

ESTUDO DO MERCÚRIO NO AMBIENTE MARINHO  
- LITORAL PAULISTA -

JOSÉ ROBERTO FERREIRA  
ENGENHEIRO AGRÔNOMO

Orientador: Dr. Henrique Bergamin Filho

Dissertação apresentada à Escola Superior de  
Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade  
de São Paulo, para obtenção do título de  
Mestre em Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil

À memória de meus avós paternos  
e do amigo Ramiro Dieguez,

OFEREÇO

A meus pais, irmãos e à  
Marly Seghesi Romani,

DEDICO

Queremos frisar que esta pesquisa foi desenvolvida com um significativo apoio material e financeiro das entidades a seguir relacionadas, às quais expressamos nossos maiores agradecimentos e dedicamos esta página em especial.

Agência Internacional de Energia Atômica (A.I.E.A.).

Comissão Nacional de Energia Nuclear (C.N.E.N.).

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo.

Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle de Poluição das Águas (C.E.T.E.S.B.) - São Paulo.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. *Henrique Bergamin Filho*, pela orientação, pelos conselhos amigos e também pelas valiosas oportunidades oferecidas durante o nosso período de trabalho.
- Ao Dr. *Admar Cervellini*, Diretor do CENA, pelo apoio recebido e por ter demonstrado em várias oportunidades a compreensão de um líder.
- Ao Dr. *Epaminondas Sansígolo de Barros Ferraz*, pelas valiosas críticas e sugestões que contribuíram decisivamente na execução deste trabalho.
- Ao Dr. *Naércio Aquino de Menezes*, do Museu de Zoologia da USP, pela contribuição eficaz e sobretudo pelo seu elevado espírito de doação.
- Ao Dr. *Humberto de Campos*, Professor do Deptº de Matemática e Estatística da ESALQ, pela orientação nos testes estatísticos e pela sua visão da realidade.
- Ao Engº Agrº *Paulo Isnard Ribeiro de Almeida*, Diretor Geral do Instituto de Pesca e ao Médico Veterinário *Luiz Alberto Zavala Camin*, Diretor da Divisão de Pesca Marítima de Santos, pelo apoio e incentivo recebidos.
- Aos colegas de trabalho Médicos Veterinários *Getúlio de Souza Neiva*, *Hélio Valentini* e Engº Agrº *Luiz Arnaud Britto de Castro*, por me ajudarem de diferentes formas, quando se fez necessário.

- Aos Drs. *Urgel de Almeida Lima*, *Murilo Granner*, *Homero Fonseca* e *João Nunes Nogueira*, pela concessão dos laboratórios do Depto. de Tecnologia Rural.
- Ao Bacharel *Wladimir Domingues da Costa*, Sr.<sup>a</sup> *Palmira Cangiani* e Sr. *Antonio Carlos Simões*, pelo esmero do serviço de prestação de contas à FAPESP.
- Aos Engenheiros *Ernesto Mainardi* e *Frederico Estaqui<sup>ni</sup>*, do DNPVN, pelas facilidades cedidas no tocante à bibliografia sobre o estuário de Santos.
- Ao M.S. *Rubismar Stolf* e ao Físico *Ivan Pedro Salatti de Almeida*, pelos programas de computação.
- Ao M.S. *Virgílio Franco do Nascimento Filho*, pelas sugestões e pelo preparo das soluções radioativas.
- Ao colega Engenheiro Florestal *Rubens Cristiano Da<sup>mas</sup> Garllip*, pelas valiosas sugestões.
- A *Eliana Campos Ferreira* e *Marco Gonzalez*, pelo serviço de apoio na prestação de contas à FAPESP.
- Ao Sr. *Macleyd de Souza Marcelino*, pelo primoroso trabalho dispendido na execução das figuras que compõem este trabalho.
- Ao técnico *José Osório Bertoli*, pelo serviço de proteção radiológica.
- Ao pescador *José Francisco Freire*, que realizou brilhantemente a coleta de amostras, sem o que não teria sido possível conduzir esta pesquisa.
- Ao funcionário *Cleusval Bissi*, do CENA, pela presteza nos serviços de datilografia.

- A *Maria Lúcia Zagatto Krug*, com carinho, pelas correções do texto.
- Ao colega e amigo *M.S. Francisco José Krug*, cujo convívio frequente desde os idos de 1969, no curso de graduação exerceu influência na minha formação e que, pelo apoio oferecido, merece parte do mérito deste trabalho.
- A todos aqueles que, mesmo em pensamento, ansiaram para que esta jornada fosse cumprida.

- Na execução de uma tarefa, falhas são esperadas. Muitas vezes ocorrem de forma que fogem ao nosso controle, e que não nos cabe tecer comentários à respeito.

Para amenizar um pouco nossa tristeza, mencionamos aqui os nomes de pessoas, sem as quais não nos seria possível conduzir esta pesquisa.

*Neusa Maria Mendes Tonin, Eunice Raquel Zen, Yolanda Rufin e Angela Foltran*, técnicas de laboratório do CENA, pela alta qualificação e dedicação com que realizaram seus trabalhos.

*Regina Célia Paiva Maltez e Maria Cristina Gordilho da Fonseca*, do IPESCA, pelo capricho e capacidade de trabalho.

*Marli Reis*, bibliotecária do Museu de Zoologia da USP, pelo empenho em conseguir as referências citadas cujo trabalho poupou-nos precioso tempo.

*Janete L. Bombini de Moura*, bibliotecária do CENA, pela ordenação da bibliografia.

*Sra. Diva Athiê*, secretária executiva do Projeto BRA/71/556, pela correção do texto em inglês.

# Í N D I C E

	<u>Página</u>
1. RESUMO . . . . .	01
2. INTRODUÇÃO . . . . .	03
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA . . . . .	05
4. REVISÃO DE LITERATURA . . . . .	11
4.1. Poluição mercurial com especial referência ao ambiente marinho. . . . .	11
4.2. Considerações sobre a biologia das espécies..	26
4.2.1. <i>Mugil liza</i> Valenciennes - Tainha . . .	26
4.2.2. <i>Mugil curema</i> Valenciennes - Parati . .	27
4.2.3. <i>Trichiurus lepturus</i> Linnaeus - Espada.	27
4.2.4. <i>Centropomus undecimalis</i> (Bloch) - Robalo..	28
4.2.5. <i>Eugerres brasilianus</i> (Valenciennes) - Ca- ratinga . . . . .	29
4.2.6. <i>Paralichthys brasiliensis</i> (Ranzani) - Lin- guado . . . . .	29
4.2.7. <i>Menticirrhus americanus</i> (Linnaeus) - Be- tara . . . . .	30
5. MATERIAL E MÉTODOS . . . . .	31
5.1. Equipamentos. . . . .	31
5.2. Vidraria. . . . .	34
5.3. Reagentes . . . . .	35
5.4. Amostras. . . . .	36
5.4.1. Água . . . . .	36
5.4.2. Peixe. . . . .	37
5.5. Preparo e análise de amostras . . . . .	38
5.5.1. Água . . . . .	38
5.5.2. Peixe. . . . .	39
5.5.2.1. Frasco de combustão de Schöniger	41

	<u>Página</u>
5.5.3. Soluções padrões. . . . .	42
5.6. Liofilização . . . . .	42
5.7. Percentagem de umidade . . . . .	42
5.8. Diluição isotópica subestequiométrica. . . . .	43
5.9. Extração subestequiométrica e curvas de extração subestequiométrica . . . . .	44
5.10. Diluição isotópica subestequiométrica proporcional . . . . .	45
5.11. Metodologia de contagem para $^{203}\text{Hg}$ . . . . .	49
6. RESULTADOS . . . . .	51
6.1. Extração subestequiométrica . . . . .	51
6.2. Análise de água. . . . .	53
6.3. Análises de peixe. . . . .	56
6.3.1. Síntese dos resultados das análises de peixes . . . . .	56
6.4. Percentagem de umidade . . . . .	69
6.5. Exatidão do método. . . . .	71
6.6. Diluição isotópica subestequiométrica proporcional . . . . .	73
6.6.1. Em análises de água . . . . .	74
6.6.2. Em análises de peixe. . . . .	75
7. DISCUSSÃO . . . . .	78
7.1. Percentagem de umidade . . . . .	78
7.2. Metodologia de análise . . . . .	79
7.3. Análise de água . . . . .	81
7.4. Teor de mercúrio em peixes . . . . .	88
8. CONCLUSÕES . . . . .	95
8.1. Aspectos analíticos. . . . .	95



	<u>Página</u>
8.2. Aspectos ecológicos. . . . .	96
9. SUMMARY . . . . .	98
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	100

## LISTA DOS QUADROS

<u>Quadro</u>	<u>Página</u>
01 - Alguns parâmetros de importância de efluentes oriundos das principais indústrias da Baixada Santista (MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES, 1970).	08
02 - Extração subestequiométrica de mercúrio-203 com ditizonato de zinco, a duas concentrações . . . . .	52
03 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 1 (Poapura) . . . . .	53
04 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 2 (Mariana) . . . . .	54
05 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 3 (Sant'Ana). . . . .	55
06 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Parati ( <i>Mugil curema</i> ) . . . . .	57
07 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Tainha ( <i>Mugil liza</i> ). . . . .	60

<u>Quadro</u>	<u>Página</u>
08 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Caratinga ( <i>Eugerres brasílianus</i> ) . . . . .	63
09 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Espada ( <i>Trichiurus lepturus</i> ) . . . . .	65
10 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Betara ( <i>Menticirrhus americanus</i> ) . . . . .	66
11 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca em tecido muscular de Linguado ( <i>Paralichthys brasiliensis</i> ) . . . . .	67
12 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Robalo ( <i>Centropomus undecimalis</i> ) . . . . .	67
13 - Concentração média de mercúrio (ppb Hg) das 7 espécies amostradas, agrupadas por local de captura. Coeficiente de correlação linear para a função concentração de mercúrio no tecido muscular X peso total do corpo. Amplitude de variação dos parâmetros correlacionados . . . . .	68
14 - Percentagem de umidade no tecido muscular das espécies de peixes estudadas. . . . .	70

Quadro

Página

15 - Comparação de resultados na determinação de mercúrio em amostra de peixe seco da Agência Internacional de Energia Atômica (Reference Material - Code nº A-6/1975). . . . .

72

## LISTA DAS FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
01 - Fluxograma da contribuição de água fluvial ao estuário de São Vicente . . . . .	07
02 - Mapa da Baixada Santista, onde são indicados os locais de coleta de amostras e a localização das principais indústrias. . . . .	10
03 - Cerco de peixes . . . . .	32
04 - Preparo inicial de uma amostra de peixe, mostrando a filetagem . . . . .	40
05 - Curvas de extração subestequiométrica de <u>mercúrio-203</u> com 6 ml de Ditizonato de Zinco. . . . .	46
06 - Concentração média de mercúrio nas águas coletadas junto aos cercos de peixes dispostos nos locais: Poapura (1), Mariana (2) e Sant'Ana (3). . . . .	82
07 - Concentração de mercúrio na água estuarina em função da data de coleta, nos diferentes locais amostrados. . . . .	84
08 - Teores médios de mercúrio nas 7 espécies de peixes capturados nos cercos da região estuarina de São Vicente . . . . .	89
09 - Concentração média de mercúrio por local de captura em tecido muscular de peixes . . . . .	91

Nosso conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que envolvem o transporte, diluição, decomposição, ou enriquecimento de poluentes no mar, encontra-se ainda completamente fragmentado. Nós também não sabemos se danos presentes ou futuros podem ser remediados. Poderão as substâncias tóxicas acumuladas na cadeia alimentar marinha, serem reduzidas ou parcialmente eliminadas em um período de apenas uma década?

(Sociedade Germânica de Pesquisa)

## 1. RESUMO

Determinou-se através do método de diluição isotópica subestequiométrica, com auxílio do  $^{203}\text{Hg}$  radioativo, a concentração mercurial em amostras de água e em peixes das espécies *Mugil curema*, *Mugil liza*, *Centropomus undecimalis*, *Paralichthys brasiliensis*, *Menticirrhus americanus*, *Trichiurus lepturus* e *Eugerres brasilianus*.

As amostras foram coletadas em três diferentes locais do estuário de São Vicente, SP: Poapura, Mariana e Sant'Ana. O comportamento do mercúrio entre as três estações foi estudado.

Correlacionou-se o teor de mercúrio no tecido muscular com o habitat e os hábitos alimentares das espécies.

O método de análise de mercúrio por diluição isotópica subestequiométrica em tecidos de peixe e amostras de água foi aprimorado tendo sido comprovadas sua exatidão, pre-

cisão e sensibilidade.

É proposta uma nova técnica de análise, denominada diluição isotópica subestequiométrica proporcional, a qual dispensa o uso de padrões.



## 2. INTRODUÇÃO

Nas nações altamente industrializadas, a capacidade que possuem os rios de operar como depósito de resíduos já foi há muito tempo exaurida. Erroneamente, o mar com sua vasta quantidade de água vem sendo olhado como um reservatório inesgotável para armazenar resíduos industriais. Como consequência, muitos países começam a concentrar suas indústrias nas áreas costeiras.

As regiões estuarinas, pela proximidade que se encontram dos continentes, podem refletir as consequências do progresso, acelerado pelas atividades do homem. Os modernos sistemas de escoamento de efluentes, existentes nas grandes cidades, facilitam o acesso dos resíduos aos rios e oceanos, contribuindo para o incremento da poluição aquática.

Neste trabalho é feita uma avaliação da poluição mercurial no Estuário de São Vicente com o uso de um método radioquímico de análise. Foram realizadas análises de água e de peixes coletados em cercos de pescadores artesanais entre

os meses de março a julho de 1976. As amostragens foram realizadas em 3 locais diferentes, conhecidos como Poapura, Mariana e Sant'Ana, sendo a frequência de coleta das amostras de água aproximadamente uniforme.

Do material de peixes coletados foram escolhidas espécies com hábitos e habitats mais ou menos bem definidos, numa tentativa de correlacionar concentração de mercúrio com diferenças biológicas e ecológicas. Assim, entre as 7 espécies incluídas no estudo, existem formas predadoras, herbívoras, iliófagas, pelágicas e demersais. Embora as informações da literatura sobre a biologia e ecologia dessas espécies sejam escassas, julgou-se a tentativa de correlação válida, porque os resultados poderão fornecer subsídios para futuras investigações. Não foi possível obter boas séries representativas de todas as espécies. O número de exemplares por espécie variou entre 3 e 66.

O método radioquímico de análise utilizado é o da diluição isotópica subestequiométrica, em que se emprega o isótopo 203 do mercúrio. Foi dada uma ênfase especial ao aspecto analítico, e procurou-se demonstrar a precisão e sensibilidade desta técnica, através de ensaios realizados em laboratório. Ainda, quanto ao aspecto analítico, é sugerida a adoção da diluição isotópica subestequiométrica proporcional, como uma inovação dentro da química analítica.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

Embora não existam dados reais, sabe-se que a circulação das águas no estuário da região estudada é influenciada principalmente pelas marés, ventos, rios e salinidade. As águas estuarinas são transportadas em parte para a Barra de São Vicente, em virtude da mistura das mesmas com o mar aberto.

O fluxo hidrodinâmico no estuário é essencialmente condicionado por um movimento de duas massas de água de densidades diferentes durante a preamar. A água do mar (mais pesada devido aos sais em dissolução) penetra no canal empurrando a água doce (mais leve) para montante. Na baixa-mar, a cunha salina recua, e a água doce represada no período anterior desce então para o mar. Este fenômeno dependente da amplitude da maré, estende-se até o cais da COSIPA junto a serra de Piaçaguera.

Quando a água doce desce para o mar, geralmente

se desloca sobre a camada de água salgada, originando um gradiente de salinidade, onde os valores na superfície são baixos, aumentando com a profundidade. No terminal marítimo da COSIPA, a salinidade em maré de quadratura apresenta na superfície uma variação de 1,4 a 2<sup>o</sup>/oo, e no fundo sempre o valor 32,7<sup>o</sup>/oo. Em sizigia a variação na superfície está compreendida entre 0,9 e 11<sup>o</sup>/oo, sendo no fundo igual a 30,2<sup>o</sup>/oo (MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES, 1970).

O estuário recebe uma considerável contribuição de água doce, que pode ser percebida pelo esquema da Figura 1. Com isto, é de se esperar uma carga adicional de poluentes originária de outras fontes, que não aquelas adjacentes à área em observação.

Das indústrias operantes na área, nenhuma faz tratamento completo de seus resíduos. Estima-se que as indústrias contribuem com uma carga de 75 toneladas por dia de D.B.O. (Demanda Biológica de Oxigênio) e 25 toneladas por dia de sólidos suspensos.

O Consórcio Planidro-Hidroservice determinou da dos importantes de indústrias localizadas na Baixada Santista, os quais são apresentadas no Quadro 1.

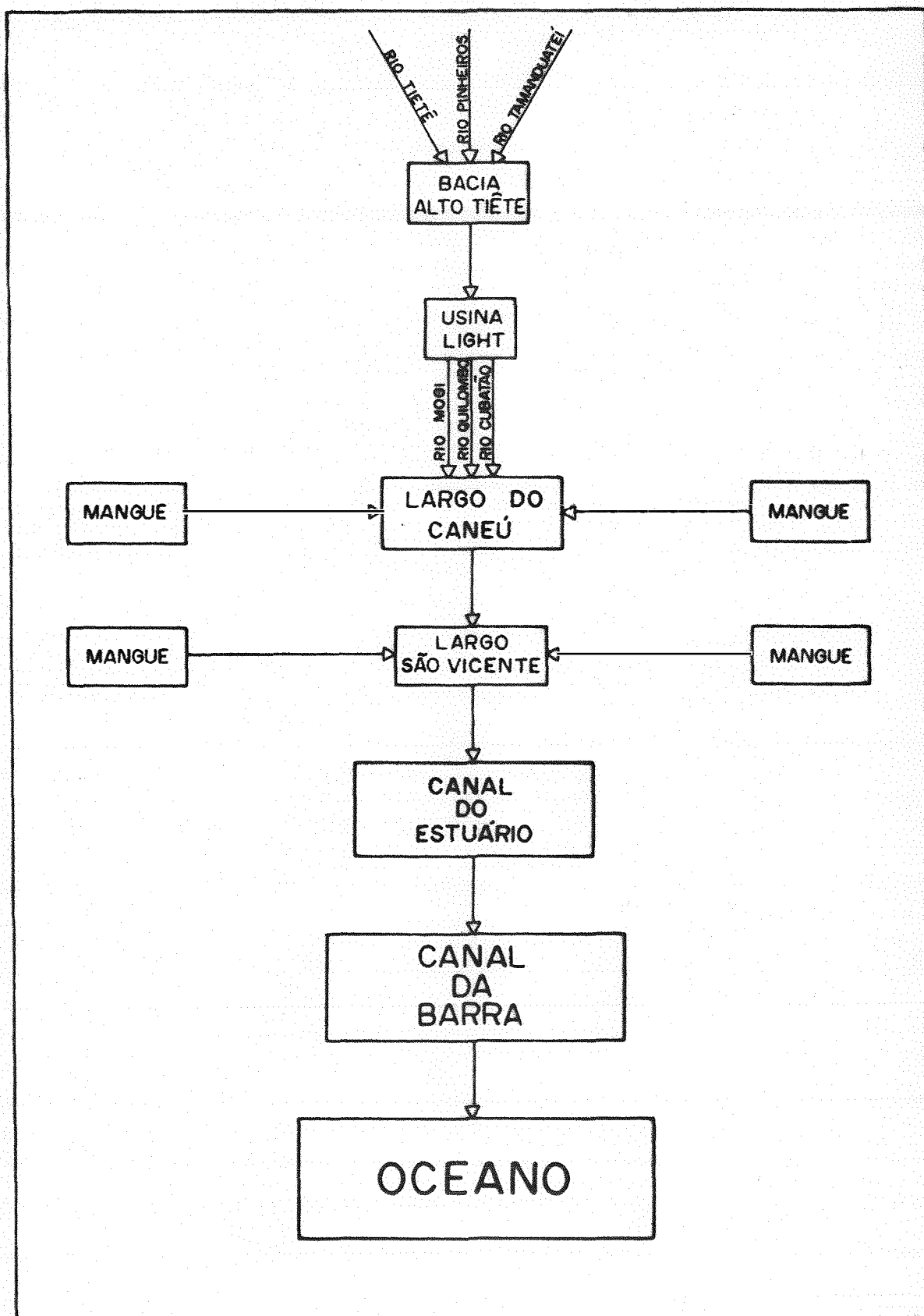


Figura 1 - Fluxograma da contribuição de água fluvial ao estuário de São Vicente.

Quadro 1 - Alguns parâmetros de importância de efluentes oriundos das principais indústrias da Baixada Santista (MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES, 1970).

Indústria	Despejo m <sup>3</sup> / dia	D.B.O. kg/dia	Sólidos suspensos kg/dia	Destino do despejo
Costa Muniz Com. e Ind. S/A	55	10	8	Córrego
Alba S/A - Indústria Química	580	43	119	Córrego
Carbochloro S/A - Ind. Química	12.026	12	637	Rio Cubatão
Cia. Brasileira de Estireno	35.200	352	5.350	Rio Cubatão
Cia. Petroquímica Bras. Copebrás	2.400	3	48	Córrego
Petrobrás	509.700	2.039	7.645	Rio Cubatão
Union Carbide do Brasil S/A	3.050	284	79	Rio Pereque
Cia. Santista de Papel	9.360	3.351	5.719	Rio Cubatão
COSIPA	259.200	1.323	5.241	Rio Cubatão
TOTAL	831.511	7.417	24.846	

O escoamento das águas interiores para o oceano é lento, e é com dificuldade que as águas acumuladas no largo de São Vicente conseguem atingir o Atlântico. A pequena declividade, ligada à proximidade imediata do mar e aos obstáculos rochosos que se encontram no trajeto a ser percorrido, determinam a acumulação rápida e incessante do material transportado.

A área estudada (Figura 2) está situada à cêrca de  $24^{\circ}$  de latitude norte e  $46^{\circ}$  de longitude oeste de Greenwich. Apresenta clima quente e úmido, com temperatura média anual superior a  $20^{\circ}\text{C}$  e elevada pluviosidade (2.000 e 2.500 mm). As chuvas ocorrem em maior quantidade nos meses de verão, apresentando sensível diminuição durante o inverno (SANTOS, 1965).

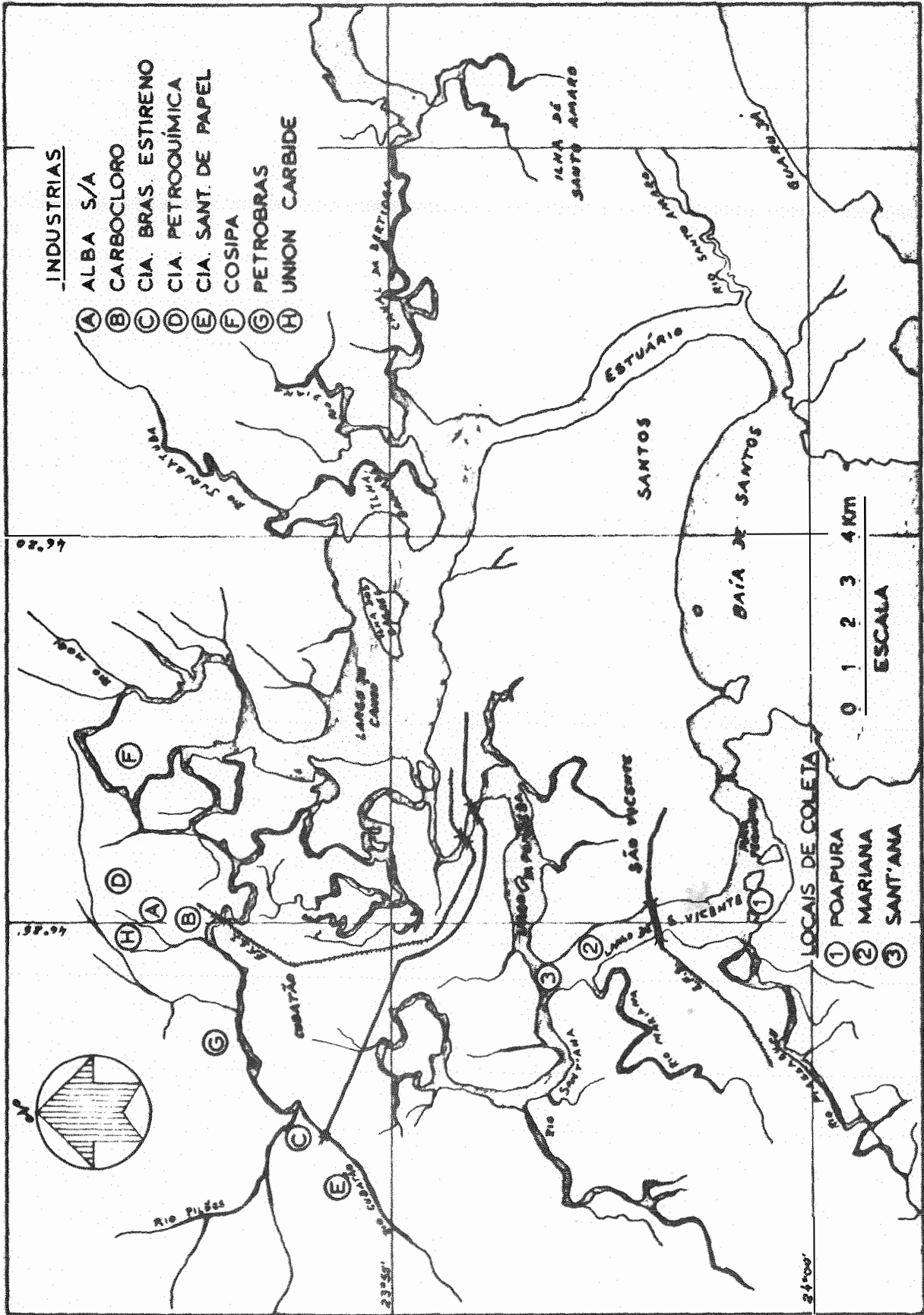


Figura 2 - Mapa da Baixada Santista, onde são indicados os locais de coleta de amostras e a localização das principais indústrias.



#### 4. REVISÃO DE LITERATURA

##### 4.1. Poluição mercurial com especial referência ao ambiente marinho.

O mercúrio é encontrado em baixas concentrações na litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera. Nas rochas e solos (excluindo-se os minérios), é detectado em frações de uma parte por milhão, exceto nas camadas superficiais ricas em húmus, onde pode chegar a 2 ppm. Na hidrosfera geralmente ocorre em concentrações de ordem de partes por bilhão. Na atmosfera, o mercúrio está presente na forma de vapor e de partículas, tam bém ao nível de ppb. As plantas e animais tendem a incorporar este íon através da cadeia alimentar, fazendo com que na biosfera, sua ocorrência seja maior. Este fenômeno é característico da vida marinha.

O fitoplancton, que utiliza a energia solar e os nutrientes da água, dá início à cadeia alimentar. São ingeridos pelo zooplancton (pequenos animais), os quais são devora-

dos por animais maiores e assim por diante. Portanto, cada es  
pécie pode acumular metais pesados do meio ao seu redor, e ta  
mbém através da alimentação (GOLDWATER, 1971).

A quantidade de mercúrio presente nas plantas e  
animais depende de uma série de fatores, e os mecanismos de en  
trada dos metais na biota estão sendo ainda investigados (MERLINI,  
1971).

Não se sabe ao certo, se o mercúrio dos organisis  
mos planctônicos situa-se na parte externa ou interna da célu-  
la. O fato é que em ambas as formas, este metal será ingeri-  
do pelos predadores (SVERDRUP et alii em MATIDA e KUMADA, 1969).  
O hidróxido de ferro, por exemplo, forma flocos coloidais na parte ex-  
terna das algas (LECREN em MATIDA e KUMADA, 1969).

O estudo da acumulação de metais pesados atra-  
vés da cadeia alimentar é feito a partir da concentração dos  
metais na água, pois a entrada do metal no organismo depende  
diretamente do meio que o circunda (JOHNELS et alii, 1967). Em  
virtude deste fato, a análise de águas naturais tem uma imp  
ortância muito grande.

O teor natural de mercúrio na água foi estimado  
em 0,05 ppb Hg (UNDERDAL, 1971). Análises de resíduos de mer-  
cúrio em água, feitas por STOCK e CUCUEL, citados por ACKEFORS  
et alii, 1970, apresentaram os seguintes resultados: água do  
mar 0,03 ppb; água de rio 0,1 ppb; água de chuva 0,05 ppb.

Em águas de rios contaminados da Noruega, verificou-se uma concentração média de 0,5 ppb Hg em 10 amostras, as quais apresentaram valores compreendidos entre 0,3 e 0,9 ppb Hg (UNDERDAL, 1971). Níveis de mercúrio acima de 0,5 ppb, somente foram notados nas águas costeiras da Baía de Minamata, no Japão (HARRISS, 1971). Nas águas oceânicas o mercúrio formou complexos do tipo  $\text{Hg Cl}_4^{2-}$ , estando sua concentração ao redor de 0,03 ppb (MERLINI, 1971).

O mercúrio se acumula nos peixes através da passagem da água pelas guelras (PUTMAN, 1972) e pela alimentação ingerida (UNDERDAL, 1971). Trutas, alimentando-se de ração feita de moluscos contaminados, acumularam mercúrio e se apresentaram doentes (MATIDA e KUMADA, 1969).

As descobertas das mais altas concentrações de mercúrio nas espécies que ocupam níveis tróficos mais elevados, indicam a ocorrência da acumulação deste metal através da cadeia alimentar. Em laboratório, foi observado que peixes predadores acumulam de 10 a 15% do mercúrio contido no peixe ingerido (JERNELOV e LANN, 1971). Em áreas contaminadas, espécies planctônicas apresentaram teores entre 0,2 e 1,0 ppm Hg. Peixes predadores coletados no mesmo local tiveram níveis de mercúrio variando de 1,0 a 2,0 ppm (HARRISS, 1971). Em águas contaminadas do Canadá, os peixes piscívoros apresentaram níveis elevados de mercúrio quando comparados aos peixes herbívoros. Alguns dos predadores eram de hábitos estacionários e, por es-

tarem expostos por mais tempo a locais próximos de fontes de mercúrio, apresentaram maiores concentrações deste elemento (FIMREITE et alii, 1971).

O acúmulo de mercúrio em peixes predadores foi apontado também por FIMREITE et alii (1971). Estes autores mencionaram ainda, a bio-acumulação do mercúrio em pássaros que se alimentam de peixes. Constataram altos níveis de mercúrio em gaivota (*Larus spp*) e em *Haliaeetus albicilla*. O declínio de reprodução verificado neste última espécie foi, provavelmente, devido aos altos índices de mercúrio (3,5 a 11 ppm) existente nos ovos. JOHNELS et alii (1967) explicaram que os níveis de mercúrio existentes em *H. albicilla* foram função da alimentação constituída de peixes e de aves aquáticas.

Os mais elevados teores de mercúrio em peixes foram detectados em espécimes de água doce, mas peixes de água salgada capturados próximos à costa apresentaram também altos teores deste metal (ACKEFORS et alii, 1970; HOLDEN, 1973). CAPONT (1973) verificou que alguns salmões aumentam sua proporção de mercúrio ao passarem do mar para os rios.

No Canadá, os mais elevados níveis de mercúrio foram observados em peixes das espécies *Salvelinus namaya ush* (capturados no lago Pinchi), em *Lepomis gibbosus* (capturados no rio St. Clair) e em *Stizostedion v. vitreum* (capturados no lago St. Clair), cujas concentrações no tecido muscular foram iguais

a 10,50, 7,09 e 5,01 ppm Hg, respectivamente. O peixe *S. v. vitreum*, popularmente conhecido como Walleye, foi escolhido para a pesquisa canadense por ser um peixe predador e pela sua propriedade de acumular mercúrio (FIMREITE et alii, 1971).

Na Suécia, a maior concentração de mercúrio foi detectada em um exemplar de *Esox lucius*. O peixe, capturado ao sul da costa sueca, continha 9,8 ppm Hg no seu tecido muscular (ACKEFORS et alii, 1970).

JOHNELS et alii (1967) recomendam o *E. lucius* como um bom indicador biológico da poluição mercurial do meio ambiente por possuir as seguintes características:

1. Hábitos estacionários, fornecendo uma segura informação geográfica.
2. Vive muitos anos, podendo integrar variações temporárias na ocorrência de substâncias acumulativas no ambiente.
- 3) Larga distribuição, permitindo estudos comparativos sobre extensas áreas geográficas.

Quando se compara o nível de mercúrio em peixes, deve-se considerar o peso do corpo e a posição na cadeia alimentar (FIMREITE et alii, 1971). Diferenças na concentração de mercúrio em função do sexo parecem não ocorrer (UNDERDAL, 1971; BACHE et alii, 1971; VERNBERG e VERNBERG, 1972).

Segundo SANTOS (1975), o peso é um parâmetro mais representativo que o comprimento para determinar a idade de um peixe (comunicação pessoal). Esta mesma afirmação foi feita por JOHNELS et alii em 1967.

WESTERMARK, citado por JOHNELS et alii (1967), relata que em concentrações da ordem de 100 ppb Hg, não existe uma boa correlação entre o aumento da concentração de mercúrio e a idade do peixe. Para JOHNELS et alii (1967) esta correlação somente é verificada para níveis compreendidos entre 0,2 e 1 ppm Hg. Sabe-se que a proporção de metil-mercúrio em relação ao mercúrio total, aumenta com a idade do peixe (BACHE et alii, 1971).

Em outro trabalho interessante, JOHNELS et alii (1967) verificaram que lagos eutróficos são menos sensíveis à contaminação mercurial que os lagos oligotróficos.

ACKEFORS et alii (1970) observaram que a taxa de absorção de mercúrio em peixes é função da salinidade da água. Na água salobra esta taxa é mais baixa que na água salgada, tanto para o metilmercúrio como para o metoxietil mercúrio.

HASSELROT, citado por FIMREITE et alii (1971), criando salmão em água contaminada por mercúrio, observou que as concentrações mais altas deste elemento ocorrem no verão, concluindo que variações sazonais no nível de mercúrio podem

ocorrer, dependendo da quantidade de comida ingerida e do metabolismo do peixe.

Para se aquilatar a magnitude da acumulação de elementos químicos nos organismos marinhos, vários pesquisadores (GOLDBERG em MERLINI, 1971) recomendam o uso de um parâmetro denominado fator de concentração (FC), que é definido pela relação:

$$FC = \frac{\mu\text{g elemento/g organismo ou órgão, peso úmido}}{\mu\text{g elemento/g água do mar}}$$

Tais autores reconhecem que existem vários impecilhos que dificultam sua caracterização, principalmente uma amostragem representativa do oceano, e um conseqüente aumento do valor numérico de FC devido a uma diminuição do teor do elemento na água pela absorção do referido elemento pelo organismo. Mesmo assim, a determinação deste parâmetro é apresentada em vários trabalhos.

Assim, UNDERDAL (1971) verificou um fator de concentração entre peixe e água que variou de 7.000 a 10.000. O fator de concentração obtido para JOHNELS et alii (1967) foi da ordem de 3.000, embora existam grandes variações em função do local considerado. Para *E. lucius*, peixe de água doce, o fator de concentração obtido em relação ao tecido muscular foi de 2.000. Este fator, calculado em relação aos rins, atingiu

o valor 9.000. Em ambos os casos houve uma considerável variação na taxa de absorção entre indivíduos da mesma espécie. As diferenças encontradas na distribuição do mercúrio através do corpo do peixe parecem ser devidas ao método de entrada deste íon pelas guelras e pelo trato intestinal (BACKSTROM,1967). Deve-se ainda salientar a influência do ambiente, pois em águas contaminadas os peixes possuem, geralmente, uma concentração de mercúrio mais elevada no tecido muscular do que no fígado e nos rins (ACKEFORS et alii, 1970).

Esses mesmos autores evidenciaram pelos resultados obtidos através da autoradiografia de corpo inteiro, realizada em peixes e outros animais, que a acumulação de compostos mercuriais, orgânicos e inorgânicos, é diferente. Verificaram ainda que, em água contaminada com compostos mercuriais inorgânicos, a acumulação se dá preferencialmente nas guelras e na pele, e que quando estes compostos são administrados por via oral, as maiores concentrações do íon mercúrio são encontradas nos rins, fígado e baço. Os organo-mercuriais se concentram em maiores proporções no fígado e nos rins, sendo a concentração no tecido muscular também elevada.

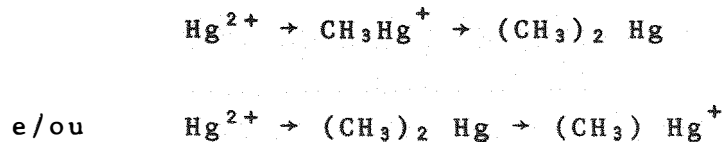
CASPERS (1975) argumenta que os fatores de concentração podem ser usados como método prático na determinação, por extrapolação, da concentração de chumbo na água. Devido as baixas concentrações em que ocorre no meio aquoso, a análise do chumbo, neste mate-



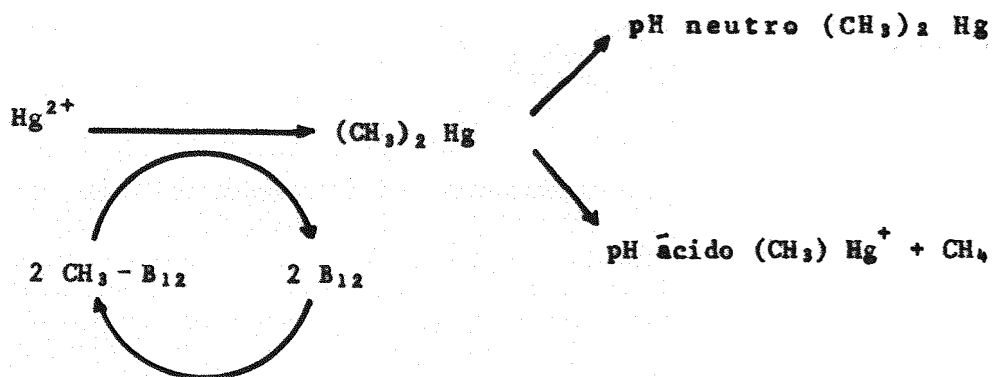
rial, torna-se difícil. É mais simples analisar-se o chumbo presente em moluscos, pois a concentração do metal é milhares de vezes mais elevada que na água em que este organismo vive.

Embora o mercúrio seja liberado no ambiente tanto na forma orgânica como na forma inorgânica, a conversão para metil mercúrio ocorre comumente como resultado da atividade de um microorganismo desconhecido (WOOD et alii, 1968; JENSEN e JERNELOV, 1969). Nesta forma o mercúrio é encontrado em peixes numa porcentagem de 70 a 100% (WESTOO em ACKEFORS et alii, 1970; LEVITAN em MCKIN et alii, 1976). Segundo WOOD et alii (1968) o processo de metilação é favorecido em condições anaeróbicas. JERNELOV, citado por NUORTEVA e HÄSÄNEN (1971), afirma que a transformação de mercúrio inorgânico para mercúrio orgânico chega a ser inibida em baixos níveis de oxigênio.

JENSEN e JERNELOV (1969) assim equacionaram o processo:



WOOD et alii (1968), demonstraram que a metilação do mercúrio pode ocorrer através de um processo não enzimático que envolve a vitamina B<sub>12</sub>. O esquema da reação seria:



O dimetilmercúrio formado é volátil ( $96^\circ\text{C}$ ) e lipofílico. Em meio ácido ocorre a decomposição deste sal orgânico para metilmercúrio. O metilmercúrio complexa-se com os grupos aniônicos, principalmente com os grupos sulfidrilo que formam complexos extremamente estáveis (WESTOO em ACKEFORS *et alii*, 1970).

O mercúrio é dispersado pela esfera habitável em quantidades muito pequenas, de forma que, em geral, não há riscos à vida no ciclo natural deste íon sobre a terra (GOLDWATER, 1971). A industrialização e o avanço tecnológico que trouxeram, entre outras coisas o uso dos modernos fungicidas e germicidas, contribuem para o aumento da concentração natural de mercúrio. McKEE, citado por MERLINI (1971), afirma que onde quer que ocorram resíduos industriais, existe altíssima possibilidade da presença de metais pesados. Segundo JOENSUU (1971), os resíduos industriais contribuem com quantidades de mercúrio se

melhantes à quantidade obtida pela queima do carvão (3.000 toneladas anuais).

MERLINI (1971) salienta que os metais pesados representam uma ameaça, devido ao fato de estarem sempre presentes e por serem praticamente indestrutíveis no ambiente aquoso. Mesmo se precipitados ou adsorvidos, o processo pode ser reversível e os metais retornam para a forma iônica solúvel. Caso isto não aconteça, o precipitado ou as partículas, repousam sobre o fundo para serem ingeridos pelos organismos bentônicos. Os fenômenos da diluição e da dispersão dos metais minimizam o perigo para alguns componentes da biota. Entretanto, organismos filtradores, como os moluscos, são notórios por sua habilidade em concentrar íons de soluções diluídas (UTHE e BLIGH, 1971). Isto vem corroborar com a afirmação feita por KORRINGA, citado por MERLINI (1971), de que se deve ter cautela nas decisões relativas à emissão de poluentes, devidas às influências ambientais a que os mesmos estão sujeitos.

Existem evidências indicando que o elevado nível de mercúrio encontrado nos organismos vivos de lagos, rios e águas costeiras seja devido, principalmente, à poluição industrial (ACKEFORS et alii, 1970).

FIMREITE et alii (1971) apontam uma indústria de soda cáustica como a principal responsável pelos altos níveis de mercúrio encontrados em peixes e invertebrados nos rios e lagos do Canadá, pois peixes capturados abaixo desta indústria

apresentaram níveis de mercúrio significativamente mais elevados do que os peixes coletados acima.

A poluição mercurial causada pelas indústrias de soda cáustica e cloro sobre rios canadenses já havia sido verificada por WOBESER (1970).

Na Noruega, UNDERDAL (1971) estudou a poluição causada pelo fenil acetato de mercúrio, emitido por uma fábrica de papelão. Neste tipo de indústria são utilizados 20 g de mercúrio por tonelada de papel produzido. Como resultado de uma filtração incompleta, 15% desse mercúrio é lançado nos rios.

Na Suécia o mercúrio é mais usado na fabricação de aparelhos elétricos (25%) e nas indústrias de cloro e de soda cáustica (20%). No entanto, as maiores fontes de poluição mercurial, nesse país, são as indústrias de soda cáustica de cloro e de produtos agrícolas. Esta última, contribui com meio milhão de quilos de mercúrio por ano. Nas indústrias de cloro, ocorre uma perda de 0,2 kg de mercúrio por tonelada produzida. Em sedimentos próximos à uma indústria de soda cáustica, encontrou-se mercúrio na concentração de 1.800 ppm (SEAGRAN, 1970).

Pesquisas realizadas por MATIDA e KUMADA (1969) indicam que o fornecimento de mercúrio dos sedimentos para a água do mar é negligível sob condições naturais. Contudo, até a presente data, ainda não existem técnicas disponíveis, que possam restaurar a qualidade de sedimentos contaminados (HARRISS, 1971).

Descargas contínuas de mercúrio na Baía de Minamata, implicaram em uma acumulação excessiva deste elemento em peixes e particularmente no molusco *Hormonga mutabilis*. Os teores de mercúrio nos organismos dessa Baía foram até 100 vezes mais elevados que aqueles encontrados em organismos de áreas não poluídas (VINOGRADOV, citado por MATIDA e KUMADA, 1969).

A poluição mercurial é ainda um sério problema no Japão. O triste passado ensinou esse país a manter um cuidadoso controle dos efluentes industriais e a acabar com o uso de compostos organo mercuriais.

A indústria de acetaldeído, situada nas margens do rio Agano, que em 1965 fez reviver o problema de Minamata, possui hoje nos seus efluentes (após instalação da planta de tratamento de resíduos) uma concentração de 10 ppb Hg (MATIDA e KUMADA, 1969).

Muito pouco se conhece sobre a toxidez de metais pesados em organismos marinhos. Sabe-se entretanto, que as algas representam a ligação mais fraca da cadeia nutricional. HARRISS (1971) relembra que baixos níveis de mercúrio podem não matar a macrofauna mas, por outro lado, removendo o plancton de que os peixes se alimentam, induzem uma migração destes para fora de águas poluídas. Neste sentido, a resposta para se contornar o aumento da poluição das águas, parece estar nas fazendas de peixe (ANÔNIMO, 1969).

SCHWENKE, citado por CASPERS (1975), pesquisou os efeitos de metais pesados (mercúrio, cobre, zinco e cádmio) sobre algas marinhas bentônicas do Mar do Norte e Mar Báltico. O resultado de sua pesquisa com relação ao mercúrio mostrou concordância com outros pesquisadores, concluindo-se serem os compostos mercuriais orgânicos significativamente mais tóxicos que os compostos mercuriais inorgânicos. HARRISS (1971) verificou a inibição do crescimento e da fotossíntese em certas espécies de fitoplancton expostos a concentrações de 0,1 ppb Hg orgânico.

KARBE, citado por CASPERS (1975) utilizou colônias de hydra marinha para observar a toxidez de mercúrio. Concentrações limites para efeitos sub-letais estiveram compreendidas entre 1 e 3 ppb Hg. Nestas concentrações não se notaram efeitos para tempos curtos de experimentação. Em períodos que variavam de 3 semanas a 3 meses, concentrações sub-letais de mercúrio e cádmio acarretaram irregularidades no crescimento da colônia, e finalmente a morte das hydras. Tais resultados são de especial interesse, porque mostram os riscos dos efeitos crônicos induzidos, mesmo em presença de baixas quantidades do metal tóxico no ambiente marinho. LOFROTH, citado por FIMREITE et alii (1971), sugere que a contaminação mercurial pode perdurar por 10 a 100 anos, a menos que este íon se torne inativo por algum processo biológico,

Os trabalhos feitos por FIMREITE et alii (1971)

indicaram que o mercúrio é tóxico para peixes em doses relativamente baixas.

MATIDA e KUMADA (1969), verificaram que ovos de pássaros selvagens não eclodiam e numerosos animais morriam, motivados pelo envenenamento por compostos mercuriais.

Em vista das escassas informações a respeito da presença de metais pesados no ambiente marinho, MERLINI (1971) aponta alguns fatores que influem na toxidez por eles causada. Assim, afirma que cálcio e gases dissolvidos na água, podem alterar a quantidade de metal necessário para matar um animal. Baixos teores de oxigênio, aumentam a toxidez de metais pesados, devido ao fato do peixe bombear um maior volume de água através das guelras. Misturas de metais pesados podem ser mais tóxicas do que cada metal considerado isoladamente. Ressalta ainda que a ação tóxica de compostos químicos aumenta com a temperatura.

Evidenciando o sinergismo entre salinidade, temperatura, concentração de mercúrio, e sua influência na sobrevivência e o metabolismo de caranguejos, VERNBERG e VERNBERG (1972) verificaram que em temperaturas de 5°C e salinidade 5‰, fêmeas conseguiam sobreviver por mais tempo que os machos.

Enquanto a ecologia de áreas poluídas por mercúrio é indubitavelmente afetada, o grau de contaminação em peixes, está relacionado com a espécie, o tamanho, a idade e com o local de captura (SEAGRAN, 1970).

## 4.2. Considerações sobre a biologia das espécies

### 4.2.1. *Mugil liza* Valenciennes - Tainha

Os mugilídeos são peixes costeiros que formam cardumes e normalmente têm parte do seu ciclo de vida intimamente relacionado a ambientes estuarinos. Realizam migrações e em bora os dados existentes sobre o local de desova seja ainda con traditório, sabe-se que o hábito migratório deve estar de al gum modo relacionado com o fenômeno da desova (FIGUEIREDO e ME-NEZES).

De uma maneira geral os mugilídeos podem ser con siderados como peixes iliófagos, ou seja, alimentam-se de pro dutos vegetais, principalmente algas, que se encontram mistura dos ao lodo. Como acontece em peixes herbívoros, os intesti nos são muito longos, chegando a atingir um comprimento 3 a 6 vezes maior que o tamanho do corpo (IVERSEN, 1968).

A tainha é um peixe bastante comum em todas as regiões estuarinas do litoral brasileiro e entre todas as es pécies é a que atinge maior tamanho, os maiores exemplares al cançando 1 m de comprimento e a 6 kg de peso (FIGUEIREDO e ME-NEZES).



#### 4.2.2. *Mugil curema* Valenciennes - Parati

É a espécie mais comum em nosso litoral. Atinge um tamanho máximo entre 40 e 50 cm e vive em grandes cardumes, aparecendo em maior quantidade no litoral sul no mês de março (FIGUEIREDO e MENEZES).

O Parati ocorre em uma diversidade grande de ambientes. Ocorre em lagos de mangues de fundo lamacento, e mar aberto perto da costa em fundos lodosos, arenosos, coralinos e rochosos (CERVIGON, 1966) e pode também ser encontrado em água doce (RENFRO em MOORE, 1974).

De acordo com observações de ANDERSON (1957); CALDWELL e ANDERSON (1959) e THOMPSON, citado por MOORE, 1974, a desova ocorre em mar aberto e se realiza da primavera ao início do verão.

Alimenta-se de detritos do fundo lodoso e principalmente de algas (MOORE, 1974).

#### 4.2.3. *Trichiurus lepturus* Linnaeus - Espada

É um peixe voraz, carnívoro por excelência, alimentando-se principalmente de peixes e crustáceos (FITCH et alii, 1971). Alcança até 1,50 m de comprimento quando completamente

desenvolvido (CERVIGON, 1966). É encontrado desde a superfície até 350 m de profundidade (Wheeler, 1969 em FITCH et alii, 1971) e há indicações de que exemplares jovens ocorrem com muita frequência no fundo (CERVIGON l.c.).

Segundo HERALD em FITCH et alii (1971) na época da desova a Espada migra para águas rasas e de acordo com McCONNELL (1962) a captura se verifica mais frequentemente em águas estuarinas e costeiras em profundidades de até 60 m.

#### 4.2.4. *Centropomus undecimalis* (Bloch) - Robalo

É muito comum em nosso litoral, ocorrendo em água doce, salobra e salgada (Figueiredo e Menezes). São particularmente abundantes em águas estuarinas desde os primeiros estágios juvenis (CERVIGON, 1966) e aparentemente procura as lagoas estuarinas situadas perto da desembocadura dos rios para procriar (FIGUEIREDO e MENEZES, l.c.). Sobe os rios até uma distância considerável no inverno à procura de remansos para desovar (NOMURA e MENEZES, 1964).

Alcança mais de 1 m de comprimento e de 12 a 15 kg de peso e alimenta-se preferencialmente de peixes e crustáceos (FIGUEIREDO e MENEZES, l.c.). No estômago de exemplares de 18,5 cm e 46,0 cm capturados em lagoas foram encontrados, pequenos camarões e bagres de pequeno porte (CERVIGON, 1966).

#### 4.2.5. *Eugerres brasilianus* (Valenciennes) - Caratinga

Como os gerreídeos em geral, *E. brasilianus* é uma espécie que vive predominantemente em águas estuarinas, normalmente associada a fundos de lama. Estes ambientes são ideais para a procriação, encontrando-se frequentemente um elevado número de exemplares jovens em certas épocas do ano (CERVIGON, 1966). São carnívoros, alimentando-se principalmente de crustáceos e moluscos (RANDALL em AUSTIN et alii, 1971).

*E. brasilianus* é um dos maiores gerreídeos do litoral brasileiro, os maiores exemplares alcançando 30 - 40 cm de comprimento.

#### 4.2.6. *Paralichthys brasiliensis* (Ranzani) - Linguado

Pouco se conhece sobre a biologia desta espécie no Brasil. Os Linguados de um modo geral são peixes marinhos mas podem eventualmente ser encontrados em águas interiores das baías (GUTHERZ, 1970) e mesmo em águas estuarinas (STICKNEY et alii, 1975). Alimentam-se de peixes e pequenos crustáceos (SANTOS, 1952).

4.2.7. *Menticirrhus americanus* (Linnaeus) - Betara

É uma espécie que ocorre em fundo lodoso e arenoso (CERVIGON, 1966; McCONNELL, 1966). É encontrada em águas costeiras muitas vezes próximas a regiões estuarinas, mas não pode ser considerada como um habitante típico de estuários (MENEZES, comunicação pessoal, 1976). A captura se verifica em profundidades entre 40 e 60 m sobre fundos duros de constituição lodo-arenoso (McCONNELL, 1962). Alimentam-se de invertebrados marinhos em geral, algas e pequenos peixes encontrados no fundo (NOMURA e MENEZES, 1964; McCONNELL, 1966).

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. Equipamentos

#### - Cerco de peixes

São formados por esteiras de varetas de bambu colocadas uma ao lado da outra, e unidas entre si com auxílio de um fio de arame que entrelaça a parte inicial, média e o terço posterior das varetas. Estas varetas chegam a medir de 8 a 10 metros de comprimento, conforme a profundidade do local em que são usadas. Uma das extremidades é fixada ao fundo e a outra ultrapassa o nível das águas em até 1,5 metros.

Na extremidade que não toma contacto com a margem, encontra-se uma ampla bolsa de coleta feita também em bambu, onde os peixes são aprisionados (Figura 3).

#### - Espectrômetro gama monocanal

- Conjunto selado modelo 12AW12, fabricado pela Harshaw Chemical Company, constituído por um cristal (NaI(Tl))

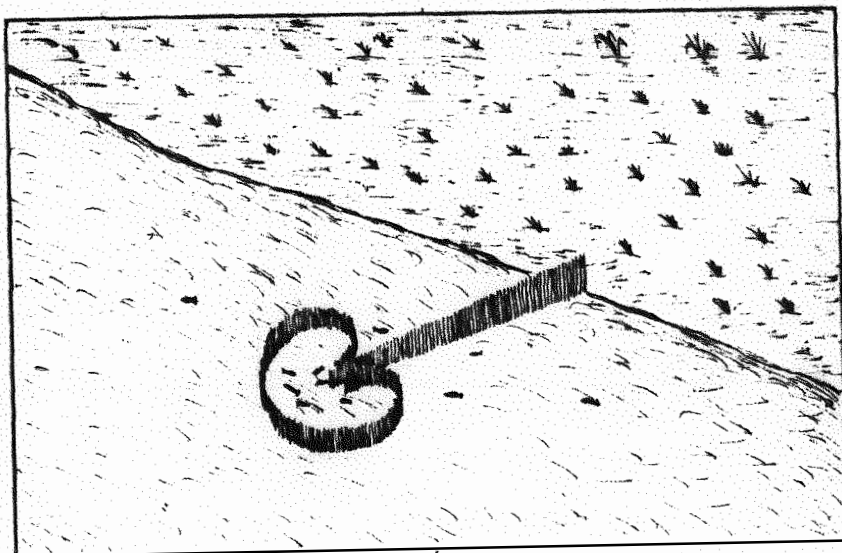


Figura 3 - Cerco de peixes.

de 3 x 3 pol., tipo poço (1 1/2 pol. de profundidade e 7/8 pol. de diâmetro) e em tubo fotomultiplicador tipo 8054.

- Divisor de tensão ORTEC modelo 266.
- Fonte de alta voltagem fixada em 1000 V, modelo 456.
- Pré-amplificador ORTEC, modelo 113.
- Amplificador ORTEC, modelo 451.
- Analisador monocanal ORTEC, modelo 730.
- Contador ORTEC, modelo 430 e marcador de tempo ORTEC modelo 719.
- Liofilizador marca VIRTIS.
- Estufa marca FANEN.
- Cilindro de oxigênio puro pró-análise, marca White Martins.
- Liquidificador com capacidade de 2.000 ml.
- Mesa agitadora tipo Eberbach com capacidade para 10 funis de separação de 125 ml. Dimensões 39 83 cm, marca FANEN.
- Geladeira comum.
- Balança analítica com fundo de escala de 160 g e subdivisões de 0,1 mg, marca METTLER, modelo H45.
- Balança de prato em cima com capacidade de 1,5 kg, marca RECORD.
- Agitador eletromagnético, marca FANEN.

- Dosímetro portátil.
- Ictiômetro.

## 5.2. Vidraria

- Frasco de combustão de Schöniger de 2.000 ml, construído em vidro pirex que resiste temperaturas acima de 1.000°C.
- Funis de separação tipo pera de 25 e 125 ml com torneira de teflon e tampa de polietileno tipo SQUIBB.
- Pipetas graduadas de 1, 2, 5 e 10 ml.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10, 20 e 50 ml.
- Micropipetas descartáveis de 10, 20 e 50  $\mu$ l.
- Buretas de 25 e 50 ml.
- Balões volumétricos de 50 e 100 ml.
- Provetas.

### *Lavagem do material de vidro para análise*

A vidraria foi lavada cuidadosamente com detergente de uso doméstico, água destilada, HCl 1 + 4, água deionizada,  $\text{NH}_4(\text{EDTA})$  10% a pH 8, e novamente com água deionizada.



### 5.3. Reagentes

- Solução de mercúrio radioativo. Produto da AMERSHAM, com as seguintes características:

Elemento:  $^{203}\text{Hg}$

Composição química:  $\text{HgCl}_2$  em solução aquosa

Atividade: 3,1 mCi

Volume: 5 ml

Carregador: 2,1 mg Hg

Esta solução sofreu diluições sucessivas em HCl 0,1 M, até apresentar uma concentração de 155 ng \*Hg/ml.

- Solução padrão de mercúrio. Preparada segundo o método recomendado por SANDELL (1959), substituindo-se o ácido sulfúrico pelo ácido nítrico para se proceder as diluições do  $\text{Hg Cl}_2$ . Por diluição da solução estoque foi obtida solução contendo 100 ng Hg/ml.
- Tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), foi usado um produto da MERCK p.a., sem purificação.
- Solução de ditizona  $10^{-4}\text{M}$ . Para se preparar esta solução seguiu-se o método recomendado por VIETZ e BOAWN (1969).

- Solução de ditizonato de zinco  $10^{-7}$  M. Esta solução foi preparada pelo método recomendado por RUZICKA e LAMM (1969).
  
- Solução de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). Preparou-se uma solução a 5%, dissolvendo 50 g do sal em água deionizada e completando-se o volume a 1.000 ml. Essa solução foi purificada por extração com ditizona conforme o procedimento da AMC (1965).
  
- Ácido clorídrico. Foi usado um produto da MERCK p.a., sem purificação.
  
- Ácido nítrico. Foi usado um produto da MERCK p.a., sem purificação.
  
- Solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) 0,02 M.

#### 5.4. Amostras

##### 5.4.1. Água

As amostragens de água foram realizadas na superfície, junto aos cercos de captura dos locais selecionados para o estudo. As coletas, o transporte e o acondicionamento, seguiram as recomendações da CETESB (Companhia Estadual de

Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle de Poluição das Águas), com pequenas modificações julgadas necessárias.

Foram utilizados frascos de polietileno com capacidade para 500 ml lavados com ácido nítrico 1:1 e posteriormente com águas destilada e deionizada. No campo, os frascos sofreram lavagem no local de amostragem com a própria água a ser coletada. Após coleta, os frascos foram acondicionados em caixa de isopor contendo gelo, sendo aí mantidos durante o transporte do campo ao laboratório. Em laboratório, para preservação, foram adicionados, com pipeta volumétrica, 5 ml de ácido nítrico concentrado por litro de amostra. Após a adição do preservativo, as amostras foram mantidas em refrigerador comum a 4°C.

#### 5.4.2. Peixe

Foram selecionados 7 espécies da fauna estuarina, a saber: Robalo (*Centropomus undecimalis*), Parati (*Mugil curema*), Tainha (*Mugil liza*), Caratinga (*Eugerres brasilianus*), Espada (*Trichiurus lepturus*), Betara (*Menticirrhus americanus*) e Linguado (*Paralichtys brasiliensis*).

As amostras foram capturadas em cercos dispostos perpendicularmente às margens dos rios, isto é, no sentido perpendicular à correnteza. Com auxílio de uma rede efetuou-se a despesca.

O coletado foi acondicionado em saco plástico devidamente etiquetado. Cada etiqueta continha a data de captura, a procedência e o nome comum da espécie. Durante o transporte do campo para o laboratório, este material foi contido em isopor com gelo.

No laboratório, foi mantido em refrigerador comum.

Na semana seguinte efetuava-se sua análise e outra coleta, assim procedendo-se alternadamente.

## 5.5. Preparo e análise de amostras

### 5.5.1. Água

As amostras retiradas do refrigerador foram deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. Tomou-se uma alíquota de 50 ml do frasco de polietileno e transferiu-se para funil de separação de 125 ml. Adicionou-se ao funil 1 ml de uma solução de  $^{203}\text{Hg}$ , contendo 155 ng Hg/ml, 1 ml de cloreto de hidroxilamina a 5%, 2 ml de permanganato de potássio 0,02 M e 6 ml de uma solução  $5 \cdot 10^{-8}$  M de ditizonato de zinco em tetracloreto de carbono.

Os funis foram agitados mecanicamente durante 5 minutos. Após agitação, os funis foram abertos e deixados em

repouso até separação das fases (aproximadamente 2 minutos). A fase orgânica, mais pesada, foi transferida cuidadosamente em tubos de contagem. Estes tubos foram fechados com "PARAFILMS M".

Na falta destes, adicionaram-se 2 ml de água destilada para evitar a evaporação do tetracloreto de carbono. Posteriormente as amostras foram contadas em espectrômetro gama por 1 minuto.

#### 5.5.2. Peixe

Antes do processamento, realizou-se a análise biométrica, tomando-se o peso e o comprimento das espécies amostradas. Como não houvesse preocupação com o aspecto tecnológico do produto, limitou-se a eviscerar e filetar apropriadamente os peixes, segundo indicado na Figura 4. Fez-se então, a remoção da pele do filetado e subsequente homogeneização do músculo em liquidificador comum. Do homogeneizado, pesou-se uma amostra de 30 gramas, que foi acondicionada em frasco de vidro, convenientemente rotulado e mantido em geladeira a 4°C pelo período de uma semana. Decorrido esse tempo, a amostra foi submetida ao processo de liofilização.

Do produto liofilizado, uma massa de no máximo 1 g foi retirada e decomposta em frasco de combustão de Schöniger.

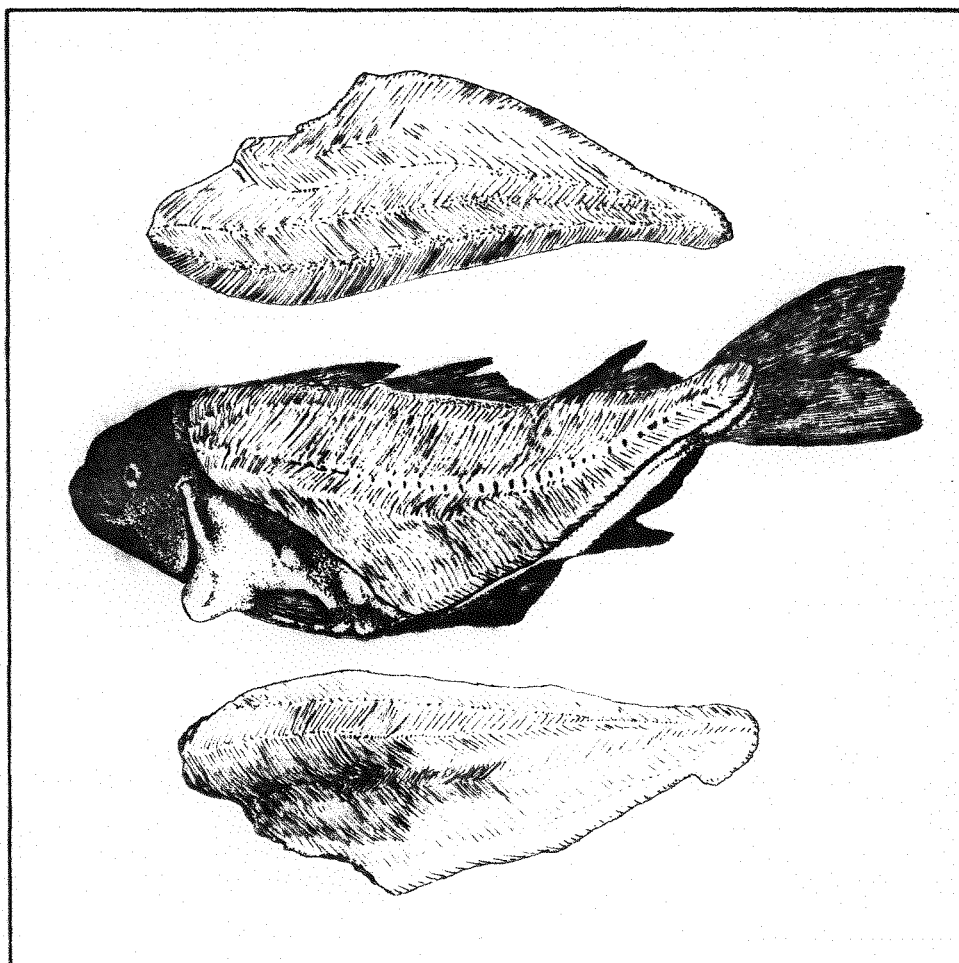


Figura 4 - Preparo inicial de uma amostra de peixe, mostrando a filetagem.

### 5.5.2.1. Frasco de combustão de Schöniger

A decomposição das amostras foi feita pelo método descrito por RUZICKA e LAMM (1969) com as modificações introduzidas por KRUG (1975).

Para receber o mercúrio que volatiza durante a combustão, introduziram-se no balão 50 ml de ácido clorídrico 0,1 M e 2 ml de permanganato de potássio 0,02 M.

A amostra a ser queimada foi pesada e posteriormente comprimida de tal forma a obter uma pastilha. A pastilha foi envolta em papel de toalete isento de mercúrio e colocada no interior de uma cestinha de aço inoxidável. O papel foi disposto de modo a formar sempre uma extremidade na qual se ateia fogo. Imediatamente após o início do fogo, a cestinha contendo a amostra foi introduzida no frasco de combustão previamente preparado e o balão foi fechado. A cestinha é fixada diretamente à tampa do frasco. Observa-se o final da queima quando não mais existe fumaça no interior do frasco e este se encontra novamente transparente.

Terminada a queima, efetuou-se a lavagem cuidadosa das paredes do balão com a solução de ácido e permanganato contida no mesmo. Esta solução foi então transferida para funil de separação e se procedeu a sequência analítica de modo idêntico ao adotado para as análises de água.

### 5.5.3. Soluções padrões

Os padrões foram sempre preparados com duas repetições em funis de 125 ml, e eram constituídos de 50 ml de ácido clorídrico 0,1 M, adicionado de todos os outros reagentes de uma análise, descritos em 5.5.1. Procedeu-se também a agitação mecânica dos funis e após a separação das fases, a fase orgânica foi submetida a contagem em espectrômetro gama por 1 minuto.

### 5.6. Liofilização

A liofilização foi feita de acordo com PRADO(1976). Este processo foi utilizado por facilitar a combustão das amostras no frasco de Schöniger e por permitir a conservação do peixe que se deteriora facilmente.

### 5.7. Percentagem de umidade

A umidade foi determinada pesando-se o material antes e depois do processo de liofilização.



### 5.8. Diluição isotópica subestequiométrica

Modificando os conceitos estabelecidos por HEVESY e HOBBIÉ em 1932, RUZICKA e STARY (1961) desenvolveram o método da diluição isotópica subestequiométrica.

Depois de se adicionar uma quantidade Y de elemento marcado com um seu isótopo radioativo, com uma atividade específica  $S_o$  a uma amostra contendo uma quantidade X desconhecida do elemento estável, a equação fundamental da diluição isotópica,

$$X = Y \left( \frac{S_o}{S_x} - 1 \right)$$

onde  $S_x$  é a atividade específica da mistura resultante, permite a determinação da quantidade X desconhecida.

Uma vez que:

$$S_o = \frac{A_o}{m_o} \quad \text{e} \quad S_x = \frac{A_x}{m_x},$$

onde  $A_o$  e  $A_x$  são respectivamente as atividades das amostras não diluídas e diluídas isotopicamente e  $m_o$  e  $m_x$  as massas isoladas do elemento antes e depois da mistura do isótopo radioativo com o estável, a equação acima torna-se:

$$X = Y \left( \frac{A_o}{A_x} - 1 \right)$$

se isolarmos as mesmas massas das amostras respectivas ou seja,

$$m_o = m_x$$

Não é necessário conhecerem-se os valores  $m_o$  e  $m_x$  para calcular a quantidade do elemento a ser determinado, pois o cálculo de X será função dos parâmetros Y,  $A_o$  e  $A_x$ .

A quantidade de mercúrio Y é conhecida e as atividades  $A_o$  e  $A_x$  são facilmente determinadas através da contagem das amostras.

### 5.9. Extração subestequiométrica e curvas de extração subestequiométrica

A extração subestequiométrica só é possível quando as quantidades iguais do elemento não diluído e diluído isotopicamente forem isoladas.

Desta forma, a quantidade Y do elemento radioativo adicionada a solução deverá possuir um valor que permita obter este isolamento subestequiométrico. Esta condição estará presente sempre que a concentração do elemento  $C_M$  a ser extraído for maior que a do agente complexante  $C_{AC}$ .

O valor Y, que propicia a condição  $C_M > C_{AC}$ , é

determinado pelas curvas de extração subestequiométrica. Neste trabalho, para a obtenção das curvas, quantidades crescentes de  $^{203}\text{Hg}$  foram adicionadas a fase aquosa de  $\text{HCl}$  0,1 M. Volumes constantes de ditizonato de zinco foram também utilizados. Os volumes de fases aquosa e orgânica empregados foram 50 ml e 6 ml, respectivamente e também foram adicionados à fase aquosa 2 ml de permanganato de potássio 0,02 M e 1 ml de cloridrato de hidroxilamina 5%.

O valor ideal de  $Y$  é determinado graficamente, relacionando-se as massas de mercúrio com as contagens obtidas (Figura 5).

#### 5.10. Diluição isotópica subestequiométrica proporcional

Através de um tratamento matemático, pode-se obter uma modificação da equação tradicional da diluição isotópica subestequiométrica e quantificar o íon mercúrio sem que o uso de padrões se faça necessário. Ou seja, é possível obter uma nova equação em que, a concentração de mercúrio estável procurada é uma função das atividades modificadas pela presença de mercúrio nas diferentes massas ou volumes da própria amostra analisada.

O novo método baseia-se no fato de que, se uma massa ou volume  $X$  de uma determinada amostra apresentar uma quan

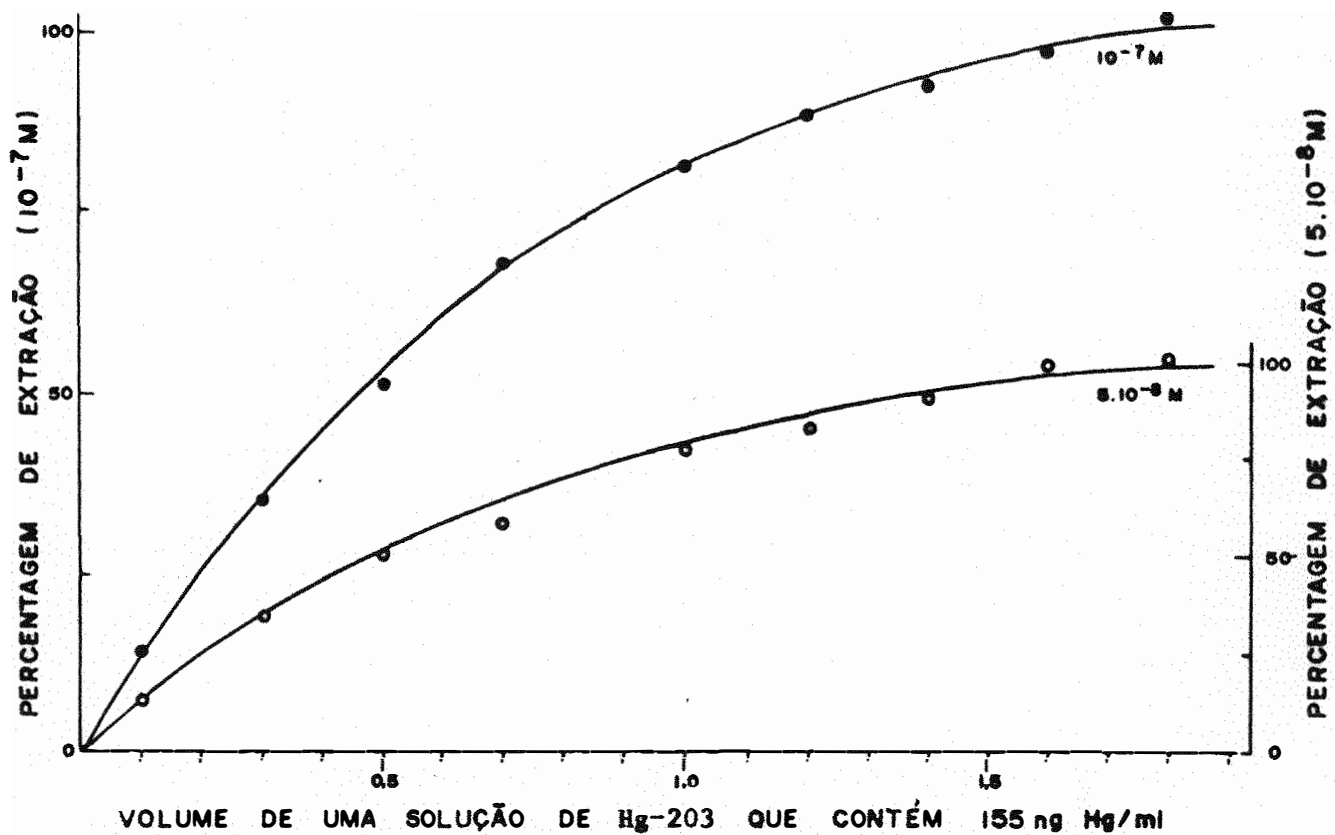


Figura 5 - Curvas de extração subestequiométrica de mercúrio-203 com 6 ml de Ditizanato de Zinco.

tidade m de mercúrio, uma massa ou volume 2x da mesma amostra deverá apresentar uma quantidade de mercúrio igual a 2m.

Uma massa ou volume n vezes maior do que o valor x da amostra, refletirá em uma concentração n vezes maior que a massa m de mercúrio existente em x.

Considere-se a equação da diluição isotópica subestequiométrica abaixo:

$$X_1 = Y \left( \frac{A_0}{A_1} - 1 \right) \dots \dots \dots (1)$$

onde:

- X<sub>1</sub> = massa de mercúrio procurada.
- Y = massa conhecida de Hg radioativa adicionado.
- A<sub>0</sub> = atividade do padrão.
- A<sub>1</sub> = atividade de Hg radioativo diluído subestequiometricamente com o mercúrio existente na amostra de massa ou volume m.

Da mesma forma pode-se escrever que,

$$X_2 = Y \left( \frac{A_0}{A_2} - 1 \right) \dots \dots \dots (2)$$

onde:

- X<sub>2</sub> = massa de mercúrio procurado.
- Y = massa conhecida de Hg radioativo adicionado.
- A<sub>0</sub> = atividade do padrão.

A<sub>2</sub> = atividade de Hg radioativo diluído subestequiometricamente com o mercúrio existente na amostra de massa ou volume 2m.

Portanto,

$$X_2 = 2 X_1 \dots \dots \dots (3)$$

Pela equação (1) podemos escrever,

$$X_1 = Y \frac{A_0}{A_1} - Y$$

$$A_1 X_1 = YA_0 - YA_1$$

$$YA_0 = A_1 X_1 + YA_1 \dots \dots \dots (4)$$

e pela equação (2),

$$X_2 = Y \frac{A_0}{A_2} - Y$$

$$A_2 X_2 = YA_0 - YA_2$$

$$YA_0 = A_2 X_2 + YA_2 \dots \dots \dots (5)$$

igualando-se as equações (4) e (5) vem,

$$A_2 X_2 + YA_2 = A_1 X_1 + YA_1$$

mas pela equação (3),

$$X_2 = 2 X_1$$

$$2 A_2 X_1 + Y A_2 = A_1 X_1 + Y A_1$$

$$2 A_2 X_1 - A_1 X_1 = Y A_1 - Y A_2$$

$$X_1 (2 A_2 - A_1) = Y (A_1 - A_2)$$

$$X = Y \frac{A_1 - A_2}{2 A_2 - A_1} \dots \dots \dots (6)$$

e para uma massa ou volume de amostra n vezes maior do que a massa ou volume X , a equação (6) fica igual a,

$$X = Y \left( \frac{A_1 - A_n}{n A_n - A_1} \right) \dots \dots \dots (7)$$

que é a equação genérica do novo método denominado diluição isotópica subestequiométrica proporcional.

### 5.11. Metodologia de contagem para <sup>203</sup>Hg

O isótopo <sup>203</sup>Hg, possui uma meia vida de 46,9 dias e o seu decaimento radioativo se manifesta por emissão beta negativo e subsequente emissão de raio γ, dando formação a um núcleo de <sup>203</sup>Tl estável.

Segundo CROUTHAMEL (1960) existem interações das

partículas  $\beta^-$  do  $^{203}\text{Hg}$  com a camada K dos átomos de Tl presentes na amostra, dando origem à emissão de Raios X.

Portanto uma amostra que contenha  $^{203}\text{Hg}$  emite radiações de diferentes energias.

KRUG (1975) pesquisou detalhadamente uma metodologia para contar  $^{203}\text{Hg}$ , abordando os aspectos da estatística de contagem, a influência da relação sinal/ruído na precisão das contagens, assim como também o efeito da geometria das amostras.

Com resultados obtidos em seus estudos, procedeu-se a contagem das amostras no fotopico do  $^{203}\text{Hg}$ , que é referente à emissão do raio  $\gamma$  de 279,2 Kev de energia.



## 6. RESULTADOS

Todos os dados analíticos obtidos, independentemente do tipo de material analisado ou classe de experimento, representam o resultado médio de pelo menos 2 repetições. No caso dos peixes, a concentração de mercúrio encontra-se expressa com base no peso úmido da amostra.

### 6.1. Extração subestequiométrica

O Quadro 2 mostra os dados relativos à extração subestequiométrica do íon  $\text{Hg}^{2+}$  em 50 ml de  $\text{HNO}_3$  0,1 M com 6 ml de ditizonato de zinco  $[\text{Zn}(\text{HDZ})_2]_{\text{CCl}_4}$   $5 \cdot 10^{-8}\text{M}$  e  $10^{-7}\text{M}$ . A concentração de mercúrio-203 empregada foi de 155 ng/ml. A Figura 5 apresenta as curvas de extração subestequiométrica construídas a partir dos dados contidos no Quadro 1 para melhor visualização do patamar subestequiométrico.

Quadro 2 - Extração subestequiométrica de mercúrio-203 com dietazonato de zinco, a duas concentrações.

$[\text{Zn}(\text{HDZ})_2]_{\text{CCl}_4} \quad 5.10^{-8}\text{M}$	
Massa de Hg em ng	Taxa de contagem líquida na fase orgânica cpm
15,5	8.957
46,5	22.401
97,5	33.421
108,5	37.730
155,0	49.689
186,0	54.420
217,0	58.317
248,0	63.843
279,0	64.340

$[\text{Zn}(\text{HDZ})_2]_{\text{CCl}_4} \quad 10^{-7}\text{M}$	
Massa de Hg em ng	Taxa de contagem líquida na fase orgânica cpm
15,5	18.020
46,5	41.664
77,5	60.328
108,5	80.523
155,0	96.796
186,0	105.023
217,0	109.145
248,0	114.915
279,0	120.880

## 6.2. Análises de água

Os dados observados a seguir se referem à concentração de Hg em amostras de água. Os mesmos se apresentam agrupados por local de coleta, e em tal disposição que a sequência define os Quadros 3, 4 e 5.

Quadro 3 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 1 (Poapura).

Data de coleta	Concentração de Hg	Concentração média mensal
01/04/76	0,01	
02/04/76	5,21	
05/04/76	0,31	
12/04/76	1,05	
13/04/76	1,94	
14/04/76	1,86	
29/04/76	1,61	
30/04/76	1,00	1,62
03/05/76	0,87	
10/05/76	1,44	
11/05/76	1,78	
12/05/76	0,22	
13/05/76	1,75	
14/05/76	1,18	
17/05/76	0,95	
24/05/76	0,78	
25/05/76	7,94	
26/05/76	9,98	
31/05/76	6,82	3,64
10/06/76	1,34	
11/06/76	1,28	
24/06/76	0,83	1,15
07/07/76	0,32	
08/07/76	0,82	0,57
M é d i a	2,14 ± 0,53	

Quadro 4 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 2 (Mariana).

Data de coleta	Concentração de Hg	Concentração média mensal
01/04/76	0,16	
02/04/76	3,28	
05/04/76	0,54	
12/04/76	0,82	
13/04/76	1,85	
14/04/76	1,16	
29/04/76	1,72	
30/04/76	2,07	1,45
03/05/76	1,34	
10/05/76	2,17	
11/05/76	2,72	
12/05/76	0,31	
13/05/76	1,23	
14/05/76	1,01	
17/05/76	0,97	
24/05/76	4,12	
27/05/76	4,76	
31/05/76	6,26	2,49
10/06/76	1,46	
11/06/76	1,12	
23/06/76	0,01	
24/06/76	0,85	0,86
07/07/76	1,39	1,39
M é d i a	1,80 ± 0,32	

Quadro 5 - Concentração de mercúrio (expressa em partes por bilhão) em amostras de água coletadas no Local 3 (Sant'Ana).

Data de coleta	Concentração de Hg	Concentração média mensal
01/04/76	0,27	
02/04/76	2,03	
05/04/76	0,91	
12/04/76	0,62	
13/04/76	2,50	
14/04/76	1,26	
29/04/76	0,86	
30/04/76	0,91	1,17
03/05/76	1,67	
10/05/76	1,93	
11/05/76	1,45	
12/05/76	0,09	
13/05/76	1,24	
14/05/76	0,44	
17/05/76	0,59	
24/05/76	7,99	
26/05/76	6,95	
31/05/76	3,39	2,57
10/06/76	0,90	
11/06/76	1,15	
21/06/76	0,34	
24/06/76	0,56	0,74
07/07/76	1,44	
08/07/76	0,34	0,90
M é d i a	1,66 ± 0,40	

### 6.3. Análises de peixe

Os dados observados nos Quadros 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 se referem à concentração de mercúrio em amostras de peixes agrupados por espécie.

#### 6.3.1. Síntese dos resultados das análises de peixes

Os dados deste item são mostrados no Quadro 13.

Quadro 6 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Parati (*Mugil curema*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
31/03/76	3	-	250,0	303,75
31/03/76	1	-	325,0	51,20
30/03/76	1	-	345,0	48,06
30/03/76	3	-	310,0	29,22
01/04/76	1	-	300,0	25,90
01/04/76	3	-	200,0	40,90
02/04/76	3	-	290,0	50,53
05/04/76	1	-	415,0	55,72
05/04/76	3	-	450,0	56,05
12/04/76	3	30,0	406,0	53,67
12/04/76	1	27,5	354,0	41,10
10/04/76	3	26,0	293,0	85,10
13/04/76	1	24,5	247,0	40,80
14/04/76	3	27,5	323,0	860,83
14/04/76	1	29,5	439,0	102,41
28/04/76	1	25,5	274,0	29,23
28/04/76	3	26,5	304,2	18,51
29/04/76	3	25,5	265,4	76,58
29/04/76	1	25,5	300,0	,72
30/04/76	1	29,5	416,5	14,51
03/05/76	3	28,5	375,0	62,35
12/05/76	1	29,0	397,7	521,88
12/05/76	3	31,0	475,2	366,48
12/05/76	2	31,0	511,5	47,08
11/05/76	1	22,0	234,2	33,50
11/05/76	2	26,5	306,2	136,24
11/05/76	3	29,5	426,4	118,17
10/05/76	1	29,5	501,0	47,08
10/05/76	2	28,0	374,0	23,67

Continua

Quadro 6 - Continuação.

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
10/05/76	3	27,5	334,0	17,44
13/05/76	2	27,0	326,2	22,48
13/05/76	3	26,5	317,2	49,18
13/05/76	1	27,5	361,4	25,01
24/05/76	2	25,5	447,5	5,66
24/05/76	1	25,5	306,3	19,73
17/05/76	1	28,0	377,3	10,45
14/05/76	2	26,0	283,0	30,10
17/05/76	3	26,0	315,0	6,6
14/05/76	3	26,0	274,0	15,09
26/05/76	2	26,0	295,0	16,76
17/05/76	2	25,0	273,5	33,34
14/05/76	1	24,0	251,5	18,31
27/05/76	1	24,0	257,7	69,93
27/05/76	2	25,5	280,7	34,21
27/05/76	3	26,5	315,7	7,43
21/06/76	3	26,5	312,0	54,32
21/06/76	1	30,0	426,0	19,39
21/06/76	2	31,0	562,5	27,84
23/06/76	1	25,5	266,5	48,89
23/06/76	3	30,0	470,5	17,06
23/06/76	2	26,5	302,0	46,47
24/06/76	1	25,0	257,7	50,72
24/06/76	3	28,0	330,0	55,32
25/06/76	1	26,5	271,0	105,83
25/06/76	3	25,0	261,0	78,78
07/07/76	1	28,5	385,0	30,67
07/07/76	2	31,0	501,3	24,50
07/07/76	3	27,0	291,0	37,51
13/07/76	1	29,0	310,8	459,12

Continua



Quadro 6 - Continuação.

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
15/07/76	3	33,5	587,7	6,79
15/07/76	3	29,0	368,3	15,03
15/07/76	3	27,5	326,2	89,22
21/07/76	3	22,5	180,5	66,88
M é d i a			336,47 ± 12,05	83,75 ± 18,05

Quadro 7 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Tainha (*Mugil liza*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento(cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
31/03/76	1	-	525,0	14,57
31/03/76	3	-	425,0	68,01
30/03/76	1	-	455,0	38,10
30/03/76	3	-	475,0	40,80
01/04/76	3	-	510,0	9,87
01/04/76	1	-	490,0	28,19
02/04/76	3	-	430,0	450,20
05/04/76	3	-	440,0	48,52
05/04/76	1	-	525,0	54,57
12/04/76	1	28,0	378,0	386,81
12/04/76	3	33,5	554,0	56,03
13/04/76	3	30,0	500,0	32,44
13/04/76	1	32,5	523,0	317,95
14/04/76	3	30,0	413,0	132,30
14/04/76	1	30,0	439,0	11,44
28/04/76	3	33,0	568,5	9,82
28/04/76	1	31,5	461,0	34,50
29/04/76	1	30,0	443,0	78,85
29/04/76	3	32,0	504,7	50,63
30/04/76	1	30,0	434,6	196,81
30/04/76	3	36,0	694,3	116,43
03/05/76	3	32,5	600,0	114,13
12/05/76	3	29,5	387,7	156,33
12/05/76	2	31,5	520,0	5,52
12/05/76	1	32,5	601,5	27,47
11/05/76	1	31,0	461,5	10,19
11/05/76	2	33,5	616,0	13,83
10/05/76	2	30,5	458,0	101,62
10/05/76	3	28,5	383,5	19,09

Continua

Quadro 7 - Continuação.

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
13/05/76	3	31,5	437,5	19,17
13/05/76	1	32,0	513,7	39,68
13/05/76	2	33,0	527,8	19,60
24/05/76	3	32,0	452,6	3,73
24/05/76	1	32,5	553,5	5,08
14/05/76	1	31,0	462,3	14,46
17/05/76	3	27,0	330,5	21,09
17/05/76	3	33,0	571,8	10,34
17/05/76	1	26,5	424,4	539,81
26/05/76	3	31,0	470,8	18,15
14/05/76	2	35,0	667,7	15,92
26/05/76	2	31,0	501,7	29,21
27/05/76	3	32,5	616,0	10,90
27/05/76	1	32,5	532,0	10,19
21/06/76	1	31,0	475,0	49,95
21/06/76	3	33,0	542,0	6,71
21/06/76	2	32,5	483,5	48,44
23/06/76	3	29,0	448,5	63,73
23/06/76	2	33,0	508,0	37,14
23/06/76	1	31,5	409,3	45,17
24/06/76	2	37,0	228,3	37,19
24/06/76	2	33,5	112,5	16,45
24/06/76	1	32,5	581,2	33,74
24/06/76	3	33,0	557,7	65,19
25/06/76	2	34,5	533,5	23,55
25/06/76	3	35,0	530,0	72,43
25/06/76	1	36,5	655,0	30,88
25/06/76	1	32,5	470,0	42,34
07/07/76	3	32,5	492,5	50,30
07/07/76	2	31,5	466,0	58,96

Continua

Quadro 7 - Continuação.

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
07/07/76	1	32,5	456,0	57,51
08/07/76	1	33,5	541,0	60,45
08/07/76	3	30,0	414,5	28,20
13/07/76	2	32,0	540,0	166,73
13/07/76	3	32,0	517,5	85,95
15/07/76	1	33,5	527,4	21,37
15/07/76	2	33,5	514,0	59,15
15/07/76	3	32,0	512,0	59,72
M é d i a			489,16 ± 11,13	69,16 ± 12,39

Quadro 8 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Caratinga (*Eugenes brasiliensis*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
30/03/76	3	-	235,0	30,92
02/04/76	3	-	430,0	58,72
05/04/76	1	-	210,0	251,27
12/04/76	1	21,0	388,0	34,46
12/04/76	3	21,0	308,0	30,35
13/04/76	3	20,5	260,0	45,66
14/04/76	3	19,0	212,0	19,26
28/04/76	1	23,5	406,5	13,49
28/04/76	3	22,0	321,2	49,30
30/04/76	1	23,5	362,0	15,72
30/04/76	3	20,5	227,5	143,98
03/05/76	3	26,5	550,0	90,76
11/05/76	1	29,0	601,5	13,61
11/05/76	2	25,5	474,0	12,96
11/05/76	3	32,0	483,0	66,32
10/05/76	1	17,5	165,5	118,76
10/05/76	2	21,5	325,5	30,56
10/05/76	3	23,0	360,0	44,53
13/05/76	3	25,0	408,0	81,49
24/05/76	1	22,0	291,8	70,44
14/05/76	3	21,0	274,0	8,65

Continua

Quadro 8 - Continuação.

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
17/05/76	1	20,5	229,5	218,61
26/05/76	2	25,5	482,0	38,03
27/05/76	3	23,0	323,0	67,04
27/05/76	1	24,0	411,3	31,94
15/06/76	2	21,0	230,0	28,72
21/06/76	2	25,0	323,5	45,41
21/06/76	1	23,0	331,0	40,85
24/06/76	2	28,0	576,7	84,14
28/06/76	3	22,0	301,0	32,90
13/07/76	1	21,0	252,1	158,01
15/07/76	3	18,5	183,8	137,07
21/07/76	2	20,5	323,0	7,35
M é d i a			341,22 ± 19,79	64,28 ± 10,31

Quadro 9 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Espada (*Trichiurus lepturus*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
01/04/76	1	-	535,0	36,29
02/04/76	3	-	935,0	39,44
26/05/76	3	104,5	809,0	13,69
26/05/76	2	110,5	928,5	23,87
25/05/76	1	62,0	702,5	46,35
31/05/76	1	87,0	402,4	22,98
27/05/76	3	107,7	956,4	55,08
31/05/76	3	117,5	1.109,0	15,21
27/05/76	1	113,5	1.086,5	16,68
11/06/76	1	103,3	701,5	30,87
11/06/76	2	99,0	435,5	19,77
28/06/76	1	71,5	235,0	16,51
07/07/76	2	93,0	526,6	21,50
15/07/76	3	66,5	392,8	17,40
M é d i a			696,84 ± 75,16	26,83 ± 3,44

Quadro 10 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Betara (*Menticirrhus americanus*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
05/04/76	1	-	475,0	32,54
14/04/76	3	32,0	576,0	29,73
30/04/76	3	27,5	308,0	184,76
30/04/76	1	28,5	384,0	43,40
03/05/76	3	29,0	415,0	426,69
11/05/76	3	26,5	380,5	85,14
10/05/76	3	21,0	186,0	39,87
13/05/76	2	32,5	609,9	29,41
17/05/76	2	36,0	705,5	12,34
23/06/76	1	28,5	349,2	66,02
24/06/76	2	27,0	325,7	61,93
28/06/76	3	35,0	753,0	79,57
28/06/76	1	37,0	384,0	60,72
24/05/76	2	30,0	470,0	68,42
27/05/76	3	26,0	296,4	56,24
27/05/76	2	24,0	261,4	57,69
15/06/76	1	30,5	462,2	53,33
11/06/76	1	24,0	195,5	64,46
11/06/76	3	26,0	391,0	59,20
M é d i a			417,28 ± 35,75	79,55 ± 20,91



Quadro 11 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca em tecido muscular de Linguado (*Paralichthys brasiliensis*)).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
14/05/76	3	24,5	280,0	12,9
11/06/76	1	32,5	749,4	28,54
11/06/76	3	29,5	541,5	20,22
M é d i a			462,73 ± 131,30	20,55 ± 4,52

Quadro 12 - Teor de mercúrio (expresso em ppb Hg na matéria fresca) em tecido muscular de Robalo (*Centropomus undecimalis*).

Data de coleta	Local de coleta	Comprimento (cm)	Peso (gramas)	Concentração de Hg
05/04/76	1	32,0	569,0	103,90
10/05/76	1	25,0	288,5	357,07
10/05/76	2	25,5	281,5	84,65
25/05/76	3	33,5	691,0	28,51
26/05/76	1	26,5	364,4	36,71
26/05/76	2	36,5	838,8	51,10
M é d i a			505,33 ± 94,29	110,32 ± 50,73

Quadro 13 - Concentração média de mercúrio (ppb Hg) das 7 espécies amostradas, agrupadas por local de captura. Coeficiente de correlação linear para a função *concentração de mercúrio no tecido muscular* X *peso total do corpo*. Amplitude de variação dos parâmetros correlacionados.

Local/Espécie	Nº de indivíduos	Resíduos de Hg em ppb		Peso do corpo em gramas		Coeficiente de correlação (r)
		$\bar{x}$	Varição	$\bar{x}$	Varição	
LOCAL 1						
M. cutema	24	90,80	2,72 a 521,88	834,15	234,2 a 501,0	< 0
M. liza	25	86,00	5,08 a 539,81	493,50	378,0 a 655,0	< 0
E. brasiliensis	11	87,92	13,49 a 251,27	331,75	165,5 a 601,5	< 0
T. lepturus	6	28,28	16,51 a 46,35	610,48	235,0 a 1.086,5	> 0
C. undecimalis	3	165,89	36,71 a 357,07	401,30	288,5 a 569,0	< 0
P. brasiliensis	1	28,54	28,54	749,40	749,4	-
M. americanus	6	53,41	32,54 a 66,02	374,98	195,5 a 475,0	< 0
LOCAL 2						
M. cutema	12	38,20	15,66 a 136,24	371,95	273,5 a 562,5	< 0
M. liza	14	45,24	5,52 a 166,73	476,93	112,5 a 667,7	0
E. brasiliensis	7	35,31	7,35 a 84,14	390,96	230,0 a 576,7	> 0
T. lepturus	3	21,71	19,77 a 23,87	630,20	435,5 a 928,5	> 0
C. undecimalis	2	67,88	51,10 a 84,65	560,15	281,5 a 838,8	-
P. brasiliensis	-	-	-	-	-	-
M. americanus	5	45,96	12,34 a 68,42	474,5	261,4 a 705,5	< 0
LOCAL 3						
M. cutema	27	97,73	6,60 a 860,63	335,23	180,5 a 587,7	0
M. liza	28	66,08	3,73 a 450,20	492,13	330,5 a 694,3	< 0
E. brasiliensis	15	60,46	8,65 a 143,98	325,10	550,0 a 183,8	> 0
T. lepturus	5	28,16	13,69 a 55,08	840,44	392,8 a 1.109,0	> 0
C. undecimalis	1	28,10	28,10	691,0	691,0	-
P. brasiliensis	4	16,56	12,9 a 20,22	410,75	280,0 a 541,5	-
M. americanus	8	120,15	29,73 a 426,69	413,24	186,0 a 753,0	< 0

#### 6.4. Percentagem de umidade

O Quadro 14 mostra a percentagem de umidade contida no tecido muscular das espécies de peixes estudadas. O fator de correção apresentado permite expressar a concentração de mercúrio em função do peso úmido da espécie.

Quadro 14 - Percentagem de umidade no tecido muscular das espécies de peixes estudadas.

E s p é c i e	M. curema	M. liza	E. brasili- lianus	C. undeci- malis	M. ameri- canus	P. brasili- liensis	T. lepturus
Peso úmido Médio (P.U.) (Grama)	30,50	30,50	30,50	30,50	30,50	30,00	30,00
Peso Seco Médio (P.S.) (Grama)	7,06	6,86	7,60	6,68	6,01	6,53	6,18
% Umidade	76,47	77,20	74,60	77,40	80,04	78,30	79,40
Fator de correção de P.S. para P.U.	4,25	4,39	3,93	4,42	5,01	4,60	4,85

## 6.5. Exatidão do método

Apesar do método analítico ter sido testado anteriormente (KRUG, 1975), não existia nenhuma referência sobre a exatidão do mesmo com relação a amostras de peixe e água do mar. Existem dois modos para se averiguar se os resultados analíticos são exatos ou não (FRITZ e SCHENK, 1976):

- a) Comparar o método de diluição isotópica subestequiométrica com um outro totalmente diferente (por exemplo, absorção atômica sem chama).
- b) Utilizar o método do padrão interno ("Standard addition").

No primeiro caso foram realizadas análises em peixe seco enviado pela Agência Internacional de Energia Atômica (A.I.E.A.) (Reference Material (Code Nº A-6/1975)). A amostra total era constituída de 100 g e apresentava um teor de umidade de 10%. Na intercomparação dos resultados, houve a participação de 15 laboratórios filiados a A.I.E.A., que utilizaram diferentes métodos analíticos. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Número da repetição	Contagem líquida CL	ng Hg/g de amostra
1	8.390	102,05
2	9.202	84,84
3	10.095	66,72
4	9.174	85,44
5	9.803	72,36
6	9.725	73,85
7	10.254	63,85

No Quadro 15 constam os valores médios da concentração de mercúrio da amostra analisada, bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação.

Quadro 15 - Comparação de resultados na determinação de mercúrio em amostra de peixe seco da Agência Internacional de Energia Atômica (Reference Material - Code nº A-6/1975).

Procedência dos resultados	Concentração média de mercúrio em ng/g de amostra	Desvio padrão	Coeficiente de variação
A.I.E.A.	73,90	23,0	31,0
C.E.N.A.	78,40	12,3	15,7

A seguir são apresentadas análises de água estuarina que foram examinadas "in natura" e posteriormente com a adição de 100 ng Hg.

Amostra	ng Hg	% Recuperação
A	53,13	
A	52,67	
A + 100 ng Hg	157,78	104,65
A + 100 ng Hg	157,89	105,22
B	53,09	
B	58,07	
B + 100 ng Hg	154,85	101,76
B + 100 ng Hg	151,65	93,58
C	56,63	
C	57,38	
C + 100 ng Hg	148,36	91,73
C + 100 ng Hg	148,52	91,14
Média . . . . .		98,01

#### 6.6. Diluição isotópica subestequiométrica proporcional

São apresentados neste item alguns exemplos práticos da técnica analítica proposta. Para proceder a diluição isotópica, utilizou-se 1 ml de uma solução radioativa de Hg Cl<sub>2</sub> na concentração de 120 ng Hg/ml em ácido nítrico 0,1 M.

## 6.6.1. Em análises de água

Foram efetuadas análises em duas diferentes amostras de água do mar. As alíquotas tomadas para a realização do experimento foram 25 e 50 ml. Para que fosse possível estabelecer comparações, procederam-se também análises com o uso de padrões. As análises foram realizadas em épocas diferentes, e prepararam-se soluções padrões também diferentes ou seja, os cálculos foram realizados com padrões preparados no momento da análise.

A relação fase aquosa/fase orgânica foi mantida constante, pois a alíquota de 25 ml de H<sub>2</sub>O tem seu volume completado a 50 ml, pela adição de 25 ml de HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

Amostra	VOLUME utilizado (ml)	C <sub>B</sub>	C <sub>L</sub>	ng Hg*	ng Hg**
1	25	15.571	15.421	6,38	3,71
1	50	14.830	14.680	-	9,96
1	25	15.426	15.276	2,61	4,88
1	50	15.107	14.957	-	7,55
Padrão A	50	15.950	15.800	-	-
Padrão A'	50	16.146	15.996	-	-
2	25	15.001	14.744	11,63	13,03
2	50	13.698	13.441	-	25,93
2	25	15.086	14.829	13,38	12,26
2	50	13.734	13.477	-	25,54
Padrão B	50	16.596	16.339	-	-
Padrão B'	50	16.608	16.351	-	-

\* Concentração calculada através da diluição isotópica subestequiométrica proporcional.

\*\* Concentração calculada através da diluição isotópica subestequiométrica direta.



Os desvios padrões e os coeficientes de variação das análises são:

A) Para o método da diluição isotópica subestequiométrica proporcional.

Amostra	Volume (ml)	Valores médios de Hg (ng)	Desvio padrão	Coeficiente de variação
1	25	4,49	1,33	29,61
2	25	12,50	0,88	7,02

B) Para o método da diluição isotópica subestequiométrica direta.

Amostra	Volume (ml)	Valores médios de Hg (ng)	Desvio padrão	Coeficiente de variação
1	25	4,29	0,58	13,66
1	50	8,76	1,20	13,75
2	25	12,64	0,38	3,01
2	50	25,74	0,09	0,30

#### 6.6.2. Em análises de peixe

Na análise de peixes por diluição isotópica subestequiométrica proporcional, foram utilizadas 3 diferentes amostras. As massas das amostras, mantidas constantes nos 3 experimentos, têm os valores de 0,5 e 1,0 grama. Com o mesmo

intuito de se estabelecer comparações, também procederam-se análises pelo processo da diluição isotópica subestequiométrica direta.

Amostras de peixe	Massa utilizada (gramas)	C <sub>B</sub>	C <sub>L</sub>	ng Hg*	ng Hg**
1	0,5	5.339	5.182	78,56	84,37
1	1,0	3.870	3.713	-	165,18
1	0,5	5.290	5.133	68,70	86,29
1	1,0	3.920	3.763	-	161,39
2	0,5	5.177	5.020	77,78	90,94
2	1,0	3.760	3.603	-	173,89
2	0,5	5.160	5.003	78,52	91,64
2	1,0	3.742	3.585	-	175,37
3	0,5	4.051	3.894	120,84	151,93
3	1,0	2.750	2.593	-	288,36
3	0,5	3.878	3.721	122,25	164,57
3	1,0	2.630	2.473	-	308,16
Padrão A	-	8.932	8.775	-	-
Padrão A'	-	9.029	8.872	-	-

Da mesma forma os desvios padrões e os coeficientes de variação das análises são:

A) Para o método da diluição isotópica subestequiométrica proporcional.

Amostra	Massa (gramas)	Valores médios de Hg (ng)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1	0,5	73,63	4,93	6,70
2	0,5	78,15	0,37	0,50
3	0,5	121,55	0,70	0,60

B) Para o método da diluição isotópica subestiquiométrica direta.

Amostra	Massa (gramas)	Valores médios de Hg (ng)	Desvio padrão	Coefficiente de variação
1	0,5	85,33	0,95	1,12
1	1,0	163,29	1,89	1,16
2	0,5	91,29	0,35	0,40
2	1,0	174,63	0,74	0,40
3	0,5	158,25	6,32	3,90
3	1,0	298,26	9,90	3,30

## 7. DISCUSSÃO

### 7.1. Percentagem de umidade

Os experimentos de liofilização revelam que a percentagem de umidade no tecido muscular varia de espécie para espécie. Em trabalhos que exigem certa precisão para se expressar a concentração de mercúrio por peso úmido de amostra, deve-se corrigir o valor de mercúrio encontrado para o peso seco, pelo fator de concentração de cada espécie. Verificou-se que a percentagem de umidade variou entre 74% (Caratinga) e 80% (Betara).

Segundo HAMMOND (1971), os níveis de mercúrio em peixes são funções da fisiologia da espécie e, uma vez que todos os processos metabólicos se realizam em meio aquoso, parece importante a tentativa de desenvolver pesquisas procurando relacionar a concentração de mercúrio com a percentagem de umidade do tecido muscular das espécies.

## 7.2. Metodologia de análise

Os resultados obtidos para a água mostram a grande sensibilidade da diluição isotópica subestequiométrica em análises de material aquoso. A primeira amostra do Local 1 apresentou a concentração de 0,01 ppb Hg.

Os experimentos com padrão interno confirmam a exatidão e sensibilidade do método, mesmo a baixos níveis de concentração de mercúrio.

As qualidades mencionadas representam um apoio à trabalhos que objetivem estudar o comportamento deste metal no meio ambiente. Em concentrações próximas às concentrações de ocorrência natural o mercúrio pode ser tóxico para o plancton e, conseqüentemente alterar toda uma cadeia alimentar. A esse nível de sensibilidade torna-se desnecessária a utilização de fatores de concentração como método indireto de determinação de mercúrio no ambiente marinho mesmo porque, este fato depende de uma quantidade de variáveis de difícil controle.

A mesma sensibilidade e exatidão analítica foram obtidas com o material biológico. A análise dos padrões de peixe seco da Agência Internacional de Energia Atômica, corrobora a eficácia da diluição isotópica subestequiométrica na análise de mercúrio neste material, sendo tão bom quanto os métodos tradicionais já utilizados, como a análise por ativação de neutrons e a espectrometria de absorção atômica sem chama.

Para a análise em peixes, é aconselhável utilizar-se uma massa de no máximo 1 grama, e que contenha uma percentagem de umidade menor que 20%. Caso contrário, pode não ocorrer queima total o que ocasiona um erro no cálculo da concentração de mercúrio. A queima de uma massa maior que 1 grama, acarreta a formação de fumaça preta intensa e uma consequente emissão de partículas de material carbonizado, que permanece em suspensão, exigindo a filtração da solução receptora de mercúrio quando da transferência desta para o funil de separação. Dependendo da textura do tecido muscular a ser queimado podem ocorrer variações deste fenômeno. Muitas vezes, mesmo utilizando-se massa de 1 grama a queima total da amostra não se verifica. Isto é devido à presença das fibras musculares no tecido, que após processo de liofilização tornam-se excessivamente rígidas. A sensibilidade que pode ser conseguida com este método evita a necessidade de se analisar massas maiores da amostra. Outra alternativa consiste em controlar o volume ou a concentração de permanganato de potássio adicionado, e queimar duas ou mais amostras para serem recebidas na mesma solução de ácido diluído.

O método de diluição isotópica subestequiométrica proporcional ora proposto, tem a vantagem de não exigir a utilização de padrões e assim, as condições de análise são semelhantes. Tal característica o coloca seguramente em uma posição singular dentro da Química Analítica.

Teoricamente, o valor  $n$  da equação geral da di-

luição isotópica (equação 7) não possui limites mas, dos experimentos realizados no frasco de combustão de Schöniger com material biológico, sabe-se que o valor  $n$  escolhido, não poderá atingir um valor que pelo qual a massa de 1 grama de amostra a ser queimada seja ultrapassada.

### 7.3. Análise de água

A área em que se efetuou o estudo está compreendida entre o Largo Pombeba e o Mar Pequeno (Figura 5) e, a distância entre as estações de coleta é pequena quando comparada àquela entre a zona industrial e o Rio Sant'Ana. Pode-se assim, afirmar que os três locais de coleta estão igualmente sujeitos às influências dos efluentes industriais. A escolha desta área para o desenvolvimento do estudo se deve, principalmente ao elevado índice de pesca artesanal que ocorre no local.

As variações na concentração média total de mercúrio obtidas nos diferentes locais de coleta indicam que a poluição mercurial cresce no sentido estuário-oceano, ou seja, a concentração de mercúrio na água, aumenta com a distância da área industrial (Figura 6). Este resultado é, até certo ponto, inesperado pois, seria mais lógico que a concentração mercurial da água decrescesse à medida que aumentasse a distância da possível fonte poluidora.

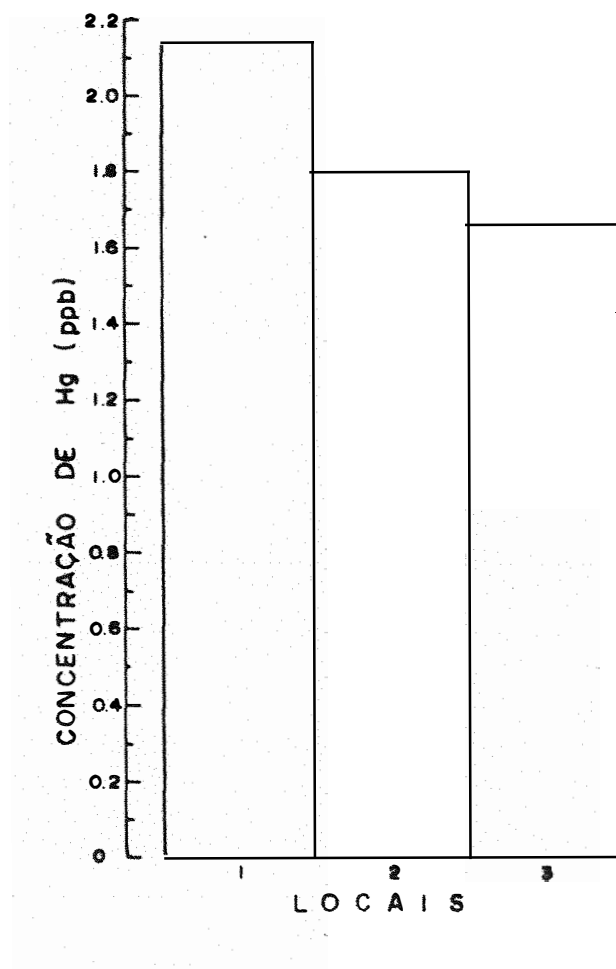


Figura 6 - Concentração média de mercúrio nas águas coletadas junto aos cercos de peixes dispostos nos locais: Poapura (1), Mariana (2) e Sant'Ana (3).



As pequenas variações obtidas poderiam talvez ser explicadas pela existência de acidentes geográficos característicos da área estudada.

No Local 3 foi obtida a mais baixa concentração média, provavelmente, devido ao efeito da diluição do íon, causada pela entrada do Rio Sant'Ana no canal estuarino. Não existe nenhuma indústria instalada às margens deste rio.

No Local 1 ocorreu a mais alta concentração. Neste local, nota-se um contorno côncavo das margens ribeirinhas e, como o movimento das águas se verifica em maior proporção, no sentido estuário-oceano, os resíduos trazidos acumulam-se neste local. O formato côncavo, como observado no mapa, faz com que a troca das águas oceânicas e estuarinas se processem de forma mais lenta, contribuindo para um maior acúmulo de poluentes.

No Local 2, obteve-se uma concentração de mercúrio intermediária entre as duas anteriores. Isto se explica pelo fato deste local se encontrar numa zona de transição das influências geográficas existentes.

A Figura 7 revela que, de um modo geral, as 3 curvas obtidas são semelhantes. Isto significa que, apesar das amostragens terem sido realizadas em poucos locais e com baixa frequência, os dados podem ser encarados como representativos do comportamento e da dinâmica do íon mercúrio no ambien

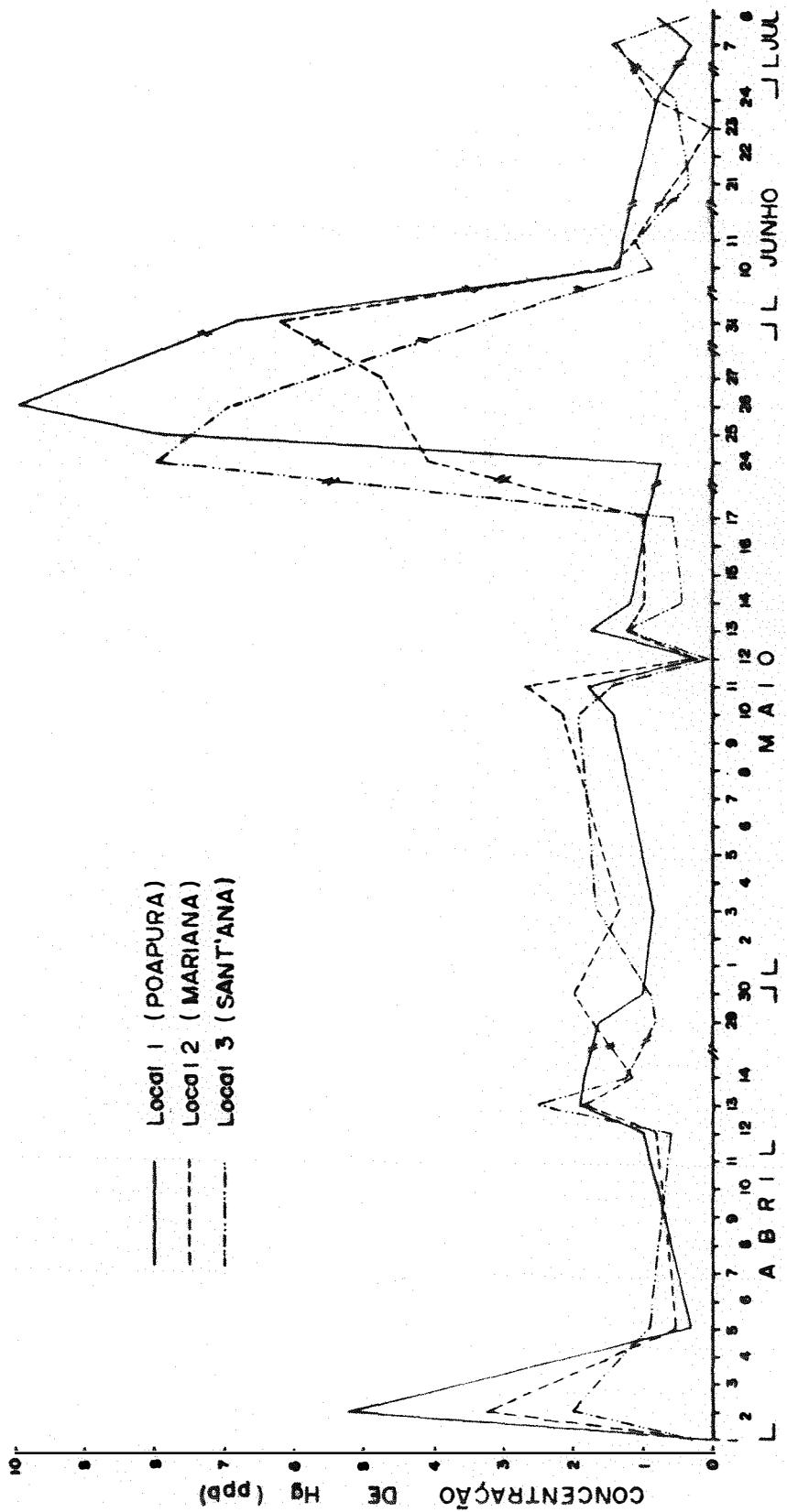


Figura 7 - Concentração de mercúrio na água estuarina em função da data de coleta, nos diferentes locais amostrados.

te estuarino. Revelam também a interdependência existente entre os locais amostrados. Esta figura demonstra que a detecção de alterações leves ou bruscas ocorridas, podem ser visualizadas facilitando a compreensão e explicação de determinados fenômenos.

Observa-se, por exemplo, que as mais elevadas concentrações do período amostrado ocorreram entre os meses de maio e junho. Este máximo de concentração tem a duração de 25 dias e sua amplitude indica o tempo que o sistema leva para se recompor. Este dado é válido apenas para uma determinada concentração de poluente. Em concentrações mais elevadas, devido à complexidade dos fenômenos físicos, químicos e biológicos que afetam a fixação do íon, é de se esperar que o tempo necessário para recompor o sistema seja maior.

Nota-se que os máximos de concentração aparecem em épocas distintas para os 3 locais de coleta. O pico da estação de coleta Rio Sant'Ana dá início à sua formação sete dias antes do pico de concentração da estação de coleta Poapura. O seu início, no entanto, é verificado no mesmo dia do início do máximo de concentração da estação de coleta Mariana; porém, com uma concentração que se eleva muito mais rapidamente que este último. A estação de coleta Mariana não chega a atingir os níveis de mercúrio da estação de coleta Rio Sant'Ana, porque transloca compostos mercuriais para Poapura.

O crescimento da concentração nesta estação é

ainda mais rápido do que a estação Rio Santana, por razão talvez, de uma maior concentração de mercúrio, como já discutido anteriormente.

Depreende-se da defasagem existente entre os máximos de concentração, que existe uma contribuição da poluição industrial. Outra caracterização desta poluição é que, em média, a concentração diária de mercúrio é elevada, quando comparada com a concentração natural de mercúrio mencionada na literatura.

Decrêscimos sensíveis na concentração de mercúrio, observados no dia 12/05 representa excessão e pode ser explicado pela ocorrência de chuvas, que diluiriam a quantidade normalmente encontrada.

Os picos correspondentes às amostras do dia 02 de abril podem ser explicados da mesma maneira que se explica a variação das médias de concentração, não havendo explicação para a não ocorrência de defasagem na posição dos picos.

Caso o eixo das abcissas da Figura 7 não estivesse fraturado, a defasagem entre os picos obtidos seria mais visível. A ocorrência desta aparente discordância entre a região do pico e os demais pontos das curvas, faz supor a possibilidade de que o transporte do íon mercúrio, quando em elevadas concentrações, seja governado por processos mais complexos.

Sabe-se que estas observações são válidas somente para o período estudado e que, não seria correto fazer extrapolações, por tratar-se de um sistema dinâmico, sujeito aos mais diferentes tipos de interações com o meio ambiente. Entretanto, pode-se sugerir com base no intervalo de tempo estudado, o seguinte:

- O aparecimento de picos indica que, efluentes industriais contendo mercúrio adentraram o sistema.

- Através do tempo que o sistema leva para se recompor, pode-se avaliar o estado de contaminação do estuário.

- Os resultados obtidos sugerem que o mercúrio está numa forma solúvel, e não precipitado.

- Em vista do que foi exposto, sugere-se a monitoração deste poluente, como uma medida de controle da poluição por mercúrio.

É difícil explicar mais precisamente os detalhes da distribuição do íon mercúrio, porque a distribuição de metais pesados parece ser controlada por fatores físicos, químicos e biológicos como: localização dos efluentes poluidores, intervalo de descarga, movimento da água, dragagens, propriedades químicas dos metais, condição química "*in situ*" e transporte biológico.

#### 7.4. Teor de mercúrio em peixes

A Figura 8 indica que cada espécie possui uma concentração média distinta de mercúrio e por este motivo é importante que em uma pesquisa sobre poluição, sejam incluídas, sempre que possível, um número razoável de espécies comuns à área.

O Robalo (*C. undecimalis*) apresentou a maior concentração dentre todas as espécies analisadas ( $110,32 \pm 50,73$  ng Hg/g). Esta quantidade de mercúrio está bem abaixo dos níveis encontrados em peixes capturados em áreas industriais do Japão, Suécia e de toda Escandinávia.

Sendo o Robalo um peixe tipicamente estuarino, o valor de mercúrio encontrado pode ser considerado como indicador da poluição mercurial na área. Com base nesta premissa, pode-se afirmar que, a contaminação industrial existente no estuário de São Vicente é responsável pela ocorrência de peixes que contêm concentrações de mercúrio aproximadamente duas vezes superiores ao limite estipulado pela Organização Mundial de Saúde (O.M.S.) para a maioria dos alimentos.

O habitat estuarino e o caráter predador do Robalo, talvez expliquem a elevada concentração de mercúrio encontrada neste peixe e por isto, esta é uma das espécies que reúne as melhores condições para ser apontada como indicador biológico, capaz de acompanhar a evolução da poluição mercurial

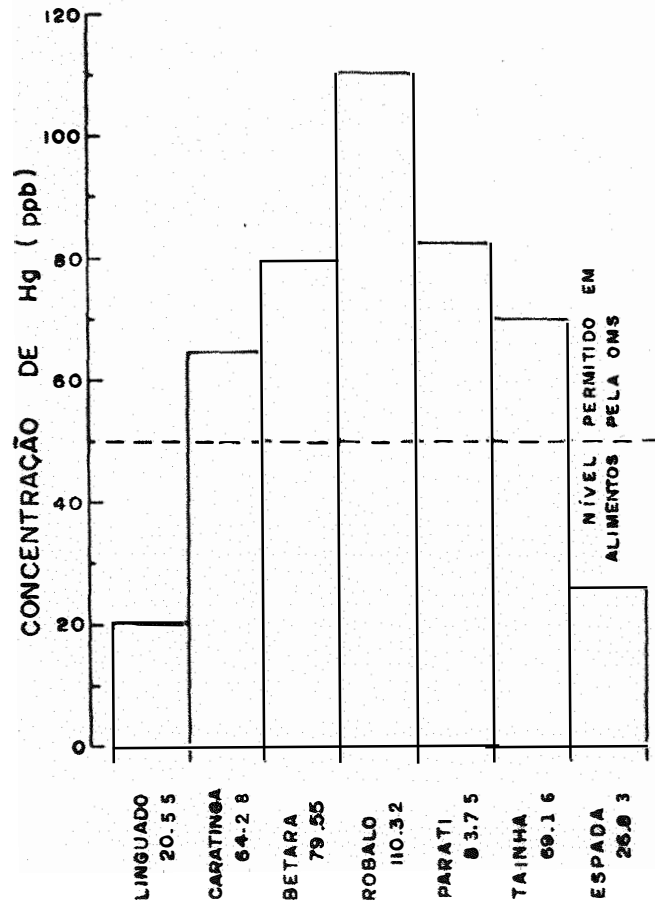


Figura 8 - Teores médios de mercúrio nas 7 espécies de peixes capturados nos cercos da região estuarina de São Vicente.

do estuário. Embora não apresentando coeficiente de correlação linear positivo para as variáveis (Concentração de mercúrio no tecido muscular e peso total do corpo), esta espécie tem uma tendência a variar a concentração de mercúrio de acordo com as condições ambientais. Esta característica pode ser observada na Figura 6, que mostra a variação da concentração mercurial, com o local de coleta de amostra. *Centropomus undecimalis* foi a única espécie em que a concentração média de mercúrio no tecido muscular, por local de captura variou de modo semelhante à concentração média de mercúrio encontrada na água para os mesmos locais (Figura 9).

Com relação aos peixes não residentes típicos do estuário (principalmente a Tainha e o Parati), pouco se pode concluir sobre a possível influência das águas estuarinas e dos fatores ambientais que prevalecem na região estudada. Poderia haver uma influência maior no local de captura desde o período em que o peixe foi aprisionado no cerco até a ocasião da despesca. Pode-se afirmar que, em média, este tempo seria de aproximadamente 20 horas. Além disso, deve ser levado em consideração que os peixes migradores, durante sua permanência nas águas estuarinas estão sofrendo influência de todo e qualquer tipo de poluição mercurial existente. Como os peixes analisados são da região costeira, há também a influência da poluição existente nesta área, que como a região estuarina, também é afetada a partir do continente.



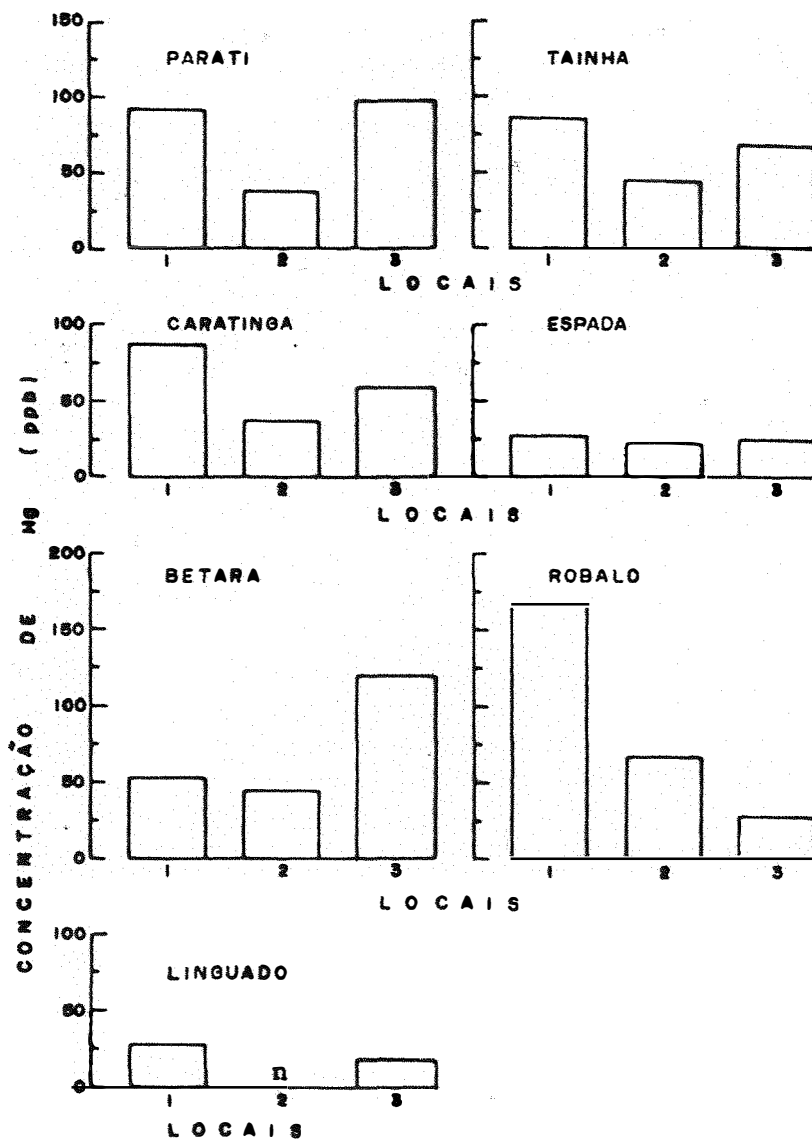


Figura 9 - Concentração média de mercúrio por local de captura em tecido muscular de peixes.

n = não houve captura.

Não se observou diferença significativa quando se comparou o teor médio de mercúrio do grupo dos peixes carnívoros (*E. brasilianus*, *T. lepturus*, *P. brasiliensis*, *M. americanus* e *C. undecimalis*) com o grupo dos peixes herbívoros (*M. curema* e *M. liza*). O teor médio de mercúrio do primeiro grupo foi de  $63,09 \pm 8,36$  ng Hg/g; o segundo grupo apresentou um teor médio de mercúrio de  $76,23 \pm 10,83$  ng Hg/g ( $t = 0,96$ ). Os baixos níveis de mercúrio encontrados para o Linguado (*P. brasiliensis*) e Peixe Espada (*T. lepturus*), contribuíram para essa pequena diferença. Tentar justificar este surpreendente resultado com base no peso médio dos exemplares comparados, seria bastante problemático. Também, será visto que raramente se encontrou uma correlação positiva entre concentração de mercúrio no tecido muscular e peso total do corpo. Uma análise ainda mais crítica, revela que o Peixe Espada, de porte maior que o Linguado, apresenta níveis de mercúrio semelhantes a este, enquanto que a Caratinga, de porte mais ou menos parecido ao do Linguado, e pertencente a um nível trófico muito similar, apresenta níveis mais elevados de mercúrio. Isto leva a crer que, o nível de concentração de mercúrio no peixe predador depende também da capacidade que este tipo de peixe possui em absorver o mercúrio contido na presa ingerida.

Com exceção de *T. lepturus*, *P. brasiliensis* e *E. brasilianus*, nenhuma das espécies apresentou coeficiente de correlação positivo, quando se comparou o teor de mercúrio encontrado no tecido muscular com o peso total do corpo (Quadro 13).

Dados da literatura indicam que em tal comparação, somente se obtêm coeficiente de correlação próximos de 1, quando os níveis de mercúrio estão compreendidos entre 0,2 ppm e 1 ppm, considerando-se somente as espécies que têm hábitos mais ou menos sedentários e se locomovem pouco. Nenhuma das espécies estudadas apresentou níveis de mercúrio compreendidos no intervalo citado e, quanto aos hábitos sedentários, talvez apenas o Linguado preencheria este requisito, pelo fato de ter apresentado um coeficiente de correlação muito próximo de 1. Entretanto, devido ao pequeno número de exemplares examinados, novas investigações deverão ser feitas para se obter dados mais conclusivos. Outro fato que contribui para os valores negativos do coeficiente de correlação, é que a taxa de absorção de mercúrio se processa de modo diferente nas águas salgada e salobra, sendo mais baixa nesta última. Apesar dessa discussão pode-se afirmar, com relativa segurança, que a concentração de mercúrio no tecido muscular dessas espécies carnívoras é diretamente proporcional à idade do espécime, indicada pelo peso do corpo.

As espécies de superfície (Paratí, Tainha, Robalo e Espada) apresentaram um teor médio de mercúrio igual a  $72,98 \pm 9,61$  ng Hg/g. Nas espécies bentônicas (Caratinga, Betara e Linguado) este teor foi de  $67,17 \pm 9,29$  ng Hg/g. No confronto destas médias observou-se que a diferença não foi significativa ( $t = 0,43$ ). Como as análises de água revelaram, praticamente não ocorreu precipitação de mercúrio do Local 3 para o Local 1 e a concentração de mercúrio observada nesses pei

xes não é explicada pelo habitat heterogêneo, levando-se em consideração os habitats diferentes, é de se supor que a contribuição de compostos mercuriais existentes nos sedimentos, para o meio aquoso é desprezível.

As duas espécies iliófagas (Tainha e Parati) têm habitat e hábitos alimentares semelhantes e não apresentaram diferenças significativas quando se compararam os seus teores médios de mercúrio ( $t = 0,67$ ). Em comparações que antecederam a esta, ficou provado que não ocorrem diferenças significativas no teor de mercúrio, mesmo quando espécies de habitat e hábitos alimentares diferentes são comparadas. Portanto, o teor de mercúrio no tecido muscular dos peixes parece não depende do habitat e dos hábitos alimentares da espécie, embora qual-quer explicação mais direta seja ainda prematura.

Os resultados aqui apresentados diferem dos dados existentes na literatura. É importante salientar que pelo objetivo genérico deste trabalho, as intercomparações foram feitas, na sua maioria, entre grupos estratificados e não entre indivíduos pertencentes a 2 grupos distintos isoladamente. Procurou-se salientar que a diferença de concentração de mercúrio entre os próprios componentes dos biótopos comparados apresentou-se bastante variada e ficou evidenciado que o acúmulo de mercúrio no tecido muscular de peixes depende de muitas variáveis.

## 8. CONCLUSÕES

### 8.1. Aspectos analíticos

- A diluição isotópica subestequiométrica é um método que apresenta exatidão e sensibilidade adequadas, podendo ser utilizada em análises de rotina, tanto para amostras de água como para o material biológico.

- Com a metodologia usada é possível uma taxa de 60 análises diárias, divididas em 40 amostras de água e 20 amostras de peixe.

- Não se devem queimar no frasco de combustão de Schöniger amostras de tecido muscular de peixe com massas acima de 1 grama.

- A amostra de peixe a ser queimada deve ser retirada de uma mistura de tecido muscular homogênea que apresente uma textura tênue.

- Podem-se determinar níveis de mercúrio na concentração de 0,01 ppb em água, e na concentração de 2,0 ppb em tecido muscular de peixe.

- Na diluição isotópica subestequiométrica proporcional, a sensibilidade e exatidão da diluição isotópica subestequiométrica simples são mantidas.

- A diluição isotópica subestequiométrica proporcional pode ser utilizada como método rápido para se saber se uma amostra tem ou não mercúrio.

## 8.2. Aspectos ecológicos

- A concentração de mercúrio nas águas estuárias de São Vicente apresenta-se acima da concentração normal da água do mar.

- Essa maior concentração é causada pelas industrias existentes às margens do rio Cubatão.

- A concentração de mercúrio nas diferentes espécies amostradas apresentou diferenças numéricas, contendo valores abaixo e acima do limite estipulado pela O.M.S.

- Os peixes de superfície apresentaram uma concentração média de mercúrio semelhante àquela encontrada para os peixes demersais.

- Peixes iliófagos apresentaram concentrações médias de mercúrio até 3 vezes mais elevadas que alguns peixes carnívoros.

- O Robalo (*Centropomus undecimalis*) pode ser um bom indicador da poluição dos estuários.

- A concentração de mercúrio no tecido muscular dos peixes não mostrou ser função dos hábitos alimentares e do habitat das espécies.

- O fornecimento de mercúrio existente nos sedimentos para meio aquoso é desprezível.

- A concentração de mercúrio no tecido muscular do linguado (*P. brasiliensis*) foi proporcional à idade do espécime.

## 9. SUMMARY

Mercury concentration in samples of water and fishes belonging to the species *Mugil curema*, *Mugil liza*, *Centropomus undecimalis*, *Paralichthys brasiliensis*, *Menticirrhus americanus*, *Trichiurus lepturus* and *Eugerres brasilianus*, was determined using the substoichiometric isotopic dilution and  $^{203}\text{Hg}$  as tracer.

The samples were collected at three different places of the São Vicente (São Paulo State) estuarine area. The behaviour of mercury according to the sampling places was studied.

Mercury content in the muscular tissue was considered in relation to the habitat and feeding habits of the species.

Some improvement has been achieved in the analysis, of mercury in muscular fish tissue and water samples



by substoichiometric isotopic dilution, and accuracy, precision and sensibility of this technique was comproved.

A new analytical technique has been proposed, the proportional substoichiometric isotopic dilution, and has shown that the use of standards is unnecessary.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKEFORS, H., G. LÖFROTH e C.G. ROSEN, 1970. A survey of the mercury pollution problem in Sweden with special reference to fish. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 8:203-224.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (AMC), 1965. The determination of small amounts of mercury in organic matter. *Analyst*, 90:515-530.

ANDERSON, W.W., 1957. Early development, spawning, growth, and occurrence of the Silver Mullet (*Mugil curema*) along the South Atlantic Coast of the United States. *United States Fish & Wild. Serv. Fish. Bull.*, 57(119):397-414.

ANÔNIMO, 1969. Fishing farming helps combat pollution. *Australian Fishery*, 28(9):20.

- AUSTIN, H. e S. AUSTIN, 1971. The feeding habits of some juvenile marine fishes from the mangroves in western Puerto Rico. *Carib. J. Sci.*, 11:171-178.
- BACHE, C.A.; W.H. GUTENMANN e D.J. LISK, 1971. Residues of total mercury and methylmercuric salts in Lake Trout as a function of age. *Science*, 172:951-952.
- BACKSTRÖM, J., 1967. Distribution of mercury compounds in fish and birds. *Oikos*; 9:30-31.
- CAPONT, F.L., 1973. Mercurio en pescados y sus conservas. *Rev. Agr. Tec. Al.*, 13(1):72-80.
- CASPERS, H., ed., 1975. *Pollution in coastal waters: an interim report on results of a priority programme of the German Research Society*. Bonn, Deutsche Forschungsgemeinschaft. p.31-49.
- COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO E DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DAS ÁGUAS, SÃO PAULO, (s.d.). *Guia técnico de coleta de amostras*. São Paulo. 47 p.
- CERVIGON, F.M., 1966. *Los peces marinos de Venezuela*. Caracas, Fundacion La Salle de Ciências Naturales. 2v.

CROUTHAMEL, C.E., (ed.), 1960. *Applied gamma-ray spectrometry*.  
New York, Pergamon Press. 443p.

FIGUEIREDO, J.L. e N.A. MENEZES. *Manual de peixes do sudeste  
do Brasil*. (No prelo).

FIMREITE, N.; W.N. HOLSWORTH; J.A. KEITH, P.A. PEARCE e I.M.  
GRUCHY, 1971. Mercury in fish and fish-eating birds near  
sites of industrial contamination in Canada. *The Canadian  
Field Naturalist*, 85:211-220.

FITCH, J.E. e E.L. BROWNELL, 1971. Food habits of the  
*Franciscana pontoporia blainvillei* (Cetacea:Planistidae)  
from South America. *Bull. Mar. Sci.*, 21:626-636.

FRITZ, J.S. e G.H. SCHENK, 1976. *Quantitative Analytical  
Chemistry*. 3 ed. Boston. Allyn and Bacon. p.506.

GOLDWATER, L.J., 1971. Mercury in the environment. *Scientific  
American*, 224(5):15-21.

GUTHERZ, E.J., 1970. Characteristics of some larval Bothid  
Flatfish, and development and distribution of larval Spotfin  
Flounder, *Ciclopseta fimbriata* (Bothidae). *Fishery Bulletin*,  
68(2):261-281.

- HAMMOND, A.L., 1971. Mercury in the environment. Natural and human factors. *Science*, 171:788-789.
- HARRISS, R.C., 1971. Ecological implications of mercury pollution in aquatic systems. *Biological Conservation*, 3(4):279-283.
- HEVESY, G. e R. HOBBIE, 1932. Uber die Ermittlung des Bleigehaltes von Gesteinen. *Z. Anal. Chem.*, 88(1):1-6.
- HOLDEN, A.V., 1973. Mercury and organochlorine residue analysis of fish and aquatic mammals. *Pesticide Science*, 4:399-408.
- IVERSEN, E.S., 1968. *Farming the edge of the sea*. London, Fishing News Book. 301p.
- JENSEN, S. e A. JERNELOV, 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, 223:753-754.
- JERNELOV, A. e H. LANN, 1971. Mercury accumulation in food chain. *Oikos*, 22:403-406.
- JOENSUU, O.I., 1971. Fossil fuels as a source of mercury pollution. *Science*, 172:1027-1028.

- JOHNELS, A.G.; T. WESTERMARK; W. BERG; P.I. PERSSON e B. JÖSTRAND, 1967. Pike (*Esox lucius* L.) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment. *Oikos*, 18:323-333.
- KRUG, F.J., 1975. Determinação de mercúrio por diluição isotópica subestequiométrica. Piracicaba, ESALQ/USP, 150p. (Tese de Mestrado).
- MATIDA, Y. e H. KUMADA, 1969. Distribution of mercury in water, bottom mud and aquatic organisms of Minamata Bay, the river Agano and other water bodies in Japan. *Bull. Freshwater Fish. Res. Lab.*, 19(2):73-93.
- McCONNELL, R.H.L., 1962. The fishes of the British Guiana continental shelf, atlantic coast of South America, with notes on their natural history. *J. Linn. Soc. London. Zool.*, 44(301):669-700.
- McCONNELL, R.H.L., 1966. The Sciaenidae fish of British Guiana. *Bull. Mar. Sci.*, 16(1).
- McKIN, J.M.; R.L. ANDERSON; D.A. BENDIT; R.L. SPEHAR e G.N. STOKES, 1976. Effects of pollution on freshwater fish. *J. water Poll. Control. Fed.*, 48(6):1545-1620.

- MERLINI, M., 1971. Heavy metal contamination. In: HOOD, D.W., ed. *Impingement of man on the oceans*. New York, John Wiley, p.461-486.
- MOORE, R.H., 1974. General ecology, distribution and relative abundance of *Mugil cephalus* and *Mugil curema* on the South of Texas coast. *Contrib. Mar. Sci.*, 18:241-255.
- NOMURA, H. e N.A. MENEZES, 1964. Peixes marinhos. In: VANZOLINI, P.E., Coord. *História dos organismos aquáticos do Brasil*. São Paulo (S. ed.) p.343-386.
- NUORTEVA, P. e E. HÄSANEN, 1971. Observations on the mercury content of *Myoxocephalus quadricornis* (L.) (Teleostei, Cottidae) in Finland. *Ann. Zool. Fennici*, 8:331-335
- PRADO FILHO, L.G., 1976. Conservação de alimentos pelo controle de umidade: desidratação, liofilização, controle da pressão osmótica. In: MARTINELLI FILHO et alii, Piracicaba, ESALQ/Depto. Tecnologia Rural. p.48-79 (Apostila).
- PUTMAN, J.J., 1972. Quick silver and slow death. *National Geographic*, 507-527.
- RUZICKA, J. e STARY, 1961. Isotopic dilution analysis by solvent extraction. III- Highly selective determination of trace amounts of mercury. *Talanta*, 8:535-538.

RUZICKA, J. e C.G. LAMM, 1969. Automated determination of traces of mercury in biological materials by substoichiometric radioisotope dilution. *Talanta*, 16:157-168.

SANDELL, E.B., 1959. *Colorimetric determination of trace of metals*. 3 ed. New York, John Wiley - Interscience. p.628.

SANTOS, E., 1952. *Nossos peixes marinhos*. Rio de Janeiro, F. Briquet. 266p.

SANTOS, E.O., 1965. Características climáticas. In: AZEVEDO, H., Coord. *A Baixada Santista, Aspectos Geográficos*. São Paulo, Ed. USP, Vol.1, p.95-150.

SANTOS. Ministério dos transportes. Departamento Nacional de Portos e de vias Navegáveis. Diretoria de Portos, 1970. 2º Relatório Preliminar, 320p.

SEAGRAN, H.L., 1970. Mercury in great lakes fish. *Explorer*, 12(3):14-20.

STICKNEY, R.R.; G.L. TAYLOR e D.B. WHITE, 1975. Food habits of five species of young southeastern United States estuarine Sciaenidae. *Chesapeake Science*, 16(2):104-114.



- UNDERDAL, B., 1971. Mercury in fish and water from a river and a fjord in the Krager region, South Norway. *Oikos*, 22:101-105.
- UTHE, J.F. e E.G. BLIGH, 1971. Preliminary survey of heavy metal contamination of canadian freshwater fish. *J. Fish. Res. B. Canadá*, 28(5):786-789.
- VERNBERG, W.B. e J. VERNBERG, 1972. The synergistic effects of temperature, salinity, and mercury on survival and metabolism of the adult Fiddler Crab, *Uca pugilator*. *Fishery Bulletin*, 70(2):415-420.
- VIETZ, J.R. e L.C. BOAWN, 1969. In: C.A. BLACK (ed). Methods of soil analysis. 2a. ed. Madison, American Society of Agronomy, cap.78, p.1093.
- WOBESER, G.; N.O. NIELSEN; R.H. DUNLOP e F.M. ATTON, 1970. Mercury concentrations in tissues of fish from the Saskatchewan river. *J. Fish. Res. B. Canadá*, 27:830-834.
- WOOD, J.M.; F.S. KENNEDY e C.G. ROSEN, 1968. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature*, 220:173-174.