UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE CENTRO DE CIÊNCIAS MÉDICAS FACULDADE DE MEDICINA VETERINÁRIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MEDICINA VETERINÁRIA MESTRADO EM HIGIENE VETERINÁRIA E PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL

MICHELI DA SILVA FERREIRA

CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO CAPTURADO NA LAGOA RODRIGO DE FREITAS – RIO DE JANEIRO



NITERÓI - RJ 2006

MICHELI DA SILVA FERREIRA

CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO CAPTURADO NA LAGOA RODRIGO DE FREITAS – RIO DE JANEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação (Mestrado) em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal.

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

Co-orientador: Prof. Dr. SÉRGIO CARMONA DE SÃO CLEMENTE

F383 Ferreira, Micheli da Silva

Contaminação mercurial em pescado capturado na Lagoa Rodrigo de Freitas — Rio de Janeiro / Micheli da Silva Ferreira. - Niterói: [s.n.], 2006. 100 f.

Dissertação (Mestrado em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal) – Universidade Federal Fluminense, 2006.

Orientadora: Eliane Teixeira Mársico.

1. Pescado – Contaminação. 2. Siri – Adulteração e Inspeção. 3. Resíduo de mercúrio. I. Título.

CDD 614.31

MICHELI DA SILVA FERREIRA

CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM PESCADO CAPTURADO NA LAGOA RODRIGO DE FREITAS – RIO DE JANEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação (Mestrado) em Medicina Veterinária da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal.

Aprovada em 24 / 03 / 2006

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Eliane Teixeira Mársico Faculdade de Veterinária - Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Sérgio Carmona de São Clemente Faculdade de Veterinária - Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Pedro Paulo de Oliveira Silva Instituto de Tecnologia - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Hélio Fernandes Machado Junior Instituto de Tecnologia - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof. Dr^a. Eliane Teixeira Mársico por quem tenho sincera admiração como amiga, mãe, mulher e profissional! Obrigada pelo incentivo nas horas de desânimo, pela atenção, pelo carinho e pela dedicação nessa importante etapa na minha vida, além da indispensável orientação e conhecimento na elaboração deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Sérgio Carmona de São Clemente pela colaboração e viabilização de material para o trabalho e pela amizade que se fortaleceu através de uma ótima convivência dentro e fora da faculdade, com muitas histórias engraçadas.

Ao Drausio de Paiva Ferreira que acompanhou todas as etapas deste trabalho, sempre prestativo. Obrigada pela grande amizade e paciência nesse tempo de convivência!

À equipe da colônia de pescadores Z-13, especialmente ao Sr. Orlando Marins Filho, pela colaboração e pela captura e fornecimento do pescado utilizado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ismar Araújo de Moraes por facilitar o contato com a colônia de pescadores.

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM pela excelente receptividade, pelo profissionalismo e pelas análises que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof. Marcelo Figueiredo da Silva, do Departamento de Bromatologia da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal Fluminense, pelo apoio estrutural para elaboração de parte deste projeto.

Ao Prof. Dr. Sérgio Borges Mano e à Coordenação da Pós-Graduação em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal pelo apoio e incentivo profissional.

Ao José Luiz pela atenção e simpatia em qualquer assunto referente ao Programa de Pós-graduação em Higiene Veterinária.

À Prof. Dr^a. Mônica Queiroz pela amizade e por muitos momentos divertidos.

Ao Carlos Frederico Guimarães pelo auxílio químico e laboratorial e por uma nova amizade.

À grande amiga Renata Medeiros pela amizade, pelo companheirismo, pela paciência, pelas conversas, pelas viagens, pelos trabalhos... tanta coisa! Obrigada por estar do meu lado na faculdade e na minha vida, sempre me apoiando e me contagiando com sua animação! Sem dúvida ainda teremos muitas mais histórias pra contar!

Ao meu marido Fábio Otero Ascoli, grande incentivador da minha vida pessoal e profissional. Obrigada pelo amor e por todos os momentos juntos com lágrimas e sorrisos! Obrigada por estar ao meu lado! Te amo!

Aos amigos Edivaldo Almeida, Carlos Conte, Luis Felipe Calvão, Soraya Sadala, Sandro Soares, Marcelo Miranda, Leandro Marinho, João Henrique Soares, Miguel Mandelbaum, Renata Ferreira, minha irmã Alessandra, Mônica Lopez, Paulo Victor, Anderson Monteiro, e todos os demais, sempre essenciais em todas as etapas da minha vida me proporcionando momentos felizes e me apoiando. É impossível viver sem amigos! Amo vocês!

Aos meus colegas de mestrado Priscila, Agostinho, Vinícius, Fernanda, Davi, Patrícia, César, Lucimar, Deise, Marcus e Tatiana pelo companheirismo e momentos divertidos durante aulas e viagens. Sucesso para todos!

À minha mãe e meu padrasto por terem me proporcionado condições de completar grande parte dos meus estudos.

À família do meu marido por me acolher com tanto carinho e por me proporcionar momentos felizes.

A Nala e Tica por me fazerem companhia durante a escrita deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo auxilio financeiro concedido.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e desta importante etapa da minha vida.

Muito obrigada!!!!

BIOGRAFIA

Micheli da Silva Ferreira, filha de Teresa Cristina Silva Borensztajn e Waldir Pereira Ferreira, nascida na cidade do Rio de janeiro, Estado do Rio de Janeiro, em 22 de novembro de 1977, cursou o primeiro grau no Instituto Agras de Ensino, no Rio de Janeiro, e o segundo grau no Colégio São José, em Petrópolis.

Em março de 1997, ingressou na Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense (UFF), obtendo o grau de Médica Veterinária em dezembro de 2003. Neste período, realizou estágios pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no Laboratório Regional de Apoio Animal (LARA/MG) em Pedro Leopoldo, Minas Gerais e em entrepostos de pescado sob Serviço de Inspeção Federal, em Cabo Frio, Rio de Janeiro.

Ainda na graduação, iniciou suas atividades relacionadas à pesquisa, quando ingressou no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq), em 2002, com projeto envolvendo pescado.

Em janeiro de 2004 ingressou no Programa de Pós-graduação em Higiene Veterinária e Processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal no curso de Mestrado em Medicina Veterinária.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES, p. 9
LISTA DE TABELAS, p. 11
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS, p. 13
RESUMO, p. 15
ABSTRACT, p. 16

- 1 INTRODUÇÃO, p. 17
- 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, p. 19
- 2.1 A HISTÓRIA DO MERCÚRIO, p. 19
- 2.2 ASPECTOS GERAIS, p.21
- 2.2.1 Características químicas do mercúrio, p. 21
- 2.2.2 Fontes de contaminação ambiental, p. 23
- 2.2.3 Processos de metilação, bioconcentração, biomagnificação e bioacumulação, p. 25
- 2.3 UTILIZAÇÃO DO MERCÚRIO NO BRASIL, p. 28
- 2.4 MERCÚRIO NO AMBIENTE, p. 31
- 2.5 CONTAMINAÇÃO DO PESCADO POR MERCÚRIO, p. 33
- 2.6 O MERCÚRIO E A SAÚDE HUMANA, p. 39
- 2.7 A LAGOA RODRIGO DE FREITAS, p. 43
- 2.7.1 Histórico, p. 43
- 2.7.2 Características ambientais, p. 45
- 2.7.3 Atividades, p. 46
- 2.7.4 Poluição, p. 47
- 2.7.5 Gerenciamento e monitorização da lagoa, p. 50

2.8 ECOLOGIA DOS ORGANISMOS ESTUDADOS, p. 51

2.8.1 Peixes, p. 51

- 2.8.1.1 Robalo (Centropomus sp.), p. 52
- 2.8.1.2 Acará (Geophagus brasiliensis), p. 53
- 2.8.1.3 Tainha (Mugil sp.), p. 53

2.8.2 Crustáceos, p. 53

- 2.8.2.1 Cracas (Balanus sp.), p. 54
- 2.8.2.2 Siris (Callinectes sp.), p. 55
- 2.8.2.3 Crustáceos como bioindicadores, p. 56
- 2.9 PARÂMETROS LEGAIS REFERENTES AO MERCÚRIO, p. 57

3 MATERIAL E MÉTODO, p. 61

- 3.1 MATERIAL, p. 61
- 3.1.1 Equipamentos, p. 61
- 3.1.2 Outros materiais, p. 61
- 3.1.3 Reagentes, p. 62
- 3.1.4 Preparo das soluções, p. 62
- 3.2 MÉTODO, p. 62
- 3.2.1 Obtenção, transporte das amostras, p. 62
- 3.2.2 Armazenamento e identificação das amostras, p. 63
- 3.2.3 Preparo das amostras, p. 64
- 3.2.4 Preparo da vidraria, p. 65
- 3.2.5 Técnica de determinação de mercúrio, p. 65
- 3.2.5.1 Processo de digestão ou mineralização, p. 65
- 3.2.5.2 Determinação da concentração de mercúrio total, p. 66
- 3.2.5.3 Correção dos valores, p. 67
- 3.3 INTERCALIBRAÇÃO, p. 67
- 3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS, p. 68

4 RESULTADOS, p. 69

5 DISCUSSÃO, p. 77

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES, p. 85

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 87

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1	Eduardo Camões, f. 43
Fig. 2	Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), no início do século XX - Foto de Augusto Malta, f. 44
Fig. 3	Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), após a construção do canal do Jardim de Alah, f. 44
Fig. 4	Vista panorâmica da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 45
Fig. 5	Colônia de pescadores Z-13, Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 46
Fig. 6	Atividade pesqueira na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 47
Fig. 7	Cativeiro dos siris (<i>Callinectes</i> sp.) obtidos na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 47
Fig. 8	Mortandade de peixes, em 2002, na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 48
Quadro 1	Valores de Ingestão Semanal Tolerável (IST) de mercúrio recomendados pela Organização Mundial de Saúde em relação à frequência de consumo de pescado, f. 58
Quadro 2	Valores máximos de mercúrio metálico e metilmercúrio em amostras de urina e cabelo humanos, f. 59
Fig. 9	Exemplar de acará (<i>Geophagus brasiliensis</i>) obtido na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 63
Fig. 10	Exemplar de tainha (<i>Mugil</i> sp.) obtido na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 63
Fig. 11	Exemplar de robalo (Centropomus sp.) obtido na Lagoa Rodrigo

de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 63

Fig. 12	Cracas (<i>Balanus</i> sp.) obtidas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 63
Fig. 13	Exemplares de siri (<i>Callinectes</i> sp.) obtidos na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 63
Fig. 14	Conteúdo das cracas (<i>Balanus</i> sp.) obtidas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), f. 64
Fig. 15	Etapa de digestão na análise de determinação da concentração de Hg Total / liberação de vapores de óxido de nitrogênio, f. 65
Fig. 16	Analisador de mercúrio total Bacharach Coleman, modelo MAS-50 B, f. 67
Fig. 17	Detalhe da escala do aparelho em microgramas por grama de Hg, f. 67
Fig. 18	Concentração média de Hg total dos organismos estudados com respectivos desvios padrão, f. 76

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 Valores da concentração da Hg total obtidos no exercício de intercalibração, metodologia empregada e local de análise, f. 68
- TABELA 2 Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de acará (*Geophagus brasiliensis*) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 69
- TABELA 3 Valores mínimos e máximos, média e desvios padrão referentes ao peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de acará (*Geophagus brasiliensis*) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 70
- TABELA 4 Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de tainha (*Mugil* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 71
- TABELA 5 Valores mínimos e máximos, média e desvios padrão referentes ao peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de tainha (*Mugil* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 71
- TABELA 6 Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de robalo (*Centropomus* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 72
- TABELA 7 Valores mínimos e máximos, média e desvios padrão referentes ao peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de robalo (*Centropomus* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 73
- TABELA 8 Peso total (g), largura da carapaça (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de siri (*Callinectes* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 74

- TABELA 9 Concentração de Hg total ($\mu g.g^{-1}$) em cracas (*Balanus* sp.) capturadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, (RJ), f. 75
- TABELA 10 Concentração de Hg total dos organismos estudados com respectivos hábitos alimentares, valores mínimos e máximos, médias e desvios padrão, f. 76

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

a.C. antes de Cristo

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CEDAE Companhia Estadual de Águas e Esgotos

CETEM Centro de Tecnologia Mineral

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

EAA Espectrometria de Absorção Atômica

EAA-VF Espectrometria de Absorção Atômica por Arraste de Vapor a Frio

FEEMA Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IST Ingestão Semanal Tolerável

LEMA Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental

NOC Núcleo de Operação e Conservação da Lagoa Rodrigo de Freitas

OMS Organização Mundial de Saúde

PA Para Análise

PVC Cloreto de Polivinila

QP Quimicamente Puro

SERLA Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas

Z-13 Zona de atuação da capitania dos portos da Urca ao Pontal

Hg Mercúrio

Hg^o Mercúrio metálico ou elementar

Hg₂⁺² Ion mercuroso

Hg⁺² Íon mercúrico

HgS Cinábrio

metilHg Metilmercúrio

NH₂ Grupo amina

 $\mu g.g^{-1}$ Microgramas por grama

μg.L⁻¹ Microgramas por litro

RESUMO

A poluição aquática é um dos tipos mais preocupantes de poluição resultante do despejo de metais pesados, pois estes não são degradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, resultando em diversas conseqüências graves para a saúde humana. Dentre esses metais está o mercúrio, cujo aporte no ambiente, no Brasil, é uma constante preocupação devido à sua utilização nas áreas de garimpo, atividade importante principalmente na região da Amazônia, além do emprego industrial. Sendo o mercúrio um dos principais contaminantes do meio marinho, os alimentos são a principal fonte de mercúrio para pessoas que não possuem exposições ocupacionais, principalmente através do pescado e seus derivados. Assim, a monitorização do mercúrio nos compartimentos ambientais é de fundamental importância, com a finalidade de prevenir risco sanitário pela exposição humana a concentrações excessivas deste metal pelo consumo de pescado. No Rio de Janeiro, a Lagoa Rodrigo de Freitas é um cartão postal da cidade e possui a pesca artesanal como uma importante atividade, onde cerca de 80% dos pescadores vive exclusivamente da mesma. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o grau de contaminação mercurial em alguns representantes da biota aquática deste ecossistema. Como amostragem, foram utilizados 24 exemplares de acará (Geophagus brasiliensis), 18 de tainha (Mugil sp.), 18 de robalo (Centropomus sp.), 10 de siris (Callinectes sp.) e 10 pools de cracas (Balanus sp.). Para a determinação da concentração de mercúrio total, foi utilizada a técnica descrita por Deitz, Sell e Bristol (1973), utilizando o analisador Bacharach Coleman, modelo MAS-50 B, baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor a frio, com obtenção dos resultados em microgramas de mercúrio por gramas de amostra (µg.g-1). Os resultados encontrados foram 0,015 ± $0.023 \, \mu g.g^{-1}$ (0.001-0.105) nos exemplares de acará; 0.011 + 0.014 $\mu g.g^{-1}$ (0.002-0,063) nas tainhas; $0,025 \pm 0,006 \mu g.g^{-1}$ (0,015-0,041) nos robalos; $0,023 \pm 0,013$ $\mu g.g^{-1}$ (0,012-0,056) nos siris; e 0,057 \pm 0,016 $\mu g.g^{-1}$ (0,042-0,075) nas cracas. Não foi encontrada correlação entre o teor de Hg e tamanho e/ou peso das amostras em nenhum organismo estudado. Embora os valores obtidos estejam abaixo do limite máximo permitido pela legislação brasileira, é de extrema importância a monitorização dos teores de Hg na lagoa. Desta forma, os resultados servem de subsídios para uma ação dos órgãos da saúde pública quanto à liberação ou não do consumo de pescado deste ecossistema.

Palavras-chave: mercúrio, Lagoa Rodrigo de Freitas, peixes, cracas, siris.

ABSTRACT

The aquatic pollution is one of the most important pollution by trace metals wastewater, because it's not degradated ending to accumulate in organisms and resulting in serious human health consequences. Mercury is one of these metals, which arrives in the environment, especially in Brazil, where considerable attention must be given due to gold-mining activities, mainly in the Amazon region, and industrial uses. Since the mercury is one of the most important contaminant in aquatic ecosystems, food is the main mercury source for non-occupational people, particularity by fish ingestion and its derivatives. Thus, environmental monitoring mercury become fundamental, with the purpose to prevent sanitary risk by human exposure to high concentrations of this metal throught fish consumption. In Rio de Janeiro, the Rodrigo de Freitas Lagoon is a city postal card where fishing is an important activity, and about 80% of the fisherman from this lagoon lives exclusively of it. Therefore, the objective of this study was to evaluate the degree of mercury contamination in some organisms from this ecosystem. As sampling, it had been used 24 units of acará (Geophagus brasiliensis), 18 of tainha (Muqil sp.), 18 of robalo (Centropomus sp.), 10 of crabs (Callinectes sp.) and 10 pools of barnacles (Balanus sp.). The analytical methodology for the determination of the total mercury concentration was using Bacharach Coleman Model MAS-50B employing cold vapor atomic absorption spectrometry, which results are presented in micrograms of mercury per grams of sample (µg.g⁻¹). The mean values obtained were 0,015±0,023 $\mu g.g^{-1}$ (0,001-0,105) in acará; 0,011 \pm 0,014 $\mu g.g^{-1}$ (0,002-0,063) in tainha; 0,025 \pm $0,006~\mu g.g^{-1}$ (0,015-0,041) in robalo; 0,023 \pm 0,013 $\mu g.g^{-1}$ (0,012-0,056) in crabs; and $0.057 + 0.016 \,\mu g.g^{-1}$ (0.042-0.075) in barnacle. There was not correlation between size/wheight and the mercury concentration in neither studied organisms. Although the total mercury determined was bellow the allowed limit for human comsuption established by brazilian legislation, it is so much important to monitoring mercury values in the studied lagoon. Consequently, the results can supply an action of the public health agencies related to eating or not fishes from this ecosystem.

Palavras-chave: mercury, Rodrigo de Freitas Lagoon, fishes, barnacles, crabs.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial decorrente do desenvolvimento tecnológico e outras atividades consideradas indispensáveis à vida do Homem moderno vem gerando, nas últimas décadas, diversos problemas como a poluição ambiental.

Atualmente, a poluição aquática é um dos tipos mais preocupantes de poluição resultante do despejo de metais pesados, uma vez que tais metais não são degradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, resultando em diversas consequências para a saúde humana.

O mercúrio é um desses metais e, assim como vários de seus compostos, são substâncias extremamente tóxicas. É um metal utilizado em larga escala para fins industriais e agrícolas na fabricação de acetileno; na indústria de madeira; na fabricação de aparelhos elétricos de controle como termômetros, barômetros, manômetros, pilhas e baterias; nas indústrias de fabricação de papel, como fungicida; na proteção de sementes contra bactérias e fungos; nas pinturas de alta eficiência de cascos de barcos, entre outros. Outra fonte de dispersão é a combustão de petróleo e carvão, chegando ao meio marinho pela atmosfera, precipitado pela chuva.

No Brasil, além das preocupações quanto ao emprego industrial, o aporte do mercúrio no ambiente é uma constante preocupação devido à sua utilização no processo de amalgamação com ouro nas áreas de garimpo, atividade importante principalmente na região da Amazônia.

O mercúrio é um dos principais contaminantes do meio marinho e, independente da sua forma química, a maior parte se concentrará no sedimento onde será formado o metilmercúrio, forma mais tóxica do mercúrio e facilmente absorvida pela biota aquática.

Os alimentos são a principal fonte de mercúrio para pessoas que não possuem exposições ocupacionais, com destaque para o pescado e seus derivados, que merecem especial atenção no contexto da saúde pública em função do crescimento no consumo desta fonte protéica, fornecendo maior quantidade de metilmercúrio na alimentação (WHO, 1976).

Várias tragédias humanas ocorreram no mundo como consequência direta da utilização de mercúrio, e este fato vem catalisando a atenção da comunidade científica mundial. Assim, a monitorização do mercúrio em diversos compartimentos ambientais é de fundamental importância, com a finalidade prevenir a emergência de risco sanitário pela exposição humana a concentrações excessivas de mercúrio pelo consumo de pescado, bem como avaliar a possibilidade de sedimentos tornarem-se fontes potenciais de contaminação para os seres vivos, o que poderá resultar em graves episódios de intoxicação mercurial.

Na cidade do Rio de Janeiro, a Lagoa Rodrigo de Freitas, conhecida mundialmente e considerada um cartão postal da cidade, durante os últimos anos, acumulou episódios de caráter ambiental lamentáveis, com prejuízos consideráveis para sua economia, para os moradores da Lagoa e, principalmente, para a biota aquática deste ecossistema.

Em estudo sobre indicações para a administração sustentável da pesca na Lagoa Rodrigo de Freitas, Ferreiro Junior et al. (2003) afirmaram que esta poderia produzir cerca de 720 toneladas de pescado de boa qualidade, sem mortandade, gerando, no mínimo, 250 empregos diretos e arrecadando mais de sete milhões de reais por ano, através de uma administração onde a atividade pesqueira seria o foco principal. Essa estimativa foi realizada a partir do total de pescado capturado no ano de 2000.

Portanto, o objetivo geral deste estudo foi avaliar o grau de contaminação mercurial em alguns representantes da biota aquática deste ecossistema, tendo como objetivo específico avaliar o teor deste metal em peixes (acará - *Geophagus brasiliensis*, tainha - *Mugil* sp. e robalo - *Centropomus* sp.), cracas (*Balanus* sp.) e siris (*Callinectes* sp.).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A HISTÓRIA DO MERCÚRIO

Desde 1600 a.C. o mercúrio é conhecido por egípicios, além de gregos e romanos. Mas o Egito não era o único país considerado o pioneiro na utilização do metal; a Índia, na época de Buda e provavelmente logo após o nascimento de Cristo, já utilizava o mercúrio como panacéia com objetivo de prolongar a vida (ALMKVIST, 1929). Em mineradores romanos já aconteciam as intoxicações mercuriais pelo uso de sulfeto de mercúrio (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988).

Da Índia, o conhecimento sobre mercúrio e sua utilização se estendeu para a Pérsia e, quando as terras da Pérsia foram conquistadas pelos árabes em 650, os médicos árabes obtiveram o conhecimento dessa novidade, inclusive através do grande número de traduções de autores gregos, que estavam particularmente em evidência próximo ao fim do século VIII. Nesta época, uma nova terapia com mercúrio foi desenvolvida, consistindo em unguentos utilizados para piolhos, feridas, coceiras, impetigo, pústulas, vários tipos de úlcera de pele e lepra. Também eram observados vários sintomas de intoxicação (ALMKVIST, 1929).

Na Europa, a terapia por mercúrio foi desenvolvida para o tratamento da sífilis, doença que se disseminava em todos os países por volta do século XIII, sendo amplamente utilizada a partir do século XVI. Nesta época, teve início a controvérsia sobre a utilização do mercúrio, que foi identificado como causador de envenenamento entre trabalhadores de minas de mercúrio na Áustria e Espanha. Então, durante o século XVII, foram introduzidas as primeiras normas para proteção da saúde destes profissionais, que tiveram sua jornada de trabalho reduzida de 16 para 6 horas de trabalho. Nesta ocasião, o mercúrio e outros metais foram identificados como geradores de risco ocupacional para mineiros, ourives, químicos,

vidraceiros, fabricantes de espelhos, pintores e pessoas ligadas à área médica. (ibid).

Ainda no século XVII, reconheceu-se que o uso de nitrato de mercúrio na preparação do feltro nas fábricas de chapéu e no tratamento do couro ocasionava sérios problemas neurológicos e comportamentais aos trabalhadores. Deste fato nasceu a inspiração para o personagem "chapeleiro maluco" por Lewis Carrol, da fábula "Alice no País das Maravilhas" (ZIFF, 1987).

No século XX, as intoxicações por mercúrio ficaram mais evidentes através, principalmente, do acidente ocorrido em Minamata no Japão. Uma indústria produtora de acetaldeído e compostos derivados do ácido acético instalou-se na Baía de Minamata e expandiu-se rapidamente, sendo responsável por 50% da produção japonesa dessas substâncias. Cerca de 30 anos depois, começou a produzir cloreto de vinila tornando-se um forte alicerce para o esforço industrial japonês durante a Segunda Guerra. Porém, a companhia utilizava sulfato de mercúrio como catalisador na produção de ácido acético e seus derivados, e cloreto de mercúrio para a catálise do cloreto de vinila. Durante o processo de metilação do acetileno, parte do mercúrio também era metilado, liberando grandes quantidades do metal na Baía de Minamata (LACERDA, 1997).

Nesta época, Mc Alphine e Araki (1958) relataram uma misteriosa doença de sintomatologia nervosa que começou a afetar os moradores de vilas próximas à baía de Minamata, que assumiu proporções epidêmicas. O Departamento de Saúde Pública da Universidade de Kumamoto registrou 52 pacientes dos quais todos se alimentavam periodicamente de peixes oriundos desta baía. A doença se manifestou inclusive em animais que se alimentavam de peixes, afetando 61 gatos dos quais 50 vieram a óbito.

A água de despejo da fábrica contendo metilmercúrio era lançada na baía, e este se acumulava nos peixes que eram consumidos pelos habitantes da região, sendo gradualmente acumulado no organismo e ocasionando intoxicações. Essa descarga ocorreu por vários anos até culminar com o aparecimento dos sintomas da doença, que recebeu o nome de Doença de Minamata (FUJIKI e TAJIMA, 1992).

Ocorreram vários outros acidentes ambientais onde a contaminação por mercúrio foi causador de agravos à saúde do homem e de animais. Ainda na década de 50, ornitologistas de várias partes da Suécia relacionaram a diminuição da população de certos pássaros predatórios, e daqueles que se alimentavam de

sementes, com elevados teores de mercúrio nos rins e fígado desses animais. A cadeia alimentar indicava que o nível de mercúrio era mantido baixo, quando repentinamente se elevou. Este fato coincidiu com a época em que as sementes passaram a ser tratadas com compostos de mercúrio líquido (metilmercúrio, etilmercúrio) que substituíam outras substâncias mercuriais em pó, que apresentavam muitos inconvenientes à saúde dos operadores (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Outros relatos sobre intoxicações surgiram com crescente freqüência, incluindo alguns casos relacionados ao tratamento de infecções fúngicas de pele e ingestão acidental. Muitos incidentes ocorreram no Iraque, Paquistão e Guatemala devido à ingestão de farinha e sementes de trigo tratadas com compostos de metilmercúrio. Em 1960, um fungicida à base de etilmercúrio foi responsável por um surto envolvendo 1.000 pacientes no Iraque. Na Guatemala, casos suspeitos de encefalite viral foram relatados durante as estações de crescimento do trigo, quando 45 pessoas foram afetadas e 20 morreram. O metilmercúrio usado nas sementes de trigo, antes da distribuição aos fazendeiros, foi o agente responsável pelas intoxicações. Um surto similar ocorreu em 1969 no Paquistão (BAKIR et al., 1973).

2.2 ASPECTOS GERAIS

2.2.1 Características químicas do mercúrio

Metais pesados são definidos pela ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1979) - como metais que podem ser precipitados por gás sulfídrico em soluções ácidas como chumbo, níquel, prata, ouro, mercúrio, cromo, bismuto, zinco, ferro, cobre, antimônio e estanho. Os metais que não apresentam função biológica são classificados como não essenciais dentre os quais se encontram o chumbo, o cádmio e o mercúrio e, os essenciais, são aqueles que apresentam significado biológico, sendo importantes ao bom funcionamento do organismo como o cobre, zinco e o ferro apresentando toxicidade quando em incorporação excessiva (FERREIRO, 1976).

O mercúrio (Hg) é um metal pesado altamente tóxico e acumulativo nas cadeias tróficas. É um metal líquido, prateado, móvel, brilhante, com alta densidade específica, reage com outros metais formando amálgamas. Pode ser absorvido pela

pele ou por inalação, afetando proteínas e células (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988). A sua abreviatura deriva do latim *Hydrargyrum* (prata líquida), estabelecida na tabela periódica dos elementos químicos (FARIA, 2003).

O Hg se apresenta na natureza sob diferentes formas físicas e químicas que possuem propriedades tóxicas diferentes. Porém, uma vez nos ecossistemas aquáticos e na presença de oxigênio, quase todas as formas de Hg podem oxidar-se e ionizar-se. Uma vez ionizado, forma uma grande variedade de compostos (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988).

Na forma inorgânica, o Hg apresenta-se sob três diferentes estados de oxidação: o estado elementar ou mercúrio metálico (Hg^0) , o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercuroso (Hg_2^{2+}) e o íon mercúrico ou mercúrio inorgânico bivalente (Hg^{2+}) , sendo os compostos deste mais numerosos (TORRE e SOLDEVILLA, 1985).

Segundo Jardim (1988), a química do Hg⁰ é determinada por sua solubilidade. Com pouca solubilidade e alta volatilidade, o Hg⁰ apresenta curto tempo de residência nos ecossistemas aquáticos oxigenados, pois a fração que não é perdida pela difusão na interface água-ar é oxidada a Hg⁺² pelo oxigênio dissolvido na água. Torre e Soldevilla (1985) complementam que o Hg⁰ ingerido não produz nenhum sintoma de toxicidade no homem, pois não atravessa a mucosa gástrica. Contudo, Jardim (1988) ressalta que a eficiência da assimilação pulmonar do vapor de Hg pode chegar a 80% e acredita que o Hg⁰ é oxidado a Hg⁺² pelo oxigênio do ar quando absorvido nos alvéolos pulmonares.

Na forma orgânica, o Hg⁺² apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, formando os compostos alquilmercuriais - metil e dimetilmercúrio. Estes são os mais tóxicos devido a estabilidade e lipossolubilidade, possuindo uma grande afinidade pelo sistema nervoso com maior tempo de retenção nos tecidos (RAMIREZ et al., 1987).

Katin e Niencheski (1979) descrevem as diferentes ligações que o Hg pode estabelecer: sob a forma Hg⁺², o Hg tem a possibilidade de formar um mercaptídeo onde dois grupos sulfidrila (SH) são ligados para cada átomo de Hg (SH⁻ - Hg⁺² - HS). Numerosas substâncias intracelulares contêm grupos sulfidrila e, em particular, proteínas contendo o aminoácido cisteína. Sob condições redutoras, o íon sulfeto imobiliza o Hg sob a forma de HgS. Porém, caso o potencial de oxirredução não seja bastante baixo para manter o estado de sulfeto, o Hg pode retornar à solução e

tornar-se metilável pelas bactérias. O Hg também possui afinidade pelos grupos amina (NH₂), como por exemplo os grupos NH₂ dos aminoácidos, o que aumenta a capacidade de fixação do Hg nos tecidos e mostra a importância de sua retenção nos processos de toxidez. Com relação ao carbono, o Hg pode se ligar a um átomo, formando por exemplo o cloreto de metilmercúrio, ou a dois átomos formando compostos covalentes, considerados insolúveis, mas bastante solúveis para estarem presentes em fracas concentrações, como é o caso do dimetilmercúrio.(dimetilHg).

Sobre a química orgânica do Hg, os autores supracitados ainda afirmam que o metilmercúrio (metilHg) é mais solúvel nos lipídeos do que o Hg⁺² ou o Hg⁰ em solução, o que permite penetrar mais rapidamente nas células do que as formas inorgânicas. Já a forma dimetil é muito volátil, lipófilo e não apresenta afinidade pelos grupos SH. Porém, é tóxico e produz os mesmos efeitos que aqueles produzidos pelo metilHg. Segundo Gavis e Ferguson¹ (1972 apud KATIN e NIENCHESKI 1979), o dimetilHg poderia sofrer clivagem originando metilHg no interior das células.

Jardim (1983) ressalta a importância dessa diferenciação das formas metálicas pois, em regiões onde as estações do ano são bem pronunciadas, o teor de matéria orgânica nos ambientes aquáticos aumenta consideravelmente durante o outono. Isso ocorre, principalmente, devido às folhas que caem e são carregadas pelas chuvas e ventos e, no sistema aquático, sofrem decomposição e aumentam o teor de material húmico. Assim, a capacidade de complexação dos metais pesados nestas águas torna-se muito maior nessa época do que durante outras estações. O autor ainda considera que, como resultado, tal sistema poderia suportar no outono uma quantidade de metal maior que na primavera e, em se tratando de organismos superiores, como peixes, a fração insolúvel também merece especial atenção uma vez que a mesma pode ser ingerida na alimentação.

2.2.2 Fontes de contaminação ambiental

O Hg faz parte da litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera em baixas quantidades e se encontra no ambiente de forma natural desde os primeiros

-

¹ GAVIS, J.; FERGUON, J. F. The cycling of mercury through the environment. *Water Research Pergamon Press*, 6:989-1008, 1972

momentos da existência do planeta Terra (TORRE e SOLDEVILLA, 1985). Esse aporte natural contribui com cerca de 10% do total de Hg introduzido no ambiente e tais fontes não-antropogênicas mais importantes são o imtemperismo químico das rochas, as erupções vulcânicas e hidrotérmicas e a combustão natural (ANDRADE e BUENO, 1989).

O Hg aparece em uma enorme variedade de solos e rochas e a forma mais abundante é o cinábrio (HgS), encontrado em alguns locais da superfície terrestre. As principais jazidas de cinábrio estão situadas principalmente em Almadén, na Espanha, seguido da China, Quirguizistão e Argélia, e são responsáveis pela maior parte da produção mundial de Hg⁰ líquido (MATSAKIS, 2005).

Contudo, a introdução do Hg no ambiente origina-se majoritariamente sob ação antropogênica, através de descargas de efluentes contaminados em rios e lagos de atividades industriais e do garimpo (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988).

A emissão de Hg via atividades industriais era estimada em 2000 a 3000 toneladas/ano pela Organização Mundial de Saúde. As indústrias de cloro-álcali, de equipamentos elétricos e de tintas eram, nesta época, os maiores consumidores de Hg, o qual possuía uma variedade de outros usos na indústria, agricultura, aplicações militares, medicina e odontologia (WHO, 1976). Dentre estes, Faria (2003) cita o uso de Hg como cosmético, em ambientes médico-hospitalares e em amálgamas na odontologia. Também emprega-se o Hg em soluções de Hg⁺² na conservação de lentes de contato gelatinosas, susceptíveis a ataques de fungos (ANDRADE e BUENO, 1989).

Com relação ao garimpo, o Brasil é o primeiro país na América do Sul e o segundo no mundo na produção de ouro, com 90% proveniente do garimpo (MALM, 1998). Nesta atividade, o Hg é lançado no ambiente de duas maneiras distintas: pelas perdas nas bicas e bateias de Hg⁰, e através da evaporação da pasta de ouro, que consiste em ouro mais Hg (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988). Segundo o Instituto de Química da Universidade de Brasília, que monitora os níveis de Hg na água, terra, atmosfera e alimentos nas populações ribeirinhas da Amazônia, cerca de 3.000 toneladas de Hg utilizados em garimpo na Amazônia nos últimos 20 anos foram despejados diretamente no ambiente (M.M.A., 2004).

2.2.3 Processos de metilação, bioconcentração, biomagnificação e bioacumulação

Em ambientes aquáticos, independente da forma de Hg presente, a maior parte acabará se concentrando no sedimento, onde será transformado em compostos orgânicos, como o metil e etilmercúrio (EPA, 1976), e esse processo é conhecido por metilação.

De acordo com Nascimento e Chasin (2001), a metilação pode ocorrer em condições aeróbias e anaeróbias por dois mecanismos distintos: o biológico, mediado por microrganismos, e o químico ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: via reação de transmetilação; por meio da radiação ultravioleta na presença de compostos doadores do gupo metila e por reação com os ácidos fúlvico e húmico.

Jardim (1988) considera o princípio ecológico da metilação relativamente simples: a presença do Hg livre no ambiente é prejudicial às bactérias, que tentam eliminá-lo transformando-o em metilHg que, por ser lipossolúvel, é facilmente eliminado. Ou seja, esta reação é um mecanismo de detoxificação. O Hg entra na célula bacteriana na forma de Hg⁺² e sofre redução para Hg⁰, que é facilitada pelo baixo potencial redox de solos e sedimentos. Após a redução, é formado o dimetilHg, que pode se difundir para fora da célula. Em pH alcalino, se difundirá pela água e atmosfera; em pH ácido será convertido em monometilHg (LACERDA et al. 1990).

Para a formação de metilHg em condições biológicas, é necessária a presença da metilcobalamina, também conhecida como vitamina B₁₂. Este composto é uma coenzima produzida pelas bactérias tanto aeróbias quanto anaeróbias, que pode estar disponível em quantidades significativas no ambiente, e transfere o grupo metila para o íon Hg⁺² (BISINOTI e JARDIM, 2004). O dimetilHg forma-se igualmente a partir do metilHg pela metilação deste: uma segunda ligação covalente (C-Hg) estabelece-se entre o átomo de Hg e um novo grupo metil, também na presença da metilcobalamina (KATIN e NIENCHESKI, 1979).

Segundo Pires, Machado e Bittar (1988), a metilação anaeróbia é pequena e ocorre graças aos compostos da metilcobalamina produzidos por bactérias metalogênicas em ambiente moderadamente redutor. No meio aeróbio, o Hg se combina com o oxigênio e forma sulfatos e sulfitos, produzindo sua forma solúvel.

Por este meio, junto com a homocisteína, se metila por processos celulares que normalmente formam a metionina. Embora haja controvérsia sobre a formação do metilHg ser maior em meio aeróbio ou anaeróbio, Niencheski et al. (2001) consideram o meio anaeróbio mais provável para essa reação.

A metilação ocorre essencialmente nos sedimentos e a concentração de metilHg nestes, na água e em peixes, é influenciada por diversos fatores físico-químicos, sobretudo a temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido, além da concentração de Hg, atividade microbiológica, matéria orgânica, presença de doadores do radical metil e potencial redox. Os teores de nutrientes e as características em outros íons intervêm igualmente sobre a intensidade da metilação, bem como as velocidades de assimilação pelos microrganismos (KATIN e NIENCHESKI, 1979; MALM, 1998).

King et al. (2000) complementam que o aumento na formação de metilHg em água e sedimento é proporcional à concentração de matéria orgânica, o que pode ser atribuído ao efeito estimulante de nutrientes orgânicos sobre a atividade microbiana.

Conforme relatam Nascimento e Chasin (2001), outro fator que influencia indiretamente na disponibilidade do Hg para a metilação são as queimadas, por provocarem modificações químicas no solo e na água, alterando a disponibilidade de Hg⁰ ou outros constituintes químicos necessários à metilação. Os mesmos autores acreditam que as queimadas liberem uma fração significativa de Hg disponível por volatilização, sulfato ou carbono lábil, podendo, desta forma, estimular processos de metilação, e que as queimadas também provoquem um aumento das concentrações de sulfato e sulfeto nas águas.

A bioconcentração corresponde à relação entre a concentração do composto no tecido do organismo e na água na situação de equilíbrio, que no pescado está relacionada com a contaminação através via respiratória (JONSSON et al., 2002).

O processo de biomagnificação ocorre via alimentação, quando algas e plantas são ingeridas por peixes menores (nível mais baixo da cadeia alimentar) e esses, por sua, vez são ingeridos por outros peixes carnívoros (topo da cadeia alimentar). O Hg possui baixa taxa de eliminação em relação à taxa de absorção, processo chamado de bioacumulação, aumentando sua concentração no organismo dos animais que vivem por mais tempo e se alimentam mais de outros indivíduos (WASSERMAN, HACON e WASSERMAN, 2001).

As trocas de formas inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação (MIRACONI, 2000). O fenômeno de bioacumulação de substâncias, especialmente o Hg, permite que estas sejam transferidas de um nível trófico a outro quando estão presentes na água, mesmo em concentrações abaixo do nível de detecção analítica, podendo chegar a níveis nos peixes acima dos limites permitidos para consumo humano, principalmente em espécies carnívoras (EYSINK, 1991). Quanto mais alto o nível na cadeia trófica, não apenas aumenta a concentração de Hg, mas também a concentração de metilHg (WASSERMAN, HACON e WASSERMAN, 2001).

Segundo Castilhos e Bidone (1999), as formas alquiladas de Hg apresentam grande lipofilicidade por causa da natureza hidrofóbica dos grupos alquila, levando-o a uma maior tendência não apenas para a bioacumulação, como também para a associação com lipídios.

A bioacumulação é relatada em diversos estudos que descrevem a relação entre a concentração de Hg e o tamanho do peixe. Boldrini e Pereira (1987) estudaram amostras de água, sedimento e peixes em diferentes pontos da baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente e o Hg apresentou bioacumulação significativa na musculatura de 10 das 20 espécies estudadas. Lacerda et al. (1990) encontraram valores maiores em peixes de nível trófico mais elevado em regiões garimpeiras no Brasil, com alguns valores ultrapassando as concentrações máximas permitidas pela legislação. Em estudos realizados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo), foi verificada a presença de Hg nos ecossistemas aquáticos e a relação entre a concentração deste metal e o tamanho, a idade e o hábito alimentar (EYSINK, 1991). Nriagu et al., em 1992, demonstraram que a bioacumulação de Hg em muitas espécies de peixes do Rio Madeira, Amazônia, resultou em níveis considerados inseguros para o consumo humano. Os autores complementam que os efeitos da biomagnifcação na cadeia alimentar pode se tornar mais grave, especialmente para mamíferos que se alimentam de peixes. Os resultados encontrados por Yallouz, Silva e Callixto [S. d.] em peixes do rio Paraíba do Sul, em Itaocara, confirmam o acúmulo maior de Hg nas espécies carnívoras. Lacerda et al. (2000) verificaram uma correlação positiva significativa entre a concentração total de Hg e o tamanho de tubarões da costa sudeste brasileira, sugerindo a ocorrência de biomagnificação nesses animais.

2.3 UTILIZAÇÃO DO MERCÚRIO NO BRASIL

A grande fonte de contaminação de Hg no Brasil até a década de 80 foi proveniente das indústrias cloro-álcali, quando todo o Hg utilizado no país era importado principalmente do México (84%), seguido dos Estados Unidos, Canadá e alguns países da Europa. A utilização do Hg na indústria alcançou o auge no final de década de 70, consumindo mais de 80% da quantidade total importada pelo Brasil e responsável pelas principais emissões do metal no ambiente. Em particular, as indústrias cloro-álcali consumiam mais de 50% dessa quantidade importada. A partir desse período, o garimpo de ouro, principalmente na região amazônica, tornou-se a maior fonte de utilização e emissão de Hg (LACERDA, 1997). O autor complementa que a época em que países europeus cessaram a exportação de Hg coincidiu com o auge do garimpo de ouro na Amazônia.

O ouro foi descoberto no Brasil em 1552, mas a exploração comercial começou somente em 1700 com a descoberta de ricas jazidas no Brasil central. A exploração desses grandes depósitos não requeria nenhuma etapa de concentração nem de operações de mineração. O Brasil produzia mais de 830 toneladas de ouro que correspondia a 60% da produção global de ouro na época. Após o esgotamento desse primeiro ciclo do ouro, o Hg foi introduzido na mineração de depósitos de minério (ibid).

A utilização do Hg para a exploração do ouro é conhecida como processo de pátio, onde as partículas mais pesadas do sedimento (normalmente aluviões de pequenos rios) são separadas com a bateia (espécie de bacia cônica) e é então acrescido o Hg, que se fixa às partículas de ouro formando um aglomerado (amálgama) que é facilmente separado. O amálgama é então queimado com maçaricos em panelas ou frigideiras e o Hg se volatiliza, ficando apenas as partículas de ouro (NRIAGU et al., 1992).

A mineração de ouro é uma ampla atividade no Brasil e os garimpos se tornaram um assunto político, dada a diversidade de interesses e problemas econômico, político, social e principalmente ambiental (HACON, 1990; YALLOUZ e CALLIXTO, 2002).

O mesmo autor cita que a maior parte do ouro produzido no país (73,4%) é originária das áreas de garimpo da Amazônia, que cobre uma área de 16,7 milhões de hectares da região. Estima-se que mais de 650.000 pessoas estejam diretamente

envolvidas no garimpo da Amazônia, constituindo um grande problema social, pois é uma atividade informal na qual os trabalhadores não possuem horas fixas de trabalho nem direitos trabalhistas, além de estarem expostos à contaminação por Hg.

Segundo Wasserman, Hacon e Wasserman (2001), a queda no preço do ouro e o esgotamento das jazidas têm causado uma diminuição considerável da atividade garimpeira na Amazônia, que passou de 100 toneladas por ano nos anos 80 para pouco menos de 30 toneladas por ano no final dos anos 90. Entretanto, o autor alerta que, apesar dessa queda na produção do ouro representar uma queda nas taxas de emissão atmosférica e ambiental de Hg, o passivo ambiental deixado pelos mais de 10 anos de atividade garimpeira é enorme.

Lacerda et al. (1990) ressaltam que as áreas de mineração de ouro aluvionar apresentam condições ideais para maximizar a toxidez do Hg para populações humanas como as fontes antropogênicas significativas; a concentração elevada de matéria orgânica em água, solos e sedimentos em ambientes levemente ácidos; a intensa atividade microbiana; a alta diversidade de peixes, particularmente de nível trófico elevado; e a elevada taxa de consumo de pescado pela população humana local. Tais condições são encontradas em lagos de várzeas amazônicos e no pantanal matogrossense. Confirmando essa hipótese, os autores determinaram a concentração de Hg em peixes coletados em áreas de garimpo no Brasil e encontraram valores de até 10 e 20 vezes maiores que as concentrações em peixes de áreas não afetadas pelo garimpo.

Estudos conduzidos na região do rio Tapajós, considerado o maior afluente do rio Amazonas, têm demonstrado que o Hg está presente em todos os compartimentos do ambiente. Castilhos e Bidone (1999) determinaram a concentração de Hg em 542 espécimes de peixes de 19 diferentes espécies do rio Tapajós. Foi estimado um risco potencial nas áreas controle e contaminada, sendo que nesta, 10% dos espécimes apresentaram teores acima do recomendado pela legislação brasileira.

Santos et al. (2003) avaliaram os níveis de exposição ao Hg entre 910 índios Pakaanóva através de análises em amostras de cabelo. A área habitada pelos índios estava sob a influência da Bacia do Rio Madeira, onde é praticada a atividade garimpeira. Os autores concluíram que a exposição desta população indígena é elevada. Além disso, Rondônia é um Estado em que as queimadas representam

uma importante fonte de emissão de Hg para a atmosfera, mediante a queima da biomassa contendo este metal.

Estudando os efeitos potenciais na saúde por exposição a doses baixas de metilHg, Lebel et al. (1998) examinaram 91 habitantes de uma vila no rio Tapajós com níveis de Hg no cabelo menores que 50 μg.g⁻¹ em relação a manifestações clínicas de disfunções neurológicas. Os autores sugerem alterações no sistema nervoso dose-dependentes nos indivíduos que apresentaram níveis abaixo de 50 μg.g⁻¹, antes considerado o limite para o aparecimento de sinais clínicos.

Além do garimpo, o Hg é utilizado em diversas outras atividades no Brasil. Nas indústrias cloroálcalis, as células eletrolíticas do tipo "mercúrio" empregam anodos de grafite ou titânio e o catodo é uma camada circulante de Hg. O Hg forma um amálgama de sódio que, em outro compartimento, entra em contato com a água, formando hidróxido de sódio e hidrogênio, liberando o Hg que retorna ao processo. Como matéria-prima, emprega-se cloreto de sódio, obtido em salinas marinhas ou minas de sal gema, na forma de solução aquosa. Essa salmoura pode ser utilizada em circuito aberto ou fechado. Sendo o sal usado de origem natural, deve-se purificá-lo pela eliminação de outros sais que interfiram no bom andamento do processo, acarretando a formação de um resíduo que, no caso da eletrólise com salmoura em circuito fechado, é bastante contaminada pelo Hg (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

O Hg também é utilizado na fabricação de aparelhos elétricos de controle como termômetros, barômetros, manômetros, pilhas e baterias. Em 1974, Cabridenc² (apud KATIN e NIENCHESKI, 1979) relatou que a ruptura de termômetros medicinais nos hospitais canadenses tinha como consequência uma perda de Hg de seis toneladas por ano.

Além disso, o Hg entra na composição de vários produtos. Dentre eles, Katin e Niencheski (1979) distinguem:

- Amálgamas utilizados em odontologia;
- Pinturas à base de derivados organomercuriais e antifungicidas, feitas em cascos de barcos a fim de evitar corrosão;

² CABRIDENC, R. Polution par le mercure: Conséquence sur la qualité des aliments issus de la mer. In: Colloque National D'Hygiéne de L'Environnement et des Collectivités, 3. Montpellier 25-26, jan 1974.

- Substâncias utilizadas nas indústrias de fabricação de papel para preservação da polpa úmida da biodegradação bacteriana e fúngica;
- Catalisadores, como cloreto e sulfato mercúrico, utilizados para transformação do acetileno em cloreto e acetato de vinila, etapa intermediária para fabricação do cloreto de polivinila (PVC);
- Na agricultura, em certos derivados orgânicos, tais como os compostos alquilmercuriais, usados como herbicidas e fungicidas;
- Explosivos, cuja fabricação necessita de mais de 10% do Hg total;
- Tratamentos de despejos nucleares, em purificação eletrolítica.

Na odontologia, as obturações com amálgama de Hg/prata foram introduzidas durante o século XIX. O custo dessas restaurações era muito baixo e logo se tornou a opção mais popular para o tratamento de deterioração dentária. Na década de 90, uma grande quantidade de obturação com amálgama era colocada nos dentes, em todo o mundo. Entretanto, é importante salientar que são conhecidos muitos fatores responsáveis pela liberação de grandes quantidades de Hg desse amálgama e, desde a adoção dessa prática, o amálgama tem sido criticado como material inapropriado para restauração dentária (KENNEDY, 1999).

2.4 MERCÚRIO NO AMBIENTE

O ciclo biogeoquímico do Hg é basicamente da terra para o mar, atmosfera e terra, sendo incorporado aos ecossistemas de duas maneiras básicas: naturalmente através de vulcões, desgaseificação da superfície da terra, erosão e dissolução das rochas minerais; e antropogenicamente usado em indústrias, agricultura, minerações e garimpos de ouro. O primeiro processo não causa impactos negativos sobre o ambiente, uma vez que é parte da biosfera. Já as atividades do homem resultam na elevação dos níveis naturais comprometendo gravemente os ecossistemas e a saúde destes (PIRES, MACHADO e BITTAR 1988).

No Brasil, as descargas antropogênicas de Hg têm como principal fonte o garimpo, onde os lançamentos ocorrem através das perdas nas bicas e bateias de Hg⁰ e da evaporação da pasta de ouro (ouro mais Hg), eliminando no ambiente Hg⁺², contaminante mais expressivo (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988).

Esse vapor de Hg é liberado para a atmosfera durante o processo de queima da amálgama, o que Andrade e Bueno (1989) consideram ser o principal dano ambiental, principalmente em áreas de garimpo, pois o vapor é oxidado no ar e levado a participar da cadeia alimentar do Homem.

As indústrias também constituem uma grande fonte poluidora através da descarga de efluentes não devidamente tratados em rios e lagos. Dentre os exemplos de indústrias com alto potencial poluidor, inclusive em relação a outros metais pesados, estão as de mineração e metalurgia, baterias, químicas, eletrônicas e de tintas e corantes (JARDIM, 1983).

No sistema aquático, o Hg introduzido no ambiente por efluentes industriais forma metil e dimetilHg que são fácil e rapidamente absorvidos por peixes, através da ingestão de organismos bentônicos que o concentram do sedimento, possibilitando ao homem a ingestão de níveis altos de Hg ao se alimentar desses peixes (SILVA et al., 1983).

Em 1991, Eysink mostra em seu trabalho um quadro histórico das pesquisas realizadas pela CETESB ao longo dos anos, com relação à presença de Hg nos ecossistemas aquáticos continentais. A CETESB realiza o levantamento da qualidade da água em todo o Estado de São Paulo desde 1978, através de uma rede de monitoramento. Esta rede é composta por 99 pontos e está espalhada pelas principais bacias do Estado, fornecendo inúmeros dados físico-químicos da água, inclusive as concentrações de Hg. Foi verificado que, das 22 espécies de peixes analisados e capturados em pelo menos dois rios, duas espécies (uma carnívora e outra onívora) apresentaram teores de Hg acima do limite máximo permitido para consumo humano. Ambas as espécies foram capturadas no rio Moji-Guaçu, que recebeu lixívia negra advinda de uma indústria de papel e celulose em 1976.

Na realidade brasileira, também torna-se relevante o fato de que o atual processo de queima de florestas pelo homem intensifique o mecanismo de concentração de Hg em áreas inundáveis (WASSERMAN, HACON e WASSERMAN, 2001). Nascimento e Chasin (2001) acreditam que as queimadas liberem uma fração significativa de Hg disponível por volatilização, sulfato ou carbono lábil, podendo estimular os processos de metilação, além de provocar um aumento nas concentrações de sulfato e sulfeto nas águas.

Entretanto, no Brasil há pouca informação sobre a dinâmica do metilHg em regiões tropicais, o que é de extrema importância para se predizer o potencial tóxico

deste metal em ecossistemas aquáticos, passando pelo acúmulo de peixes e, consequentemente, seu efeito biomagnificado nas populações humanas ribeirinhas (BISINOTI e JARDIM, 2004).

2.5 CONTAMINAÇÃO DO PESCADO POR MERCÚRIO

A preocupação com a contaminação do pescado por mercúrio é abordada por vários órgãos como *Food and Drug Administration* (FDA), WHO e o *Codex Alimentarius*.

O pescado e seus derivados podem absorver este metal do ambiente através dos mecanismos de bioconcentração, bioacumulação ou biomagnificação. Dentre outros fatores, o teor de Hg nos peixes depende do tamanho, dos hábitos alimentares, das correntezas e da mobilidade da espécie (FERREIRO, 1976; YALLOUZ, SILVA e CALLIXTO, S. d.).

Silva et al. (1982) estudaram os níveis de Hg na baixada Santista e estuário de Santos e São Vicente e encontraram bioacumulação significante para a musculatura e vísceras de várias espécies de peixes. Das 75 determinações efetuadas na musculatura e nas vísceras, 14 espécies apresentaram teores de Hg superiores a 0,5 μg.g⁻¹, limite recomendado pela WHO (1976). Os valores mais elevados na musculatura foram de 4,80 μg.g⁻¹ na corvina (*Micropogonias furnieri*), 0,66 μg.g⁻¹ no bagre amarelo (*Arius spiril*), 0,56 μg.g⁻¹ no linguado (*Achirus* sp.) e 0,73 μg.g⁻¹ no carapicu (*Eucinostomus gula*). Nas vísceras, os maiores valores foram de 1,07 μg.g⁻¹ no bagre (*Netuma barba*), 0,93 μg.g⁻¹ no canguauá (*Stellifer rastrifer*), 0,53 a 1,17 μg.g⁻¹ no bagre amarelo (*Arius spixil*) e 0,98 μg.g⁻¹ na tainha (*Mugil brasiliensis*). Além do Hg, os autores ainda analisaram outros cinco metais neste trabalho (cobre, chumbo, zinco, cromo e cádmio), e apenas o Hg apresentou fatores de concentração significativos na musculatura dos peixes.

Além de algumas espécies de peixes, os mexilhões também são considerados organismos filtradores. Consequentemente, são bons indicadores de contaminação ambiental, pois são organismos que vivem no fundo das águas da orla marítima e que, ao se alimentarem, absorvem e retém partículas sólidas em seus organismos. Este fato é justificado por Galvão (2004) que, estudando a qualidade microbiológica da água de cultivo e de mexilhões (*Perna perna*), encontrou contagens microbianas superiores às encontradas na água, concluindo

que tais organismos são indicadores biológicos e bioacumuladores de substâncias pré-existentes na água, dentre estas o Hg. Baseado nisso, D'Amato et al. (1997) determinou a quantidade de Hg presente em mexilhões da mesma espécie provenientes das águas de três regiões do Rio de Janeiro (Baía de Guanabara, Praia de Piratininga e Baía de Sepetiba). Os níveis encontrados não ultrapassaram o limite recomendado pela legislação brasileira, mas o autor não excluiu o risco de contaminação da população devido ao efeito acumulativo do Hg.

Novaes et al. (1998) estudaram 64 amostras de mexilhões desta espécie cultivados em área próxima à Fortaleza de Santa Cruz, Niterói, Rio de Janeiro, e observaram concentrações entre 0,001 e 0,014 µg.g⁻¹, valores bem próximos aos obtidos por D'Amato et al. (1997).

Grande parte dos trabalhos realizados com contaminação de peixes está relacionada à poluição das águas através do garimpo e outras fontes antrópicas como esgoto doméstico e industrial. Dentre tais trabalhos, Lacerda et al. (1990) determinaram a concentração de Hg em peixes de algumas áreas garimpeiras do Brasil e comparou os dados com os de peixes de áreas não afetadas pelo garimpo, encontrando valores bastante variáveis, de até 10 a 20 vezes maiores que as áreas não afetadas. Os autores encontraram 2,70 μg.g⁻¹ de Hg no pintado (*Pseudoplatystoma fasciatus*) do Rio Jaciparã, em Roraima, e 0,07 μg.g⁻¹ na mesma espécie do Rio Jamari, no mesmo Estado mas sem atividade garimpeira.

Eysink (1991) relata um quadro histórico das pesquisas realizadas pela CETESB com relação à presença de Hg nos ecossistemas aquáticos continentais. Em uma das pesquisas, foram analisadas espécies de peixes representativas da atividade pesqueira das cidades de Iguape e Cananéia, São Paulo, local próximo ao Rio das Minas onde existiam atividades clandestinas de garimpo de ouro. Os peixes analisados foram a manjuba (*Lycengraulis crossidens*), o manjubão (*Anchoviella lepidentostoli*) e a tainha (*Mugil* sp.). O teor de Hg mais elevado foi detectado na manjuba (0,26 μg.g⁻¹ na musculatura), sendo que nas espécies restantes, não foi excedido o valor de 0,5 μg.g⁻¹, limite máximo permissível para consumo humano. Porém, na represa de Barra Bonita e nos rios Piracicaba e Tietê, foi relatado um valor de 1,98 μg.g⁻¹ de Hg na espécie pirambela (*Serrasamulus spilopleura*), teor quatro vezes maior do limite preconizado. Outros ecossistemas descritos pelo autor foram a represa Billings, no sudeste de São Paulo, receptora dos esgotos da capital; o reservatório do Rio Grande, que é separado desta represa por uma barragem; e o

reservatório do Rio das Pedras, que recebe água da mesma represa. Dentre as 13 espécies relatadas, foram verificados teores de Hg maiores nas amostras oriundas do reservatório Rio Grande, especialmente no acará (*Geophagus brasiliensis*), tilápia (*Tilapia* sp.) e traíra (*Hoplias malabaricus*). O teor mais elevado na musculatura foi obtido na traíra (2,77 μg.g⁻¹), que é uma espécie carnívora; seguido pela tilápia, com 0,71 μg.g⁻¹ e pelo acará, com 0,44 μg.g⁻¹.

Hacon et al. (1997) investigaram a concentração de Hg total em peixes comercializados em mercados locais e dos rios Teles Pires, São João e Cristalino, na região de Alta Floresta, no Mato Grosso, também na bacia amazônica. Os autores concluíram que a população estava exposta a baixos níveis de Hg através da ingestão de peixes. Entretanto, estes autores observaram que 80% dos peixes carnívoros consumidos pela população apresentava níveis acima de 0,5 μg.g⁻¹ [?].

Mirlean et al. (2005) estudaram os níveis de Hg nas águas e na biota aquática de lagos da região do sul brasileiro, os quais foram escolhidos de acordo com a localização em relação à proximidade a áreas industriais: um lago se situava em uma zona industrial da cidade de Pelotas, com indústrias químicas e farmacêuticas; outro lago se localizava em subúrbio residencial, mas a 10km de distância de uma refinaria de petróleo e de indústrias de fertilizantes; e o terceiro lago pertencia a uma estação ecológica, distante de qualquer fonte de emissão de Hg e considerada uma área natural. As médias dos teores encontrados nos peixes foram 0,04 μg.g⁻¹ na área natural, 0,09 μg.g⁻¹ na suburbana e 0,12 μg.g⁻¹ na industrial, com o maior valor encontrado de 0,45 μg.g⁻¹ em uma amostra de *Oligosarcus jenynsii* (tambica) da área suburbana, teor próximo ao limite recomendado pela WHO (1976).

Com o objetivo de avaliar o potencial de acumulação de Hg em espécies de peixes carnívoros, Walker (1988) estudou a concentração de Hg em tecidos comestíveis de elasmobrânquios (tubarões), teleósteos, crustáceos e moluscos de águas do sudeste da Austrália. Foram observadas concentrações maiores de Hg em quatro espécies de elasmobrânquios (1,33-3,10 μg.g⁻¹) e em 14 espécies de teleósteos (0,01-0,29 μg.g⁻¹) de águas profundas (profundidade abaixo de 75 m) em relação a 23 espécies de elasmobrânquios (0,13-1,70 μg.g⁻¹) e 30 espécies de teleósteos (0,01-0,29 μg.g⁻¹) de águas mais rasas. O autor sugere que essas maiores concentrações podem ser devido à maioria desses peixes de águas profundas serem carnívoros (piscívoros).

Mársico et al. (1999) analisaram 50 amostras de piranha (*Serrasalmus* sp.), peixe de hábito alimentar predador, coletados no Rio Corichão, Poconé, Mato Grosso. Os resultados encontrados variaram entre 0,015 e 0,222 μg.g⁻¹. Apesar dos níveis estarem abaixo dos valores de tolerância pela legislação, os autores consideraram os dados preocupantes pois se tratava de um peixe amplamente utilizado tanto para a população ribeirinha, quanto em pratos típicos da região.

Ferreira, Mársico e Valente (1999) determinaram os teores de Hg em peixeespada (*Trichiurus lepturus*), espécie também carnívora, capturada no litoral de Cabo Frio, Rio de Janeiro, e altamente consumida pela população, observando teor médio de 0,145 μg.g⁻¹ (0,031 – 0,530). Em estudo com a mesma espécie de peixe, mas capturada na praia de Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Liparasi et al. (2000) encontraram o mesmo teor médio de 0,145 μg.g⁻¹, com valores mínimo e máximo de 0,021 e 0,618 μg.g⁻¹, respectivamente. Em ambos os trabalhos, uma das amostras excedeu o limite de tolerância de 0,5 μg.g⁻¹.

Mandarino et al. (2000) avaliaram o teor de Hg em três grupos de peixes coletados no Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro. Os menores teores médios encontrados foram 0,013±0,010 μg.g⁻¹ (0,003 – 0,051) nos exemplares de cascudo (*Locariichthys* sp.), seguidos de 0,062±0,032 μg.g⁻¹ (0,009 – 0,120) nos exemplares de bagre (*Rhamdia* sp.) e, os maiores, 0,087±0,043 μg.g⁻¹ (0,009 – 0,206) na traíra (*Hoplias malabaricus*). As espécies possuem hábito alimentar iliófago, dentritívoro e carnívoro, respectivamente. Embora os resultados não tenham ultrapassado o limite estabelecido pela legislação, os autores observaram a influência do hábito alimentar das espécies nas concentrações de Hg encontradas.

Machado et al. (2001) investigaram a concentração de Hg total em uma das maiores espécies predadoras de peixe, o tubarão. O teor médio encontrado foi de 0,393 μg.g⁻¹, com os maiores valores de 0,950 e 1,150 μg.g⁻¹, excedendo o limite estabelecido pela legislação, que é de 1,0 μg.g⁻¹ para peixes predadores.

Em estudo realizado nas ilhas Faröe, arquipélago do Atlântico Norte, o comportamento de um grupo de crianças, com hábito alimentar rico em peixes carnívoros, foi acompanhado durante 15 anos. Os resultados revelaram que esta dieta poderia causar distúrbios no desenvolvimento neurológico dos fetos e na fala, na memória e na atenção dos adolescentes, indicando a importância da monitorização do grau de Hg nos peixes, principalmente os carnívoros, a fim de salvaguardar a saúde da população mais exposta (VEJA, 2004).

Na Guiana Francesa (bacia amazônica), em programa multidisciplinar elaborado por Régine et al. (2005), foram analisadas 12 espécies de peixes do rio Maroni com seis hábitos alimentares diferentes: onívoros, piscívoros, carnívoros, bentívoros, perifitófagos e herbívoros. Os autores concluíram que o hábito alimentar está inteiramente relacionado com a concentração de Hg nos peixes estudados, encontrando os mais altos níveis de metilHg na porção muscular dos peixes carnívoros.

Dentre outros organismos que devem ser considerados na contaminação de Hg estão os crustáceos como, por exemplo, as cracas (*Balanus* sp.). Embora não sejam utilizadas na alimentação humana, estas se alimentam através da filtração da água e consequentemente acumulam metais quando presentes no ambiente. Além disso, são importantes fontes alimentares de várias espécies de crustáceos e de peixes. Portanto, é fundamental um monitoramento contínuo de ambientes aquáticos para avaliar a evolução das concentrações dos metais nos organismos com interesse comercial, principalmente dos que incluem as cracas e outros filtradores no seu hábito alimentar como, por exemplo, a corvina, os siris e os caranguejos (NIENCHESKI e BAUMGARTEN, 2003).

Andersen e Depledge (1997) realizaram um levantamento sobre a quantidade de Hg total e metilHg em peixes comestíveis e em invertebrados de águas da ilha São Miguel, do arquipélago de Açores. As amostras de invertebrados incluíram moluscos, cracas e caranguejos comestíveis, todos representantes da dieta da população local. Os autores encontraram, para as cracas, teores médios de Hg total de 0,072 µg.g⁻¹ (0,036-0,189), e para os siris, 0,725 µg.g⁻¹ (0,412 – 1,371). É importante salientar que da quantidade total de Hg nas cracas, 54% era referente ao Hg inorgânico e, nos siris, este valor foi de 91%, caracterizando o fato de que os siris assimilam maior parte de Hg na sua forma metilada e confirmando a ocorrência de metilação no ambiente.

Com relação à acumulação trófica, Evans, Kathman e Walker (2000) realizaram um estudo com siris jovens (*Callinectes sapidus*) capturados em área contaminada por Hg, Mississipi, Estados Unidos. Os animais foram levados a um ambiente marinho reproduzido em laboratório e alimentados com peixes contaminados com Hg, com teores superiores a 1.0 µg.g⁻¹. Os autores observaram uma assimilação de 76% de Hg pelos siris, indicando uma alta assimilação e uma

lenta excreção deste metal. Desta forma, os autores concluíram a capacidade destes animais de biomagnificar o metilHg a partir da sua alimentação.

Valente et al. (2001) avaliaram o grau de contaminação por Hg em caranguejos (*Ucides cordatus*) capturados no manguezal Aparú do Jequiá, Ilha do Governador, Rio de Janeiro. Os teores médios encontrados foram 0,110±0,054 μg.g⁻¹ (0,019 - 0,26). Embora os valores estivessem dentro do limite de 0,5 μg.g⁻¹, os autores demonstraram que a acumulação de Hg nos caranguejos da área estudada não deveria ser desprezada, visto a utilização deste crustáceo como alimento.

Turoczy et al. (2001) estudaram a concentração de cádmio, cobre, zinco e Hg em siris, da espécie *Pseudocarcinus giga*, capturados em águas sem fonte aparente de poluição por metais pesados, no sudeste da Austrália. Os teores de Hg encontrados foram de 1,2±0,8 μg.g⁻¹ na musculatura das patas, além de ter sido observada uma correlação entre concentração do metal e o tamanho da carapaça. Apesar dos autores não considerarem o ecossistema contaminado por metais pesados, os mesmos sugerem que tal correlação está relacionada ao grau de contaminação do organismo.

Wakasa, São Clemente e Mársico (2002) analisaram Hg total em exemplares de siris (*Callinectes sapidus*) do litoral de Duque de Caxias, Rio de Janeiro e encontraram o teor médio de 0,024±0,021 μg.g⁻¹ (0,003 – 0,104). Em 2003, Wakasa et al. estudaram o mesmo metal em caranguejos (*Ucides cordatus*) da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro e encontraram teor médio de 0,017±0,012 μg.g⁻¹ (0,004 – 0,068). Em ambos os trabalhos, os teores médios estavam abaixo do limite de tolerância estipulado pela legislação, e os locais estudados pelos autores supracitados recebem despejos de indústrias localizadas nas proximidades, lançando Hg nas águas.

Em situação de poluição semelhante, Lewis et al. (2004) investigaram a contaminação por Hg, dentre outros metais traços, em siris (*Callinectes sapidus*) oriundos de diversos locais no litoral da Florida, Estados Unidos. Considerando os quatro locais de coleta, a dispersão dos valores de Hg total variou entre 0,780 e 1,837 $\mu g.g^{-1}$, valores estes considerados bastante críticos em relação à saúde pública.

2.6 O MERCÚRIO E A SAÚDE HUMANA

Os alimentos são a principal fonte de Hg para pessoas que não possuem exposições ocupacionais e, o pescado e seus derivados, são os que fornecem a maior quantidade de metilHg na alimentação (WHO, 1976).

A maneira como as pessoas são expostas ao Hg depende de diversos fatores como a contaminação dos compartimentos ambientais, a existência de formas potenciais de exposição ao homem, o tamanho, natureza e hábitos da comunidade, e frequência e duração da exposição (HACON et al., 1997).

A exposição ao Hg⁰ ocorre através de inalação e ao metilHg pela ingestão. Com algumas poucas exceções, a população sofre pouca exposição ao mercúrio metálico, e essas exposições são frequentemente relacionadas ao uso deliberado, como por exemplo mercuralismo ocupacional, dental e talvez por práticas culturais (GOCHFELD, 2003).

A contaminação por Hg⁰ foi relatada por Zavariz e Glina (1992) em um estudo sobre intoxicação por esta forma de Hg em trabalhadores de uma indústria de lâmpadas fluorescentes no Estado de São Paulo. A indústria possuía duas linhas de produção e, em cada linha, havia uma máquina, onde o Hg⁰ era distribuído em dosadores. Eram consumidos em média 83 Kg de Hg por mês e a carga completa deste era consumida em dois dias, sendo os dosadores recarregados pelos próprios trabalhadores. O Hg era injetado através desses dosadores nos tubos de vácuo das lâmpadas fluorescentes. Os autores investigaram 71 trabalhadores dos quais 85,92% apresentaram quadro de intoxicação crônica por Hg, em um tempo de exposição entre 4 meses a 30 anos. Dentre os sintomas detectados estavam alterações de coordenação motora, neurológicas, de memória, tremores, alterações de cavidade oral, hipertensão arterial e conjuntivite.

Outra maneira de exposição humana ao Hg⁰ são os amálgamas dentários, que constituem uma fonte de exposição crônica ao Hg na população em geral. O Hg volatiliza continuamente das obturações, o que é intensificado pela mastigação, escovação e líquidos quentes. Contudo, a utilização na odontologia ainda continua pois o amálgama é um material barato para as obturações, mas o assunto tem sido muito discutido pelos profissionais da área (KENNEDY, 1999).

Com relação ao metilHg, Galli e Restani (1993) afirmam que grupos não ocupacionais são primariamente expostos a este composto através da dieta, mas

que o ar atmosférico e a água podem contribuir significativamente para a entrada de Hg total no corpo humano. Os autores advertem que o processo de absorção de compostos inorgânicos pelo alimento é em média de 7% da dose ingerida, em contraste com a absorção do metilHg pelo sistema digestório, que é praticamente completa e rapidamente é distribuída para todos os órgãos e tecidos, indiferente da idade, peso e sexo. Ainda observam que a distribuição do metilHg no corpo é mais uniforme do que a do Hg⁰, devido à sua agilidade em atravessar barreiras biológicas e penetrar todas as membranas facilmente, processo que não ocorre, por exemplo, com o Hg⁰, que ao ser ingerido, não consegue atravessar a mucosa gástrica (TORRE e SOLDEVILLA, 1985).

Existem diversos trabalhos relatando a contaminação mercurial em peixes e em populações ribeirinhas das regiões do Brasil, principalmente na Amazônia, cujos riscos e efeitos à saúde humana atingem populações ocupacionais e não-ocupacionais, sendo alguns desses citados a seguir.

Em estudo com contaminação mercurial em peixes, Nriagu et al. (1992) demonstraram que a bioacumulação de Hg em muitas espécies de peixes do Rio Madeira, Amazônia, resultou em níveis considerados inseguros para o consumo humano. Os mineradores da região estendem a procura pelo ouro a cada ano para outros rios e o aumento do despejo de Hg no ambiente da região continuava a crescer. Segundo os autores, muitos mineradores e alguns moradores locais podiam estar contaminados pelo mercúrio, mas os efeitos da biomagnifcação de mercúrio na cadeia alimentar podiam se tornar mais graves, especialmente para mamíferos que se alimentavam de peixes.

Hacon et al. (1997) estudaram o cenário da exposição mercurial através do consumo de peixe da população urbana de Alta Floresta, um dos mais importantes centros de comércio de ouro na Amazônia, onde uma tonelada de ouro era comercializada mensalmente. As concentrações de Hg encontradas nos peixes consumidos pela população urbana foram altas, especialmente em peixes carnívoros que representavam 95% de todo o peixe consumido na região. Os autores observaram ainda que crianças de famílias de pescadores foram o principal grupo de risco à exposição de Hg através do consumo de peixes.

Pinheiro et al. (2000) avaliaram a contaminação mercurial em comunidades de pescadores em quatro localidades nas margens do rio Tapajós, no Estado do Pará, sem relatos de exposição ocupacional prévia ao Hg e seus compostos. Os

voluntários participantes do estudo relataram o hábito de uma a duas refeições diárias à base de pescado da região. Os níveis mais elevados de Hg total em amostras de cabelo encontrados no estudo foram cerca de seis a sete vezes superiores ao limite de segurança proposto pela WHO (1991) de 10µg.g⁻¹.

Além disso, os riscos dos processos produtivos, principalmente causados por agentes químicos, geralmente ultrapassam os limites da área física dos locais de trabalho. Um trabalho que confirma este fato foi realizado por Câmara et al. (1996) que avaliaram os níveis de exposição e dos efeitos do Hg⁰ atmosférico em residentes da área urbana do município de Poconé, Mato Grosso, expostos às emissões provenientes de casas compradoras de ouro. A população estudada consistia em moradores da área agrícola (grupo controle), da área periférica e do centro da cidade. Os moradores do centro, onde eram concentradas tais lojas, residiam a uma distância de 400 metros a favor dos ventos, raio em que foi detectada contaminação mercurial atmosférica. Os autores encontraram altos teores de Hg em pessoas dos grupos do centro e da periferia e concluíram que a nãoidentificação de outros pontos de exposição ao Hg por parte das pessoas levou a supor que esta maior exposição podia estar associada às emissões das casas compradoras de ouro na área do centro de Poconé. Quanto ao grupo da periferia, os autores afirmaram que se tratava de poluição domiciliar através da queima de amálgamas trazidos dos locais de extração de ouro. As informações sobre o relato de problemas de saúde e o exame físico mostraram uma maior proporção de anormalidades na população residente na área do centro, quando comparada com às outras áreas, sugerindo que poderia estar relacionada à poluição atmosférica pelo Hg^{0.}

Outro efeito do Hg na saúde humana foi descrito por Amorim et al. (2000) que examinaram as funções citogenéticas em linfócitos em população ribeirinha do rio Tapajós. O estudo demonstrou uma relação entre a contaminação por metilHg e danos citogenéticos em linfócitos em teores abaixo de 50µg.g⁻¹, teor a partir do qual ocorrem os sinais clínicos iniciais de intoxicação mercurial. Os autores levantaram a questão de implicação imunológica pelo fato da exposição ao metilHg estar associada a mudanças no potencial proliferativo dos linfócitos, o que pode ser traduzido em resistência reduzida a doenças na população já que tais células estão diretamente envolvidas na defesa do organismo.

A exposição ao Hg também é preocupante nos primeiros estágios de vida humana quando representa um risco para a saúde vulnerável de crianças e fetos, prejudicando o desenvolvimento cognitivo e comportamental. Tanto o de Hg inorgânico quanto o metilHg atravessam prontamente a placenta e chegam ao feto. Crianças mais novas possuem maior risco que outras mais velhas e adultos com respeito à exposição de Hg por causa da alta eficiência de absorção gastrintestinal, da baixa capacidade fisiológica de evitar acumulação de metais pesados pelo cérebro e da imaturidade fisiológica de mecanismos homeostáticos e de detoxicação (WHO, 1996). Segundo Dorea e Donangelo (2005), os alimentos consumidos pelas mães são a principal fonte de assimilação de Hg por fetos e bebês lactentes e períodos de maior demanda nutricional, como a gravidez, lactação e crescimento infantil, podem aumentar a exposição e vulnerabilidade aos efeitos tóxicos do Hg. Além disso, crianças possuem uma ingestão alimentar maior em relação ao adulto, baseado em peso corporal.

Quanto à sintomatologia, a intoxicação aguda, súbita, causada pelo Hg se manifesta por um gosto metálico acentuado na boca, inflamação e descoloração dos tecidos mucosos, vômitos frequentemente contendo sangue, inflamações intestinais, diarréia e perturbações da função renal, podendo levar à morte do paciente (PIRES, MACHADO e BITTAR, 1988). Na exposição crônica ao Hg, a doença é denominada Doença de Minamata e os principais sintomas são principalmente neurológicos devido à grande seletividade do metilHg pelo sistema nervoso central. Dentre os sintomas estão descontrole dos membros, perda de equilíbrio, redução da visão, da fala, do olfato e da audição, além de distúrbios mentais (LACERDA, 1997). Goodman e Gilman (1991) acrescentam aos sintomas decorrentes da exposição ao metilHg distúrbios visuais como visão turva, ataxia, parestesia, neurestemia, perda da audição, disartria, deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da motilidade e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte. Os autores ainda afirmam que certas regiões do cérebro são particularmente sensíveis aos efeitos tóxicos do metilHg como o córtex cerebral (especialmente o visual) e a camada granulosa do cerebelo.

2.7 A LAGOA RODRIGO DE FREITAS

Localizada na Zona Sul da cidade do Rio de Janeiro, a Lagoa Rodrigo de Freitas é conhecida mundialmente e considerada um cartão postal da cidade. Faz parte de um complexo lagunar em meio urbano com características propícias para sua utilização, contemplação e prática de esportes, além da atividade de pesca artesanal.

2.7.1 Histórico

O nome primitivo da Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 1) era Sacopenapã, designação que compreendia toda a atual região da Lagoa e Copacabana (SERLA, 2006).



Figura 1. Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ). Óleo sobre tela. Eduardo Camões (Fonte: http://www.almacarioca.com.br/hist01.htm)

A partir da segunda metade do século XVIII, a lagoa passou a pertencer ao latifúndio da família de Rodrigo de Freitas e foi denominada com este nome, não por uma homenagem, mas sim por uma designação de propriedade (SERLA, 2006).

No século do descobrimento do Brasil, a Lagoa se comunicava com o mar através de um amplo canal, com aproximadamente 200 metros de largura. Esse canal passou por contínuos estreitamentos até a sua comunicação com o mar ser interrompida. Antes de 1921, o canal original de comunicação com o mar (Figura 2) era instável e sua embocadura permanecia obstruída por uma barra de areia, exceto em alguns poucos dias do ano. O nível de água da lagoa sofria repentinas quedas, geralmente logo após súbitas elevações. Tais eventos correspondiam ao rompimento da barra de areia do canal, causado pelo extravasamento do volume de água acumulado na lagoa durante chuvas torrenciais. Logo após esse fenômeno, o

nível da lagoa voltava a subir, indicando que a embocadura estava novamente obstruída. Em 1921, foi construído o canal do Jardim de Alah (Figura 3), que atualmente separa os bairros Leblon de Ipanema, com 140 metros de comprimento, seção transversal de 10 metros de largura por 0,7 metros de profundidade em relação ao nível médio do mar, e seu alongamento, para cerca de 800 metros, foi realizado em 1942. Esse conjunto de obras na ligação da lagoa com o mar melhorou sensivelmente o problema de inundações na região (ibid).

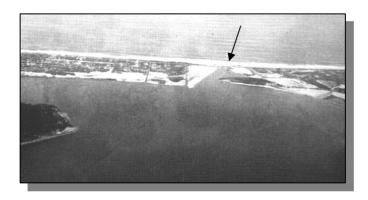


Figura 2. Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), no início do século XX - Foto de Augusto Malta (Fonte: www.almacarioca.com.br/**lagoa**.htm). Na seta, a comunicação entre a lagoa e o mar.



Figura 3. Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ), após a construção do canal do Jardim de Alah (seta)

O espelho d'água da lagoa foi tombado pela Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro em 1986 e, atualmente, a Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 4) possui cerca de 3 quilômetros de diâmetro em sua largura maior, profundidade máxima que

atinge até 11 metros, aproximadamente 7,5 quilômetros de perímetro (SERLA, 2006).



Figura 4. Vista panorâmica da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

2.7.2 Características Ambientais

A bacia da Lagoa Rodrigo de Freitas é laguna costeira, com aproximadamente 17.000.000 m², que abrange os bairros de Ipanema, Lagoa, Humaitá, Jardim Botânico e Gávea e é a última das lagoas existentes dentro da área urbanizada da cidade (SERLA, 2006). É formada basicamente pelos rios Cabeças, Macacos e Rainha, que extravasam em parte para a lagoa, no período das cheias, através de uma comporta (FEEMA, 2005), que só é aberta em dias de chuva mais forte. Também para tentar proteger a lagoa, o governo do Estado construiu a chamada "galeria de cintura", que tem como função recolher o esgoto que escorre indevidamente pela rede pluvial quando não chove, visando dar segurança e evitar que as águas indesejáveis caiam na Lagoa (RJTV, 2005).

Receptora dos sedimentos provenientes das bacias fluviais contribuintes, a Lagoa Rodrigo de Freitas sofreu sucessivos aterros durantes os anos. Desta forma, a evolução do corpo lagunar, assim como a qualidade de suas águas e, por sua vez, da vida aquática, dependem da qualidade e quantidade do aporte de sedimentos (RANGEL e BAPTISTA NETO, 2003).

O processo de urbanização da cidade do Rio de Janeiro modificou as características da lagoa resultando na diminuição da área ocupada pelo espelho d'água com uma estimativa de aterro de 1/3 da área total da lagoa (RANGEL e BAPTISTA NETO, 2003). A ligação da lagoa com o mar é feita através do Canal do Jardim de Alah, que atravessa do cordão litorâneo e separa as praias de Ipanema e

Leblon. A qualidade química e física da água da lagoa é resultado das trocas estabelecidas com o mar através deste canal, somada às contribuições de águas fluviais e pluviais. São 21 saídas de galerias de águas pluviais que desaguam na lagoa e no canal do Jardim de Alah (FEEMA, 2005). O resultado da mistura de águas doce e salgadas determina o grau de salinidade da água, que pode ser o fator determinante para o estabelecimento ou não de muitas espécies de animais e vegetais (RANGEL e BAPTISTA NETO, 2003).

2.7.3 Atividades

Uma importante atividade na Lagoa Rodrigo de Freitas é a pesca artesanal. Segundo levantamentos realizados por Ferreira Junior et al., em 2003, dentre os pescadores que praticam este tipo de pesca na lagoa, 34 são cadastrados, além de disporem de 16 embarcações do tipo canoa, movidas a remo. Deste quantitativo de pescadores ativos, aproximadamente 80% vive exclusivamente da pesca, sendo registrados e vinculados à Colônia de Pescadores Z-13 (Figura 5), com sede em Copacabana, que ainda possui câmara frigorífica e alojamentos construídos pela Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro (FERREIRA JUNIOR et al., 2003).



Figura 5. Colônia de pescadores Z-13, Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

A atividade de pesca é realizada entre 18 e 4 horas, sem prejudicar as atividades diárias atléticas e turísticas desenvolvidas durante o período diurno.



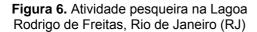




Figura 7. Cativeiro dos siris obtidos na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

As espécies aquáticas são capturadas com rede de espera, rede de fundo e tarrafa, predominando tainhas, robalos, acarás e siris. Semanalmente são capturados, em média, 500 quilos de pescado no inverno, e 2.000 quilos no verão. A estimativa de capturas corresponde a 60% de tainha e acará, e 20% de robalete, robalo e siri (FERREIRA JUNIOR et al., 2003).

2.7.4 Poluição

Dentre os maiores problemas que afetam a Lagoa Rodrigo de Freitas está a poluição. Por ser circundada por uma área altamente urbanizada, a lagoa é propícia ao lançamento de uma carga poluidora considerável em suas águas por meio dos rios tributários, embora exista rede de esgotamento sanitário. Também é significativa a contribuição das galerias de águas pluviais contaminadas que desaguam na lagoa (FEEMA, 2005).

A qualidade da água da lagoa depende, além destas contribuições de águas fluviais e pluviais, das trocas estabelecidas com o mar através do canal do Jardim de Alah, que já teve mais de dois metros de profundidade e hoje tem apenas alguns centímetros. Desta forma, o assoreamento do canal que vem ocorrendo há muitos anos é o maior responsável pela diminuição dessa troca. Segundo a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA (2005) atualmente constata-se uma influência marinha menor do que as registradas anteriormente, devido, possivelmente, ao grau de assoreamento mais intenso deste canal.

Os primeiros trabalhos sobre a estagnação das águas da Lagoa Rodrigo de Freitas e a mortandade de peixes foram relatados em 1877 pelo Barão de Lavradio e

em 1880 pelo Barão de Teffé. Desta época em diante, a crescente e intensa ocupação urbana de sua bacia hidrográfica, associada à evolução das ações antrópicas com inobservância de regras básicas para o saneamento ambiental, dos sistemas de esgotamento sanitário e de drenagem urbana, explicam o quadro problemático da qualidade de suas águas, os contínuos problemas com a mortandade de peixes (ROSSO, S.d).

Um fator que desencadeia condições adversas na Lagoa Rodrigo de Freitas é a estratificação de suas águas, decorrente da insuficiente circulação e renovação; a água do mar (mais densa) penetra em pequena quantidade e em baixa velocidade, dirige-se para o fundo, ficando acima da camada de lama rica em matéria orgânica e abaixo de uma camada de água salobra (menos densa). Estabelecida a estratificação, a camada mais salgada torna-se em pouco tempo anaeróbica e rica em gases, com oxidação da matéria orgânica existente no fundo da lagoa. A mistura destas camadas, devido a ventos fortes causa rápido déficit do oxigênio dissolvido em toda a massa d'água (FEEMA, 2005).

Outro processo que ocorre na Lagoa Rodrigo de Freitas é a eutrofização, processo que consiste no enriquecimento da água com nutrientes dissolvidos que estimulam o crescimento de plantas aquáticas (algas) levando a uma diminuição de oxigênio, o que resulta em episódios de alta mortandade de peixes e odor desagradável (LUTTERBACH et al., 2001). Um desses episódios foi relatado em 2002, quando foram recolhidas 94 toneladas de peixe da lagoa, quase 45 a mais do que em 2001. Os números do passado não estão registrados, mas o combate ao problema já envolveu especialistas graduados como o Barão de Teffé, que propôs bombear a água do mar para a lagoa com a ajuda de 40 moinhos de vento, e Oswaldo Cruz, que chegou a sugerir o aterramento definitivo da lagoa (LOBATO, 2002).



Figura 8: Mortandade de peixes, em 2002, na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ). Fonte: Lobato (2002)

Apesar da construção da "galeria de cintura", que visa evitar que as águas indesejáveis caiam na lagoa, mesmo em dias de sol há denúncias de contaminação, sendo possível detectar gás sulfídrico e metano em alguns locais. Havendo algum tipo de borbulhagem, é clara a indicação de que o ponto recebe lançamento de esgoto (RJTV, 2005).

A poluição por esgoto foi comprovada em junho de 2001 através de uma análise microbiológica, realizada por um laboratório credenciado pela FEEMA. As amostras de água foram coletadas na confluência de 19 galerias pluviais, e foram constatadas taxas de coliformes fecais acima do indicado pela legislação ambiental em 12 delas. O resultado evidenciou que a galeria de cintura, inaugurada em 2001, não impede a saída de esgoto da rede de água pluvial (O GLOBO, 2005a).

No mesmo ano, Lutterbach et al. (2001) publicaram o resultado do monitoramento e da distribuição espacial de bactérias heterotróficas e coliformes fecais de quatro áreas marginais da Lagoa Rodrigo de Freitas, realizado num período de quatro anos e verificaram um aumento dos percentuais de microrganismos ao longo do tempo do estudo.

Multado anteriormente por lançar esgoto sem tratamento no mar, um hospital próximo à lagoa foi acusado de lançar parte dos dejetos clandestinamente na galeria de águas pluviais, problema este detectado em 2005, pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos (CEDAE), que notificou a prefeitura. O lançamento na rede de águas pluviais é ilegal e os dejetos acabam saindo na Lagoa Rodrigo de Freitas, que não é um local adequado para receber dejetos, sobretudo de origem hospitalar (O GLOBO, 2005b).

Sacrificada pela poluição, mortandade de peixes e despejo de esgoto, a Lagoa Rodrigo de Freitas sofre também com a contaminação por hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP) e por alguns metais pesados. Um relatório elaborado pela Comissão Permanente de Defesa do Meio Ambiente (CPDMA) concluiu que os sedimentos superficiais recentes da Lagoa Rodrigo de Freitas estão contaminados com chumbo, cobre, níquel zinco e HAP, apresentando valores acima dos padrões de referência internacionais (ARAÚJO, 2005).

A origem da contaminação por hidrocarbonetos pode estar nos postos de gasolina que circundam a lagoa, pois os trechos mais contaminados foram observados bem próximos aos postos de gasolina e são substâncias derivadas de

petróleo, não sendo encontradas no ambiente. De acordo com o engenheiro responsável pelo estudo, se os tanques de armazenamento dos combustíveis não forem instalados corretamente, podem apresentar vazamentos que se infiltram no solo, poluindo os lençóis freáticos. O local onde não foram encontradas substâncias químicas foi o mesmo trecho onde foram realizadas dragagens pela FEEMA, um indício de que a melhor solução seria a remoção dos sedimentos através de dragagem já que estes não se degradam. Para o engenheiro químico envolvido no estudo, a renovação da água não é o bastante para solucionar o problema da poluição na Lagoa (JB, 2005).

Segundo Araújo (2005), as possíveis principais fontes de contaminação da Lagoa Rodrigo de Freitas são ligações clandestinas de esgoto na rede pluvial; despejos, vazamentos ou acidentes em postos de revenda de combustível e serviços que operaram durante décadas sem controle; resíduos de tubulações antigas de chumbo e galvanizadas; chumbo proveniente de poluição atmosférica, em época que era utilizado como aditivo da gasolina (chumbo tetraetila).

Em 2005, outro estudo foi realizado a pedido da CDMA com nove peixes da Lagoa Rodrigo de Freitas. Foram pesquisados cobre, zinco e níquel no fígado de cinco robalos, duas ubaranas e duas tainhas, com valores encontrados acima dos limites aceitáveis (ESTADÃO, 2005). Entretanto, não foi pesquisado Hg e as análises não foram realizadas na musculatura, porção consumida na alimentação e sim no fígado, órgão responsável pela função de remoção de toxinas e conhecido como reservatório de elementos metálicos.

2.7.5 Gerenciamento e monitorização da Lagoa

A Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA) é uma entidade com personalidade jurídica de direito privado, patrimônio próprio, autonomia administrativa e financeira. Desde a sua criação, em março de 1975, a Serla foi responsável pela realização de obras de proteção de rios, canais e lagoas (SERLA, 2006).

Como órgão executor de obras em defesa dos cursos d'água estaduais, a Serla criou o Núcleo de Operação e Conservação da Lagoa Rodrigo de Freitas (NOC) que tem a função de gerenciar e operacionalizar as atividades desenvolvidas na bacia da Lagoa Rodrigo de Freitas e no Canal do Jardim de Alah, como o

controle das comportas do canal da rua General Garzon, Visconde de Albuquerque e Jardim de Alah, mantendo esta operação durante 24 horas.

No monitoramento da Lagoa, existe uma equipe que realiza diariamente inspeções, por barco, no seu espelho d'água e no entorno, por bicicleta, verificando despejos acidentais de efluente, combustível e outras anormalidades, acionando a FEEMA, CEDAE e outros órgãos envolvidos. O NOC 24h efetua também a supervisão e apoio ao convênio estabelecido com a Colônia dos Pescadores Z - 13, objetivando manter a limpeza do espelho d'água na retirada de algas em excesso, eventuais peixes mortos e manejos que se façam necessários (SERLA, 2005).

O monitoramento das águas da Lagoa Rodrigo de Freitas também é realizado pela FEEMA, semanalmente, por meio de perfis de oxigênio dissolvido, salinidade e temperatura, para observação das condições de mistura das águas e da transparência em cada ponto de coleta; e ainda coleta de amostras para a verificação de parâmetros físico-químicos e biológicos. Também são feitas inspeções semanais nas 21 saídas de galerias de águas pluviais que desaguam na Lagoa e no canal do Jardim de Alah (FEEMA, 2005).

2.8 ECOLOGIA DOS ORGANISMOS ESTUDADOS

2.8.1 Peixes

Apesar da grande diversidade das estruturas de alimentação e de digestão dos peixes, algumas generalizações são possíveis. Desta forma, Rotta (2003) divide os peixes, basicamente, em três grandes categorias, de acordo com o tipo de alimento consumido:

- herbívoros: ingerem material de origem vegetal. A maioria se alimenta de poucas espécies de plantas e, frequentemente, possuem estruturas de mastigação especializadas, obtendo o máximo valor nutricional através da completa trituração do alimento:
- onívoros: se alimentam de material de origem animal e vegetal. Possuem uma dieta mista e estruturas pouco especializadas. Frequentemente consomem pequenos invertebrados, plantas e frutos;
- *carnívoros*: ingerem, sobretudo, material de origem animal, que vão desde invertebrados de maior tamanho a outros peixes, podendo se especializar em algum

tipo em particular. Essas preferências podem mudar com a disponibilidade sazonal dos alimentos.

O autor complementa que os peixes que se alimentam de plâncton, lama ou detritos (uma mistura de sedimento, matéria orgânica em decomposição e bactérias) não podem ser facilmente classificados como herbívoros ou carnívoros, devido à diversidade da origem dos organismos. Desta forma, podem ser classificados como planctófagos (se alimentam de plâncton), iliófagos (se alimentam de substrato formado por lodo ou areia, contendo alimento animal, vegetal e/ou detrito) ou detritívoros (se alimentam de matéria orgânica de origem animal em putrefação e/ou matéria vegetal em fermentação).

2.8.1.1 Robalo (Centropomus sp.)

Os robalos são peixes marinhos de águas costeiras rasas, habitando baías, enseadas estuários e lagoas salobras. São peixes solitários ou de pequenos grupos que habitam lugares calmos e sombreados com fundo de areia e águas discretamente turvas, com tendência a permanecer mais para o fundo. Nas épocas de desova, penetram em águas doces ou de baixa salinidade, utilizando esses locais como berçário nas diferentes fases de seu ciclo de vida. Sua carne é considerada de primeira qualidade e possui grande valor comercial (SZPILMAMN, 2000).

A alimentação deste peixes é constituída, principalmente, de camarões, siris, caranguejos e pequenos peixes (ibid). Através do estudo do conteúdo estomacal, Rojas³ (1975 apud BARROSO et al. 2002) identificou a preferência alimentar dos robalos por outros peixes, sem seleção de espécies, completando sua dieta com crustáceos, moluscos, ovos de peixes e insetos, classificando-o como carnívoro.

.

³ ROJAS, J.C. Contribucion al conecimiento de la biologia de los robalos Centropomus undecimalis e C. poeyi en la Laguna de Terminos, Campeche, Mexico. *Boletim do Instituto Oceanográfico Universidad de Oriente*, v.14, n.1, p.51-70, 1975.

2.8.1.2 Acará (Geophagus brasiliensis)

Os acarás são peixes de água doce, habitando rios e córregos. Frequentemente penetram em águas com baixa salinidade, como águas salobras, quando há comunicação entre as águas de rio e mar.

Quanto à alimentação, são iliófagos. Abelha e Goulart (2004) investigaram exemplares adultos dessa espécie e observaram que os peixes consumiram itens diversificados como frutos/sementes, detritos, sedimentos, invertebrados aquáticos e escamas de peixe, indicando uma dieta onívora durante o período de estudo. Os autores também sugeriram que os frutos/sementes consumidos pelos peixes estivessem no fundo do reservatório (e não arrancado da vegetação) devido à sua ocorrência simultânea com pequenas porções de sedimentos.

Diante disso, e segundo a divisão de categorias alimentares que Rotta (2003) sugere para os peixes, o acará é um peixe iliófago. Esta classificação Yallouz, Silva e Calixto [S.d.] utilizaram para interpretar os dados de um estudo sobre a avaliação de teores de Hg em diferentes espécies de peixes, incluindo o acará.

2.8.1.3 Tainha (*Mugil* sp.)

As tainhas habitam águas tropicais e subtropicais, ocorrendo em todo o litoral brasileiro, e nadam perto da superfície nas áreas de recifes, praias, estuários e lagoas salobras. Encontradas normalmente em cardumes, são migratórias, desovam no mar, podendo eventualmente penetrar nos rios. Sua carne é gordurosa, possui grande importância comercial e é considerada de boa qualidade (SZPILMAN, 2000).

A alimentação destes peixes consiste em algas e detritos orgânicos presentes no lodo e na areia (ibid), sendo considerado iliófagos de acordo com a classificação de Rotta (2003).

2.8.2 Crustáceos

Os crustáceos pertencem ao subfilo Crustácea, Filo Arthropoda, do Reino Animália. Os crustáceos são animais invertebrados, principalmente aquáticos, e que respiram através de brânquias ou de superfícies do corpo, como as cracas e os siris.

2.8.2.1 Cracas (Balanus sp.)

O subfilo Crustacea se divide em oito subclasses, sendo sete consideradas pelo termo Entomostraca, representado geralmente por organismos muito pequenos ou microscópicos e muito diversos em forma, como, por exemplo, as cracas (LINCOLN e SHEALS, 1979).

As cracas são crustáceos marinhos (em grande parte), vivíparos e pertencentes à classe Cirripedia e são encontradas incrustadas em rochedos beiramar, bóias e outros objetos fixos ou flutuantes, cascas de grandes crustáceos como siris, carapaças de tartarugas e pele de cetáceos, além de cascos de navios chegando a dificultar a marcha destes. Os cirrípedes, como também são chamados os representantes da classe Cirripedia, se dividem em duas famílias: a dos lepadídeos, que se fixam aos rochedos mediante um pedúnculo e a dos balanídeos, que são as cracas (SANTOS, 1958). Em zoologia, principalmente na biologia marinha, são denominados organismos sésseis, que são aqueles que não se deslocam voluntariamente do seu local de fixação, como a maioria das macroalgas, ostras e corais, sendo, desta forma, ótimos bioindicadores do grau de poluição tóxica das águas (FOWLER, HEYRAUD e LA ROSA, 1978; NIENCHESKI e BAUMGARTEN, 2003); NAKHLÉ et al., 2006).

A aparência das cracas foi julgada como a de um molusco durante muito tempo. Em 1830, foram descobertos os estágios larvais e foi reconhecida a relação entre cracas e outros crustáceos, sendo removidas do filo Mollusca. São organismos hermafroditas, de fertilização cruzada e seus ovos se desenvolvem na cavidade do manto. Na fase de *nauplius*, são lançadas no ambiente, passando depois para o estágio de *cipris*. Para o estágio final da metamorfose, procuram um substrato preferencialmente poroso, fixando-se através de uma substância cimentante (BARNES, 1996).

O corpo da craca possui tamanho reduzido, protegido por uma série de placas calcárias no organismo adulto, mas, em algumas cracas pedunculadas, estas placas podem ser reduzidas ou ausentes (LINCOLN e SHEALS, 1979). Estas placas abrem-se, permitindo a protusão dos cirros para alimentação por filtração. As primeiras ecdises ocorrem inicialmente em curtos intervalos, sendo o carbonato de cálcio depositado quase que continuamente durante o ciclo de muda. O crescimento

das placas ocorre através da adição contínua de material à sua borda e às suas superfícies internas (NIENCHESKI e BAUMGARTEN, 2003).

Por serem animais sésseis e com intensa alimentação via filtração da água, as cracas são importantes organismos bioindicadores. Apesar das cracas não possuírem, no Brasil, valor comercial ou para alimentação humana, são importantes fontes alimentares de várias espécies de crustáceos e de peixes. Assim, a ingestão de cracas contaminadas para estes organismos é uma fonte potencial de bioacumulação de metais ao longo do tempo dessas espécies (ibid).

2.8.2.2 Siris (Callinectes sp.)

Tipicamente apresentam dois pares de antenas na cabeça e pelo menos três pares de apêndices bucais. A maioria se desenvolve através de um ou mais estágios larvais aquáticos, com uma variedade grande de formas larvais.

Os siris são crustáceos da classe Mallacostraca, Ordem Decapoda, infraordem Brachyura. Possuem cefalotórax achatado, carapaça com contorno variado onde se inserem as dez patas e que oculta completamente as brânquias, antenas curtas e olhos móveis pedunculados que se recolhem na chanfradura da carapaça. Costuma-se chamar siri os caranguejos da família dos portunídeos que possuem peças de forma oval que servem como nadadeiras no último par de patas. O gênero *Callinectes* é o de maior número de espécies no litoral atlântico brasileiro, e alguns vivem em pantanais e mangues (SANTOS, 1958).

Os siris são onívoros, embora sejam predominantemente carnívoros, se alimentando de restos de peixes e de outros animais. Vivem em praias lodosas desde a parte rasa, principalmente nas proximidades das rochas, até águas profundas; são marinhos mas penetram em riachos que desembocam no mar (NARCHI, 1973; ROSA, 1977). Segundo Santos (1958), são conhecidos como "urubu do mar" pois alimentam-se preferencialmente de carnes putrefatas, o que leva a uma probabilidade maior de assimilação de substâncias do ambiente em que vivem.

2.8.2.3 Crustáceos como bioindicadores

Assim como os moluscos bivalves, os crustáceos são comumente empregados em programas de monitoramento de poluição marinha como organismos indicadores para avaliar o grau de poluição por contaminantes químicos em ambientes marinhos (FOWLER, HEYRAUD e LA ROSA, 1978; NAKHLÉ et al., 2006).

Segundo Philips (1977), a poluição de ambientes aquáticos por metais traços pode ser avaliada pela análise de água, sedimento ou de um membro da biota aquática. O autor considera a análise de água cara e trabalhosa, pois diversas amostras devem ser coletadas para eliminar variações em fatores como tempo, clima, correntes, profundidade, entre outros. O uso de sedimento também estaria sujeito a erros, variando com a taxa de sedimentação de um material particulado e da quantidade de matéria orgânica presente, fornecendo pouca informação direta da quantidade do metal que entra na biomassa de certa área. Para o autor, o uso de organismos bioindicadores para definir poluição por metais traços parece mais eficaz, pois esses organismos representam um valor médio de tempo da disponibilidade biológica de metais em cada área estudada.

Um bioindicador pode ser definido, de acordo com o autor supracitado, como um organismo que pode ser usado para quantificar níveis relativos de poluição através da medição da concentração do elemento tóxico em seus tecidos, podendo ser utilizado o organismo inteiro ou parte dele. Ireland (1974) e Walker (1975) sugeriram o uso de cracas (*Balanus balanoides*) como organismos que acumulam altas concentrações de metais em seus tecidos, particularmente em tecidos associados com o intestino. Ireland (1974) relatou perfis sazonais para zinco, chumbo, cobre e manganês nessa espécie de craca de rios próximos a locais de mineração. Walker (1975) comparou os teores de zinco em cracas com os teores registrados em outros organismos marinhos e concluiu a utilidade de cracas como bioindicadores de poluição por zinco.

Nos crustáceos, a absorção de metais é frequentemente descrita através de duas vias: uma passiva e outra dependente de transporte ativo. A importância das diferentes vias varia entre os metais pesados e entre os crustáceos, de acordo com sua fisiologia. A superfície dos crustáceos é coberta com uma cutícula secretada por cima das células que cobrem o epitélio. A cutícula é primariamente permeável até

que se torne impermeável, por exemplo, através de calcificação. Pequenos crustáceos são tipicamente permeáveis por inteiro, enquanto os grandes Malacostracas (sub-classe) possuem a permeabilidade restrita a regiões como as brânquias (RAINBOW, 1997).

2.9 PARÂMETROS LEGAIS REFERENTES AO MERCÚRIO

Várias leis e regulamentos foram criadas em diversos países sobre o controle das utilizações de Hg, abordando desde medidas de segurança adotadas pelas indústrias até normas de controle do metal em diferentes usos. Parâmetros técnicos, determinantes dos riscos da exposição ambiental e ocupacional foram estabelecidos baseados em variáveis como tempo de exposição ao agente, quantidade liberada e tipo do composto mercurial. A legislação incorpora tais variáveis usando-as como subsídios para estabelecer o controle das emissões de agentes tóxicos ao ambiente e à saúde humana tornando-os parâmetros jurídicos (BARRETO e MARINHO, 1995).

Os autores supracitados relatam que países como Japão, Suécia, Canadá, Estados Unidos, França e Índia adotaram medidas que controlam ou impedem o uso de Hg em algum processo nas indústrias, para diminuir seu impacto na saúde e no meio ambiente. No Brasil, o Governo Federal criou a Lei 9.976 que proíbe a instalação de novas indústrias químicas para produção de cloro usando células de Hg (BRASIL, 2000), pois a indústria de cloro-álcali é uma das fontes mais importantes de lançamento de Hg no ambiente aquático.

Entretanto, indústrias já instaladas têm um histórico de lançamento de grandes quantidades de resíduos e, muitas vezes, funcionam sem a devida fiscalização dos órgãos ambientais. O desaparelhamento e a falta de pessoal desses órgãos, na maioria das vezes, são os fatores preponderantes para dificultar a realização do controle dos níveis de rejeitos lançados por estas indústrias no ambiente, de acordo com os limites previstos na legislação ambiental vigente (CAVALCANTI, 2003).

No Brasil, o Ministério da Saúde estabelece valores máximos permissíveis das características físicas, sensoriais e químicas da água potável, sendo o valor máximo de Hg de 1 μg.g⁻¹ (BRASIL, 1990).

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), através da resolução nº 20 de 1986, estabeleceu uma classificação das águas, doces, salobras e salinas do território nacional, assim como limites permissíveis de determinadas substâncias e elementos que determinam condições de potabilidade e qualidade das águas. Dentre essas substâncias, o Hg é permitido em uma concentração máxima de 0,2 μg.L⁻¹ para a classe 1; 2 μg.L⁻¹ para a classe 2; e 0,1 μg.L⁻¹ para as classes 5 e 7, enquanto para as demais classes, não são especificados teores máximos para o Hg. De uma maneira geral, as águas doces serão consideradas Classe 2, as salinas, Classe 5 e as salobras, Classe 7. Ainda segundo a resolução CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam a algumas condições, dentre elas um valor máximo de Hg de 10 μg.g⁻¹ (CONAMA, 1986).

Quanto aos alimentos, várias organizações sanitárias no mundo têm se ocupado em estabelecer disposições legais sobre as taxas máximas de contaminação mercurial tolerável. O estabelecimento dessas concentrações limites pode ter grande importância nos processos de importação e exportação de pescados congelados e conservas (EPA, 1976).

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 1990) recomenda uma quantidade segura de consumo de peixe contaminado por Hg, que varia de acordo com a quantidade de peixe ingerido, estabelecendo valores de Ingestão Semanal Tolerável (IST). Estes valores foram baseados em estudos epidemiológicos elaborados a partir dos acidentes ocorridos em Minamata e do envenenamento por ingestão de grãos contaminados com fungicida mercurial no Iraque (CETEM, 2006), e são demonstrados no quadro a seguir.

Quadro 1. Valores de Ingestão Semanal Tolerável (IST) de Hg recomendados pela Organização Mundial de Saúde em relação à frequência de consumo de pescado.

Frequência de Consumo	Concentração de Hg (µg.g ⁻¹)
Diário	Até 0,3
Eventual	Entre 0,3 e 1,0
Não deve ser consumido	Acima de 1,0

Fonte: CETEM (2006)

Na legislação brasileira, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece os limites máximos de tolerância de Hg de 0,5 μg.g⁻¹ em peixes e produtos da pesca e de 1,0 μg.g⁻¹em peixes predadores, seguindo o estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (BRASIL, 1998).

A OMS também estabelece limites de alguns compostos de Hg no ser humano. Como o Hg⁰ é prontamente absorvido pelos pulmões e, depois de oxidado no sangue, é excretado através da urina, esta é o melhor indicador de exposição a este tipo de Hg (WHO, 1991). Já o metilHg possui uma grande afinidade pelos grupos sulfidrilas das proteínas e a queratina, proteína presente no cabelo, apresenta na sua composição uma alta concentração de resíduos do aminoácido cisteína. Desta forma, o Hg acumula em cabelos, sendo considerado um excelente marcador de exposição de metilHg, além de ser uma amostra de fácil disponibilidade e curto tempo de análise (GALLI e RESTANI, 1993). Os teores máximos de Hg em cada amostra podem ser observados no quadro a seguir (Quadro 2).

Quadro 2. Valores máximos de mercúrio metálico e metilmercúrio em amostras de urina e cabelo humanos.

Amostra	Composto de Hg	nposto de Hg Concentração de Hg (μg.g ⁻¹)	
Urina	Hg metálico	50	
Cabelo	metilHg	10	

Fonte: WHO (1991)

Em relação ao ar, os níveis de referência para a contaminação com Hg são definidos pelas normas NBR10004 - da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, e NR15 – Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho, e são de 0,04 mg.m⁻³ de ar no ambiente de trabalho. Além disso, há o Decreto Federal 97.634, de 10 de Abril de 1989, que atribui ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) a responsabilidade pelo cadastramento de importadores, produtores e comerciantes de Hg⁰. Em atendimento ao estipulado neste Decreto Federal, a Portaria IBAMA 032, de 12/5/1995 define o produtor de Hg⁰ e o obriga a cadastrar as atividades de recuperação desta forma de Hg a partir de resíduos na entidade (obtendo a "Autorização para Produção e Comercialização de

Mercúrio Metálico"), recolher anualmente taxa de produção e taxa de comercialização de Hg⁰, bem como apresentar trimestralmente ao IBAMA relatório referente à comercialização de Hg realizada, em formulário próprio (APLIQUIM, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 MATERIAL

3.1.1 Equipamentos

- Freezer vertical Consul 180L
- Geladeira Brastemp Conquistador
- Estufa Fanem retilínea modelo 002/1
- Capela de exaustão de gases
- Balança analítica Mettler AE.200
- Bloco Digestor Endolab modelo 046-8/50
- Analisador de mercúrio BACHARACH COLEMAN modelo MAS 50B

3.1.2 Outros materiais

- Tubos grandes de pirex próprios para hidrólise
- Bisturí e tesoura
- Régua e martelo
- Pinça de dissecção e espátula de aço inoxidável
- Bastão de vidro
- Béquer de 100 mL
- Provetas de 30 mL

3.1.3 Reagentes

Ácido Nítrico concentrado PA - Merck

- Ácido Sulfúrico concentrado PA Merck
- Ácido Clorídrico concentrado PA Merck
- Pentóxido de vanádio QP Reagen
- Cloreto de estanho PA Merck

3.1.4 Preparo das soluções

A solução utilizada foi de *cloreto estanhoso a 10*%, cujo preparo foi baseado na adição de 10 g de cloreto de estanho em um béquer, seguida da adição de 20 mL de ácido clorídrico concentrado, com ligeira agitação e aquecimento, quando necessário, para favorecer a dissolução. Em seguida foi adicionada água destilada a este líquido até completar 100 mL.

3.2 MÉTODO

3.2.1 Obtenção e transporte das amostras

As amostras foram adquiridas inteiras na colônia de pescadores Z-13 da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, durante o período compreendido entre março de 2004 a fevereiro de 2006.

Foram coletados 60 exemplares de peixes, dentre os quais 24 acarás (*Geophagus brasiliensis*), 18 tainhas (*Mugil* sp.) e 18 robalos (*Centropomus* sp.), e 10 exemplares de siris (*Callinesctes* sp.), obtidos antes da distribuição ao comércio. Também foram coletadas cracas (*Balanus* sp.), desprendidas das bóias de isopor, com o auxílio de uma espátula, em número suficiente para perfazer 4 g por amostra de parte mole, totalizando 10 amostras. Cada amostra continha vários exemplares em função do diminuto conteúdo do organismo.

Os peixes e as cracas foram transportados em recipiente isotérmico contendo gelo para o Laboratório de Controle Físico-Químico da Faculdade de Veterinária da Universidade Federal Fluminense. Os siris foram encaminhados vivos em recipientes com água para o mesmo laboratório, onde foram dessensibilizados no gelo.



Figura 9. Exemplar de acará (*Geophagus brasiliensis*) capturado na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)



Figura 10. Exemplar de tainha (*Mugil* sp.) capturado na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)



Figura 12. Cracas (*Balanus* sp.) capturadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

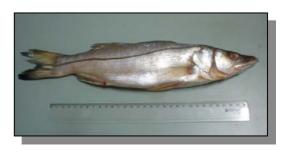


Figura 11. Exemplar de robalo (*Centropomus* sp.) capturado na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)



Figura 13. Exemplares de siris (*Callinectes* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

3.2.2 Armazenamento e identificação das amostras

Os peixes e os siris foram estocados em freezer comercial comum a –25°C e as amostras foram identificadas. No caso dos peixes, a identificação foi realizada de acordo com a espécie envolvida, seguida da primeira letra desta e de números arábicos, correspondentes ao número da análise, anotando-se também o dia da

coleta. Os siris foram identificados com a letra "S" seguida de números arábicos, de 1 a 10.

Com relação às cracas, após serem abertas com auxílio de um pequeno martelo, o conteúdo (parte mole) de cada organismo foi retirado e estocado sob as mesmas condições em quantidade individual de 4 gramas, totalizando 10 amostras, identificadas com a letra "C" seguida de números arábicos de 1 a 10. A parte mole da craca foi retirada ao puxar o seu opérculo, sendo esse material depositado em um pequeno béquer. Foram processadas cerca de 15 a 20 cracas para cada amostra.

3.2.3 Preparo das amostras

Anteriormente a cada análise, as amostras de peixes e siris foram descongeladas lentamente em geladeira comercial comum a 5°C.

Após o descongelamento, os peixes e os siris foram mensurados com auxílio de uma régua e pesados em balança analítica de precisão. Dos exemplares de peixes foram obtidos peso e comprimento *standard*, seguido da retirada de porções da musculatura de cada exemplar em quantidade suficiente para a realização das análises. No caso dos siris, foi mensurada a largura da carapaça de cada exemplar e, com auxílio de um martelo, foi rompido o exoesqueleto dos siris e, com uma pinça, foi retirado o tecido muscular em porções de 8 gramas de cada exemplar.

As cracas, já separadas por alíquotas de 4 gramas, foram descongeladas no momento da análise.

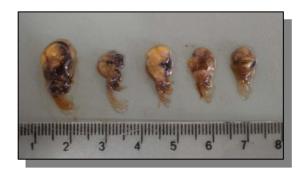


Figura 14. Conteúdo das cracas (*Balanus* sp.) capturadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

3.2.4 Preparo da vidraria

Antes das análises, toda vidraria utilizada foi lavada e rinsada com água destilada, deixada de molho em solução de ácido nítrico a 2% por 48 horas e, antes da serem reutilizadas foram novamente rinsadas com água destilada e colocadas em estufa a 110°C, por dez minutos, para secagem.

3.2.5 Técnica de determinação de mercúrio

A metodologia utilizada foi baseada na técnica de Deitz, Sell e Bristol (1973), com pequenas modificações.

3.2.5.1 Processo de Digestão ou Mineralização

A determinação do mercúrio total requer um processo prévio de mineralização com destruição da matéria orgânica das amostras, onde se consegue transformar os compostos de mercúrio para a forma inorgânica (Hg⁺²) eliminando interferências na análise por absorção atômica.

A primeira fase do processo de digestão foi realizada em tubos de hidrólise contendo quatro gramas da amostra (porção muscular) onde foi adicionado 0,040 g do catalisador (pentóxido de vanádio) e 15mL de ácido nítrico concentrado. Os tubos foram colocados em bloco digestor a 140°C em capela por 20 minutos, homogeneizando-os de três em três minutos para volatilizar o óxido de nitrogênio, que possui comprimento de onda semelhante ao do Hg. Em seguida, os tubos foram retirados do aquecimento e mantidos em temperatura ambiente para ligeiro resfriamento por 10 minutos.



Figura 15. Etapa de digestão na análise de determinação da concentração de Hg total / liberação de vapores de óxido de nitrogênio

Para continuação da digestão, foram adicionados 30 mL de ácido sulfúrico concentrado aos tubos para digestão da matéria orgânica e destruição do metilHg, transformando-o em Hg⁰. Em seguida, os tubos foram reaquecidos no bloco digestor por 25 minutos e resfriados por 10 minutos em temperatura ambiente.

Após esta etapa, foram adicionados 10mL de água destilada aos tubos que foram colocados novamente no bloco digestor sob a mesma temperatura por 20 minutos até completa digestão. Os tubos foram resfriados por 10 minutos em temperatura ambiente. Na etapa final, a temperatura do bloco digestor foi diminuída para 100°C, os tubos foram adicionados de água destilada até 100 mL e mantidos sob estas condições por 20 minutos para completa eliminação dos vapores avermelhados de óxido de nitrogênio.

Para finalizar essa etapa, os tubos foram colocados em banho de gelo em recipiente isotérmico, para posterior leitura das amostras.

3.2.5.2 Determinação da concentração de mercúrio total

Para a determinação da concentração de Hg total foi utilizado o analisador Bacharach Coleman, modelo MAS-50 B, baseado na técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor a frio (EAA-VF).

O conteúdo de cada tubo de digestão foi transferido para um frasco com boca estreita específico para o analisador Bacharach Coleman. A solução redutora foi transferida para uma seringa de 10mL e foi adicionada ao conteúdo digerido no frasco, fechando-o em seguida com o aerador do analisador. Estas etapas de adição da solução redutora e do fechamento do frasco foram realizadas o mais rápido possível para os vapores de Hg não se desprenderem do frasco sem serem captados pela célula do analisador. Os vapores de Hg são formados tão logo a solução redutora é adicionada à solução digerida.

O frasco foi levemente agitado durante alguns minutos para que a redução ocorresse adequadamente. Os resultados foram obtidos em microgramas de mercúrio por gramas (µg.g⁻¹) da amostra.



Figura 16. Analisador Bacharach Coleman, modelo MAS-50 B



Figura 17. Detalhe da escala do aparelho em microgramas por grama de Hg

3.2.5.3 Correção dos valores

Apesar de serem utilizados reagentes PA, ou seja, com baixo conteúdo de Hg específico para análise de elementos traços, especialmente por absorção atômica, foram realizadas dosagens de branco em cada frasco de reagente utilizado, nas mesmas condições de mineralização das amostras, para quantificar e corrigir os resultados.

3.3 INTERCALIBRAÇÃO

A qualidade analítica dos resultados foi avaliada pela determinação de Hg total através de intercalibração laboratorial.

Uma amostra de tecido muscular da espécie de peixe Meka (*Xiphias gladius*) foi analisada no Laboratório de Controle Físico-Químico da Faculdade de Veterinária da UFF pelo método de EAA-VF. Em seguida, duas amostras do mesmo exemplar foram analisadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), situado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A primeira amostra foi analisada pela técnica de espectrometria de absorção atômica (EAA) realizada no analisador portátil modelo RA-915+, acoplado a um aparelho de pirólise para sólidos Lumex, modelo RP-91C, onde o valor da concentração de Hg total representa a média aritmética de três determinações.

A outra amostra foi analisada em um laboratório especializado em análise de Hg situado no CETEM, o Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA), através da técnica de espectrometria de absorção atômica de vapor frio (EAA-VF), a mesma utilizada no presente estudo.

A tabela a seguir demonstra os valores obtidos em cada técnica:

Tabela 1. Valores da concentração da Hg total obtidos no exercício de intercalibração, metodologia empregada e local de análise.

Método	EAA-VF	EAA-VF	Lumex (EAA)
Laboratório	UFF	CETEM	CETEM
Hg total (μg⋅g ⁻¹)	0,78	0,83	0,86

Os resultados das análises da intercalibração não apresentaram diferença significativa, caracterizando a seguridade na técnica empregada durante este estudo.

3.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

O tratamento estatístico dos resultados obtidos constou de uma análise descritiva simples e comparação das médias de concentração de Hg total obtidos em cada exemplar estudado por análise de variância (ANOVA) e pelo teste não paramétrico de Friedman com objetivo de comparar a magnitude das variações. Outra análise estatística utilizada para interpretação dos resultados foi o Coeficiente de Correlação de Pearson, onde foi medido o grau de correlação entre as variáveis. O programa computacional utilizado foi o Bio Stat 2,0 (AYRES et al., 2000).

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados a seguir, para cada espécie, através de tabelas e figuras.

Os dados relativos aos pesos individuais, comprimento e teor de Hg total em $\mu g.g^{-1}$ dos 24 exemplares de acarás (*Geophagus brasiliensis*) estudados são apresentados na tabela 2

O menor tamanho dentre os exemplares estudados foi de 12 cm e, o maior, 16 cm, com valor médio de 14,06 \pm 1,08 cm. Com relação ao peso, o exemplar que apresentou menor valor foi 85,21 g e, o de maior peso foi 185,70 g, com peso médio de 124,04 \pm 26,09 g. Com relação à concentração de Hg total, o valor mínimo observado foi de 0,001 μ g.g⁻¹ e o máximo de 0,105 μ g.g⁻¹, com teor médio de 0,015 \pm 0,023 μ g.g⁻¹. Esses resultados podem ser melhor visualizados na tabela 3.

Os dados relativos aos pesos individuais, comprimento e teor de Hg total em $\mu g.g^{-1}$ dos 18 exemplares de tainha (*Mugil* sp.) estudados são apresentados na tabela 4.

Com relação aos exemplares desta espécie, o menor tamanho foi de 22 cm e o maior, 30,2 cm, com valor médio de 25,15 \pm 1,97 cm. Quanto ao peso, o exemplar que apresentou menor valor foi 189,86 g e, o de maior peso foi 416,44 g, com peso médio de 267,24 \pm 54,29 g. O valor mínimo da concentração de Hg total observado foi de 0,002 μ g.g⁻¹ e o máximo de 0,063 μ g.g⁻¹, com teor médio de 0,011 \pm 0,014 μ g.g⁻¹. Esses resultados podem ser melhor observados na tabela 5.

Tabela 2. Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de acará (*Geophagus brasiliensis*) capturados na

Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

Amostra	Peso (g)	Comprimento standard (cm)	Hg total (µg.g ⁻¹)
A1	108,23	13,5	0,013
A2	119,47	14,0	0,105
A3	85,21	13,0	0,018
A4	153,16	15,5	0,035
A5	109,83	12,5	0,065
A6	125,32	14,5	0,010
A7	108,20	12,0	0,009
A8	87,22	13,0	0,004
A9	129,00	15,0	0,002
A10	180,18	16,0	0,005
A11	98,00	14,0	0,007
A12	104,33	14,0	0,007
A13	124,47	14,0	0,007
A14	109,73	13,5	0,017
A15	152,00	15,5	0,003
A16	158,48	15,0	0,011
A17	109,56	12,5	0,001
A18	134,34	14,5	0,006
A19	185,70	16,0	0,005
A20	136,82	14,5	0,006
A21	118,37	14,0	0,008
A22	122,39	14,0	0,005
A23	109,14	13,5	0,008
A24	107,77	13,5	0,005

Tabela 3. Valores mínimos e máximos, média e desvios padrão de peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de acará (*Geophagus brasiliensis*) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

	Valor mínimo	Valor máximo	Média aritmética	Desvio padrão
Peso (g)	85,21	185,70	124,04	26,09
Comprimento standart (cm)	12,0	16,0	14,06	1,08
Hg total (µg.g ⁻¹)	0,001	0,105	0,015	0,023

Tabela 4. Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de tainha (*Mugil* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

Amostra	Peso (g)	Comprimento standard (cm)	Hg total (µg.g ⁻¹)
T1	192,31	24,5	0,002
T2	291,69	30,2	0,063
Т3	287,46	26,0	0,021
T4	273,12	24,8	0,018
T5	203,78	25,0	0,002
T6	277,98	25,0	0,008
T7	240,8	24,28	0,005
Т8	229,1	23,0	0,007
Т9	208,42	22,0	0,013
T10	416,44	28,5	0,004
T11	295,0	27,0	0,010
T12	251,64	23,5	0,011
T13	279,33	25,0	0,004
T14	278,03	25,0	0,008
T15	325,31	26,0	0,006
T16	294,33	25,7	0,004
T17	275,67	24,3	0,017
T18	189,86	23,0	0,004

Tabela 5. Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão de peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de tainha (*Mugil* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

	Valor mínimo	Valor máximo	Média aritmética	Desvio padrão
Peso (g)	189,86	416,44	267,24	54,29
Comprimento standart (cm)	22,0	30,20	25,15	1,97
Hg total (µg.g ⁻¹)	0,002	0,063	0,011	0,014

Os dados relativos aos pesos individuais, comprimento e teor de Hg total em $\mu g.g^{-1}$ dos 18 exemplares de robalo (*Centropomus* sp.) estudados podem ser visualizados na tabela 6.

Tabela 6. Peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de robalo (*Centropomus* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

Amostra	Peso (g)	Comprimento standard (cm)	Hg total (µg.g ⁻¹)
R1	217,83	28,0	0,032
R2	221,74	28,0	0,028
R3	198,16	27,3	0,041
R4	138,65	24,5	0,026
R5	196,72	27,0	0,015
R6	277,18	31,0	0,021
R7	217,24	28,2	0,021
R8	171,82	27,1	0,020
R9	213,24	27,7	0,022
R10	139,42	24,6	0,026
R11	271,36	30,3	0,033
R12	158,12	27,9	0,020
R13	187,41	25,7	0,025
R14	198,79	27,0	0,029
R15	219,58	28,0	0,032
R16	176,29	29,0	0,020
R17	191,74	26,0	0,022
R18	166,87	27,0	0,019

Para as amostras de robalo, o menor tamanho foi de 17,2 cm e o maior, 31,0 cm, com valor médio de 26,92 \pm 2,86 cm. Com relação ao peso, o exemplar que apresentou menor valor foi 138,65 g e, o de maior peso foi 277,18 g, com peso médio de 197,90 \pm 51,27 g. Quanto à concentração de Hg total, o valor mínimo observado foi de 0,015 μ g.g⁻¹ e o máximo de 0,041 μ g.g⁻¹, com teor médio de 0,025 \pm 0,006 μ g.g⁻¹. Esses resultados podem ser melhor observados na tabela 7.

Tabela 7. Valores mínimos e máximos, média e desvio padrão de peso total (g), comprimento *standard* (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de robalo (*Centropomus* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

	Valor mínimo	Valor máximo	Média aritmética	Desvio padrão
Peso (g)	138,65	277,18	197,90	51,27
Comprimento standart (cm)	17,20	31,0	26,92	2,86
Hg total (μg.g ⁻¹)	0,015	0,041	0,025	0,006

Considerando as três espécies de peixes estudadas (acará, tainha e robalo), verificou-se que o maior valor médio de Hg total foi observado nas amostras de robalo $(0,025~\mu g.g^{-1})$ e o menor valor nas amostras de tainha $(0,011~\mu g.g^{-1})$. Por análise de variância foi possível verificar que não houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre os teores médios de Hg total nos exemplares de acará e tainha. Porém, entre os exemplares de acará e robalo, e tainha e robalo, houve uma diferença entre a concentração de Hg total ao nível de 5% de probabilidade.

Com relação a uma possível correlação entre o tamanho e o comprimento dos exemplares e a concentração de Hg total, através do tratamento estatístico dos resultados obtidos, verificou-se que tal relação não foi evidenciada para nenhuma espécie com valores de R_2 bastante baixos (R_2 =0,001 – 0,31).

Entretanto, o maior valor individual foi observado em um exemplar de acará $(0,105~\mu g.g^{-1})$ e, o menor valor, de $0,001~\mu g.g^{-1}$ também em uma amostra da mesma espécie, caracterizando uma ampla dispersão desse valor.

Também foram analisados 10 exemplares de siris (*Callinectes* sp.) cujos resultados relacionados a peso individual, comprimento da carapaça (largura) e teor de Hg total estão descritos na tabela 8.

Tabela 8. Peso total (g), largura da carapaça (cm) e concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em exemplares de siri (*Callinectes* sp.) capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas Rio de Janeiro (RJ).

Amostra	Peso (g)	Largura da carapaça (cm)	Hg total (μg.g ⁻¹)
S 1	203,25	13,0	0,06
S2	234,60	15,0	0,02
S3	119,90	12,0	0,025
S4	119,30	11,0	0,016
S5	292,80	15,0	0,02
S 6	231,70	13,0	0,02
S7	204,90	13,5	0,02
S 8	138,70	12,5	0,03
S9	135,40	12,0	0,014
S10	177,30	13,0	0,02

Esses resultados demonstram uma dispersão pequena com relação ao peso dos exemplares (119,30 – 292,80), assim como para comprimento (11– 15 cm). Com relação ao teor de Hg total, observou-se um teor médio de 0,023 \pm 0,013 μ g.g⁻¹ com menor valor de 0,014 μ g.g⁻¹ e maior valor de 0,060 μ g.g⁻¹.

Também não foi observada correlação entre peso dos siris e teor de Hg $(R_2=0,08)$ nem entre tamanho dos siris (largura da carapaça) e o teor de Hg $(R_2=0,02)$.

Com relação ao representante filtrador estudado, as cracas (*Balanus* sp.) apresentaram teor médio de Hg total de $0,057 \pm 0,016 \ \mu g.g^{-1}$ com menor valor de $0,042 \ \mu g.g^{-1}$ e o maior valor de $0,075 \ \mu g.g^{-1}$. Os valores individuais podem ser observados na tabela 9:

Tabela 9. Concentração de Hg total (μg.g⁻¹) em cracas (*Balanus* sp.) capturadas na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ).

Pools de cracas	Hg total (μg.g ⁻¹)
C1	0,075
C2	0,042
C3	0,075
C4	0,042
C5	0,058
C6	0,042
C7	0,075
C8	0,042
C9	0,042
C10	0,075

Foi possível verificar com os resultados obtidos, que as cracas apresentaram maior teor médio de Hg total que os siris e que existe uma diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% de probabilidade entre a concentração deste metal nestas duas espécies de pescado (siris e cracas).

Com o objetivo de facilitar a observação dos valores médios de todos os organismos estudados, os resultados de Hg total podem ser visualizados na tabela 10, onde são verificados os valores mínimos e máximos, as médias e os respectivos desvios padrão.

Da mesma forma, os teores médios e os desvios padrão de cada organismo podem ser observados, individualmente, na figura 18.

Tabela 10. Concentração de Hg total dos organismos estudados com respectivos hábitos alimentares, valores mínimos e máximos, médias e desvios padrão.

	n	Hábito alimentar	Valor mínimo de Hg total (µg.g ⁻¹)	Valor máximo de Hg total (µg.g ⁻¹)	Média aritmética (μg.g ⁻¹)	Desvio padrão
Acará (Geophagus brasiliensis)	24	iliófago	0,001	0,105	0,015	0,023
Tainha (<i>Mugil</i> sp.)	18	iliófago	0,002	0,063	0,011	0,014
Robalo (Centropomus sp.)	18	carnívoro	0,015	0,041	0,025	0,006
Siri (Callinectes sp.)	10	onívoro	0,012	0,056	0,023	0,013
Craca (<i>Balanus</i> sp.)	10 pools	filtrador	0,042	0,075	0,057	0,016

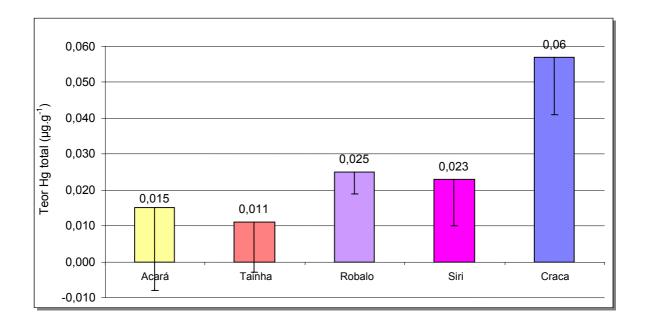


Figura 18. Concentração média de Hg total dos organismos estudados com respectivos desvios padrão.

5 DISCUSSÃO

O estudo sobre contaminação mercurial em representantes da biota aquática de determinado ecossistema se reveste de grande importância visto que o maior influxo deste elemento para o ser humano ocorre a partir do consumo de peixes. Além disso, o grau de contaminação dos representantes filtradores serve como bioindicador de poluição deste ambiente.

Vários autores relatam que a assimilação de Hg pelos peixes está diretamente relacionada aos seus hábitos alimentares e que, dentre estes, os carnívoros se destacam apresentando as maiores concentrações deste metal em um ecossistema (SILVA et al., 1982; BOLDRINI e PEREIRA, 1987; WALKER, 1988; LACERDA et al., 1990; EYSINK, 1991; LACERDA et al., 1994; HACON et al., 1997; MIRLEAN et al., 2005; RÉGINE et al., 2005).

Os resultados encontrados nas três espécies de peixes utilizadas para este estudo confirmam esses dados, visto que, a que apresentou maior teor médio foi o robalo (*Centropomus* sp. – $0.025~\mu g.g^{-1}$), única espécie predadora utilizada, seguida pelo acará (*Geophagus brasiliensis* – $0.015~\mu g.g^{-1}$) e pela tainha (*Mugil* sp. – $0.011~\mu g.g^{-1}$). Yallouz, Silva e Calixto [S. d.] evidenciaram teores muito superiores em peixes capturados em Itaocara, na região de São Fidélis em 1999. Para o robalo, o teor médio encontrado foi de $0.144~\mu g.g^{-1}$, para a tainha < $0.030~\mu g.g^{-1}$, e para os exemplares de acará, $0.082~\mu g.g^{-1}$. Entretanto, para os autores, não ficou claro se outros peixes carnívoros apresentariam teores próximos aos limites recomendados se alcançassem peso maior, fato que também foi considerado em nosso estudo, pois os peixes foram cedidos pelos pescadores e não escolhidos pelos autores.

Silva et al. (1983) e Boldrini e Pereira (1987) sugeriram que os teores de Hg em peixes da baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente também pode ser

explicada a partir dos hábitos de vida e alimentação. O bagre (*Bagre bagre, Arius spixii* e *Netuma barba*) é uma espécie que ocorre em águas pouco profundas, em fundo lodoso ou arenoso e que se alimenta de moluscos, crustáceos e outros organismos bentônicos, sendo classificados como onívoros. O linguado (*Achirus* sp.) e a tainha (*Mugil* sp.) se alimentam do fundo lodoso e de organismos que aí vivem como as algas, sendo classificados como illiófagos. As espécies espada (*Trichurus lepturus*), abrótea (*Urophycis brasiliensis*), pescada-cambacu (*Cynoscion virescens*), corvina (*Micropogonis furnieri*), cangauá (*Stellifer rastrifer*) e pescada-foguete (*Macrodon ancylodon*) são peixes carnívoros. Os teores médios de Hg total encontrados nesses peixes foram 0,157 μg.g⁻¹ na musculatura de espécies iliófagas, 0,178 μg.g⁻¹ nas espécies onívoras e 0,380 μg.g⁻¹ nas espécies carnívoras. Considerando o hábito alimentar dos peixes utilizados neste estudo, o teor médio de Hg nas espécies iliófagas (acará e tainha) foi 0,015 e 0,011 μg.g⁻¹, respectivamente, e na espécie carnívora (robalo) foi de 0,025 μg.g⁻¹, valores estes muito menores que os encontrados pelos autores citados anteriormente.

Walker (1988) observou as maiores concentrações de Hg total nos elasmobrânquios (0,13 – 3,15μg.g⁻¹), seguido dos teleósteos (0,01- 0,73μg.g⁻¹), moluscos (0,01 - 0,11μg.g⁻¹) e crustáceos (0,03 - 0,13μg.g⁻¹). O autor justifica essas maiores concentrações nos peixes elasmobrânquios e teleósteos com o fato da maioria dos peixes de águas profundas serem piscívoros, ou seja, carnívoros que se alimentam de peixes.

Eysink (1991) relatou a concentração de Hg total em peixes do reservatório Rio Grande, evidenciando o teor médio mais elevado na musculatura da traíra (2,77 μg.g⁻¹), que é uma espécie carnívora. O acará, espécie também estudada por nós, apresentou teores mais baixos, de 0,44 μg.g⁻¹, entretanto, bastante superiores aos encontrados neste estudo, de 0,015 μg.g⁻¹.

No estudo de Mandarino et al. (2000), os cascudos (*Locariichthys* sp.) apresentaram o menor teor de Hg de 0,013±0,010 μg.g⁻¹ (0,003 – 0,051), o que provavelmente está relacionado ao hábito alimentar da espécie, que é iliófago, como o acará utilizado neste estudo e que apresentou resultados semelhantes (0,015 μg.g⁻¹). O bagre (*Rhamdia* sp.), peixe que se alimenta de detritos orgânicos que se encontram no fundo, apresentou teores intermediários, 0,062±0,032 μg.g⁻¹ (0,009 – 0,120). A traíra (*Hoplias malabaricus*), peixe carnívoro e altamente predador, apresentou os maiores teores, 0,087+0,043 μg.g⁻¹ (0,009 – 0,206), confirmando o

hábito alimentar destes peixes e os valores encontrados em nosso estudo em relação ao robalo.

Régine et al. (2005) analisaram peixes com diferentes hábitos alimentares na Guiana Francesa (bacia amazônica), concluindo também que os hábitos alimentares estão relacionados com a concentração de Hg, encontrando os mais altos níveis de MeHg na porção muscular de espécies piscívoras.

Mirlean et al. (2005) compararam os resultados relativos aos teores de Hg na biota aquática de lagos da região do sul do Brasil de acordo com o nível trófico dos peixes estudados. Os autores sugeriram a ocorrência de biomagnificação no ecossistema, com concentrações de 0,05 μg.g⁻¹ de Hg em herbívoros/frugívoros, 0,09 µg.g⁻¹ em peixes onívoros/detritívoros e 0,38 µg.g⁻¹ em peixes carnívoros (piscívoros), sendo que alguns destes apresentaram limites superiores ao limite recomendado pela WHO (1976). Estes dados concordam com nossos resultados, que evidenciaram maior teor nas amostras de robalo, espécie de peixe de hábito alimentar carnívoro. Considerando os resultados obtidos em nosso estudo, também poderíamos sugerir um processo de bioacumulação, visto que os peixes carnívoros ocupam o topo da cadeia trófica e apresentam o teor médio mais elevado quando comparados aos outros peixes com hábitos alimentares distintos. Entretanto, é importante salientar que a magnitude da bioacumulação do Hg depende da própria espécie, do seu tempo de exposição, da taxa metabólica, da idade, da qualidade da água e do grau de poluição da água pelo metal em questão, além dos fatores considerados no presente estudo como tamanho e hábito alimentar do peixe.

Considerando todos esses aspectos, pode-se sugerir que, independente do grau de poluição do ecossistema, as espécies carnívoras sempre apresentarão teores mais elevados quando comparado às outras espécies. Este fato pode ser justificado pelo processo de bioacumulação e que está de acordo com nossos resultados e dos resultados apresentados pelos autores supracitados.

A questão da correlação entre tamanho, peso e/ou idade dos organismos e a concentração de Hg em seus tecidos, gera controvérsia na literatura. Em nossos resultados, não foi evidenciada tal correlação em nenhuma espécie estudada.

Lacerda et al. (1990) estudaram a concentração de Hg em peixes dos rios Madeira e Jacipará, em Roraima, e dos rios Muriaé, Paraíba do Sul e Paraibuna, no Rio de Janeiro, locais com atividade garimpeira no Brasil. Os autores encontraram

os maiores valores em peixes de nível trófico elevado, como 2,70 μg.g⁻¹ no pintado (*Pseudoplatystoma fasciatus*) e 1,43 μg.g⁻¹ no dourado (*Salminus* sp.).

Nos peixes da região de Carajás, na Amazônia, Lacerda et al. (1994) encontraram resultados que variaram com espécie e tamanho do peixe, e hábitos alimentares. Os peixes carnívoros apresentaram as maiores concentrações de Hg total entre os peixes analisados, com 28% das amostras apresentando concentração de Hg maior que o teor permitido pela WHO de 0,5 µg.g⁻¹. Entre as espécies carnívoras, aquelas representadas tipicamente por exemplares maiores (>10kg) apresentaram maior concentração de Hg que as menores, que normalmente possuíam menos de 2 kg de peso. As concentrações de Hg em espécies de peixes herbívoros e detritívoros foram abaixo de 0,5 µg.g⁻¹. Os resultados desses autores ainda evidenciaram uma correlação positiva entre a concentração de Hg total e o peso para as espécies mais predadoras estudadas, com R_2 = 0,70 (P<0,05, n = 12) para o jáú (*Paulicea lutkeni*) e R₂ = 0,58 (P<0,01, n = 19) para piranha (*Serrasalmus* nattererii), com maiores concentrações na musculatura de exemplares maiores. Deste modo, estes autores observaram tanto a correlação da concentração de Hg com os hábitos alimentares, como uma correlação positiva entre tamanho/idade com o teor do metal. Este fato parece ser bastante típico em áreas de maior poluição ambiental, principalmente, áreas de garimpo.

Também em uma região de garimpo, Mársico et al. (1999) analisaram amostras de peixes carnívoros (Serrasalmus sp.) e encontraram teores médios de Hg de $0,100\pm0,054~\mu g.g^{-1}$ (0,015-0,222). Os autores ainda observaram uma correlação positiva significativa entre o tamanho dos espécimes analisados e a concentração deste metal ($R_2 = 0,91$), resultado este que vem ao encontro das considerações anteriores relativas às áreas de maior contaminação.

Em áreas não contaminadas, esta correlação, mesmo em espécies consideradas predadoras nem sempre está presente. Liparisi et al. (2000) correlacionaram o teor de Hg com o tamanho dos exemplares de peixes espada (*Trichurus lepturus*) capturados em Itaipu, Niterói, não observando correlação significativa (R₂=0,321). Entretanto, os autores demonstraram uma tendência de acréscimo do valor de Hg em relação ao tamanho do peixe, o que estaria de acordo com a teoria de bioacumulação de Hg.

Em exemplares de cascudos (*Loricariichthys* sp.), bagres (*Rhamdia* sp.) e traíras (*Hoplias malabaricus*), Mandarino et al. (2000) observaram uma correlação

fortemente positiva (R_2 = 0,86 para traíra e 0,91 para o bagre) entre os tamanhos dos exemplares e a concentração de Hg, evidenciando a influência do hábito alimentar das espécies. Contudo, pode-se considerar que a área de coleta, o Rio Paraíba do Sul, possui vários pontos de garimpo, conforme descrevem Yallouz e Callixto (2002), o que vem ao encontro das observações anteriormente relatadas de que esta correlação é mais evidente em áreas mais contaminadas.

Em peixes marinhos, Sellanes et al. (2002) também não observaram uma relação entre a concentração de mercúrio e o tamanho dos peixes. Porém, quando efetuada uma análise por grupo de tamanho, foi encontrada uma correlação positiva e significativa nas amostras com comprimento de até 40 cm. Os autores sugerem que isso poderia estar relacionado ao fato de exemplares mais jovens serem mais vorazes e, nesta fase, assimilarem uma quantidade maior do metal.

Evans, Kathman e Walker (2000) investigaram a concentração de Hg em siris jovens (*Callinectes sapidus*) capturados em uma área contaminada com este metal, no Mississipi, Estados Unidos. Em seguida, os animais foram mantidos sob condições laboratoriais, sendo alimentados com peixes possuindo concentrações de Hg superiores a 1.0 μg.g⁻¹. Os autores observaram nos siris uma assimilação de Hg de 76%, indicando uma alta eficiência nessa assimilação e uma lenta cinética de excreção. Baseado nisso, os autores concluíram que tais organismos podem biomagnificar o metilHg em cerca de duas a três vezes a concentração na alimentação, ressaltando que a acumulação deste composto mercurial por organismos aquáticos depende da duração e da magnitude de exposição.

Turoczy et al. (2001) determinaram a concentração de cádmio, cobre, zinco e mercúrio em 15 exemplares de siris da espécie *Pseudocarcinus giga* no sudeste da Austrália, local sem fonte de poluição por metais pesados. Os autores encontraram teores de Hg de 1,2±0,8 μg.g⁻¹ na musculatura das patas, valores estes bastante superiores aos observados em nosso estudo, considerando que se trata de um ecossistema sem fonte de poluição tóxica. Foi observada ainda uma correlação entre concentração do metal e o tamanho da carapaça, fato também não observado por nós, mas que pode sugerir que tal correlação está relacionada ao grau de contaminação do organismo estudado, visto que altos teores foram determinados na amostragem utilizada pelos autores supracitados.

Considerando o hábito alimentar dos siris, que são predominantemente carnívoros, se alimentando de restos de peixes e de outros animais, Wakasa et al.

(2002) trabalharam com 75 exemplares deste crustáceo oriundos do litoral de Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Os autores encontraram teores médios de Hg total de 0,024±0,021 μg.g⁻¹ (0,003 – 0,104), não evidenciando correlação entre a concentração de Hg total, o tamanho e o peso, estando desta forma de acordo com nossos resultados nesta mesma espécie, tanto com relação à correlação, quanto ao teor médio observado na amostragem utilizada (0,023 μg.g⁻¹).

Lewis et al. (2004) estudaram a contaminação por alguns metais traços, incluindo o mercúrio, em siris (*Callinectes sapidus*) capturados em quatro distintos locais no litoral da Florida, Estados Unidos. A dispersão dos valores médios de Hg total observada foi bastante superior (0,780 e 1,837 $\mu g.g^{-1}$) aos valores encontrados nos siris capturados na Lagoa Rodrigo de Freitas (0,012 – 0,056 $\mu g.g^{-1}$). Estes resultados sugerem a hipótese de que as áreas estudadas pelos autores recebiam maior afluxo de rejeitos contendo Hg.

As cracas (*Balanus* sp.) foram escolhidas para este estudo em função dos trabalhos de Ireland (1974) e Walker (1975), que sugeriram o uso deste organismo marinho como representante da biota que acumula altas concentrações de metais em seus tecidos. Além disso, Niencheski e Baumgarten (2003) descrevem que, pelo fato de serem animais sésseis e com intensa alimentação via filtração da água, são importantes organismos bioindicadores e de relevância para a bioacumulação de metais pesados, visto que possuem importância na alimentação de peixes e crustáceos.

Walker (1975) relacionou as concentrações de zinco nos tecidos intestinais de várias amostras de cracas à concentração deste metal no ambiente marinho, e considerou uma relação entre esses dois parâmetros. O autor encontrou acúmulo de zinco nos tecidos intestinais na forma de discretos grânulos, principalmente nas células do parênquima que circundam o intestino. Além disso, encontrou teores maiores de zinco em cracas quando comparou com os teores de outros organismos marinhos, sugerindo a utilidade de cracas como bioindicadores de poluição por zinco. Embora não tenhamos estudado este contaminante e, considerando os resultados obtidos para Hg total e o diminuto tamanho dos exemplares estudados, também podemos sugerir a utilização das cracas como bioindicadores de poluição por Hg na Lagoa Rodrigo de Freitas, visto que não existe neste ecossistema nenhum outro tipo de organismo filtrador.

A utilização das cracas também foi sugerida como bioindicador do grau de poluição por zinco, chumbo, cobre e manganês por Ireland (1974), que estudou estes metais nesta espécie em rios próximos a locais de mineração em South Wale, em diferentes épocas do ano e em dois locais com características ambientais semelhantes.

Comparando os diferentes organismos utilizados no presente estudo, torna-se relevante avaliar o trabalho de Cappon e Smith (1982), que estudaram a quantidade, a forma química e a distribuição de mercúrio e selênio em peixes e outros organismos marinhos como moluscos e crustáceos (mariscos, mexilhão, ostra, caranguejo, camarão, polvo e lula). Os autores concluíram que, ao contrário do peixe, os outros representantes marinhos (exceto o camarão) apresentavam o Hg inorgânico como a forma predominante nos tecidos comestíveis, com média de 60,8% do total de Hg. Apesar dos autores considerarem que os valores de metilHg representaram um número limitado de amostras, podendo não ser característico para esses organismos marinhos, eles afirmam que estes podem não ser capazes de metilar o Hg inorgânico tão efetivamente quanto os peixes. Já a maioria do mercúrio total das amostras de peixe estava presente como metilHg (53 a 92%).

Tal conclusão pode ser confirmada quando analisamos os dados de Andersen e Depledge (1997), que estudaram a concentração de Hg total e de metilHg em peixes, siris, moluscos e cracas comestíveis do arquipélago de Açores. O teor médio de Hg total encontrado na musculatura dos siris foi de 0,725 µg.g⁻¹ (0,412 – 1,371) e nas cracas foi de 0,072 µg.g⁻¹ (0,036 – 0,189). Destas concentrações, o teor médio de metilHg nos siris foi de $0,660 \mu g.g^{-1}$ (0,375 - 1,231), o que corresponde a 91% da quantidade de Hg total; e nas cracas foi de 0,039 µg.g⁻¹ (0,013 – 0,085), equivalente a 54% do Hg total. Esta maior porcentagem da forma orgânica do Hg nas amostras de siris caracteriza o lançamento de Hg inorgânico neste ecossistema e sugere metilação deste metal. Nas amostras de cracas utilizadas neste estudo, observou-se um teor médio de Hg total de 0,057 µg.g⁻¹, valor este menor que os descritos pelos autores acima citados, mas que, se considerarmos a pouca eficiência do processo de metilação nesta espécie, sugerida pelos mesmos, também podemos considerar que esteja havendo despejo de formas inorgânicas de Hg neste ecossistema, e de forma contínua. Desta maneira, fica evidente a questão da biomagnificação e de que organismos de tamanho diminuto e sésseis, como as cracas, assimilem Hg da massa d'água, visto que são filtradores.

Sobre dados referentes a contaminação da Lagoa Rodrigo de Freitas por metais pesados, foram encontrados valores acima dos limites aceitáveis de cobre, zinco e níquel no fígado de cinco robalos, duas ubaranas e duas tainhas. Este estudo foi realizado em 2005 a pedido da CDMA (ESTADAO, 2005). Entretanto, os metais foram pesquisados no fígado, parte não comestível, e em amostragem muito reduzida, podendo não caracterizar o verdadeiro perfil de contaminação por metais.

São poucas as informações existentes sobre as concentrações de Hg nos tecidos dos organismos aquáticos que poderiam ocasionar a morte dos próprios organismos. Peixes e moluscos encontrados mortos em Minamata (EPA, 1976) continham de 9 a 24 µg.g⁻¹ de Hg em base úmida, concentrações que provavelmente foram letais. Deste modo, torna-se relevante o fato de, possivelmente, a mortandade de peixes que ocorre na lagoa em determinadas épocas não está relacionada com a poluição tóxica, e sim com a poluição orgânica.

Ainda que não tenhamos estudado os níveis de Hg nas águas da lagoa, Eysink (1991) ressalta o fato de que, mesmo não se evidenciando o Hg na água, ou com teores baixos, não há segurança quanto à adequação deste ambiente para criação de peixes. Segundo o autor, mesmo com baixos níveis de Hg na água, podem ser encontradas concentrações bastantes significativas ao se analisar os organismos deste ecossistema, especialmente nas espécies carnívoras.

Pode-se dizer então que os organismos aquáticos são ótimos indicadores da presença de Hg e que, de uma forma geral, as concentrações deste metal aumentam à medida que se chega ao final da cadeia alimentar. A este fato pode ser acrescentado que geralmente os teores de Hg são mais elevados na musculatura do que nas vísceras (EYSINK, 1991), aumentando a importância da monitorização do ambiente, visto que a musculatura é a porção do pescado consumida na alimentação.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que:

- ✓ Dentre os peixes, foram observados maiores teores de Hg em exemplares carnívoros (robalo), fato justificado pela relação nítida dos teores de Hg com o hábito alimentar das espécies analisadas.
- ✓ Considerando que não foi observada correlação entre Hg total e o tamanho e/ou peso dos exemplares estudados, podemos sugerir, embasado em outros estudos, que tal situação esteja relacionada ao grau de contaminação de um ecossistema, pois baixos teores de Hg total foram encontrados nos representantes filtradores da Lagoa Rodrigo de Freitas.
- ✓ Nos peixes carnívoros, houve uma menor dispersão dos valores de Hg total, assim como o maior valor médio, resultados estes que ressaltam a importância da monitorização dos níveis de Hg na biota da lagoa e sugerem a possibilidade de estar ocorrendo metilação no escossistema estudado.
- ✓ Dentre os animais estudados, os siris apresentaram valores intermediários de Hg total, não representando um organismo de primeira escolha para a avaliação de contaminação mercurial da biota aquática.
- ✓ As cracas foram os organismos que apresentaram o maior teor de Hg total, podendo sugerir, baseado em dados da literatura, que esteja havendo lançamento de Hg inorgânico na Lagoa Rodrigo de Freitas, ainda que em quantidades pequenas.

- ✓ Seria importante estudar um maior número de cracas além de verificar a quantidade de metilHg e Hg inorgânico presentes nos tecidos moles destes animais.
- ✓ Os resultados obtidos servem de subsídios para uma ação mais efetiva dos órgãos da saúde pública, no que se refere à liberação ou não do consumo de pescado deste ecossistema, e acrescentam conhecimentos para a comunidade científica relacionada à vigilância sanitária e ciência de alimentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHA, M. C. F.; GOULART, E. Oportunismo trófico de *Geophagus brasiliensis* (Quoy & Gaimard, 1824) Osteichthyes, Cichlidae) no reservatório de Capivari, Estado do Paraná, Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences,* Maringá, v. 26, n. 1, p. 37-45, 2004.

ABNT. Caracterização de Cargas Poluidoras na Mineração: Projeto Norma. Brasília, 1979.

ALMA CARIOCA. Lagoa. Última atualização em 21 dez 2005. Disponível em: http://www.almacarioca.com.br/lagoa.htm. Acesso em: jan 2006.

_____. O que os livros esqueceram de contar. Última atualização em 10 jul 2005. Disponível em: http://www.almacarioca.com.br/hist01.htm. Acesso em: jan 2006.

ALMKVIST, J. Some notes on the history of mercury intoxication. *Acta Medica Scandinavica*, v. 70, p. 464-475, 1929.

AMORIM, M. I. M.; MERGLER, D.; BAHIA, M. O.; DUBEAU, H.; MIRANDA, D.; LEBEL, J.; BURBANO, R. R.; LUCOTTE, M. Cytogenetic damage related to low levels of methyl mercury contamination in the Brazilian Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 72, n. 4, p. 497-507, dez 2000.

ANDERSEN, J. L.; DEPLEDGE, M. H. A survey of total mercury and methylmercury in edible fish and invertebrates from Azorean Waters. *Mar. Environ. Research*, Grã-Bretanha: Elsevier Science, v. 44, n. 3, p. 331-350, 1997.

ANDRADE, J. C.; BUENO, M. I. M. S. O mercúrio e o ambiente: um ponto de vista. *Química nova*, v. 12, n. 2, p. 208-210, 1989.

APLIQUIM – Tecnologia Ambiental. Mercúrio metálico – Legislação aplicável. 2006. Disponível em: http://www.apliquim.com.br/modules/content/index.php?id=21. Acesso em: jan 2006.

ARAÚJO, J. R. S. Lagoa Rodrigo de Freitas - Poluição por Metais Pesados e Substâncias Orgânicas nos Sedimentos. Assembléia Legislativa do Estado do Rio de Janeiro. Comissão Permanente de Defesa do Meio Ambiente. Mar 2005. Disponível em: http://www.minc.com.br/mandato/meioambi/relatoriolagoarodrigofreitas.htm. Acesso em: nov 2005.

AYRES, M.; AYRES JUNIOR, M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. S. Bio Stat 2.0. Aplicações Estatísticas nas áres

BAKIR, F.; DAMLUJI, S. F.; AMIN-ZAKI, L.; MURTADHA, M. KHALIDI, A.; AL-RAWI, N. Y.; TIKRITI, S.; DHAHIR, H. I.; CLARKSON, T. W.; SMITH, J. C.; DOHERTY, R. A. Methylmercury Poisoning in Iraq. *Science*, v. 181, p. 230-240, 20 jul 1997.

BARNES, R. D. Zoologia dos Invertebrados. 6. ed., São Paulo: Roca, 1996, 1029 p.

BARRETO, M. L.; MARINHO, A. C. *Poluição mercurial:* Parâmetros técnico-jurídicos. Série Estudos e Documentos. Rio de janeiro: CNPq, CETEM, n. 27, 1995. 42 p.

BARROSO, M. V.; CASTRO, J. C.; AOKI, P. C. M.; HELMER, J. L. Nutritive value for some ingredients for snook (*Centropomus parallelus*). *Rev. Bras. Zootec.*, Viscosa, v. 31, n. 6, p. 2157-2164, nov/dec 2002.

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

BOLDRINI, C. V.; PEREIRA, D. N. Metais pesados na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: Bioacumulação. *Amb.*, v. 1, n. 3, p. 118 – 127, 1987.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. 3 ed. São Paulo: CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Industrial, 1979. 148 p.

BRASIL. Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, ofício n. 15, 23 de jan de 1990.

_____. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova a estrutura regimental do Ministério da Saúde, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil,* Brasília, DF, 1998.

_____. Instrução Normativa nº 9.976, de 04 de julho de 2000. Dispõe sobre a produção de cloro e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, DF, 2000.

CAMARA, V. M.; SILVA, A. P.; PIVETTA, F. PEREZ, M. A.; LIMA, M. I. M.; FILHOTE, M. I. F.; TAVARES, L. M. B.; MACIEL, M. V.; ALHEIRA, F. V.; DANTAS, T.; MARTINS, M. S. Estudo dos níveis de exposição e efeitos à saúde por mercúrio metálico em uma população urbana de Poconé, Mato Grosso, Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, v. 12, n. 1, p. 69-77, jan/mar 1996.

CAPPON, C. J.; SMITH, J. C. Chemical form and distribution of mercury and selenium in edible seafood. *Journal of Analytical Toxicology*, v. 6, jan/fev 1982.

CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D. Derivação de critérios numéricos de qualidade de águas fluviais para o mercúrio visando a proteção à saúde humana e as espécies comerciais de peixes. Estudo de caso: Bacia do Rio Tapajós, Amazônia, Brasil. *Anais do V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e VII Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Porto Seguro - Bahia, Brasil, p. 63-65, 1999.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 20, de 18 de junho de 1986. Ministério do Meio Ambiente. Publicado no Diário Oficial da União em 30/07/86. Disponível em:

http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.htm. Acesso em : jan 2006.

D'AMATO, C. Levantamento sobre os índices de mercúrio presentes em mexilhões (*Perna perna*. Linnaeus, 1758) oriundos de Piratininga e Baías de Guanabara e Sepetiba. Niterói, 1996. 56 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) – Faculdade de Veterinária, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 1996.

DEITZ, F. D.; SELL J. L.;BRISTOL, D. Rapid, Sensitive Method for determination of Mercury in a Variety of Biological Samples. *Journal of AOAC*, v. 56, n. 2, p. 378-382, 1973.

DOREA, J. G.; DONANGELO, C. M. Early (in uterus and infant) exposure to mercury and lead – Review. *Clinical Nutrition*, Article in Press, Corrected Proof. Disponível em: 22 nov 2005.

EPA. Environmental Protection Agency. *Quality criteria for water.* Washington, DC: United States, 1976.

ESTADÃO. Peixes da Lagoa Rodrigo de Freitas contaminados por metais pesados. 2005. Disponível em: www.estadao.com.br. Acesso em: out 2005.

EVANS, D. W.; KATHMAN, R. D.; WALKER, W. Trophic accumulation and depuration of mercury by blue crabs (*Callinectes sapidus*) and pink shrimp (*Penaeus duorarum*). *Mar. Environ. Research*, v. 49, n. 5, p. 419-434, jun 2000.

EYSINK, G. G. J. A presença de mercúrio nos ecossistemas aquáticos do estado de São Paulo. *CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo*, São Paulo, p. 12-28, 1991.

FARIA, M. A. M. Mercuralismo metálico crônico ocupacional. *Revista de Saúde Pública*. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo v. 37, n. 1, fev 2003.

F.E.E.M.A. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Bacia da Lagoa Rodrigo de Freitas.* Disponível em: http://www.feema.rj.gov.br/bacia_lagoa_rodrigo.htm. Acesso em: nov 2005.

____. Bacia da Lagoa Rodrigo de Freitas. Disponível em: www.feema.rj.gov.br/bacia_lagoa_rodrigo.htm - 9k. Acesso em: nov 2005.

FERREIRA, F. L. A.; MÁRSICO, E. T.; VALENTE, A. Evidência da contaminação mercural como um ponto crítico de controle em entrepostos de pesca que exportam peixe-espada (*Trichiurus lepturus*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MEDICINA VETERINÁRIA, 26., 1999, Campo Grande. *Anais...*Campo Grande, 1999.

FERREIRA JUNIOR, M. G. F.; PLASTINA, B.; LEAL, F. C.; MUROS, F.; FREITAS, P. R.; VALENTIM, F. Indicações para administração sustentável da pesca na Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ. *Revista Brasileira de Medicina Veterinária*, v. 25, n. 4, p. 163-166, 2003.

FERREIRO, M. Impacto dos Poluentes Metálicos em Ecossistemas Aquáticos. CEPED, Brasília, 1976.

FOWLER, S. W.; HEYRAUD, M.; LA ROSA, J. Factors affecting methyl and Inorganic Mecrury dynamics in Mussels and Shrimp. *Marine Biology*, v. 46, p. 267-276, 1978.

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

GALLI, C. L.; RESTANI, P. Can Methylmercury present in fish affect human health? *Pharmacological Research*, v. 27, n. 2, p. 115-127, 1993.

GALVÃO, J. A. Qualidade microbiológica da água de cultivo e de mexilhões *Perna perna* (linnaeus, 1758) comercializados em Ubatuba, S.P. Piracicaba, 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

GOCHFELD, M. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Ed. Elsevier Science, v. 56, n. 1, p. 174-179, set 2003.

GOODMAN, L.; GILMAN, A. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 8 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1991. 615 p.

HACON, S. Mercury contamination in Brazil: A technical report. 1990.

HACON, S.; ROCHEDO, E. R. R.; CAMPOS, R. R. R.; LACERDA, L. D. Mercury exposure through fish consumption in the urban area of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Journal of Geochemical Exploration*, Ed. Elsevier Science, v. 58, p. 209-216, 1997.

IRELAND, M. P. Variations in the zinc, copper, manganese and lead content of *Balanus balanoides* in Cardigan Bay, Wales. *Environ. Pollut.*, Inglaterra, v. 7, n. 1, p 65-75, 1974.

JB. Metais pesados poluem a Lagoa Rodrigo de Freitas - Amostras de sedimentos apresentam altos índices de contaminação por substâncias poluentes derivadas do petróleo. JB On line. Abr 2005. Disponível em: http://www.cimm.com.br/construtordepaginas/htm/3 20 5587.htm

JARDIM, W. F. Metais pesados: um dano irreparável. Revista Brasileira de Tecnologia, Brasília, v. 14, n. 2, mar-abr 1983.

_____. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. *Ciência Hoje*, v. 7, n. 41, p. 78-79, 1988.

JONSSON, C. M.; FERRACINI, V. L.; PARAÍBA, L. C.; RANGEL, M.; AGUIAR, S. R. Alterações Bioquímicas e Acúmulo em Pacus (*Metynnis argenteus*) Expostos ao Paclobutrazol. *Sci. agric.* v. 59, n. 3. jul/set 2002.

KATIN, R.; NIENCHESKI, L. F. Comportamento físico-químico do mercúrio no ambiente marinho: uma revisão. *Acta Toxicológica*, Série Contribuições da Base Oceanográfica Atlântica, Fundação Universidade do Rio Grande, Pelotas, v. 2, n. 1, p. 1-26, 1979.

KENNEDY, D. C. Effects of mercury from dental amalgam on human health. Mercury as a Global Pollutant: V Conferência Internacional, Rio de Janeiro, Brasil, 23-28 mai 1999.

KING, J. K; KOSTKA, J. E.;. FRISCHER, M. E.; SAUNDERS, F. M. Sulfate-Reducing Bacteria Methylate Mercury at Variable Rates in Pure Culture and in Marine Sediments. Appl Environ Microbiol. 2000 June; 66(6): 2430–2437.

LACERDA, L. D. PFEIFER, W.; MALM, O.; SOUZA, C. M. M.; SILVEIRA, E. G.; BASTOS, W. R. Mercúrio no meio ambiente: risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil. *Acta Limnologica Brasileira*, v. 3, p. 969-977, 1990.

BIDONE, E. D.; GUIMARAES, A. F.; PFEIFFER, W. C. Mercu	Гy
concentrations in fish from the Itacaiúnas-Parauapebas river system, Crajás Regio	n,
Amazon. <i>An. Acad. Bras. Ci.</i> , n. 3, n. 66, p. 373-379, 1994.	

_____. Minamata livre de mercúrio. *Ciência Hoje*, v. 23, n. 133, p. 24-31, nov. 1997.

____. PARAQUETTI, H. H. M.; MARINS, R. V.; RZEZENDE, C. E.; ZALMON, I.

R.; GOMES, M. P.; FARIAS, V. Mercury content in shark species from the southeastern brazilian coast. *Revista Brasil. Biol*, v. 60, n. 4, p. 571-576, 2000.

LEBEL, J.; MERGLER, D.; BRANCHES, F.; LUCOTTE, M.; AMORIM, M.; LARRIBE, F.; DOLBEC, J. Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian Basin. *Environmental Research*, v. 79, n. 1, p. 20-32, out 1998.

LEWIS, M. A.; QUARLES, R. L.; DANTIN, D. D.; MOORE, J. C. Evaluation of a Florida coastal golf complex as a local and watershed source of bioavailable contaminants. *Mar. Pollut. Bullet.*, v. 48, n. 3-4, p. 254-262, fev 2004.

LINCOLN, R. J.; SHEALS, J. G. *Invertebrate animal collection and preservation*. London: Cambridge University Press, 1979. 150 p.

LIPARISI, F.; MÁRSICO, E. T.; SANTOS, N. N.; LIMA, F. C. Determinação dos teores de mercúrio em amostras de peixe-espada (*Trichurus lepturus*), coletadas na praia de Itaipu – Niterói, RJ. *Rev. Hig. Alim.*, São Paulo: GT Editora, v. 14, n. 77, p. 37-39, out 2000.

LOBATO, L. Peixe afogado - Falta de oxigênio leva à mortandade na Lagoa Rodrigo de Freitas. Isto é on line – Meio Ambiente. Fev 2002. Disponível em: http://www.zaz.com.br/istoe/1690/ciencia/1690_peixe_afogado.htm. Acesso em: nov 2005.

LUTTERBACH, Márcia T. S., VAZQUEZ, Joselito Cabral, PINET, Jorge A.; Andreata, J. V.; SILVA, A. C. Monitoring and spatial distribution of heterotrophic bacteria and fecal coliforms in the Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. *Braz. arch. biol. technol.*, v .44, n.1, p.07-13, MAR 2001.

MACHADO, M. E. S.; MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; SNTOS, N. N.; KNOFF, M. Mercúrio total em tecido muscular de espécies comerciais de tubarão capturados no litoral sul do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MEDICINA VETERINÁRIA, 28., 2001, Salvador. *Livro de resumos...* Salvador, 2001, p. 150.

MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, v. 77. p. 73-78, 1998.

M.M.A. Ministério do Meio Ambiente. Países amazônicos discutem contaminação por mercúrio. Nov 2004. Disponível em: http://www.mma.gov.br/ascom/ultimas/index.cfm?id=1452. Acesso em: jan 2006.

MANDARINO, M.; MÁRSICO, E. T.; SANTOS, N. N.; SÃO CLEMENTE, S. C.; JUNIOR, A. J. P. Determinação do grau de contaminação mercurial na musculatura de *Hoplias malabaricus* (traíra), *Locariichthys* sp. (cascudo) e *Rhamdia* sp. (bagre), coletados no Rio Paraíba do Sul – Estado do Rio de Janeiro – Brasil. *Arq. Fac. Vet UFRGS.*,Porto Alegre, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2000.

MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; SANTOS, N. N.; SILVA, A. J. P. Contaminação de mercúrio em peixes do gênero *Serrasalmus* coletados no rio Corichão, município de Poconé – MT – Brasil. *Rev. Brasil. Ciên. Veterin.*, Niterói: EdUFF, v. 6, n. 1, p. 18-21, jan/abr 1999.

MATSAKIS, M. Projecto de relatório sobre a estratégia comunitária sobre o mercúrio. Parlamento Europeu - Comissão do Ambiente, da Saúde Pública e da Segurança Alimentar. Out 2005, 12 p. Disponível em: http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/585664pt .pdf. Acesso em: dez 2005.

Mc ALPHINE, D.; ARAKI, S. Minamata Disease: An Unusual Neurological Disorder Caused by Contaminated Fish. *Lancet*, v. 1, n. 7047, p. 629-631, 20 set 1958.

MICARONI, R.; MESQUITA, C.; BUENO, M.; SILVEIRA, I. M.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p.487-495, 2000.

MIRLEAN, N.; LARNED, S. T..; NIKORA, V.; KÜTTER, V. T. Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil. *Chemosp.,* Elsevier Ltda, v. 60, p. 226 – 236, 2005.

NAKHLÉ, K. F.; COSSA, D.; KHALAF, G.; BELIAEFF, B. *Brachidontes variabilis* and *Patella* sp. as quantitative biological indicators for cadmium, lead and mercury in the Lebanese coastal waters. *Environmental Pollution,* Article in Press, Corrected Proof, 2006.

NARCH, W. Crustáceos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973, 116 p.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M.; *Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos*, Salvador: CRA., 2001.

NIENCHESKI, L. F.; BAUMGARTEN, M. G. Manual de Procedimentos Metodológicos do Grupo QA&B (Qualidade Ambiental e Biodiversidade). Protocolo de Análise para Contaminantes. Parte 2 - Determinação de Metais Traço em Organismos. 2003. p. 126-155. Disponível em: www.furg.br/furg/revistas/atl/at122005.htm. Acesso em: jan 2005.

_____. WINDOM, H. L.; BARAJ, B.; WELLS, D.; SMITH, R. Mercury in fish from Patos and Mirim Lagoons, Southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull*, Grã Bretanha: Elsevier Science Ltd, v. 42, n. 12, p. 1403-1406, 2001.

NOVAES, I. R.; SÃO CLEMENTE, S. C.; MÁRSICO, E. T.; SANTOS, N. N.; ZAMBORLINI, L. C. Comparação entre teores de mercúrio em amostras cruas e NRIAGU, J. O. et al.. Mercury pollution in Brazil. *Nature*, v. 356, n. 2, abr 1992, p. 389.

O GLOBO. Rio: Miguel Couto lança esgoto em galeria pluvial. Portal Sistema Nacional de Auditoria. Rio de Janeiro, 11 nov 2005b. Disponível em: http://sna.saude.gov.br/?id=2317. Acesso em: dez 2005.

_____. Zona Sul. Poluição que atinge a Lagoa Rodrigo de Freitas. Associação brasileira de águas subterrâneas. Rio de Janeiro, 10 nov 2005a. Disponível em: http://www.abas.org/index.php?PG=clipping&DET_clip=00206. Acesso em: dez 2005.

PHILIPS, D. J. H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – A Review. *Environ. Pollut.*, Inglaterra: Applied Science Publishers Ltd, v. 13, p. 281-316, 1977.

PINHEIRO, M. C. N.; NAKANISHI, J.; OIKAWA, T.; GUIMARÃES, G.; QUARESMA, M.; CARDOSO, B.; AMORAS, W. W.; HARADA, M.; MAGNO, C.; VIEIRA, J. L. F.;

XAVIER, M. B.; BACELAR, D. R. Exposição humana ao metilmercúrio em comunidades ribeirinhas da Região do Tapajós, Pará, Brasil. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v. 33, n. 3, Uberaba, mai/jun 2000.

PIRES, J. A.; MACHADO, E. P.; BITTAR, N. Riscos à saúde e ao ambiente por mercúrio. *Engenharia Sanitária*. Rio de Janeiro, v. 27, n. 4, dez 1988.

RAINBOW, P. S. Ecophysiology of Trace Metal Uptake in Crustaceans. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, n. 44, p. 169-175, 1997.

RAMÍREZ, L.; MARTINEZ, C.; ZAPATERO, S.; HERRANZ, R. Incidencia sanitaria y evaluación toxicológica de aluminio (Al), mercurio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As). *Alimentaria*, n. 186, p. 67-70, out 1987.

RANGEL, C.M.A.; BAPTISTA NETO, J.A. Processos Sedimentares na Lagoa Rodrigo de Freitas – RJ. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA APLICADA, 10., 2003, Rio de Janeiro. *Documento eletrônico...* Rio de Janeiro, 2003. V.01. Disponível em: http://geografia.igeo.uerj.br/xsbgfa/cdrom/eixo3/3.3/298/298.htm. Acesso em: jan 2006.

RÉGINE, M.; GILLES, D.; YANNICK, D.; ALAIN, B. Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin). *Scien. Environ*. Article in Press, set 2005.

RJTV: Editoriais. Séries especiais "poluição das águas". A agonia da Lagoa. Ago 2005. Disponível em: http://rjtv.globo.com/RJTV/0,19125,VRV0-3119-108832-20050824-342,00.html. Acesso em: dez 2005.

ROSA, C. N. O siri. São Paulo: Edart livraria editora Ltda., 1977, 71 p.

ROSSO, T. C. A. Aspectos Institucionais da Gestão da Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas. Meio Ambiente - UERJ [S. d.] Disponível em: http://www2.uerj.br/ambiente/destaque/artigo lagoa.htm. Acesso em: fev 2006.

ROTTA, M. A. Aspectos gerais da fisiologia e estrutura do sistema digestivo dos peixes relacionados à piscicultura. Documentos 53, Corumbá: Embrapa Pantanal, 2003. Disponível em: http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/DOC53

SANTOS, E. *O mundo dos artrópodes*. Rio de janeiro: F. Briguiet e cia, 1958. 194 p. SANTOS, E. C. O.; CÂMARA, V. M.; BRABO, E. S.; LOUREIRO, E. C. B.; JESUS, I. M., FAYAL, K. F.; SAGICA, F. Avaliação dos níveis de exposição ao mercúrio entre índios Pakaanóva, Amazônia, Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, v. 19, n. 1, Rio de Janeiro, jan/fev 2003.

SELLANES, A. G.; MARSICO, E. T.; SANTOS, N. N./ SÃO CLEMENTE, S. C.; OLIVEIRA, G. A.; MONTEIRO, A. B. S. Mercúrio em peixes marinhos. *Acta Scientiae Veterinariae*, v. 30, n. 2, p. 107-112, 2002.

SERLA. Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas. Núcleo de Operação e Conservação da Lagoa Rodrigo de Freitas. Dez 2005. Disponível em: http://www.serla.rj.gov.br/noc.asp. Acesso em: jan 2006.

_____. Núcleo de Operação e Conservação da Lagoa Rodrigo de Freitas - Histórico. Dez 2005. Disponível em: http://www.serla.rj.gov.br/noc/historico.asp. Acesso em: jan 2006.

SILVA, C. C. A.; TOMMASI, L. R.; BOLDRINI, C. V.; PEREIRA, D. N. Níveis de mercúrio na Baixada Santista. *Ciência e Cultura*, v. 35, n. 6, p. 771-773, jun 1983.

SZPILMAN, M. Listagem geral das espécies e seus nomes vulgares. In: _____. Peixes Marinhos do Brasil: Guia Prático de Identificação. Rio de Janeiro: Instituto Ecológico Aqualung, 2000. 288 p. cap. 5, p. 140-223.

TORRE, A. H.; SOLDEVILLA, G. L. Mercurio en Especies Marinas. *Alimentaria*, v. 22, n. 163, p. 59-65, jun. 1985.

TUROCZY, N. J.; MITCHELL, B. D.; LEVINGS, A. H.; RAJENDRAM, V. S. Cadmium, copper, mercury, and zinc concentrations in tissues of the King Crab

(*Pseudocarcinus gigas*) from southeast Australian waters. *Environ. Intern.*, v. 27, n. 4, p. 327-334, out 2001.

VALENTE, A. M.; MÁRSICO, E. T.; SÃO CLEMENTE, S. C.; SANTOS, N. N. Determinação de Mercúrio em Tecido Muscular de Caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) capturados no Manguezal Aparú do Jequiá, Ilha do Governador - Rio de Janeiro – RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MEDICINA VETERINÁRIA, 28., 2001, Salvador. *Livro de resumos...* Salvador, 2001, p. 151.

VEJA. O mercúrio ainda preocupa. Ed. Abril, 1842 ed., ano 37, n. 8, p. 25, 25 fev 2004.

WAKASA, Y. S.; SÃO CLEMENTE, S. C.; MÁRSICO, E. T. Levantamento sobre os índices de mercúrio presentes em siris oriundos da Baía de guanabara – Estado do Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECIALIDADES EM MEDICINA VETERINÁRIA, 1., 2002, Curitiba. *Anais...*Curitiba, 2002, p. 198.

_____. ___. ROMANO, V. P. Índices de mercúrio em caranguejos utilizados para consumo, capturados no litoral do município de Duque de Caxias – RJ. *Rev. Hig. Alim.*, São Paulo; GT Editora, v. 17, n. 104/105, p. 220, 2003.

WALKER, G.; RAINBOW, P. S.; FOSTER, P.; CRISP, D. J. Barnacles: Possible indicators of zinc pollution? *Mar. Biol.*, v. 30, p. 57-65, 1975

WALKER, T. I. Mercury Concentrations in Edible Tissues of Elasmobranchs, Teleosts, Crutaceans and Molluscs from South-Eastern Australian Waters. *Australian Journal of marine and Freshwater Research*, v. 39, n. 1, 1988.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S..; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. *Mundo e Vida*, v. 2, p. 46-53, 2001.

W.H.O. World Health Organization. Environmental Health Criteria 1: "Mercury". Geneva, 1976, 131 p.

Environmental Criteria 1: "Mercury - Environnmental Aspects" W. H. O.,
Geneva 1989, p 26, 86.
International Program on Chemical Safety. Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. WHO, Genebra, 1990.
International Program on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 118: "Inorganic mercury". Geneva, 1991.
, Lead, cadmium and mercury, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva, 1996.
YALLOUZ, A. V.; SILVA, M. M.; CALLIXTO, T. M. P. Avaliação dos teores de Hg empescado do trecho Itaocara – São Fidélis, baixo curso do rio Paraíba do Sul. [S. d.] Disponível em: http://www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/1394/index.html. Acesso em: jan 2005.
CALLIXTO, T. M. P. A análise de peixe "in situ" e a possibilidade de intoxicação. Saneam. Amb., n. 90, p. 40 – 43, set/out 2002.

ZAVARIZ, C.; GLINA, D. M. R. Avaliação clínico-neuro-psicológica de trabalhadores expostos a mercúrio metálico em indústria de lâmpadas elétricas. *Revista Saúde Pública*, v. 26, n. 5, São Paulo, out 1992.

ZIFF, S. Amálgama: A Tóxica Bomba Relógio. São Paulo: Vega Lux, 1987. 210 p.