os metais não-essenciais, como Hg e Cd, foram acumulados à medida que os mexilhões foram expostos (ANANDRAJ et al., 2002).

O MEXILHÃO *Perna perna*

O termo mexilhão é mais aplicado às espécies empregadas na alimentação humana em maior quantidade e consumidas, geralmente, por populações que vivem em áreas costeiras, sendo bastante popular em muitos países do mundo. Na família Mytilidae, existem diversas espécies comestíveis e de importância comercial, dentre as quais se destaca o gênero *Perna*, sendo a espécie *Perna perna* o maior mitilídeo brasileiro (KLAPPENBACH, 1964), ocorrendo em abundância no Brasil, do litoral do Espírito Santo ao litoral de Santa Catarina (WALLNER-KERSANACH & BIANCHINI, 2008).

O mexilhão *Perna perna* é uma espécie originária do continente africano, de onde há registro de fósseis de 115 mil anos. Provavelmente, os responsáveis pela dispersão do *Perna perna* pelo mundo foram os cascos de navios mercantes (FERNANDES et al., 2008). No Brasil, também foram os grandes navios, podendo ter sido através da “água de lastro” (HENRIQUES et al., 2001). É relevante citar que a ampla distribuição geográfica dos mitilídeos se deve à capacidade de resistir a grandes variações de determinadas características ambientais como salinidade e temperatura do meio. Os mexilhões se fixam em qualquer substrato rígido como concreto e estruturas de ferro formando “colônias”. Na natureza, se fixam aos costões rochosos, formando “bancos naturais”. A maior concentração dos mexilhões ocorre nas rochas localizadas na região entremarés, até um metro de profundidade, onde é mais intensa a fixação de indivíduos jovens. Os bancos naturais são um rico ecossistema, pois abrange, além dos mexilhões, grande número de organismos vegetais e animais, como cracas, pequenos caranguejos e gastrópodes, assim como algas (FERNANDES et al., 2008).

Pelo fato do mexilhão *Perna perna* ser um dos mais abundantes na costa brasileira, é a espécie amplamente utilizada como indicadora do grau de poluição marinha. Além disso, apresenta diversas características desejáveis para um biomonitor, como tamanho razoável para coleta e estudo, biologia e ecologia conhecidas e, sobretudo, capacidade de acumular contaminantes do ambiente em que vive (RESGALLA Jr. et al. 2008; WALLNER-KERSANACH & BIANCHINI, 2008). Entretanto, considerações descritas por ANANDRAJ et al. (2002) são de fundamental relevância para compreender a dinâmica de alguns

elementos. Os autores observaram que o Hg e o Cu acumulados em mexilhões, mantidos em tanques durante 24 dias de exposição a esses metais, foram rapidamente eliminados quando as condições de exposição foram normalizadas, o que levou os autores a questionar a habilidade do *Perna perna* em concentrar metais em ambientes onde os níveis variam próximo aos níveis de base do local. Embora sejam necessários mais estudos, pode-se inferir que, para programas de biomonitoramento de metais traço, a utilização de mexilhões *Perna perna* seja mais adequada em ambientes altamente contaminados.

LOCAIS COM HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS

A Baía de Guanabara, no estado do Rio de Janeiro, é o mais importante estuário do sudeste brasileiro com relação à produtividade, e possui população ao redor estimada em cerca de 10 milhões de pessoas, além de mais de seis mil atividades industriais no entorno, dentre as quais 455 consideradas como prioritárias para o controle da poluição pela FEEMA (IBG, 2011). Sua bacia tem sido seriamente afetada pela destruição de árvores e pela grande quantidade de poluição oriunda, principalmente, de refinarias e terminais de óleos, esgoto sem tratamento, águas de despejo urbano (*runoff* urbano) e rural (COSTA et al., 2000). A região vem sendo degradada desde sua colonização, o que vem piorando consideravelmente devido ao desenvolvimento urbano e industrial. Em 1991, foi criado o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara – PDBG, com o objetivo de reduzir os índices de poluição da região por meio de diversas obras e atividades multidisciplinares. O Programa teve início com a assinatura do Convênio de Cooperação Técnica entre os governos brasileiro e japonês. Técnicos brasileiros da FEEMA e especialistas japoneses, coordenados pela JICA – “Japan International Cooperation Agency” (Agência Japonesa de Cooperação Internacional) se basearam na experiência bem sucedida de despoluição da Baía de Tóquio e elaboraram o Plano Diretor JICA, que diagnosticou os problemas da baía, destacando os relacionados ao lançamento de esgotos sanitários de origem doméstica, dos efluentes industriais, dos vazamentos de óleos e dos resíduos urbanos, hospitalares e industriais (AMADOR, 1997). A poluição na Baía de Guanabara se manteve estável por mais de 15 anos, período no qual a baía ainda recebia efluentes contendo metais, como o mercúrio oriundo de uma indústria de cloro-álcali nas margens de um de seus tributários (FRANCIONE et al., 2004). Embora esta indústria tenha modificado o processo de produção, a baía continuou a receber águas de diversos rios que atravessam áreas de intensa densidade populacional e de estados altamente industrializados, o que mantém a preocupação permanente sobre a contaminação da baía por

metais traço (COSTA et al., 2000). KERHIG et al. (2011) verificaram, nesse ecossistema, baixas concentrações de metilHg ao longo da cadeia trófica, o que foi associado ao estado hipereutrófico e grande quantidade de material particulado em suspensão, ao qual o metilHg tende a adsorver-se ou a se complexar fortemente, diluindo os lançamentos de metilHg no meio, com conseqüente redução do tempo de residência na coluna d'água e da disponibilidade biológica. Uma das ações necessárias para a revitalização das águas da Baía de Guanabara é a dragagem dos canais. Porém, o material dragado oriundo de estuários cercados de indústrias geralmente é contaminado com metais traço, compostos orgânicos e microrganismos patogênicos (BARBOSA et al., 2004), havendo grande preocupação com o destino desse rejeito de dragagem, pois os contaminantes são transferidos para outro local, agravando o problema da poluição ambiental. Por este motivo, as operações de dragagem são enquadradas como atividade potencialmente poluidora, conforme as Resoluções CONAMA n° 237/97, que prevê o seu licenciamento ambiental, e n° 344/04 na qual a atividade é tratada especificamente.

Outro local no estado do Rio de Janeiro que representa um criadouro natural para pescado é a Baía de Sepetiba. Historicamente, a região constitui uma importante área de pesca com suporte econômico e social, e consiste em um corpo de águas salinas e salobras, que se comunica com o Oceano Atlântico. Por isso, muitos estudos vêm sendo realizados nesta baía desde a década de 70, o que permite uma avaliação das mudanças históricas na concentração dos metais no local. A baía de Sepetiba alberga ainda pequenos estaleiros e dois grandes portos, o Porto de Sepetiba e o de Mangaratiba. Pelo Porto de Sepetiba são transportadas grandes quantidades de minério de ferro, concentrando a carga da costa sudeste da América do Sul e, conseqüentemente, contribuindo com o impacto ambiental relacionado a esse transporte de metais pelos navios. O Porto de Sepetiba contribuiu ainda com a poluição pelas atividades de reforma e ampliação das instalações do porto na década de 90, quando foi realizada a dragagem de sedimentos de um canal para permitir a passagem de grandes navios, o que resultou na remobilização de metais depositados no sedimento da baía, disponibilizando-os para a água e a biota (SEMADS, 2001).

Além disso, a baía de Sepetiba possui um histórico de contaminação por Cd e Zn oriundos de indústrias metalúrgicas de fundição de Zn, principalmente da Companhia Mercantil e Industrial Ingá, instalada no início dos anos 60. Em uma das etapas do processo de produção química, a indústria de Zn utiliza o trióxido de arsênio (As_2O_3) para a purificação do minério, e este composto alcança a água pelo despejo industrial e dispersão atmosférica. Todas as formas de As tendem a se acumular no sedimento de fundo, podendo se remobilizar

por vários processos e alcançar a biota aquática, como os mexilhões (MAGALHÃES et al., 2001). Embora a Cia. Ingá tenha sido fechada em 1996, existiam na mesma área, cerca de 400 indústrias da mesma natureza (SEMADS, 2001), e o cenário poluidor do parque industrial permaneceu o mesmo entre os anos 80 e 90, com exceção da indústria de ferro que obteve um crescimento três vezes maior neste período. O fechamento dessa grande indústria refletiu em mudanças nas emissões de Cd e Zn, reduzindo as emissões de Cd pela metade e significativamente as de Zn (LACERDA & MOLISANI, 2006), porém em estudo sobre a contaminação de organismos marinhos por metais na baía, CARNEIRO et al. (2011) encontraram níveis de Zn em ostras três vezes mais altos que os estabelecidos pela legislação internacional, confirmando a contaminação ambiental da baía com este elemento. O risco de contaminação na baía aumenta em períodos de chuvas fortes, devido à possibilidade de rompimento dos diques de contenção dos rejeitos, que detém milhões de toneladas de resíduos tóxicos, como ocorreu em 1996, liberando toneladas de lama tóxica com altas concentrações de Zn, Cd, As e Pb (MAGALHÃES et al., 2001). Até o fechamento da Ingá Mercantil, a FEEMA (2011) estima a liberação de cerca de dez milhões de toneladas de Cd e Zn para a baía de Sepetiba e que, apesar das providências tomadas pela indústria na ocasião dos vazamentos, o cenário requer atenção das autoridades governamentais, pois o passivo ambiental de resíduos tóxicos, acumulado há mais de 30 anos, representa uma ameaça ao equilíbrio ecológico da região.

ESTUDOS DA PRESENÇA DE METAIS TRAÇO EM *Perna perna*

Foram pesquisados e citados artigos que abordaram a presença de metais traço em mexilhões *Perna perna* no Brasil, principalmente nos ambientes mais impactados pela poluição urbana e industrial.

COSTA et al. (2000) investigaram os níveis de Hg em mexilhões *Perna perna* da Baía de Guanabara na Urca e na Marina da Glória, em intervalos de 10 anos (1988 a 1998). A Urca é uma área com entrada de águas limpas a cada ciclo de marés o que as torna mais oxigenadas, e de onde os mexilhões foram retirados. Na Marina da Glória, nem sempre é possível coletar amostras de bancos naturais, pois estes são esgotados e os mexilhões coletados são comercializados em restaurantes do município. As águas da Marina da Glória sofrem influência direta da descarga de galerias pluviais provenientes do sul da cidade do Rio de Janeiro, resultando em aumento do aporte de poluentes dissolvidos e particulados, o que acarretou aumento significativo dos níveis de Hg deste local no intervalo de 10 anos proposto

no estudo. Por outro lado, os autores não verificaram diferença significativa entre os níveis de Hg nos mexilhões coletados na Urca, no mesmo intervalo de tempo, justificando a influência direta de águas oceânicas na contaminação do ambiente marinho e, conseqüentemente, na biota aquática local.

A concentração de Cu, Cr, Zn e Cd em mexilhões *Perna perna* foi estudada pelos autores supra citados em toda a costa do Rio de Janeiro, incluindo as baías de Guanabara e Sepetiba, descrevendo níveis baixos de todos os metais, com exceção do Cr, em alguns locais, que excedeu o valor permitido pela legislação brasileira de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para consumo humano. Em alguns locais da Baía de Guanabara, somente duas a três amostras apresentaram valores de Zn abaixo do limite máximo permitido. No caso do Cd, a expectativa apontada pelos autores para áreas com histórico de contaminação em função da presença de fontes poluidoras apontava para possíveis altos níveis desse elemento (Baía de Sepetiba e Barra de Guaratiba), todavia essa tendência foi observada em locais teoricamente menos contaminados, como Ilha Grande e Arraial do Cabo, em fazendas de cultivo de mexilhões. Como não há fontes poluidoras conhecidas no local, os autores atribuíram os altos teores de Cd à possível contaminação do alimento ou de materiais utilizados no cultivo dos organismos e à provável influência de material contaminado transportado pelas correntes marinhas oriundas do nordeste da Baía de Sepetiba.

Outra região que possui influência da poluição por metais traço é o Norte Fluminense do Rio de Janeiro, na cidade de Macaé, conhecida por produzir cerca de 72% do petróleo do país. Segundo dados de 2010 do IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2011), a cidade possui uma população de quase 207 mil habitantes, o que contribui para a entrada de metais para o sistema via esgoto urbano, além de possuir uma intensa atividade portuária. As concentrações de vários elementos (Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram investigadas em mexilhões *Perna perna* da Ilha de Santana, situada nesta cidade e próxima a uma região portuária de grande movimento. Embora o local seja próximo a fontes poluidoras, os teores de metais encontrados sugerem ausência de contaminação na região, exceto para o Cu, cujos valores foram quatro vezes superiores ao máximo permitido pela legislação brasileira. As concentrações de Al e Fe não são abordadas pela legislação, mas os autores atribuem as altas concentrações encontradas à presença de navios na região que abastecem as plataformas de petróleo da Bacia de Campos, a maior produtora de petróleo no Brasil, contribuindo com a entrada de metais proveniente da oxidação dos cascos dos navios (AMARAL et al., 2005).

Um estudo com ostras (*Crassostrea rhizophorae*) e mexilhões (*Perna perna*) na região costeira do Rio de Janeiro foi realizado baseado em um conceito denominado

biomonitoramento ativo, tipo de monitoramento que visa diminuir as variações naturais, como a diferença de tamanho entre exemplares (AMARAL et al., 2005). Estudos baseados neste conceito consistem em transferir organismos marinhos de áreas não contaminadas, geralmente fazendas de mexilhões, para áreas poluídas, ou vice-versa, e após determinado período de exposição, retorno ao ambiente de origem e posterior análise (GALVÃO et al., 2009). Seguindo esse conceito, os autores supracitados objetivaram verificar a habilidade de ostras e mexilhões em bioacumular e depurar Zn e Cd em condições naturais. Desta forma, organismos de uma fazenda em Santa Catarina foram transplantados (1) para a Baía de Sepetiba, região contaminada por metais traço e (2) para Cabo Frio, região sem registros de contaminação ambiental por metais, e determinaram as concentrações de Zn e Cd durante três meses a cada 30 dias. Os autores verificaram pouca capacidade de depuração ou depuração incompleta dos organismos, apesar de observarem significativa redução do Zn entre as amostras durante o período do estudo, sugerindo que os metais presentes nos grânulos são mantidos por mais tempo nos tecidos.

Em outro estado do sudeste brasileiro, foram analisadas as concentrações de Cd, Cu, Cr, Pb e Zn em *Perna perna* coletados na baía de Ubatuba, em diferentes meses. A cidade de Ubatuba está situada no estado de São Paulo e recebe efluentes industriais oriundos da indústria de construção naval e de conservas de peixes. A região também é ocupada por turistas em período de férias, o que aumenta o fluxo de matéria orgânica no esgoto doméstico, aumentando o impacto ambiental de poluição das águas e, conseqüentemente, dos mexilhões. Os autores encontraram os maiores valores para Pb durante os meses de férias, sugerindo a origem deste elemento de queima de combustíveis fósseis principalmente de barcos de pesca e de turistas, como “jet skis” (AVELAR et al., 2000). Ainda no estado de São Paulo, foi realizado um estudo em mexilhões *Perna perna* na região costeira por biomonitoramento ativo. Os autores transplantaram mexilhões de uma fazenda, na praia de Cocanha (Caraguacatuba), para regiões próximas ao despejo de efluentes industriais e domésticos, e determinaram as concentrações de Cd, Pb, Hg, As, Ca, Co, Cr, Fe, Na, Se e Zn após três meses em cada estação do ano. Após este período, todos os elementos estudados se apresentaram em maiores concentrações, embora abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira. O aumento dos elementos Zn, Co, Cr, Cd e Fe foi atribuído aos efluentes de uma indústria de petróleo, à intensa circulação de navios e barcos e aos efluentes domésticos, provavelmente oriundos dos estuários de Santos e São Vicente. Nos mexilhões coletados em Santos, o Pb foi detectado nos mexilhões transplantados em todas as estações do

ano, mas não no local de onde foram retirados, o que sugere a existência de alguma fonte de contaminação por este metal não citada pelos autores (CATHARINO et al., 2008).

Na região sul do Brasil, foram estudadas as concentrações de Hg, Mn, Cr, Cu, Cd, Pb, Fe e Zn em *Perna perna* na costa do Rio Grande do Sul, em locais pouco habitados e considerados ambientes livres de contaminação. Apesar disso, os autores compararam mexilhões de áreas distantes e próximas de áreas urbanas. Considerando as duas épocas do ano em que as amostras foram coletadas, verão e inverno, os autores encontraram diferença significativa para Hg, Cd e Pb. Além disso, encontraram teores de Cu e destes mesmos elementos discretamente aumentados em locais próximo às áreas urbanas na época do verão, atribuídos ao maior impacto antropogênico durante esta época do ano, quando a frequência dos turistas é marcante (BARAJ et al., 2003). Embora os teores de As, Cd e Hg, abordados pela Portaria nº 685/98 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), tenham permanecido abaixo do limite máximo permitido para pescado e derivados, houve um aumento de Cd, Fe, Zn, Pb, Cu e Mn quando comparados com dados de metais em *Perna perna* determinados no mesmo local 10 anos antes (Hg e Cr não foram pesquisados anteriormente para fins de comparação) (FURLEY, 1993). Este fato demonstra a necessidade do monitoramento e do tratamento de esgoto nas áreas urbanas com a finalidade de prevenir aumento de contaminantes nesta e em outras regiões costeiras.

A qualidade de mexilhões *Perna perna* no estado de maior produção desses organismos no Brasil foi investigada na região costeira de Santa Catarina (curtius et al., 2003). A concentração dos elementos As, Ag, Cr, Mn, Ni, Cd, Cu, Pb e Se encontrava-se abaixo dos limites toleráveis citados pela FDA e foram semelhantes aos níveis descritos em outros programas de monitoramento criados internacionalmente. Entretanto, os autores ressaltam que, apesar do risco de contaminação de moluscos por metais parecer pouco relevante diante dos teores encontrados, deve ser realizada uma avaliação complementar em amostras de sedimentos das áreas de cultivo, pois em locais com pouca movimentação das águas, mais de 50% da produção primária sedimenta, a maior parte da matéria particulada orgânica é mineralizada no sedimento, e os produtos de sua decomposição retornam à coluna d'água, ficando disponíveis novamente aos moluscos. Estudos em lagos marroquinos confirmam esta dinâmica dos metais e a interação entre mexilhões e sedimento, onde houve uma correlação positiva entre as altas concentrações de metais traço nos bivalves estudados dos lagos e as do sedimento local (MAANAN, 2008).

CONCLUSÕES

Diante do exposto, da vasta extensão territorial da costa brasileira e da ampla utilização de mexilhões *Perna perna* na alimentação humana, torna-se urgente e importante elaborar e colocar em prática programas de biomonitoramento em ambientes aquáticos brasileiros a fim de adquirir dados que permitam interpretação adequada para um panorama de contaminação e traçar metas de controle de poluição em determinados locais impactados.

Regiões costeiras com conhecida contaminação por metais traço oriundos de fontes industriais e efluentes urbanos, como as baías de Guanabara e Sepetiba, merecem destaque em ações para controle de poluição frente ao histórico de contaminação e a grande importância desses locais para a pesca, tanto como subsistência como para fornecimento de alimento para a população, o que pode se tornar um grave risco à saúde pública.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMADOR, E.S. **Baía de Guanabara e Ecossistemas Periféricos: Homem e Natureza**. 1ª ed. Rio de Janeiro (RJ); 1997.

AMARAL, M.C.R. et al. Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*, Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon. **Mar Environ Res.**, v. 59, p. 277–85, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113604001953>. Acesso em: 18 fev 2011. doi: 10.1016/j.marenvres.2004.05.004.

ANANDRAJ, A. et al. Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg₂, Cu₂ and Zn₂. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology**, v.132, p. 355-63, 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1532045602000819>>. Acesso em: 22 abr 2011. doi: :10.1016/S1532-0456(02)00081-9.

AVELAR, W.E.P. et al. The marine mussel *Perna perna* (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 118, p. 65-72, 2000. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/gq958772w8707166/>>. Acesso em: 03 abr 2011. doi: 10.1023/A:1005109801683.

BARAJ, B. et al. Trace metal content trend of mussel *Perna perna* (Linnaeus, 1758) from the Atlantic coast of southern Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, v.145, p.205-214, 2003. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/q601212705554058/>. Acesso em: 18 fev 2011. doi: 10.1023/A:1023614822121.

BARBOSA, M.C. et al. Studies of channel sediments contaminated with organics and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 10, p. 29-38, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404001293>>. Acesso em: 12 ago 2011. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.038.

CARNEIRO, C.S. et al. Trace elements in fish and oysters from Sepetiba Bay (Rio de Janeiro - Brazil) determined by total reflection X-ray fluorescence using synchrotron radiation. **Chemistry and Ecology**, v.27, n.1, p.1-8, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02757540.2010.529249>>. Acesso em: 23 abr 2011. doi: 10.1080/02757540.2010.529249.

CATHARINO, M.G.M. et al. Biomonitoring of Hg, Cd, Pb and other elements in coastal regions of São Paulo State, Brazil, using the transplanted mussel *Perna perna* (Linnaeus, 1758). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, n.3, p.547-51, 2008. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/17j3534145200vmt/fulltext.pdf>>. Acesso em: 10 fev 2011. doi: 10.1007/s10967-008-1003-1.

COSTA, M. et al. Total mercury in *Perna perna* mussels from Guanabara Bay -10 years later. **The Science of The Total Environment**, v. 261, p. 69-73, 2000. Disponível em: <http://www.artigocientifico.com.br/uploads/artc_1151084639_94.pdf>. Acesso em: 18 dez 2010. doi: 10.1016/S0048-9697(00)00596-9.

CURTIUS, A.J. et al. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura: resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina, Brasil. **Química Nova**, v.26, n.1, p.44-52, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n1/14300.pdf>>. Acesso em: 10 set 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000100010>.

FERNANDES, F.C. et al. Distribuição mundial e o impacto de sua introdução no Brasil. In: RESGALLA JR., C.; WEBER, L.I.; CONCEIÇÃO, M.B. **O mexilhão *Perna perna* (L.): Biologia, Ecologia e Aplicações**. Rio de Janeiro (RJ): Interciência, 2008. Cap. 2, p. 26-30.

FRANCIONE, E. et al. Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a Tool to Monitoring Trace Metals Contamination in Estuarine and Coastal Waters of Rio de Janeiro, Brazil.

Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 1, p. 103-10, 2004. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532004000100016&lng=en&nrm=iso)

[50532004000100016&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532004000100016&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 24 jun 2011. doi:

<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532004000100016>.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE - FEEMA. **A Baía de Sepetiba** Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/baia-sepetiba.asp?cat=75>>. Acesso em: 19 ago 2011.

FURLEY, T.H. **Utilização do mexilhão *Perna perna* (Linné, 1758) como bioindicador dos metais pesados cádmio, chumbo, zinco, cobre e manganês do litoral do Rio Grande do Sul (Brasil)**, 1993, 131f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Oceanografia. Fundação Universidade do Rio Grande.

GALVÃO, P.M.A. et al. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.13, n.2, p.59-66, 2009. Disponível em: <<http://www6.univali.br/seer/index.php/bjast/article/view/1359/1518>>. Acesso em: 24 abr 2011.

HENRIQUES, M.B. et al. Estimativa do tempo de recuperação de um banco natural do mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758) na Baía de Santos, Estado de São Paulo. **Holos Environment**, v. 1, n. 12, p. 85-100, 2001. Disponível em: <<http://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/holos/article/view/1619/1377>>.

Acesso em: 2 set 2010.

INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA - IBG. Portal da Baía de Guanabara. Disponível em: <<http://www.portalbaiadeguanabara.com.br/portal>>. Acesso em: 27 ago 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Censo/população Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 4 set 2011.

KEHRIG, H.A. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 34, n.3, p. 377-84, 2011. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2011/vol34n3/02-AR10108.pdf>>. Acesso em: 15 jul 2011.

KIMBROUGH, K.L. **An Assessment of Two Decades of Contaminant Monitoring in the Nation's Coastal Zone**. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 74, 2008. Disponível em: <<http://ccma.nos.noaa.gov/publications/MWTwoDecades...>>. Acesso em: 13 jun 2011.

KLAPPENBACH, M.A. Lista preliminar de los Mytilidae brasileños com claves para su determinación y notas sobre su distribución. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 37 (supl), p.327-52, 1964.

LACERDA, L.D.; MOLISANI, M.M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostreaa rhizophorae*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 969–87, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X06001408>>. Acesso em: 19 mai 2009. doi: 10.1016/j.marpolbul.2006.04.007.

MAANAN, M. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. **Environmental Pollution**, v.153, p. 176-83, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749107003995>. Acesso em: 10 set 2011. doi: 10.1016/j.envpol.2007.07.024.

MAGALHÃES, V.F. et al. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. **Water Air Soil Pollution**, v. 129, p. 83-90, 2001. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/u3774178403h6236/>>. Acesso em: 19 mai 2009. doi: 10.1023/A:1010381902874.

MARIGOMEZ, I. et al. Cellular and Subcellular Distribution of Metals in Molluscs. **Microscopy Research and Technique**, v. 56, p. 358–392, 2002. Disponível em:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jemt.10040/abstract;jsessionid=5F6B9D6167711D8C2FB60DC861F436F6.d02t01>. Acesso em: 9 set 2009. doi: 10.1002/jemt.10040.

RAINBOW, P.S. Physiology, physicochemistry and metal uptake: a crustacean perspective. **Marine Pollution Bulletin**, v.31, n.1-3, p.55-9, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X95000058>>. Acesso em: 10 jan 2011. doi:10.1016/0025-326X(95)00005-8.

RESGALLA, Jr C. et al. **O mexilhão *Perna perna* (L.): Biologia, Ecologia e Aplicações**. Rio de Janeiro (RJ): Interciência, 2008. 324p.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - SEMADS. **Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião 2: Bacia da Baía de Sepetiba**. Rio de Janeiro: SEMADS; 2001.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants**. 1^a ed. Geneva (Switzerland): Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals; 2004.

WALLNER-KERSANACH, M. & BIANCHINI, A. Metais traço em organismos: monitoramento químico e de efeitos biológicos. In: BAPTISTA NETO, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. Cap.9, p. 237-83.

3.2 ARTIGO II: "TOTAL MERCURY IN FISH *Trichiurus lepturus* AND *Micropogonias furnieri* FROM A TROPICAL ESTUARY". Enviado para revista "Chemistry and Ecology".

Total mercury in fish *Trichiurus lepturus* and *Micropogonias furnieri*, and mussel *Perna perna* from a tropical estuary

Micheli da S. Ferreira^{a*}, Eliane T. Mársico^a, Carlos Adam C. Junior^a, Aguinaldo Nepomuceno M. Junior^b, Sergio Mano^a, Ricardo E. Santelli^c, Aline S. Freire^c, Sergio C. de São Clemente^a

^a Laboratory of Chemical Control, Fluminense Federal University, Niterói, Brazil;

^b Institute of Biology, Federal Fluminense University, Niterói, Brazil;

^c Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Niterói, Brazil.

Rua Vital Brazil Filho 64, Santa Rosa, Niterói – RJ
Zip Code: 24.230-340. Phone Number: (21) 2711-9545

*Corresponding Author. Email: micheliferreira@hotmail.com

Abstract

Fishes and bivalve mollusks are good biomonitors of contamination by mercury, one of the most toxic metals in the world, in the marine environment. Mercury concentrations were determined in muscle tissue of two commercially important species of carnivorous fishes from Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil. Whitemouth croaker contained more mercury than swordfish. An experimental mussel farm was established in the embayment to assess mercury in the water column because mussels reflect levels of environmental pollution. The analysis showed the presence of low levels of the metal. Our results suggest a possible risk to human health, depending on the level of fish consumption.

Keywords: mercury, biomonitor, mussel, carnivorous fish.

1. Introduction

Mercury (Hg) is a metal that occurs naturally in trace amounts in the environment. However, mercury is also an important pollutant from anthropogenic sources such as industries, and is one of the most toxic metals [1]. Once released into the environment, Hg is deposited in aquatic ecosystems where it can form several compounds, among which is

organomercury (as methylmercury - MeHg), characterized by high toxicity and carcinogenic characteristics. According to the United States Food and Drug Administration - FDA [2] approximately 80–90% of the Hg in fish muscle is estimated to be in the form of MeHg, the most toxic form of Hg. Hg bioaccumulates in marine organisms along estuarine–marine food chains, usually resulting in higher concentrations in the tissues of top predators, and humans become contaminated by consuming Hg-contaminated fish. Fish are considered good indicators of environmental pollution, and determining their Hg content allows assessment of the bioavailability of this metal in aquatic ecosystems. Because of the increasing human demand for marine resources, especially in large urban areas, fishing is an important activity along the entire Brazilian coast.

Small-scale and artisanal fisheries contribute greatly to employment; over 90% of fishers involved in capture fisheries operate in artisanal fisheries. Given the opportunity, which may be blocked by prohibitive laws, most artisanal fishers are "commercial" at least part of the time, especially considering that they produce about 50% of the fish for human consumption. Artisanal fishing is also important to maintain local and regional markets, which provide about 90% of all marine fish consumed by humans [3]. Therefore, it is important to monitor mercury levels in fish in order to understand and evaluate the human risk for mercury exposure in specific population groups.

The coastal region of Itaipu, district of Niterói, located at the entrance of Guanabara Bay is an area on the coast of Rio de Janeiro where different habitats coexist and continually receive contributions from continental sources and ocean currents. The Itaipu inlet is protected from ocean waves by a group of coastal islands, and the coastal waters are rich in nutrients, which results in high biological productivity [4] and thus encourages the development of intense fishing activity, particularly small-scale local fishing [5]. However, this production is mainly directed to the local population, which shows a high daily consumption of fishery products. In addition to its rich fish fauna, the Itaipu embayment shelters bivalve mollusks, which are also good biomonitors of metal contamination because of their ability to accumulate metals in concentrations that are orders of magnitude higher than in the water. The most abundant mollusk species in Itaipu and the entire Brazilian coast is the mussel *Perna perna*, which also plays an important role in the lives of the local population.

Similarly to other beaches in Niterói, the Itaipu inlet has been affected by a continuous human influence from the nearby large cities of Niterói and Rio de Janeiro and the marine current from Guanabara Bay, which is heavily impacted by organic matter, oil and trace metals from industrial wastewater and domestic sewage [6]. This pollution may cause changes

in the local Itaipu fishes, which may pose a risk to public health due to the contamination of local fish by toxic metals such as Hg. The aim of this study was to determine the total Hg concentrations (HgT) of muscle tissue of the two most commercially important fish species from Itaipu, the whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) and the swordfish (*Trichiurus lepturus*), and evaluate the risk to humans of mercury exposure from consuming these species. Another aim of this study was to evaluate the levels of mercury in the water column, since the creation of an experimental farm raising the mussel *Perna perna*.

2. Experimental procedures

2.1 Study area

The Itaipu estuary is located on the coast of Niterói, state of Rio de Janeiro (22°53'14"S and 43°22'48"W), at the entrance of Guanabara Bay. The water depth in the estuary is about 3 to 28 m [7].

The estuary also features a lagoon system consisting of the Itaipu and Piratininga lagoons. These lagoons communicate with each other by an artificial canal, and the continental contribution to the inlet occurs through the Itaipu channel, which permanently connects the lagoon to the embayment [8].

2.2 Fishery

In order to evaluate mercury accumulation and the risk to the local human population, the choice of fish species is of fundamental importance. In this study the fish species were chosen based on their feeding habits and their commercial interest to the Brazilian and local fisheries.

The selection of two carnivorous species was intended to allow observation of the magnitude of HgT concentrations in Itaipu, based on the likelihood that these species have higher metal concentrations than herbivorous, omnivorous or planktivorous species [9]. According to many investigators the mercury bioaccumulation factor is about 10 times higher in carnivorous fish species [10]. Therefore, two carnivorous species were chosen, the whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) and the swordfish (*Trichiurus lepturus*).

The whitemouth croaker is usually found over mud and sand bottoms in coastal waters to about 60 m depth. Specimens may reach 62 cm in length, but more commonly about 45 cm. Adults are benthos-feeders and occasionally capture fish, while juveniles feed on migratory

benthic crustaceans and sessile mollusks [11]. Juveniles do not migrate, remaining in the estuary up to maturity (about 40 cm), which makes them good indicators of local environmental impacts [12,13]. For this reason, juvenile whitemouth croakers were chosen for this study.

The swordfish is a marine piscivorous fish, alternating between estuaries and the adjacent seas as its life cycle and food supplies require. Adults are more piscivorous and feed on several species of fish, and occasionally on squid and crustaceans, with a voracious feeding behavior, including cannibalism of individuals up to 100 cm recorded in Rio de Janeiro [14]. There are reports that 90% or more of the total weight of the swordfish diet consists of fish, and the trophic level of an adult of this species is below the level of sharks and dolphins [15]. Adults can reach 120 cm in total length, but the more common size is from 50 to 100 cm. The swordfish is among the six species with the highest volume of world fisheries landings [16], which reflects the significant importance of the consumption of this specie.

Mussels were chosen because of their filter-feeding behavior, and are therefore good biomonitors of water quality since they reflect levels of environmental pollution in a semi-quantitative manner. The species *Perna perna* is widely distributed and easily collected, and therefore is the most appropriate organism for biomonitoring programs to assess pollutant levels in an ecosystem.

2.3 Sampling

A total of 65 fish were collected: 32 specimens of whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) and 33 swordfish (*Trichiurus lepturus*). Fish were collected weekly during the summer, between November 2009 and March 2010. Specimens were obtained directly from the same fishermen at Itaipu Embayment.

Seeds of mussels *Perna perna* (15-20 mm, approximately 2 months of age) were removed at low tide from the rocky shore, and were then cultivated in an experimental mariculture farm in the Itaipu embayment, on a longline system, for 7 months. The farm was established 900 m from the beach, so that it is influenced by water from Guanabara Bay, the open sea and Itaipu Lagoon (Fig. 1). Specimens were collected in the final 3 months of development, in order to coincide with the sizes at which they are traded in the region; and were then classified in size classes according to their respective ages.

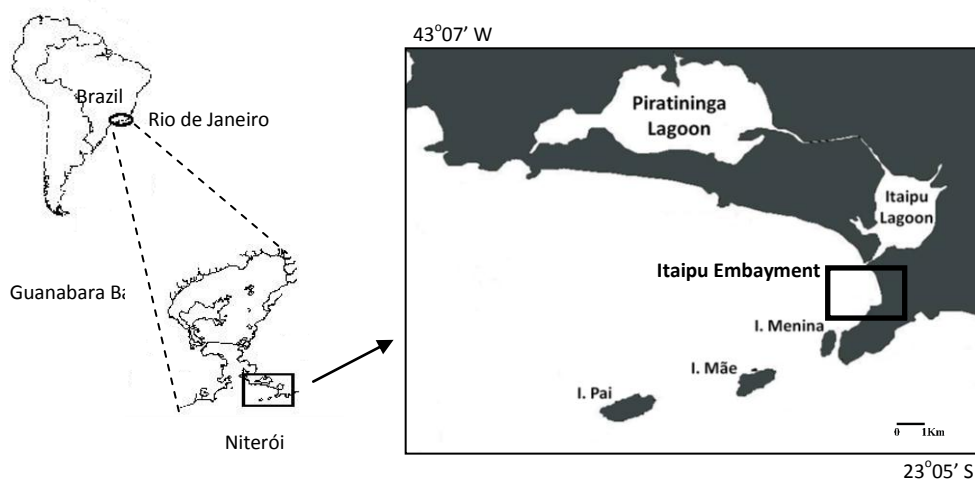


Fig. 1. Location of the Itaipu Embayment (Niterói, state of Rio de Janeiro) and the sampling sites

Specimens were sent to the laboratory under refrigeration, measured, and weighed. Samples of muscle tissue were taken from each fish and soft tissues were removed from each mussel, and were stored at -20°C until the analysis.

2.4 Mercury determination

Samples of muscle tissue (wet weight) were homogenized, and triplicate samples were made using small muscle masses (20-40 mg) for each replicate. Mercury was determined by the use of a Lumex 915+, a portable atomic absorption spectrometer, specific for total mercury determination (HgT), coupled with a pyrolysis reactor for thermal destruction of the sample. The equipment was calibrated with certified samples (IAEA 407, Fish Homogenate) for every 10 replicates, with a 10% maximum error accepted.

3. Results and discussion

The results for biometry and mean HgT concentrations in muscles of the two fish species were compared using analysis of variance (one-way ANOVA), and are presented in Table 1. The mean HgT concentrations are expressed in wet weight and were calculated to facilitate comparison with the maximum limits tolerable in food for human consumption established by Brazilian legislation, which are also expressed in wet weight [17].

Table 1. Number of specimens (n) and mean values (\pm standard deviation) of HgT concentration (mg.kg^{-1}) in muscle (wet weight), length (cm) and weight (g) of the two fish species.

Species	n	mg HgT.Kg ⁻¹ (Range)	Length (cm) (Range)	Weight (g) (Range)
<i>Micropogonias furnieri</i>	32	0.110 ^a \pm 0.052 (0.050 – 0.321)	29.9 \pm 2.9 (29 – 45)	470.6 \pm 147.1 (0,050 – 0.321)
<i>Trichiurus lepturus</i>	33	0.075 ^b \pm 0.028 (0.012 – 0.133)	93.2 \pm 5.2 (84 – 131)	769.1 \pm 118.0 (0.012 – 0.133)

Means in the same column followed by different letters are significantly different ($p < 0.001$) by the Tukey test.

For both fish species, care was taken to assure the sampling homogeneity for biological variables, as can be seen in the columns for length and weight (Table 1). It was not necessary to perform the regression analysis to demonstrate a correlation between total mercury concentrations and biological variables. In the development of the experimental design of this study, the sampling homogeneity was deliberately equalized to allow comparative studies of HgT concentrations in different estuaries. Monitoring programs also can limit the effect of fish size by sampling specimens over a narrow range of sizes, which facilitates comparisons between different sites and years [18]. The importance of standardizing the fish length was previously discussed by Rodrigues et al. [13], who stated that difference in the length and biomass of fish specimens can reflect different ages and consequently different periods of exposure in the environment. Often, when it is not possible to select all specimens with the same biometry, a way to standardize the sampling is classification by size categories. However, many studies [19, 20, 21] aim at the determination of Hg in specimens of different sizes and weights, where the increase of Hg concentration can be assessed. When this occurs, it is feasible to correlate Hg levels with body weight and total length of fish, suggesting bioaccumulation. Some authors also state that it is possible to predict fish HgT concentrations by means of the length-weight ratio [22, 23].

The whitemouth croaker specimens for this study were purposely captured with a maximum length of 40 cm, in order to characterize the degree of contamination of the Itaipu embayment since, up to this length, these fish are still juveniles and remain in the estuary. Although swordfish are voracious carnivores, they showed lower HgT concentrations.

Bioaccumulation differences between whitemouth croaker and swordfish also can be explained by differences in nutritional requirements between the different life stages [24].

In this study, the mean value for whitemouth croaker was $0.110 \pm 0.052 \text{ mg HgT.Kg}^{-1}$ (0.050 – 0.321) and for swordfish was $0.075 \pm 0.028 \text{ mg HgT.Kg}^{-1}$ (0.012 – 0.133). The concentration of HgT differed significantly between the two species ($p < 0.001$).

For better illustration of HgT concentrations, scatter plots are shown in Figures 2 and 3, in which show similar dispersions for both species, with the exception of one whitemouth croaker sample.

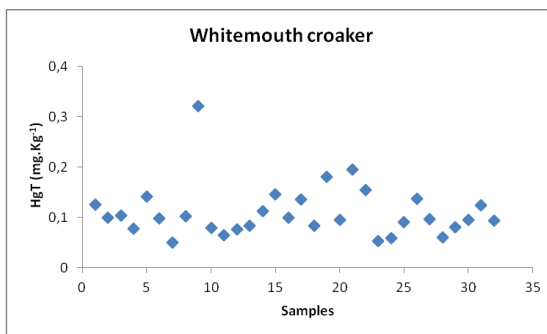


Fig. 2. Scatter plots of muscle HgT concentrations in whitemouth croaker samples

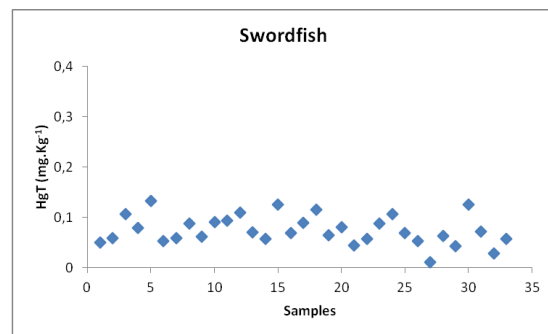


Fig.3. Scatter plots of muscle HgT concentrations in swordfish samples

Although both species are carnivorous, whitemouth croaker showed higher levels of HgT than swordfish, which can be explained by the food habits and behavior of each species. Adult swordfish do not remain in protected areas of the estuary all the time, but feed in remote waters, where the water is renewed more often and the concentrations of Hg are more diluted by the action of ocean currents. For example, one study found crustaceans in 19.8% of stomach contents of 350 swordfish, and shrimp (*Pleoticus muelleri*) was the main prey [14]. This species of shrimp occurs from shallow areas up to 600 meters deep throughout the western Atlantic Ocean [25], which suggests that swordfish move along the depth gradient in the region, confirming that they do not remain permanently in the bay. Therefore, the concentrations of Hg can be more diluted in fish that migrate to the open sea, which may be less contaminated. Besides, during the intense rainy seasons in this tropical estuary, when the samples for this study were obtained, probably the swordfish seldom penetrate the estuary since shoals of their prey (sardines and anchovies) are not present either [14].

Another way to understand the life habit of the species studied here and their behavior in the environment is by observing associations of fishes in the coastal region of Itaipu. Using

data from monthly monitoring of the artisanal fisheries, experimental surf-zone beach-seine surveys, underwater visual censuses from Itaipu islands, and a multisampling experiment in Itaipu Lagoon, Monteiro-Neto et al. [7] listed the major occurrences of Itaipu fish species in order to establish their similarities and connectivity to various local habitats, including rocky reefs, the surf-zone, and Itaipu Lagoon. Overall, the swordfish group was characterized with feeding habits of pelagic and demersal species, which occur in the bay but without a strong connection with the other coastal habitats monitored. The whitemouth croaker group contained species common to the bay and Itaipu Lagoon, which has a permanent connecting channel with the bay. This channel allows fish to move around and explains the reason why the whitemouth croaker group, formed mostly by epipelagic species with an estuarine-lagoon habit, is present in high frequency in the bay, which the authors suggested indicates a close connectivity between the lagoon and the bay.

The higher HgT concentrations in whitemouth croaker may be a function of the environmental characteristics of Itaipu. The coastal region of Itaipu forms a semi-sheltered embayment, protected by three islands, but still maintaining full communication with the open sea; and also receives water from the Itaipu-Piratininga lagoon system. The west side of the Itaipu embayment has greater water circulation due to the influences of cold fronts and Guanabara Bay, while the east side is the sheltered part, where finer sediments are deposited [5]. The location of Itaipu in the metropolitan area of Niterói and Rio de Janeiro increases the chance of receiving mostly contaminated surface runoff and untreated sewage from Guanabara Bay. This influence can be seen with the assistance of SisBaHiA[®], a professional system of computer models developed and registered by the COPPETEC Foundation, a research managing agency of COPPE, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ). Some kinds of models provided by SisBaHiA[®] allow observing plumes of emissions or sewage-discharge points along the Rio de Janeiro coast, that reach Niterói city and the Itaipu embayment (Fig. 4). These characteristics of Itaipu also explain the lower HgT levels found in the swordfish samples, since this species travels to the open sea for feeding.

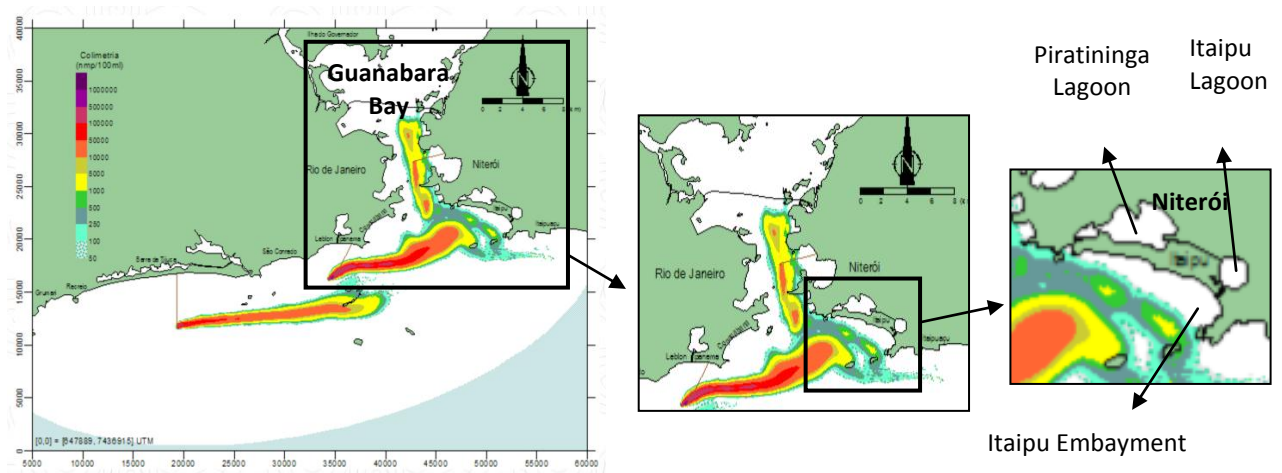


Fig. 4. Illustrative simulation developed with the SisBaHiA®, demonstrating the sewage outfalls on the coast of Rio de Janeiro and Niterói and their influence on the Itaipu embayment.

Another explanation for the higher HgT levels in whitemouth croaker might be the influence of runoff and untreated sewage from Guanabara Bay, a continuously studied system. Even though the bay ecosystem is affected by pollution from human activities in the vicinity, Kehrig et al. [19] found low HgT concentrations in several organisms from Guanabara Bay, including whitemouth croaker. The authors were attributed these low concentrations to the eutrophic conditions, high loads of suspended matter, and intense primary production of the bay. Under these conditions, the authors suggested that Hg could be strongly complexed or adsorbed by particulate matter, resulting in a large dilution capacity of Hg inputs and reducing its residence time in the water column, with a consequent decrease in availability to organisms of Guanabara Bay. When Hg is adsorbed onto inorganic, organic and biogenic particles, such as bacteria, algae and phytoplankton, it is removed from the water column and deposited on the bottom. This deposit process is so important that the marine sediment quality in China is used as a general measure of marine contamination [26], and several studies have evaluated trace metal concentrations in surface sediments [27,28,29]. There are also studies of the temporal evolution of metal fluxes in many estuaries during the past tens or hundreds of years [30]. Thus, increased knowledge of Hg in Itaipu sediments through additional studies can provide more information about HgT levels found in the fish analyzed.

Because of the proximity of Itaipu Lagoon to the collection site of whitemouth croaker in this study and the apparent influence of fine sediments and water from this locale, certain aspects of tropical and sub-tropical coastal lagoons are relevant here. In these environments, the residence time of water and sediments, and consequently of chemical substances are

usually much longer than in estuaries, which can allow long-term accumulation and complex biogeochemical processes [31]. When the water column is destabilized, there is remobilization of accumulated substances and, hence, a response to concentration increases affecting both the water-column chemistry and the availability of chemicals to the lagoon biota [31,32]. Eutrophication may also be a key factor controlling water and sediment in coastal-lagoon chemistry, because algal degradation results in the transport of large amounts of organic matter to the sediments, rapidly reducing their depth. Therefore, the lagoon becomes a peculiar environment for the study of the association of metals with organic matter and other humic substances, which magnifies their importance as metal carriers [28]. This high complexation capacity generally increases the dissolved concentrations of trace metals in coastal lagoons [32]. For example, in coastal lagoons of Rio de Janeiro state, including Itaipu Lagoon, the highest concentrations of Hg were found in lagoons affected by metropolitan areas, where total suspended solids and sediment resuspension were high [31].

Considering the mean HgT levels found in our study (0.110 mg.Kg^{-1} in whitemouth croaker and 0.075 mg.Kg^{-1} in swordfish), it is relevant to consider the results found by Kehrig et al. (2011), who evaluated MeHg concentrations along the food web in Guanabara Bay. The authors studied levels from the plankton community to the predators and carnivorous fishes, including *Micropogonias furnieri* and swordfish *Trichiurus lepturus*, to evaluate biomagnification. In contrast to our results, which showed higher HgT levels for whitemouth croaker compared to swordfish, Kehrig et al. (2011) found MeHg levels 3 times higher for swordfish ($80.0 \pm 37.7 \text{ } \mu\text{g MeHg kg}^{-1}$) than for predatory fish with less voracious feeding habits such as whitemouth croaker ($24.8 \pm 9.9 \text{ } \mu\text{g MeHg kg}^{-1}$). These opposing results can be explained by the different sampling locations of each study and by fish migrations. When swordfish leave Itaipu they go to the open sea, resulting in less absorption of HgT and in more diluted levels in the tissue. The open sea has marine currents with constant water renewal and sandy bottoms, where methylation (if present) occurs by physical and chemical mechanisms. Kehrig et al. [21] studied swordfish from Guanabara Bay, which when they leave the bay, go to other points in the bay with calmer water and also contaminated with trace metals. Calm waters allow mud sediments to accumulate, where the methylation occurs by biological mechanisms, suggesting a methylation process in Guanabara Bay. The authors reported biomagnification along the food web of Guanabara Bay, based on their results together with the fact that this process occurs when there is an increase of MeHg in at least three consecutive trophic levels of the food web [33]. Studies on methylation are usually performed when there is suspicion about the occurrence of this process in the environment, and the

presence of MeHg in fish suggests that there is methylation in the region, which is much more notable in estuarine regions. This may also explain our finding of the highest HgT levels in whitemouth croaker, since we found mud sediments in some samples collected in the same estuary for later study.

HgT levels in the Itaipu estuary remained constant in recent years, which can be observed by analyzing data from the same species and the same location obtained in 2008 [34]. These authors, studying specimens of swordfish with lengths between 74 to 134 cm, found a mean value of $0.051 (\pm 0.031)$ mg.Kg⁻¹ in muscle tissues; whereas the mean value found in the present study was slightly higher (0.075 ± 0.03 mg.Kg⁻¹).

In this study, HgT levels found in muscle tissues were below the limit of $1.0 \mu\text{g HgT.g}^{-1}$ (wet weight) established by Brazilian legislation for carnivorous species [17]. Nevertheless, this protein source is important for the diet of the local population, and therefore the mercury content requires more careful evaluation.

Many reports and health organizations make reference to pre-defined values of Hg for daily ingestion, the HgT accumulated by humans, because this varies with the frequency of fish consumption and the HgT concentrations in fish. Risk assessments are estimated as safe, or without significant risk to health, based on available data and research through the years, and were established by several international public health agencies to protect against ingestion-exposure to inorganic mercury compounds.

The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), an agency of the federal government of the United States, established human Minimal Risk Levels (or MRL) for mercury. An MRL is an estimate of daily human exposure to a substance that is likely to be without an appreciable risk of adverse effects (noncarcinogenic) over a specified duration of exposure. MRL are considered to represent safe levels of exposure for all populations, including sensitive groups such as children and pregnant women. MRLs are established when reliable and sufficient data exist to identify the target organ(s) affected or the most sensitive health effect(s) for a specific duration within a given route of exposure, and can be derived for acute, intermediate-duration, and chronic exposures by inhalation and oral routes [35].

Considering these arguments, we developed a model to provide a risk assessment from our results, based on the levels of fish consumption suggested by Kasper et al. [36] and on reference values established by the ATSDR, as presented in Table 2.

Table 2. HgT absorbed by humans per day due to fish consumption (suggested by Kasper et al. [36]), HgT levels in fish (based on reference values) and medium and maximum levels for fish species caught in the Itaipu embayment.

	Reference values					Fishery studied					
	Below the limit		Maximum limits*		Above the limit	Whitemouth croaker		Swordfish		Mussel****	
Fish HgT vales ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	100	200	500	1000	2000	109**	320***	75**	132***	10**	14***
Fish Consumption	HgT ingestion (μg per day)										
20 g per day (medium)	2	4	10	20	40	2.18	6.4	0.4	2.6	0.2	0.3
100 g per day (high)	10	20	50	100	200	10.9	32.0	7.5	13.2	1.0	1.4
300 g per day (very high)	30	60	150	300	600	32.7	96.0	22.5	39.6	3.0	4.2

The values in bold type indicate a high amount of Hg absorbed, and represent a risk to human health ($0.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) according to ATSDR [35].

* Maximum limits based on international and Brazilian legislation [1,17]

** Medium concentrations; *** Higher concentrations

**** Mean levels in 9-month-old mussels

Considering that the main pathway for exposure to Hg for most humans is fish consumption and that Brazilians consume about 9 kg of fish per person annually [37] and if 100% of HgT is absorbed by humans, it is clear that the limits for a population with high fish consumption should be reduced. Even when the HgT concentrations are within the limits established by Brazilian legislation, people who often eat fish can accumulate high levels of Hg. It would be important to evaluate the *per capita* consumption in each region, given the regional differences in Brazil; for instance, in Amazonia, fish consumption reaches 36 kg/person/year [37].

Moreover, it is important to consider that differences in the Hg limits established by several national and international agencies come from numerous studies that form the bases for these limits, from uncertainty factors considered by each agency that conducted the respective studies, and also from the mean fish consumption of a particular population.

Regarding mussels, Table 2 shows only results for 9-month-old mussels because this is usually the age at which mussels are harvested for sale. Although these mussels were the oldest group, HgT values were still low ($0.0098 \pm 0.0024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

As is apparent from the above discussion, many parameters, biotic and abiotic, may affect Hg accumulation in fish, such as specimen size, sexual maturity, seasonal variations, feeding habit, trophic level, water quality, and levels of environmental contamination. These

aspects are essential in studies of Hg in fish, especially due to the important role that this source of protein plays in the diet of most of the world's population. Based on this importance and on the toxicity of Hg to humans, some governments and organizations provide dietary advice on the consumption of certain types and amounts of fish to help limit exposures based on risks from fish consumption. Thus, guidance is provided on the amounts, types and frequency of fish consumption that are considered safe or potentially harmful for various groups. The international recommendations for legal limits for the maximum allowable amount of mercury or MeHg in fish vary.

In order to evaluate the environmental HgT contamination of the Itaipu embayment, we also analyzed mussels *Perna perna* cultivated in an experimental farm. The results are presented in Table 3.

Table 3. Means of length (cm), weight (g) and HgT concentrations (mg.kg^{-1}) in mussels *Perna perna* aged 7, 8 and 9 months, from a marine experimental farm in Itaipu.

Age (months)	n	HgT (mg.kg^{-1}) (Range)	Length (mm) (Range)	Weight (g) (Range)
7	20	$0.0092^a \pm 0.0026$ (0.0043 – 0.0155)	67.2 ± 2.3 (62 – 70)	6.39 ± 0.90 (4.76 – 7.90)
8	12	$0.0128^b \pm 0.0037$ (0.0076 – 0.0195)	75.9 ± 3.55 (71 – 80)	8.94 ± 1.62 (6.27 – 11.62)
9	13	$0.0098^a \pm 0.0024$ (0.0065 – 0.0140)	95.3 ± 1.8 (92 – 98)	16.1 ± 1.8 (13.2 – 19.5)

Means in the same column followed by different letters are significantly different ($p < 0.05$) by Tukey test

Seven-month-old mussels showed a mean HgT of $0.0092 \pm 0.0026 \text{ mg.kg}^{-1}$, which differed significantly ($p < 0.05$) from the 9-month-old mussels ($0.0098 \pm 0.0024 \text{ mg.kg}^{-1}$). These results confirm the mussels' ability to bioconcentrate Hg. Bivalve mollusks are widely used for monitoring the concentrations of several pollutants and as an indicator of metal bioavailability, due to their worldwide distribution and ubiquitous abundance, especially the species *Perna perna* which is widely consumed in Brazil.

We note that the HgT content of these mussels was determined in summer, the rainy season in southeast Brazil, which occurs from December to March [38]. During this period, lower concentrations of Hg in the water can be expected because the intense rains dilute the

Hg in the estuary, and therefore less Hg would be filtered by the mussels. Furthermore, higher rainfall results in adsorption of Hg onto particulate matter that will be directly exported to adjacent coastal waters where it then disperses, with a short residence time within the estuary [23]. However, 8-month-old mussels did not differ statistically from the oldest mussels (9 months). This is explainable by the lower rainfall at the time of sampling, with lower continental runoff and consequently less suspended matter entering the estuary, resulting in less potentially contaminated food available for mussels, since they feed on suspended matter.

The environmental characteristics of Itaipu can also affect the amount of Hg that reaches the experimental farm. Although the coastal region of Itaipu forms a semi-sheltered embayment, it still communicates with the open sea on the west side, with circulation of water due to the effect of cold fronts, which can also dilute the amount of Hg possibly present in the region.

4. Conclusions

Although both species are carnivorous fishes, whitemouth croaker absorbs more Hg than swordfish, probably because whitemouth croaker remain in the estuary and swordfish do not. Therefore, HgT levels in croaker should be continuously monitored.

Mussels *Perna perna* can be used to monitor the marine environment. Our results suggest the presence of Hg in the Itaipu embayment, although in low amounts.

Considering the minimal risk level for HgT daily ingestion established by the ATSDR ($0.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), our results suggest a possible risk to human health in consuming the fish species evaluated, depending on the level of fish consumption.

Acknowledgements

This study was supported by the "Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)". We are grateful to the "Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental-LEMA" of the "Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)" for the HgT analyses.

References

[1] World Health Organization (WHO). *Environmental Health Criteria 101: "Mercury"*, in International Program on Chemical Safety, 1990, 131 p.

- [2] World Health Organization (WHO) and United Nations Environment Program (UNEP). *Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure*, in Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), 2008.
- [3] J. Johnson, *Fisheries and Aquaculture topics. Small-scale and artisanal fisheries. Topics Fact Sheets*, in *FAO Fisheries and Aquaculture Department - 2005-2011*, 2005. Disponível em <http://www.fao.org/fishery/topic/14753/en>.
- [4] E.S. Braga and L.F.H. Niencheski, *Composição das massas de água e seus potenciais produtivos na área entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS)*, in *O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região Sudeste-Sul do Brasil*, C.L.B. Rossi-Wongtschowski and L.S. Madureira, eds., EDUSP, São Paulo, 2006, pp. 161-218.
- [5] M.V.S. Salvador and M.A.M. Silva, *Morphology and sedimentology of Itaipu embayment – Niterói/RJ*, *An. Acad. Bras. Cien.* 74 (2002), pp. 127-134.
- [6] Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEEMA), *Projeto de recuperação gradual do ecossistema da Baía de Guanabara: Rio de Janeiro*, partes 1 e 2., 1990, 203 p.
- [7] C. Monteiro-Neto, R. A. Tubino, L.E.S. Moraes, J.P. Mendonça Neto, G.V. Esteves and W.L. Fortes, *Associações de peixes na região costeira de Itaipu, Niterói, RJ*. *Sér. Zool.* 98 (2008), pp. 50-59.
- [8] R.A. Tubino, *A pesca artesanal na região costeira de Itaipu (Niterói – RJ): descrição da atividade e modelagem das interações tróficas. Modelo quantitativo das interações tróficas da região costeira de Itaipu, Niterói – RJ, com ênfase na atividade pesqueira artesanal*, Doctor. thesis, Universidade Federal Fluminense, 2008.
- [9] M.S. Ferreira, E.T. Mársico, S.C. São Clemente and R.J. Medeiros, *Contaminação mercurial em pescado capturado na lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro, Brasil*. *Rev. Bras. Cien. Vet.* 13 (2006), pp. 84-88.
- [10] Z.C. Castilhos and E.D. Bidone, *Hg biomagnification in the ichthyofauna of the Tapajós river region, Amazonia, Brazil*. *Bull. Environ. Contam. Toxi.* 64 (2000), pp. 693-700.

- [11] Food and Agricultural Organization (FAO), *Species Fact Sheets - Trichiurus lepturus (Linnaeus, 1758)*, 2011. Disponível em:
<http://www.fao.org/figis/servlet/FiRefServlet?ds=species&fid=2468>.
- [12] H.A. Kehrig, *Estudo Comparativo dos Níveis de Concentração de Mercúrio Total em Corvinas (Micropogonias furnieri) de Quatro Estuários Brasileiros*, MSc, diss., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1992.
- [13] A.P.C. Rodrigues, P.O. Maciel, L.C.C. Pereira da Silva, C. Albuquerque, A.F. Inácio, M. Freire, A.R. Linde N.R.P., Almosny, J.V. Andreato, E.D. Bidone and Z.C. Castilhos, *Biomarkers for Mercury Exposure in Tropical Estuarine Fish*. J. Braz. Soc. Ecotoxicol. 5 (2010), pp. 9-18.
- [14] V.T. Bittar, B.F.L. Castello and A.P.M. Di Benedetto, *Hábito alimentar do peixe-espada adulto, Trichiurus lepturus, na costa norte do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil*. Biotem. 21(2008), pp. 83–90.
- [15] W.D. Chiou, C.Y. Chen, C.M. Wang and C.T. Chen, *Food and feeding habits of ribbonfish Trichiurus lepturus in coastal waters of south-western Taiwan*. Fish. Scien., 72 (2006), pp. 373-381.
- [16] Food and Agricultural Organization (FAO). *Species Fact Sheets- Micropogonias furnieri (Desmarest, 1823)*, 2011. Disponível em:
<http://www.fao.org/fishery/species/2351/en>.
- [17] Brasil. *Instrução Normativa nº 42, de 20 de dezembro de 1999 - Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP*, Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária, 1999.
- [18] F. Henry, R. Amara, L. Courcot, D. Lacouture and M.-L. Bertho, *Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea*. Environ. Intern., 30 (2004), pp. 675– 683.
- [19] H. A. Kehrig, M. Costa, I. Moreira and O. Malm, *Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro*. Mar. Pollut. Bull., 44 (2002), pp. 1018-1023.

- [20] S.C.T. Barbosa, M.F., Costa, M. Barletta, D.V. Dantas, H.A. Kehrig and O. Malm, *Total mercury in the fish *Trichiurus lepturus* from a tropical estuary in relation to length, weight, and season*. Neotrop. Ichth., 9 (2011), pp. 183-190.
- [21] H.A. Kehrig, O. Malm, E.F.A. Palermo, T.G. Seixas, A.P. Baêta and I. Moreira, *Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro*. Quím. Nova, 34 (2011), pp. 377-384.
- [22] L.R. Monteiro, E.J. Isidro and H.D. Lopes, *Mercury content in relation to sex, age and growth in two scorpionfish (*Helicolenus dactylopterus* and *Pontius kuhlii*) from Azorean waters*. Water, Air and Soil Pollution, 56 (1991), pp. 359-367.
- [23] H.A. Kehrig, M. Costa, I. Moreira and O. Malm, *Methylmercury and total mercury in estuarine organisms from Rio de Janeiro, Brazil*, Environ. Sci. Pollut., 8 (2001), pp. 275–279.
- [24] N. Beckvar, J. Field, S. Salazar and R. Hoff, *Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury*, National Ocean Service, Seattle, Washington, 1996.
- [25] R.C. Costa, A. Fransozo, G.A.S. Melo and F.A.M. Freire, *Chave ilustrada para identificação dos camarões Dendrobranchiata do litoral norte do Estado de São Paulo, Brasil*. Biot. Neotrop., 3 (2011). Disponível em: <http://www.biotaneotropica.org.br>.
- [26] L. Zhang, X. Ye, H. Feng, Y. Jing, T. Ouyang and X. Yu, *Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China*. Marine Pollution Bulletin, 54 (2007), pp. 974–982.
- [27] H. Pekey, *Heavy metal pollution assessment in sediments of the Izmit Bay, Turkey*. Environ. Monit. Assess., 123 (2006), pp. 219–231.
- [28] E. Esen, F. Kucuksezgin and E. Uluturhan. *Assessment of trace metal pollution in surface sediments of Nemrut Bay, Aegean Sea*. Environ. Monit. Assess., 160 (2010), pp. 257–266.
- [29] S. Z. Zulkifli, F. Mohamat-Yusuff, T. Arai, A. Ismail, N. Miyazaki, *An assessment of selected trace elements in intertidal surface sediments collected from the Peninsular Malaysia*. Environ. Monit. Assess., 169 (2010), pp. 457–472.

- [30] M. Diaz-Asencio, C.M. Alonso-Hernandez, Y. Bolanos-Alvarez, M. Gomez-Batista, V. Pinto, R. Morabito, J.I. Hernandez-Albernas, M. Eriksson and J. A. Sanchez-Cabeza, *One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology*. Mar. Pollut. Bull., 59 (2009), pp. 108–115.
- [31] L.D. Lacerda and G.O. Gonçalves, *Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil*. Mar. Chem., 76 (2001), pp. 47–58.
- [32] L.D. Lacerda, M.A. Fernandez, K.F. Tanizaki and C.F. Calazans, *Bioavailability of heavy metals in sediments of two coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brazil*. Hydrob., 228 (1992), pp. 65–70.
- [33] M. Barwick and W. Maher, *Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia*, Mar. Envir. Res. 56 (2003), pp. 471–502.
- [34] T.P. Cardoso, E.P. Mársico, R.J. Medeiros, R. Tortelly and L.G. Sobreiro, *Concentração de mercúrio e análise histopatológica em músculo, rim e cérebro de peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) coletados na praia de Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil*. Cien. Rural, 39 (2009), pp. 540-546.
- [35] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *Toxicology Information Branch. Toxicological Profile for Mercury*. Atlanta, 1999.
- [36] D. Kasper, D. Botaro, E.F.A. Palermo and O. Malm, *Mercúrio em peixes – fontes e contaminação*. Oecol. Bras., 11 (2007), pp. 228-239.
- [37] Conselho Nacional de Aquicultura e Pesca (CONAPE), *Ata de reunião do Conselho Nacional de Aquicultura e Pesca da Presidência da República*, 2007. Available at: www.mpa.gov.br/.../conape/...
- [38] Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC). *Previsão Climática – Estações do ano*, 2011. Available at: <http://clima1.cptec.inpe.br/estacoes>.

3.3 ARTIGO III: “MERCÚRIO TOTAL EM PESCADO MARINHO DO BRASIL”. Aceito pela Revista Brasileira de Ciências Veterinárias.

Mercúrio total em pescado marinho do Brasil

Total Mercury in marine fish traded in Brazil

Micheli da Silva Ferreira¹, Eliane Teixeira Mársico², Aguinaldo Nepomuceno Marques Junior³, Sérgio Borges Mano², Sérgio Carmona de São Clemente², Carlos Adam Conte Junior²

Resumo

O objetivo deste estudo foi traçar um perfil do grau de contaminação mercurial em atum *in natura* (*Thunnus albacares*) (n=56) e em conserva (*Thunnus* sp.) (n=35), meca (*Xiphias gladius*) (n= 83), corvina (*Micropogonias furnieri*) (n= 58), peixe espada (*Trichiurus lepturus*) (n= 58), camarão (*Litopenaus vannamei*) (n=20) e raia (*Pteroplatytrygon violacea*) (n=5), totalizando 315 amostras. A técnica utilizada para determinação do Hg Total (HgT) foi Espectrofotometria de Absorção Atômica por arraste de vapor a frio (EAA-VF). As amostras de meca apresentaram o maior teor médio ($0,393 \pm 0,637 \mu\text{g.g}^{-1}$), apresentando diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) das demais espécies, e em 2,4% ultrapassando o limite máximo recomendado para peixes predadores de $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$. Os teores médios de HgT observados foram $0,224 \mu\text{g.g}^{-1}$ na raia, $0,187 \mu\text{g.g}^{-1}$ no atum *in natura*, $0,169 \mu\text{g.g}^{-1}$ no atum em conserva, $0,124 \mu\text{g.g}^{-1}$ na corvina, $0,078 \mu\text{g.g}^{-1}$ no peixe espada e $0,058 \mu\text{g.g}^{-1}$ no camarão. É imperativo um alerta das organizações sanitárias pelo consumo frequente do meca devido aos altos teores de HgT. O consumo das outras espécies estudadas pode constituir também risco à saúde humana dependendo da frequência de ingestão, exceto o camarão que, apesar de apresentar as menores médias, indica aumento da contaminação por Hg na Baía de Sepetiba.

¹ Programa de Pós-Graduação em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal – UFF. Faculdade de Veterinária - Universidade Federal Fluminense. Rua Vital Brazil Filho, 64. Niterói – RJ. CEP 24230-340.

² Departamento de Tecnologia dos Alimentos – Faculdade de Veterinária - Universidade Federal Fluminense. Rua Vital Brazil Filho, 64. Niterói – RJ. CEP 24230-340.

³ Departamento de Biologia Marinha – Instituto de Biologia - Universidade Federal Fluminense. Outeiro São João Batista, s/n - Centro. Niterói – RJ. CEP 24001-970

Palavras-chave: Hg, pescado marinho, contaminação mercurial.

Abstract

Mercury (Hg) is a harmful trace metal when present in the food, because of the high toxicity, high levels of absorption and low excretion rate. Hg accumulates in human organism through the fish consumption, which may represent a risk to health. Mercury concentrations were determined in muscle tissue of fresh tuna (*Thunnus albacares*) and canned tuna (*Thunnus* sp.) meca (*Xiphias gladius*), whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*), swordfish (*Trichiurus lepturus*), shrimp (*Litopenaeus vannamei*) and ray (*Pteroplatytrygon violacea*). The highest mean level were observed in meca ($0.393 + 0.637 \mu\text{g.g}^{-1}$), followed by the samples of ray ($0.224 + 0.074 \mu\text{g.g}^{-1}$), fresh tuna ($0.187 + 0.112 \mu\text{g.g}^{-1}$), canned tuna ($0.169 + 0.122 \mu\text{g.g}^{-1}$), whitemouth croaker ($0.124 + 0.054 \mu\text{g.g}^{-1}$), swordfish and shrimp ($0.058 + 0.023 \mu\text{g.g}^{-1}$). Considering the sampling ($n = 83$), 2.4% exceeded the minimal risk level recommended for predators fish by national legislation. Our results suggest a possible risk to human health, depending on the level of fishery consumption, with the exception of shrimp.

Keywords: mercury, marine fish, mercurial contamination

Introdução

O mercúrio (Hg) é um metal naturalmente presente em baixas concentrações no ambiente. Quando oriundo de fontes antropogênicas, constitui uma preocupação para o ecossistema, para a biota aquática e, conseqüentemente, para a saúde humana. Quando presente no ecossistema aquático, na forma inorgânica, se associa à matéria orgânica pelo processo de metilação, formando o metilmercúrio (MeHg), a forma de maior toxicidade aos seres humanos (OMS, 1990). Os organismos marinhos possuem grande participação na dinâmica do Hg devido à capacidade de bioacumulação e biomagnificação, aumentando a concentração em níveis mais elevados do que na água ao longo da cadeia trófica. Desta forma, os peixes predadores e de maiores tamanhos tendem a acumular mais Hg nos tecidos, pois estão no topo da cadeia alimentar, tornando-se o grupo que apresenta maior potencial de contaminação ao homem (Ferreira et al., 2006).

Diversos episódios de contaminação da população por MeHg através do consumo de alimentos ocorreram no mundo, dos quais o mais grave foi em Minamata, Japão, que resultou em sintomas neurológicos e efeitos teratogênicos de toda uma geração, dando o nome de Doença de Minamata (Fujiki e Tajima, 1992).

Diferentes órgãos internacionais recomendam limites máximos de Hg e MeHg para pescado. Apesar desses limites fixos, é de extrema importância considerar a frequência de consumo do pescado em determinadas regiões para avaliar os riscos potenciais à saúde humana, que está diretamente relacionada com a poluição ambiental e os hábitos locais (Ferreira et al., 2006).

O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de contaminação mercurial de algumas espécies de pescado de consumo e comercialização expressivos no Brasil e no mercado internacional, obtidos em áreas com histórico de contaminação (baías e enseadas) e espécies oceânicas entre 2008 e 2011. Os valores encontrados foram comparados com os estabelecidos por diferentes legislações, levando em consideração a frequência de consumo.

Material e Métodos

Obtenção e preparo das amostras

Um total de 315 amostras de pescado marinho de elevado consumo e importância comercial foi obtido ao longo de um período de três anos (setembro de 2008 a agosto de 2011) em entrepostos pesqueiros, mercados varejistas ou diretamente de frotas pesqueiras artesanais. As espécies e o respectivo número de amostras podem ser observados na tabela 1.

Com exceção das amostras de conserva de atum, os exemplares foram adquiridos inteiros (espada, corvina e camarão) ou em postas (atum e meca), acondicionados em recipientes isotérmicos, identificados e transportados ao laboratório, onde foram congelados a -20°C até o momento da análise. Para o preparo das amostras, foram utilizadas porções de diferentes partes dos peixes ou postas, homogeneizadas e alíquotadas em 12g.

Determinação de HgT

Foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por arraste de vapor a frio (EAA-VF), segundo metodologia descrita por Deitz, Sell e Bristol (1973) com

pequenas modificações, principalmente relacionadas às etapas de aquecimento. O equipamento utilizado foi o analisador Bacharach Coleman, modelo MAS-50 B1, com limite de detecção de $0,001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Para a utilização desta técnica foi realizada a digestão da matéria orgânica da amostra com uma mistura ácida ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) sob aquecimento utilizando V_2O_5 como catalisador da reação. Aos frascos com o conteúdo digerido foi adicionada solução redutora de SnCl_2 , transformando o Hg inorgânico em Hg elementar (Hg^0), que absorve radiação proporcional à concentração de HgT no equipamento. As amostras foram analisadas em triplicata, incluindo amostras de branco dos reagentes utilizados.

Calibração com amostras certificadas

A verificação da exatidão do método analítico foi realizada através da análise de material de referência certificados, NIST 1577B “Bovine liver” fornecido pelo “National Institute for Science and technology” (NIST) e IAEA 336 “Lichen” fornecido pela “International Atomic Energy Agency” (IAEA) utilizando-se a mesma metodologia empregada na análise das amostras. A porcentagem média de recuperação do HgT nas amostras certificadas foi de 88%, mostrando não haver diferença significativa entre os valores certificados e os medidos para HgT.

Tratamento estatístico dos resultados

Para o tratamento dos resultados, foi utilizada a estatística descritiva simples e análise de variância (ANOVA), seguida de teste de Tukey, ao nível de significância de 5%.

Resultados e Discussão

Foi observada uma grande variação na concentração de HgT nas diferentes espécies. O maior teor médio de HgT foi observado nas amostras de meca ($0,393 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \pm 0,637$) e, o menor valor nas amostras de camarão ($0,058 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \pm 0,023$), (tabela 2).

As amostras de meca apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as demais. Esta espécie se alimenta numa ampla faixa de profundidade desde a superfície até o fundo, sendo carnívoro e oportunista. Durante o dia, se alimenta em águas

profundas, preferencialmente de peixes pelágicos, incluindo atum, dourado e barracuda, peixes também carnívoros (FAO, 2008). Das 83 amostras de meca, duas (2,4%) extrapolaram o limite estabelecido pelas legislações internacional e brasileira para peixes carnívoros ($1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$), o que pode ser explicado pelo fato de ser uma espécie conhecida na literatura por acumular Hg, sendo utilizada para estudos de bioacumulação (Branco et al., 2007; Damiano et al., 2011) e para ensaios de intercalibração devido à tendência em apresentar altos teores de mercúrio (Medeiros et al., 2008; Ferreira et al., 2006). O valor máximo encontrado para esta espécie foi de $5,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, teor cinco vezes mais elevado que o preconizado pela legislação (Brasil, 1999). Desta forma, é importante estimar uma avaliação de risco para esta espécie, considerando que, em alguns países, é um peixe altamente consumido. Entretanto, as amostras estudadas foram oriundas de entrepostos e o diâmetro das postas apresentou diferenças expressivas, fato que pode explicar a variação nos valores.

Mendez et al. (2001) estudaram o teor de HgT no meca obtidas da pesca comercial no Uruguai, onde possui uma importância econômica expressiva. Os autores encontraram o dobro do valor médio do presente estudo ($0,62 \mu\text{g.g}^{-1}$) e 14% dos 192 exemplares apresentaram valores acima do limite tolerável de $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ pela FDA, confirmando que a espécie acumula Hg em níveis de moderados a altos. Contudo, a diferença dos níveis observados no presente estudo e os relatados pelos autores uruguaios pode estar relacionada ao tamanho dos exemplares comercializados no Brasil e no Uruguai, cujo diâmetro das postas variou entre 10 e 30 cm, respectivamente.

A elevada biomagnificação do Hg em grandes peixes pelágicos, como meca, atum e tubarão, geralmente é atribuída ao nível trófico que ocupam na cadeia alimentar. Todavia, Branco et al. (2007) observaram que o nível de acumulação varia com o local onde os peixes habitam, mesmo sendo da mesma espécie e do mesmo nível trófico. Os autores verificaram que o Hg, total e orgânico, foi significativamente maior em mecas capturados próximo ao Equador em comparação com os capturados em áreas próximas a Ilha dos Açores, possivelmente devido à quantidade e tipo de alimento disponível para os peixes nessas regiões. Esta diferença entre as regiões de captura do Meca pode explicar os diferentes teores de HgT observados neste estudo e os relatados pelos autores uruguaios (Mendez et al. 2001). Os altos valores de HgT observados no meca podem resultar em prejuízos econômico ao país, uma vez que esta espécie apresentou um aumento nas exportações brasileiras de 81% em 2009 (Brasil, 2009). Com relação às amostras de atum (*Thunnus sp.*),

foram encontrados teores médios de $0,187 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($\pm 0,112$) no atum *in natura* e $0,169 \mu\text{g.g}^{-1}$ ($\pm 0,122$) no atum em conserva. Apesar dos valores e independente da forma de comercialização, o consumo de atum pode constituir um risco à saúde principalmente pelo fato de representarem uma fonte significativa de alimento para a população e serem espécies de importância econômica mundial (FAO, 2008). Pequenas concentrações de HgT normalmente não apresentam riscos para a maioria da população. Entretanto, a FDA e a EPA publicaram o documento “Brain food: What women should know about mercury contamination of fish”, recomendando que mulheres que pretendem engravidar, lactantes ou gestantes, não devem consumir peixes que possam conter qualquer quantidade de Hg, ainda que em baixos níveis. Fetos e bebês possuem o sistema nervoso em desenvolvimento constituindo um grupo com maior susceptibilidade aos efeitos tóxicos do Hg (Baumann et al., 2001).

Os atuns, assim como o meca, são espécies predadoras que ocupam o topo da cadeia trófica, podendo acumular maiores quantidades de Hg. Peixes que consomem grandes quantidades de outros peixes tendem a acumular mais Hg, fato confirmado por estudo de Storelli et al. (2005), que observaram maiores teores de Hg nas amostras de atum ($0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$) às amostras de meca ($0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$), diferentemente do observado no nosso estudo. No entanto, é importante observar que os autores estudaram a espécie *T. thynnus*, que alcançam tamanhos expressivamente maiores, em torno de 300 cm (FAO, 1983) enquanto a espécie objeto deste estudo (*T. albacares*) apresentou em média 150 cm. No litoral do Rio de Janeiro, Medeiros et al. (2008) estudaram a distribuição de Hg em amostras de *T. albacares* obtidas no comércio varejista encontrando maiores valores médios no tecido muscular ($0,080 \pm 0,050 \mu\text{g.g}^{-1}$), e o maior valor individual de $0,172 \mu\text{g.g}^{-1}$ na musculatura branca, reforçando a importância do constante monitoramento da concentração de Hg em atuns comercializados no Rio de Janeiro.

Analisando os resultados encontrados nas amostras de meca, embora tenham apresentado as maiores concentrações de Hg em relação ao atum, os valores observados nas duas espécies constituem um aspecto importante do ponto de vista ecotoxicológico e no que se refere à saúde pública. Em relação à ecotoxicologia, ambas as espécies demonstram ser potenciais bioindicadores de poluição de ecossistemas no mar aberto. Contudo, a poluição não parece ser a principal justificativa para os elevados teores de Hg nestas espécies. Mendez et al. (2001) relataram que a presença de Hg em mecas pode ser

independente da poluição antropogênica, uma vez que Miller et al. (1972) encontraram valores entre 0,26 e 0,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em exemplares de meca e atum de museus, datados de 1978 a 1946, época anterior às contribuições de poluentes de atividades industriais. Deve-se considerar também o diferente metabolismo dos peixes predadores. O elevado teor de Hg normalmente encontrado em peixes de elevado nível trófico, como atuns e mecas, não é atribuído somente ao tipo de dieta destas espécies. Pelo fato de serem predadores, apresentam alta atividade metabólica, com alta taxa de alimentação, o que requer um fornecimento contínuo de energia. Como resultado, a intensidade de predação e o consumo de alimento são extremamente altos, que aliado à maior taxa de absorção e menor taxa de excreção pelos peixes, contribuem significativamente para a acumulação de Hg nos tecidos e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (Storelli, 2005; Damiano et al., 2011). Com relação à saúde pública, a frequência de consumo desses peixes e avaliação de risco devem ser consideradas, especialmente por grupos susceptíveis aos efeitos de intoxicação pelo Hg, como crianças e gestantes.

Os exemplares de raia foram capturados de forma acidental, por pescadores da frota artesanal na praia e Itaipu, Niterói, RJ, o que justifica o reduzido número de amostras analisadas ($n=5$). Apesar da reduzida amostragem, os resultados permitem inferir que é necessário cautela na frequência de consumo desse peixe. Embora não representem expressiva importância comercial, Siqueira et al. (2007) comentam que as raias acompanham os cardumes de peixe espada, ambas a procura de pequenos peixes para alimentação, o que explica a captura dos exemplares estudados.

Com relação ao peixe espada (*T. lepturus*), o teor médio de Hg encontrado foi 0,078 ($\pm 0,034$) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de HgT. Conhecer a contaminação mercurial do peixe espada é importante uma vez que encontra-se entre as seis espécies com maior volume de desembarque pesqueiro mundial (FAO, 2005). É uma espécie carnívora, predominantemente piscívora e comportamento voraz na alimentação, que se alimenta em especial de crustáceos e cefalópodes (Bittar et al., 2008), o que a torna um bom indicador de bioacumulação de Hg. O fato dos exemplares terem sido capturados na Baía de Guanabara poderia sugerir altos teores de Hg nos peixes. Considerada um dos estuários mais importantes no estado do Rio de Janeiro, a baía é altamente impactada pela poluição urbana, matéria orgânica e metais, dentre os quais pontua-se o Hg, que apresenta nítido aumento das concentrações em função do aumento da posição trófica demonstrado em estudos de bioacumulação (Kehrig

et al., 2011). Estudando peixe espada capturado na praia de Itaipu, Cardoso et al. (2009) encontraram valor médio de HgT inferior ($0,051 \mu\text{g.g}^{-1}$) aos observados neste estudo, cujos exemplares provavelmente possuíam o hábito de alimentação circunscrito, em grande parte, à Baía de Guanabara, o que possibilita inferir uma relação entre a poluição desta baía e as concentrações de Hg comparado à região de Itaipu. No entanto, apesar da característica alimentar altamente voraz e da área de captura possuir histórico de contaminação, o peixe espada apresentou teor médio de HgT menor que o observado na corvina (*M. furnieri*), de $0,124 (\pm 0,054) \mu\text{g.g}^{-1}$, espécie também carnívora que, quando adulta, alimenta-se de zooplâncton e, ocasionalmente, de outros peixes, e quando jovem, se alimenta de crustáceos e moluscos sésseis (FAO, 2008). Os indivíduos jovens não apresentam comportamento migratório, permanecendo nos estuários até alcançar a maturidade, o que sugere a utilização desta espécie considerando os indivíduos jovens como biomonitores de estuário ou enseadas (Rodrigues et al., 2011). Este fato nos permite explicar os valores de HgT nas amostras de corvina, uma vez que os exemplares analisados foram padronizados em até 40 cm, caracterizando indivíduos jovens. Considerando a expressiva quantidade de captura de corvina, que ocupou o 2º lugar na listagem da produção da pesca extrativa marinha no Brasil em 2009, alcançando mais de 45 mil ton., torna-se fundamental o monitoramento dos teores de Hg nesta espécie (Brasil, 2009).

Entre as espécies estudadas, o camarão (*L. vannamei*) apresentou o menor valor médio de HgT ($0,058 \mu\text{g.g}^{-1}$), ainda que as amostras tenham sido obtidas numa área com histórico de contaminação, a Baía de Sepetiba, que recebe aporte de efluentes urbanos e industriais de atividades localizadas no entorno, além da contribuição significativa da transposição da bacia do Rio Paraíba do Sul que atravessa a região mais industrializada do país. Mársico et al. (1999) determinaram HgT em camarões coletados nas Baías de Guanabara e Sepetiba, não encontrando diferença significativa de contaminação entre os locais, porém evidenciando diferença altamente significativa ($p < 0,0001$) entre as áreas de coleta da baía de Sepetiba. Esta variação indica uma ampla variação do grau de contaminação e/ou assimilação do Hg entre os locais, associado à proximidade com alguma fonte de poluição. Este fato pode ser comprovado pelo maior valor médio ($0,034 \mu\text{g.g}^{-1}$) encontrado pelos autores nas amostras obtidas em local próximo ao complexo industrial da região, concentração menor que as observadas no presente estudo, demonstrando que a contaminação de camarões tem aumentado ao longo dos anos.

Com base nos teores de HgT observados, foi realizada uma simulação de análise de risco de acordo com a frequência de consumo de cada espécie, considerando os valores médios e máximos (tabela 3). Os valores de ingestão em g.dia^{-1} foram baseados em cálculos sobre a quantidade de Hg absorvida pelo homem (considerando 100% de absorção), a partir da frequência de consumo (médio, alto e muito alto) e de diferentes concentrações de Hg no peixe ilustrados no trabalho de Kasper et al. (2007), assim como os valores abaixo e acima do limite de referência (tabela 2).

Cabe ressaltar que os valores de HgT no pescado são apresentados em μg por kg de peso corporal de um indivíduo adulto. Portanto, os valores em destaque ultrapassaram a RfD recomendada pela USEPA de $0,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$, pois cada valor de ingestão foi multiplicado pelo peso corporal médio de uma pessoa adulta (70Kg), o que equivale ao consumo máximo de 21 μg de HgT por dia. De acordo com a simulação proposta, se uma pessoa adulta possui um consumo diário de pescado muito alto (300g), apenas o camarão não apresentaria risco à saúde. Por outro lado, se uma pessoa consome 20g de pescado por dia, somente o consumo de meca (com valor de $2000 \mu\text{g.kg}^{-1}$) ofereceria risco à saúde.

Contudo, estabelecer um consumo diário de pescado pode não representar a realidade, pois um indivíduo pode não consumir pescado diariamente, mas pode ingerir grandes quantidades em um curto período de tempo. Desta forma, também foi realizada a simulação de risco com o índice recomendado pela UNEP (2002), considerando a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI), como pode ser observado na tabela 4. Em destaque, são apresentados os valores de ingestão que ultrapassaram a PTWI de HgT de $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal. Da mesma forma que na simulação anterior, considerando o peso médio de uma pessoa, o teor máximo de HgT que poderia ser ingerido sem risco à saúde seria de 350 μg por semana. Baseado nos valores da tabela 3, pessoas que consomem 20g de pescado por semana poderiam incluir na alimentação quase todas as espécies analisadas no presente estudo, considerando-se os valores médios encontrados. Com a mesma frequência de consumo, mas considerando os valores de HgT máximos encontrados, somente o consumo de meca ofereceria risco à saúde humana. Considerando um consumo de 100g por semana, o camarão, o peixe espada, a corvina e a raia poderiam ser consumidos sem risco à saúde independente da concentração encontrada neste estudo.

Apesar das agências de saúde estabelecerem os limites de ingestão baseados em estudos que incluem grupos suscetíveis à intoxicação por Hg, alguns tipos de pescado

consumido por crianças e mulheres gestantes devem ter a ingestão controlada. Em 2001, a FDA recomendou às mulheres gestantes e crianças que evitassem o consumo de algumas espécies de peixes, como tubarão e meca, devido à presença de Hg. Em 2004, a EPA e a FDA publicaram um documento alertando para o fato de que espécies com pequena concentração de Hg, como camarão, atum em conserva “light” e salmão, devem ser consumidas em quantidade limitada em 12 onças (373g) por semana (duas refeições medianas), e o consumo de atum *Thunnus albacares* em conserva ou em filé deveria ser limitado à metade, ou seja, 6 onças (186g) por semana (FDA, 2004).

Dias et al. (2008) sugerem o estabelecimento de estratégias de comunicação de risco, direcionadas a grupos suscetíveis à contaminação por Hg, para maximizar os benefícios do consumo de peixe e minimizar os riscos decorrentes da exposição ao Hg e outros poluentes que possuem característica de biomagnificação. Os autores valorizam o esclarecimento e incentivo, principalmente de crianças e mulheres em idade reprodutiva, a consumir peixes de menor tamanho, como foi demonstrado no projeto Caruso, realizado em comunidades do Rio Tapajós, região norte do Brasil. Os moradores foram incentivados a comer mais peixes herbívoros, que normalmente possuem menor quantidade de Hg, com a utilização do slogan “Coma mais peixe que não come outros peixes”. A campanha resultou na redução de aproximadamente 40% os teores de HgT na população, sem afetar as taxas de consumo de peixe (Mergler, 2011).

Conclusões

Existe um risco potencial de contaminação mercurial à saúde humana pelo consumo das espécies estudadas, com exceção do camarão. No entanto, apesar das amostras de camarão (*L. vannamei*) terem apresentado as menores médias, pode-se inferir (baseado em dados anteriores) que a contaminação por Hg tem aumentado ao longo dos anos na Baía de Sepetiba.

A corvina (*M. furnieri*) demonstrou ser um bom biomonitor de contaminação ambiental por Hg pelo fato de permanecer na enseada até a maturidade, indicando a presença de alguma fonte antropogênica desse metal em Itaipu.

As autoridades sanitárias deveriam impor a obrigatoriedade de alerta ao consumo frequente ao meca (*X. gladius*) devido aos elevados teores de Hg observados nesta espécie. Além disso, Pelo homem ocupar o topo da cadeia trófica, pode haver um risco de contaminação mercurial pela ingestão frequente dos peixes carnívoros estudados no presente estudo.

Referências

BAUMANN, J.; WOLK, J.; HOULIHAN, J.; WILES, R. Brain food: What women should know about mercury contamination of fish. Environmental Working Group. Washington, D.C., 2001.

BITTAR, V.T.; CASTELLO, B.F.L. AND A.P.M. Di BENEDITTO, Hábito alimentar do peixe-espada adulto, *Trichiurus lepturus*, na costa norte do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil. Biotem., v. 21, p. 83–90, 2008.

BRANCO, V.; VALE C.; CANÁRIO, J.; SANTOS, M.N.. Mercury and selenium in blue shark (*Prionace glauca*, L. 1758) and swordfish (*Xiphias gladius*, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. Environ. Pollut., v. 150, p. 373-380, 2007.

BRASIL. Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura – Brasil 2008-2009. Ministério da Pesca e Aquicultura. 2009. 101 p.

_____. Instrução Normativa nº 42, de 20 de dezembro de 1999 - Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP, Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária, 1999.

CARDOSO, T.P.; MÁRSICO, E.P.; MEDEIROS, R.J.; TORTELLY, R.; SOBREIRO, L.G. Concentração de mercúrio e análise histopatológica em músculo, rim e cérebro de peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) coletados na praia de Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. Cien. Rural, v.39, p. 540-546, 2009.

DAMIANO, S.; PAPETTI, P.; MENESATTI, P. Accumulation of heavy metals to assess the health status of swordfish in a comparative analysis of Mediterranean and Atlantic areas. *Mar. Pollut. Bull.*, v.62, p. 1920–1925, 2011.

DEITZ, F.D.; SELL, J.L.; BRISTOL, D. Metals and other elements - Rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. *J. Assoc. Anal. Chem.*, v.56, p.378-382, 1973.

DIAS, A.C.L; GUIMARÃES, J.R.D.; MALM, O.; COSTA, P.A.S. Mercúrio total em músculo de cação *Prionace glauca* (Linnaeus, 1758) e de espadarte *Xiphias gladius* Linnaeus, 1758, na costa sul-sudeste do Brasil e suas implicações para a saúde pública. *Cad. Saúde Pública*, v.24, n.9, p. 2063-2070, 2008.

FAO - FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. Species Catalogue. Scombrids of the world. An annotated and illustrated catalogue of Tunas, Mackerels, Bonitos and related species known to date. Collette, B.B. & C.E. Nauen. 1983. *FAO Fish. Synop.*, v.2, n.125, 137 p.

_____. Fishery Statistical Collections: Global Tuna Catches by Stock. 2008. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/statistics/tuna-catches/en>. Acesso em: 15 set 2011.

FERREIRA, M. S.; MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; MEDEIROS, R. J. Contaminação mercurial em pescado capturado na lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro, Brasil. *Rev. Bras. Cienc. Vet.*, v.13, n.2, p. 84-88, 2006.

FUJIKI, M.; TAJIMA, S. The pollution of Minamata Bay by mercury. *Wat. Sci. Tech.*, v.25, n.11, p.133-140, 1992.

KASPER, D.; BORATO, D.; PALERMO, A.F.A.; MALM, O. Mercúrio em peixes: Fontes e contaminação. *Oecol. Bras.*, v. 11, n.2, p. 228-239, 2007.

KEHRIG, H.A.; MALM, O.; PALERMO, E.F.A.; SEIXAS, T.G.; BAÊTA, A.P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. *Quím. Nova*, n.34, p. 377-384, 2011.

MÁRSICO, E.T; SANTOS, N.N.; SÃO CLEMENTE, S.C.; ZAMBORLINI, L.C. Determinação do teor de mercúrio em camarões (*Penaeus notialis* e *Penaeus schmittii*) coletados nas Baías de Guanabara e Sepetiba, RJ. Rev. Brasil. Med. Vet., v.21, n.6, p. 240-245, 1999.

MEDEIROS, R. J; MÁRSICO, E. T; SÃO CLEMENTE, S. C; FERREIRA, M. S. Distribuição do metal mercúrio em atum (*Thunnus albacares*) e pescada bicuda (*Cynoscion microlepidotus*) capturados no litoral do Rio de Janeiro, Brasil. Arq. bras. Med. Vet. Zootec, v.60, n.3, p. 656-662, 2008.

MENDEZ, E.; GIUDICE, H.; PEREIRA, A.; INOCENTE, G.; MEDINA, D. Total Mercury Content - Fish Weight Relationship in Swordfish (*Xiphias gladius*) Caught in the Southwest Atlantic Ocean. J. Food Comp. An., v. 14, p. 453-460, 2001.

MERGLER, D. An ecohealth approach to mercury contamination. In: LEVY, B. S.; WEGMAN, D. H.; BARON, S. L.; ROSEMARY K. SOKAS, R. K. (Ed.) Occupational and Environmental Health: Recognizing and Preventing Disease and Injury. 6^a ed. Ed. Oxford University Press: New York, 2011. p. 209.

MILLER, E. E., GRANT, P. M., KISHORE, R., STEINKRUGER, F. J., ROWLAND, F. S., AND GUINN, V. P. Mercury concentrations in museum specimens of tuna and swordfish. Sci., n. 175, p. 1121-1122, 1972.

OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 101. Methylmercury. Geneva, 1990. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>>. Acesso em: 15 out 2011.

RODRIGUES, A.P.C.; MACIEL, P.O.; PEREIRA DA SILVA, L.C.C.; ALBUQUERQUE, C.; INÁCIO, A.F.; FREIRE, M.; LINDE, A.R.; ALMOSNY, N.R.P.; ANDREATA, J.V.; BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C. Biomarkers for Mercury Exposure in Tropical Estuarine Fish. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., n.5, p. 9-18, 2010.

SIQUEIRA, A.E.; SANT'ANNA, V.B. Data on the pelagic stingray, *Pteroplatytrygon violacea* (Bonaparte, 1832) (Myliobatiformes: Dasyatidae) caught in the Rio de Janeiro coast. Braz. J. Ocean., v.55, n.4, p. 323-325, 2007.

STORELLI, M.M.; GIACOMINELLI-STUFFLER, R.; STORELLI, A.; MARCOTRIGIANO, G.O.
Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin tuna from the
Mediterranean Sea: A comparative study. *Mar. Pollut. Bull.*, v.50, p. 993–1018, 2005.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM. Chemicals: Global Mercury
Assessment. Geneva, 2002. Disponível em: <

<http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>>. Acesso em: 10 set 2011.

Tabela 1- Espécies estudadas, quantidade e origem das amostras.

Nome popular	Espécie	n	Origem
Atum (<i>in natura</i>)	<i>Thunnus albacares</i>	56	Pesca oceânica
Atum (conserva)	<i>Thunnus sp.</i>	35	Mercado varejista
Meca	<i>Xiphias gladius</i>	83	Pesca oceânica
Espada	<i>Trichiurus lepturus</i>	58	Baía de Guanabara
Corvina	<i>Micropogonias furnieri</i>	58	Enseada de Itaipu
Camarão	<i>Litopenaeus vannamei</i>	20	Baía de Sepetiba
Raia	<i>Pteroplatytrygon violacea</i>	5	Baía de Guanabara
Total		315	

Tabela 2 – Valores médios, com respectivos desvio padrão (DP), mínimos e máximos de HgT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) das amostras de pescado estudadas.

Espécie	HgT ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Média (\pm DP)	Mínimo	Máximo
<i>Thunnus albacares</i>	0,187^a (\pm 0,112)	0,010	0,620
<i>Thunnus</i> sp. (conserva)	0,169^a (\pm 0,122)	0,009	0,720
<i>Xiphias gladius</i>	0,393^b (\pm 0,637)	0,100	5,100
<i>Trichiurus lepturus</i>	0,078^a (\pm 0,034)	0,012	0,215
<i>Micropogonias furnieri</i>	0,124^a (\pm 0,054)	0,050	0,321
<i>Litopenaeus vannamei</i>	0,058^a (\pm 0,023)	0,011	0,101
<i>Pteroplatytrygon violacea</i>	0,224^a (\pm 0,074)	0,130	0,320

Valores seguidos de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) no teste de Tukey.

Tabela 3 – Quantidade de Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) absorvida por dia (consumo médio, alto e muito alto) pelo consumo de peixe, considerando os valores observados nas espécies estudadas e limites máximos preconizados pela legislação.

INGESTÃO DIÁRIA DE HgT		HgT NO PESCADO ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CONSUMO DE PESCADO	20g/dia	100g/dia	300g/dia	
VALORES DE REFERÊNCIA	Abaixo do limite	100	INGESTÃO DE HgT ($\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$)	2	10	30	
		200		4	20	60	
	Limites máximos*	500		10	50	150	
		1000		20	100	300	
Acima do limite	2000	40		200	600		
ESPÉCIES ESTUDADAS	MÉDIAS	<i>T. albacares (in natura)</i>		187	3,7	19	56
		<i>Thunnus sp. (conserva)</i>		169	3,4	17	51
		<i>X. gladius</i>		393	7,9	39	118
		<i>T. lepturus</i>		78	1,6	8	23
		<i>M. furinieri</i>		124	2,5	12	37
		<i>L. vannamei</i>	58	1,2	6	17	
		<i>P. violacea</i>	224	4,5	22	67	
	MÁXIMO	<i>T. albacares (in natura)</i>	620	12	62	186	
		<i>Thunnus sp. (conserva)</i>	720	14	72	216	
		<i>X. gladius</i>	5100	102	510	1530	
		<i>T. lepturus</i>	215	4	22	65	
		<i>M. furinieri</i>	321	6	32	96	
		<i>L. vannamei</i>	101	2	10	30	
		<i>P. violacea</i>	320	6	32	96	

* Limites máximos permitidos de 500 μg de Hg por kg de peixe (peixes não predadores) e de 1000 μg de Hg por kg de peixe (peixes predadores).

** Os valores em destaque indicam uma alta quantidade de Hg absorvido e representam riscos a saúde ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $0,0003 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$), segundo USEPA (1999).

Tabela 4- Quantidade de Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) por semana absorvida (consumo médio, alto e muito alto) pelo consumo de peixe, considerando os valores encontrados nas espécies estudadas e limites máximos preconizados pela legislação.

INGESTÃO DIÁRIA DE HgT		HgT NO PESCADO ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CONSUMO DE PESCADO	20g/dia	100g/dia	300g/dia	
VALORES DE REFERÊNCIA	Abaixo do limite	100	INGESTÃO DE HgT ($\mu\text{g}\cdot\text{semana}^{-1}$)	14	70	210	
		200		28	140	420	
	Limites máximos*	500		70	350	1050	
		1000		140	700	2100	
Acima do limite	2000	280		1400	4200		
ESPÉCIES ESTUDADAS	Médias	<i>T. albacares (in natura)</i>		187	26	131	393
		<i>Thunnus sp. (conserva)</i>		169	24	118	355
		<i>X. gladius</i>		393	55	275	825
		<i>T. lepturus</i>	78	11	55	164	
		<i>M. furinieri</i>	124	17	87	260	
		<i>L. vannamei</i>	58	8	41	122	
		<i>P. violacea</i>	224	31	157	470	
	Máximo	<i>T. albacares (in natura)</i>	620	87	434	1302	
		<i>Thunnus sp. (conserva)</i>	720	101	504	1512	
		<i>X. gladius</i>	5100	714	3570	10710	
		<i>T. lepturus</i>	215	30	151	452	
		<i>M. furinieri</i>	321	45	224	673	
		<i>L. vannamei</i>	101	14	71	212	
		<i>P. violacea</i>	320	45	224	672	

* Limites máximos permitidos de 500 μg de Hg por kg de peixe (peixes não predadores) e de 1000 μg de Hg por kg de peixe (peixes predadores).

** Os valores em destaque indicam uma alta quantidade de Hg absorvido semanalmente e representam riscos a saúde ($0,0003 \text{ mg kg}^{-1}\text{dia}^{-1}$), segundo UNEP (2002).

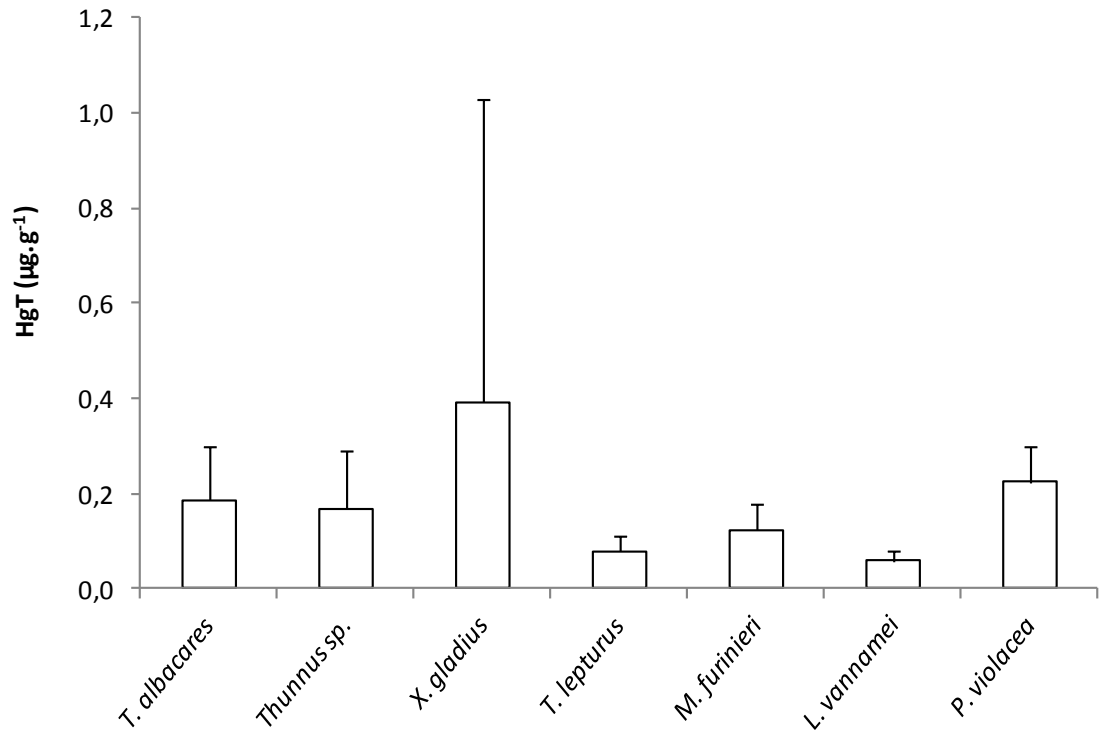


Figura 1- Concentração média de HgT (µg.g⁻¹) das amostras de pescado marinho.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da problemática mundial de poluição por metais traço e da vasta extensão territorial da costa brasileira, considera-se relevante a obtenção de informações constantes sobre este tipo de poluente em diversos ecossistemas aquáticos, a fim de prevenir risco de contaminação de populações que consomem pescado.

Os mexilhões *Perna perna* se mostraram eficazes em diversos estudos sobre monitoramento de metais traço na costa brasileira. Entretanto, estudos continuados devem ser realizados para aquisição de dados que auxiliem a traçar um panorama mais amplo de contaminação e metas de controle de poluição em determinados locais impactados, colocando em prática programas de biomonitoramento com mexilhões em ambientes aquáticos brasileiros.

No Brasil, é necessária atenção no controle de poluição em importantes estuários do sudeste brasileiro, como as baías de Guanabara e Sepetiba, uma vez que possuem histórico de contaminação por metais tóxicos e fornecem pescado como alimento para a população, o que pode se tornar um grave risco à saúde pública.

Na enseada de Itaipu, Niterói, RJ, a corvina mostrou acumular mais mercúrio na musculatura do que o peixe espada devido à característica de permanecer no estuário até a maturidade e, possivelmente, pela enseada receber águas com algum grau de poluição da baía de Guanabara.

Os mexilhões oriundos da fazenda experimental da enseada de Itaipu indicaram algum grau de contaminação mercurial no local, ainda que em baixas concentrações. É provável que a localização da fazenda tenha favorecido a

influência de correntes marinhas, o que resultou nos baixos teores de Hg nessa espécie de mexilhão.

As espécies de peixe corvina (*Micropogonias furnieri*), espada (*Trichiurus lepturus*), meca (*Xiphias gladius*) e atum (*Thunnus albacares*) demonstraram ser bons biomonitores de contaminação ambiental por mercúrio, acumulando maiores teores deste elemento ao longo da cadeia trófica, devido à característica de biomagnificação do metal e do hábito alimentar carnívoro dos peixes. Por isso, e pelo fato do homem ocupar o topo da cadeia trófica, pode haver um risco de contaminação mercurial na ingestão de grandes quantidades desses organismos.

No mar aberto, as espécies meca e atum podem ser potenciais bioindicadores de poluição por mercúrio, ecossistema onde poderiam ser esperados valores mais diluídos desse metal, devido à maior circulação de águas e por ser distante de centros urbanos e industriais poluidores. Todavia, o fato de serem grandes peixes predadores, com alta atividade metabólica e alta intensidade de predação, sugere influência significativa para a acumulação de Hg nos tecidos e biomagnificação ao longo da cadeia.

Embora poucas amostras da raia *Pteroplatytrygon violacea* tenham sido analisadas, além de baixo consumo e origem de pesca acidental, a média dos valores de mercúrio foi a segunda maior do estudo, permitindo inferir que é necessário cautela no consumo desse peixe, com sugestão de baixa frequência de consumo.

Apesar das amostras de camarão (*Litopenaeus vannamei*) terem apresentado as menores médias entre os organismos deste estudo, após uma comparação com dados anteriores de camarões da Baía de Sepetiba, podemos sugerir que contaminação mercurial tem aumentado ao longo dos anos.

É extremamente importante realizar um contínuo monitoramento do grau de contaminação mercurial tanto da biota aquática quanto de outros compartimentos para assegurar a saúde da população, em especial as que apresentam maior frequência de consumo de pescado.

Considerando os valores mínimos de risco de ingestão semanal de mercúrio recomendados pela USEPA e uma simulação de frequência de consumo de pescado, os resultados encontrados sugerem um risco potencial de contaminação mercurial à saúde humana de pelo consumo das espécies analisadas neste estudo, exceto o camarão.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

“AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY”. ATDSR Division of Toxicology. Toxicology Information Branch. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Toxicological Profile for Mercury. Atlanta, Georgia, 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>>. Acesso em: 15 out 2011.

BARBOSA, S. C. T., COSTA, M. F.; BARLETTA, M.; DANTAS, D. V.; KEHRIG, H. A.; MALM, O. Total mercury in the fish *Trichiurus lepturus* from a tropical estuary in relation to length, weight, and season. *Neotropical Ichthyology*, v. 9, n. 1, p. 183-190, 2011.

BECKVAR, N.; FIELD, J.; SALAZAR, S.; HOFF, R. *Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury*. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 1996. 74 p.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 42, de 20 de dezembro de 1999. Altera o Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. O brasileiro está comendo mais peixe. Disponível em: <http://www.mpa.gov.br/#imprensa/2010/SETEMBRO/nt_SET_08-09-O-brasileiro-esta-comendo-mais-peixe..>. Acesso em: 20 set 2011.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. Pesca artesanal. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/#pesca/pesca-artesanal>>. Acesso em: 20 set 2011.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. Pesca industrial. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/#pesca/pesca-industrial>>. Acesso em: 20 set 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria Ministerial nº 51, de 1986. Aprova o Plano Nacional de Controle de Resíduos Biológicos em Produtos de Origem Animal – PNCRB. 1986.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária. Tomada de contas – consolidada. Relatório de gestão. Exercício – 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/image/RELATORIO_GESTAO/SDA/2006.pdf>. Acesso em: 22 out 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 9, de 30 de março de 2007. Aprova os Programas de Controle de Resíduos e Contaminantes em Carne (Bovina, Aves, Suína e Eqüina), Leite, Mel, Ovos e Pescado do exercício de 2007 e as alterações complementares do PNCR-2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretário de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". 1998.

CASTOLDI, A. F., COCCINI, T., CECCATELLI, S., MANZO, L. Neurotoxicity and molecular effects of methylmercury. *Brain Research Bulletin*, v. 55, p. 197– 203, 2001.

CHOI, B. H. The effects of methylmercury on the developing brain. *Progress in Neurobiology*, v. 32, p. 447-470, 1989.

COLLETTE, B.B.; NAUEN, C.E. FAO species catalogue: Scombrids of the world. An annotated and illustrated catalogue of tunas, mackerels, bonitos and related species known to date. *FAO Fisheries Synopsis*, v.2, n.125, 1983. 137 f.

CONSELHO NACIONAL DE PESCA E AQUICULTURA. CONEPE. MPA fortalece sustentabilidade ambiental na pesca do atum. Disponível em:
<<http://www.conepe.org.br/ler.php?id=271>>. Acesso em: 15 out 2011.

COUNTER, S.A.; BUCHANAN, L.H. Mercury exposure in children: a review *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 198, p. 209–230, 2004.

FERREIRA, M. S.; MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; MEDEIROS, R. J. Contaminação mercurial em pescado capturado na lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro, Brasil. *Revista Brasileira de Ciência Veterinária*, v. 13, n. 2, p. 84-88, 2006.

FUJIKI, M.; TAJIMA, S. The pollution of Minamata Bay by mercury. *Water Science Technology*, v. 25, n. 11, p.133-140, 1992.

HAZIN, F. H. V. A pesca na Zona Econômica Exclusiva, ZEE: sua importância para o Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Pesca*, v. 1, n. 1, p. 10-18, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE.

Censo/população 2010. Disponível em:

<<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 4 set 2011.

KEHRIG, H.A.; COSTA, M.; MOREIRA, I.; MALM, O. Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 1018-1023, 2002.

KERPER, L.E., BALLATORI, N., CLARKSON, T.W. Methylmercury transport across the blood– brain barrier by an amino acid carrier. *American Journal of Physiology*, v. 262, p 761-765, 1992.

KITAHARA, M. V. A pesca demersal de profundidade e os bancos e corais azooxantelados do sul do Brasil. *Biota Neotropica*, v. 9, n. 2, 2009.

LACERDA, L. D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos avançados*, v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.

LACERDA, L. D; MOLISANI, M. M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostreaa rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 969–987, 2006.

MALINOVSKY, D.; VANHAECKE, F. Mercury isotope fractionation during abiotic transmethylation reactions. *International Journal of Mass Spectrometry*, v.307, p. 214– 224, out, 2011.

MENDEZ, E.; GIUDICE, H.; PEREIRA, A.; INOCENTE, G.; MEDINA, D. Total Mercury Content - Fish Weight Relationship in Swordfish (*Xiphias gladius*) Caught in the Southwest Atlantic Ocean. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 14, p. 453-460, 2001.

MERGLER, D. An ecohealth approach to mercury contamination. In: LEVY, B. S.; WEGMAN, D. H.; BARON, S. L.; ROSEMARY K. SOKAS, R. K. Occupational and Environmental Health: Recognizing and Preventing Disease and Injury. Box 11-1. Cap. 11. 6^a ed. Ed. Oxford University Press: New York. 2011. 854 p.

MIRANDA, M. R.; COELHO-SOUZA, S. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; CORREIA, R. R. S.; OLIVEIRA, D. Mercúrio em sistemas aquáticos: Fatores ambientais que afetam a metilação. *Oecologia Brasiliensis*, v. 11, n. 2, p. 240-251, 2007.

MUNTHE, J.; BODALY, R. A.; BRANFIREUN, B. A.; DRISCOLL, C. T.; GILMOUR, C. C.; HARRIS, R.; HORVAT, M.; LUCOTTE, M.; MALM, O. Recovery of Mercury-Contaminated Fisheries. *Ambio*, v. 36, n. 1, p. 33-44, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. ONU. ONU e a população mundial. Disponível em: < <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-populacao-mundial/>>. Acesso em: 15 out 2011.

PALERMO, E .F. A.; KASPER, D.; REIS, T. S.; NOGUEIRA, S.; BRANCO, C. W. C.; MALM, O. Mercury level increase in fish tissues downstream the Tucuri Reservoir, Brazil. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, v. 51, p. 1292-1295, 2004.

PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A.; ALMEIDA, M. D.; MOLISANI, M. M.; LACERDA, L. D. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, v. 38, p. 1439–1448, 2004.

POISSANT, L.; ZHANG, H. H.; CANÁRIO, J.; CONSTANT, P. Critical review of mercury fates and contamination in the arctic tundra ecosystem. *Science of total Environmental*, v. 400, p. 173-211, 2008.

"UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM". UNEP. *Chemicals: Global Mercury Assessment*. Geneva, 2002. Disponível em: < <http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>>. Acesso em: 10 set 2011.

_____. Declaration of the United Nations Conference on the Human Environment. 2011 Disponível em: <<http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=97&ArticleID=1503&l=en>>. Acesso em: 10 set 2011.

"UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY". USEPA. *Risk assessment: history of risk*. Estados Unidos, 2011. Disponível em: <<http://epa.gov/riskassessment/basicinformation.htm#arisk>>. Acesso em: 15 out 2011.

“WORLD HEALTH ORGANIZATION”. WHO. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 101. Methylmercury. Geneva, 1990. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>>. Acesso em: 15 out 2011.

_____ e "UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM". UNEP. Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC). Geneva, Switzerland, 2008.

YALLOUZ, A.; CAMPOS, R. C.; LOUZADA, E. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n.1, p. 1-4, 2001.

6 ANEXO

REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIA VETERINÁRIA

Brazilian Journal of Veterinary Science

Universidade Federal Fluminense

Faculdade de Veterinária

Rua Vital Brazil Filho, 24

Niterói, RJ - Brasil

CEP 24230-340

Tel.: (21) 2629-9549

e-mail: rbcv@vm.uff.br

home-page: www.uff.br/rbcv

Niterói, 25 de outubro, 2011.

Sra. Micheli Ferreira da Silva

Cumpre-nos informar-lhe(s) que o artigo:

“Contaminação por Mercúrio total em pescado marinho do Brasil”

Enviado para publicação nesta Revista, está no prelo, com previsão de publicação para o primeiro semestre de 2012 (volume 18, número 1, 2012).

Atenciosamente,



Prof. **Sérgio Carmona de São Clemente**
- Editor -