

Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas

LUIZ DRUDE DE LACERDA e OLAF MALM

Introdução

A POLUIÇÃO ambiental ao nível mundial é um subproduto indesejável do aumento pela demanda por recursos naturais da civilização moderna. Entretanto, desde o surgimento das sociedades humanas, focos localizados de contaminação ambiental ocorreram ao longo dos séculos. Porém, nunca na escala global que testemunhamos hoje. Praticamente, todos os ambientes do planeta encontram-se sob graus variados de contaminação. Mesmo áreas remotas, como o continente antártico, apresentam concentrações de contaminantes como o mercúrio e o chumbo, cuja distribuição é feita em escala global pelo transporte atmosférico, com concentrações acima dos níveis naturais esperados para a região. Assim, a pergunta principal das agências ambientais não é mais se um ambiente está ou não contaminado, mas em que grau ocorre essa contaminação.

De modo geral, podemos dividir os poluentes que mais causam danos aos ecossistemas em dois grandes grupos. O primeiro inclui substâncias presentes nos efluentes de grandes áreas urbanas, especialmente associadas à disposição imprópria de resíduos sólidos (lixo) e ao tratamento inadequado ou inexistente de esgoto sanitário. Os ambientes aquáticos, como rios, estuários e áreas costeiras, são os mais afetados pelos contaminantes gerados por essas fontes. Nesse grupo encontram-se a matéria orgânica, que resulta em um aumento da demanda bioquímica de oxigênio nos sistemas aquáticos, e o excesso de nutrientes – particularmente nitrogênio e fósforo –, que promovem a proliferação de algas e plâncton em águas naturais. O resultado desse tipo de poluição ambiental é a eutrofização dos ecossistemas, caracterizado por um crescimento acelerado de organismos fotossintéticos simples, como algas e bactérias e a eliminação de espécies mais sensíveis às novas condições ambientais, contribuindo ainda mais com o aumento da demanda bioquímica de oxigênio. A continuação do processo de poluição resulta em ambientes anóxicos ou subóxicos, ou seja, com níveis insuficientes de oxigênio para o pleno desenvolvimento da vida aquática. Os países pobres e populosos são os principais agentes desse tipo de poluição, cuja causa está diretamente relacionada à baixa condição de vida da população, sem saneamento básico e tratamento de esgotos sanitários deficientes. Exemplos

clássicos dessa situação são os corpos receptores adjacentes às grandes áreas metropolitanas como a Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, e o Rio Tietê que corta a cidade de São Paulo, por exemplo.

O segundo grupo, composto pelos poluentes de origem industrial e da mineração, inclui substâncias tóxicas, como metais, gases de efeito estufa e poluentes orgânicos, especialmente aqueles gerados pela queima de petróleo. Ao contrário dos contaminantes do primeiro grupo, cujo efeito é geralmente local ou, no máximo, regional, esses têm o poder de afetar o ambiente em escala global. Por exemplo, a emissão de gases de efeito estufa (especialmente de dióxido de carbono e metano) e de metais (como o mercúrio e o chumbo) para a atmosfera origina-se em grande parte na geração de energia pela queima de combustíveis fósseis. Embora os efeitos desses contaminantes sejam bem menos visíveis, seus impactos são muito mais difíceis de remediação. É pouco conhecida a resposta dos ecossistemas naturais à exposição crônica a esse grupo de contaminantes, vários deles, especialmente metais, não são degradáveis, acumulando-se progressivamente nos ecossistemas naturais e afetando seu funcionamento durante décadas ou mesmo séculos. Por exemplo, antigas áreas de mineração, embora desativadas desde o penúltimo século, como os rejeitos da corrida do ouro do Oeste americano, ainda hoje afetam a biota local (Mastrine et al., 1999).

Nas últimas décadas do século passado, o reconhecimento do perigo representado por esses poluentes levou a maior parte dos países do mundo a adotar rígidas legislações ambientais e a alterar processos tecnológicos altamente poluidores. Entretanto, embora tenha havido uma redução significativa das emissões de fontes pontuais, como indústrias, as fontes difusas, como a lavagem de rejeitos dessas atividades dispostos inadequadamente no meio ambiente, o aumento na demanda por combustíveis fósseis e o crescimento das grandes áreas urbanizadas levaram ao aumento relativo da importância dessas fontes ditas difusas, cuja emissão é imprevisível e os efeitos dependentes das características ambientais locais. Além disso, a legislação ambiental em vigor ainda é insuficiente para tratar adequadamente as emissões de fontes difusas. Como resultado, extensas áreas do planeta continuam recebendo grandes cargas de poluentes sob forma crônica, e os eventuais efeitos sobre os ecossistemas naturais ainda são muito pouco conhecidos.

Metais são contaminantes presentes em efluentes de diferentes atividades antrópicas. A maior parte dos metais, entretanto, apresenta compostos com pouca solubilidade em águas, o que resulta em concentrações baixas mesmo quando da emissão pontual de efluentes. Alguns metais em particular são capazes de apresentar espécies químicas estáveis em solução, o que pode resultar em uma acumulação na coluna d'água atingindo concentrações relativamente elevadas e mesmo tóxicas. Dentre esses metais destacam-se o arsênio (As) e o mercúrio (Hg), este último componente ubíquo de diferentes efluentes industriais, agrícolas e que apresenta em diversas regiões níveis naturais relativamente

elevados. O mercúrio é, dentre os metais contaminantes, aquele que apresenta a maior toxicidade, além de ser o único metal capaz de sofrer biomagnificação em quase todas as cadeias alimentares, isto é, sua concentração aumenta conforme aumenta o nível trófico da espécie (Unep, 2002). Isso resulta em exposição ambiental via cadeia alimentar bastante alta para consumidores de níveis tróficos elevados, incluindo o homem. O mercúrio é o único metal que reconhecidamente causou óbitos em humanos em razão de contaminação pela via ambiental, particularmente via ingestão de organismos aquáticos contaminados (Barkay et al., 2003; Dorea et al., 2003). Por apresentar uma espécie química estável na atmosfera como sua forma volátil, o vapor de mercúrio (Hg^0) pode ser transportado em escala global, afetando áreas remotas naturais longe de fontes pontuais de contaminação.

A poluição das águas por mercúrio está associada especialmente à possibilidade de metilação no meio ambiente de sua forma inorgânica Hg^{2+} por bactérias e à complexação com compostos orgânicos dissolvidos que possibilita a manutenção de concentrações relativamente elevadas na coluna d'água e acesso preferencial à biota. O metilmercúrio por ser lipossolúvel é muito bem absorvido pelas membranas biológicas em geral, assim como pelos tratos digestivos de praticamente todas as cadeias alimentares. Esses processos facilitam a permanência e o transporte de mercúrio no meio aquático, assim como transferem a contaminação para ecossistemas bastante afastados da fonte de contaminação. Assim, a organificação do mercúrio acelera a bioacumulação na cadeia alimentar e maximiza seus efeitos sobre riscos em ecossistemas naturais e a saúde humana (Porcella, 1994).

Alguns ambientes e condições ambientais contribuem para maximizar os mecanismos de metilação e complexação orgânica do mercúrio, resultando em processos de contaminação diferenciados. No presente estudo, será discutida a dinâmica de mercúrio em dois sistemas onde, pelas suas características biogeoquímicas dominantes, a contaminação das águas e organismos aquáticos por esse metal é mais acentuada, expondo, mesmo, populações humanas que se utilizam de seus recursos naturais. Esses sistemas são os ambientes aquáticos continentais, incluindo os amazônicos submetidos à influência do garimpo de ouro e áreas estuarinas naturalmente enriquecidas com concentrações elevadas de matéria orgânica dissolvida.

Ambientes aquáticos amazônicos

Nas duas últimas décadas do século passado, dificuldades socioeconômicas de países em desenvolvimento e um aumento dos preços internacionais do ouro levaram a uma verdadeira corrida do ouro em quase todos os países da bacia Amazônica. A amalgamação com mercúrio metálico era o processo utilizado na pré-concentração e extração do ouro. Como resultado, grandes quantidades de mercúrio foram lançadas nos principais rios e na atmosfera do ecossistema amazônico (Lacerda & Salomons, 1998; Malm, 1998).

As altas concentrações de mercúrio encontradas no ecossistema amazônico foram, via de regra, atribuídas à mineração de ouro (Pfeiffer & Lacerda, 1988; Malm et al., 1990; Nriagu, 1992), à presença de solos com concentrações relativamente elevadas de mercúrio de origem natural (Roulet & Lucotte, 1995; Lechler et al., 2000), e ao transporte atmosférico e à deposição de mercúrio de origem antrópica (Hacon et al., 1995, 1997; Lacerda, 1995).

O desmatamento da Amazônia seguido pela conversão dos solos para diferentes usos que vem ocorrendo desde o início da década de 1970, e agravado a partir do século XXI, também é apontado como uma das causas da remobilização do mercúrio seja de origem natural seja de antrópica. A erosão e lixiviação do mercúrio presente nos solos e a sua reemissão para a atmosfera mantêm elevadas concentrações no ecossistema amazônico, mesmo após a diminuição do garimpo de ouro (Almeida et al., 2005; Cordeiro et al., 2002; Lacerda, 1995). Outro fator que também favorece a mobilização do mercúrio e possivelmente a produção de metilmercúrio na Amazônia é a formação de grandes lagos para geração de energia hidroelétrica, via de regra resultando na inundação de extensas áreas florestadas (Malm et al., 2004; Kehrig et al., 1998; Palermo et al., 2004a,b).

Durante o período de atividade garimpeira mais intensa, concentrações elevadas de mercúrio foram medidas em diferentes compartimentos da Amazônia. Após 1998, o garimpo de ouro decresceu ou mesmo desapareceu na maior parte das áreas garimpeiras. Entretanto, concentrações elevadas de mercúrio continuam sendo medidas em peixes e na população humana consumidora (Bastos & Lacerda, 2004; Bastos et al., 2006; Barbosa et al., 2003), sugerindo uma extensa remobilização do mercúrio depositado nos ecossistemas da região. Alguns trabalhos têm relatado a remobilização de mercúrio de solos submetidos a mudanças de uso, particularmente pela retirada da floresta por queimada e sua conversão para pastos e/ou atividades agrícolas (Lacerda et al., 2004; Almeida et al., 2005). Portanto, a expansão do desmatamento para aumentar a área agropecuária poderia ser responsável pela manutenção das elevadas concentrações de mercúrio verificadas. A Figura 1 compara as concentrações de sólidos em suspensão, de mercúrio dissolvido, mercúrio particulado e mercúrio presente no material em suspensão do longo de 1.600 quilômetros do Rio Madeira entre Porto Velho (RO) e sua foz no Rio Amazonas.

A comparação entre os anos de 1997 e 2002 mostra claramente a influência do desmatamento na hidroquímica do Rio Madeira. As concentrações de sólidos em suspensão, particularmente a jusante de Humaitá, que recebe a drenagem da principal área de avanço do cultivo de soja no Estado do Amazonas, aumentaram sensivelmente entre os dois períodos, de cerca de 200 mg.L⁻¹ em 1997 para quase 600 mg.L⁻¹ em 2002 (Figura 1).

A concentração de mercúrio no material particulado em suspensão coletado a jusante de Humaitá em 2002 (~100 ng.g⁻¹) diminuiu em relação a 1997 (~500 ng.g⁻¹), sugerindo a entrada de um material mais empobrecido em mercúrio,

quando comparado ao material ainda sob influência do garimpo em 1997. Ocorreram ainda aumentos na concentração do mercúrio presente em águas, tanto na fração dissolvida quanto na fração particulada. Novamente de forma mais clara a jusante de Humaitá. Esse resultado sugere fortemente que as alterações nos usos dos solos da região resultam na remobilização do mercúrio depositado em solos, e esse processo é o responsável pela manutenção dos elevados níveis de mercúrio medidos nas águas do Rio Madeira, particularmente a jusante de Humaitá.

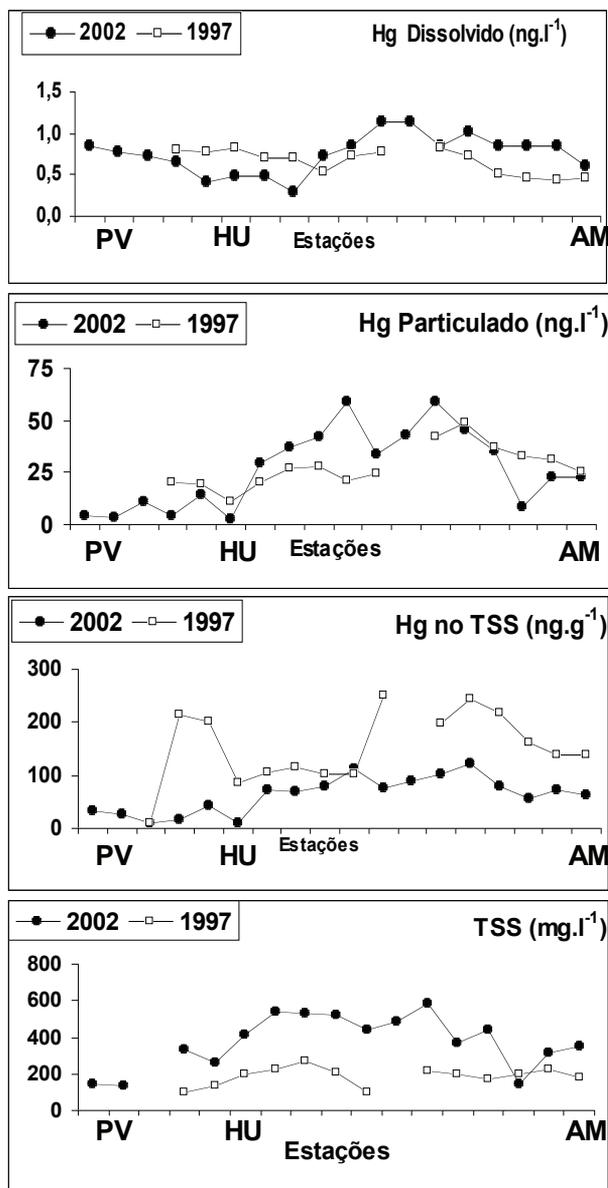


Figura 1

Concentração de mercúrio dissolvido, mercúrio particulado, mercúrio no material em suspensão e o teor de sólidos em suspensão ao longo do Rio Madeira entre Porto Velho (PV), Humaitá (HU) e a foz no Rio Amazonas (AM) em 1997 e 2002.

O mercúrio associado ao material particulado em suspensão tende a sedimentar, enquanto o mercúrio dissolvido encontra-se mais biodisponível e pode ser incorporado pela biota. O processo de metilação do mercúrio, que aumenta significativamente sua biodisponibilidade e acumulação ao longo da cadeia alimentar, é favorecido em ambientes aquáticos anóxicos ou subóxicos, levemente ácidos, com concentrações elevadas de matéria orgânica dissolvida e atividade microbiológica intensa. Em áreas de remanso, lagos marginais e de inundação e em reservatórios artificiais, essas características biogeoquímicas estão mais propensas a ocorrer. Reservatórios da Amazônia, assim como no Sudeste do Brasil, têm sido objeto de diversos estudos em razão de suas situações biogeoquímicas e hidrodinâmicas que favorecem particularmente os mecanismos de metilação do mercúrio com o objetivo de compreender a dinâmica dos processos envolvidos.

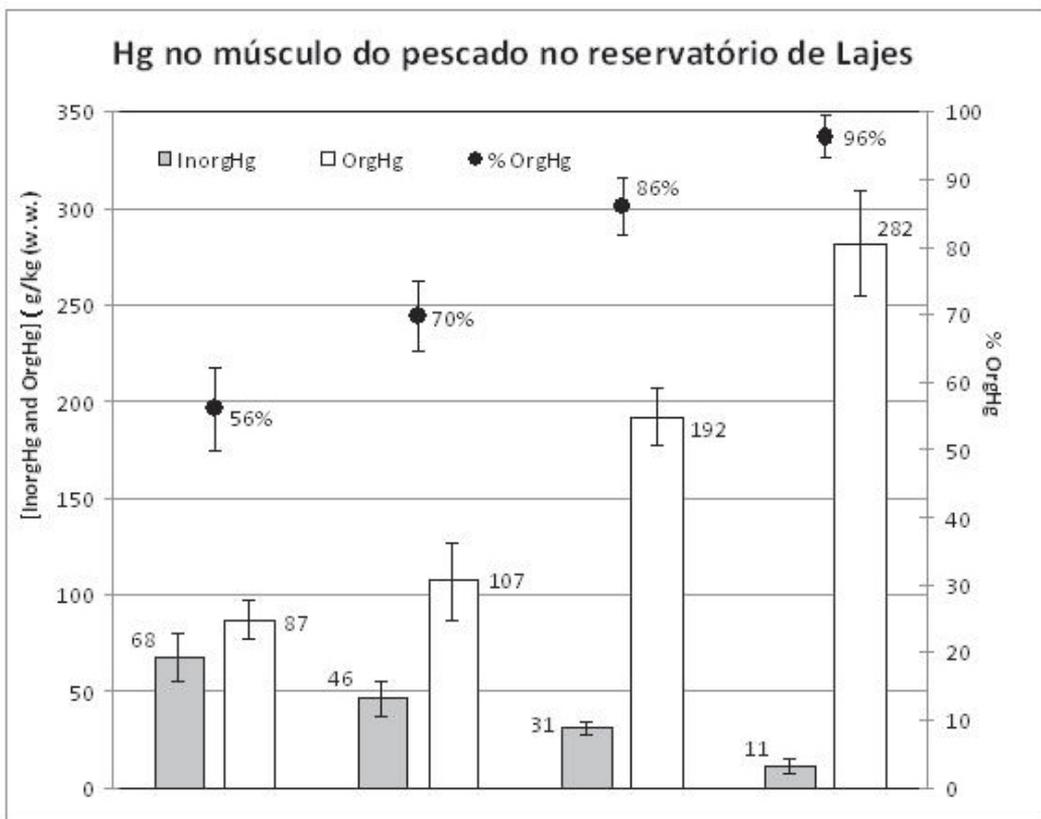
Os reservatórios de criação recente, além de oferecerem as condições citadas que favorecem a metilação do mercúrio, têm uma importante fonte adicional de mercúrio inorgânico, forma mais facilmente metilável por meio da remobilização dos solos e da vegetação alagados para o novo lago artificial. Esse aspecto, entretanto, não será aprofundado neste trabalho. A elevada mobilização do mercúrio das áreas adjacentes, associada às boas condições para organificação do mercúrio, pode significar níveis aumentados no pescado do reservatório por períodos de cinco até trinta anos (Palermo et al., 2002, 2004a,c; Malm et al., 2004). Estudos em reservatórios que são sistemas aquáticos, do ponto de vista hidrodinâmico mais estáveis, têm permitido entender melhor os processos de bioacumulação do mercúrio em sistemas aquáticos continentais brasileiros.

O plâncton é o nível trófico na coluna d'água que apresenta a característica funcional de ser o primeiro elo na cadeia alimentar a incorporar diretamente da água o mercúrio biodisponível. Portanto, apresenta-se como um excelente compartimento para se monitorar sistemas aquáticos. O Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ tem ampliado estudos utilizando-se de análise da distribuição de diferentes formas de mercúrio, total e orgânico, em amostras de fitoplâncton e zooplâncton, e de cada nível trófico no pescado para investigar o comportamento do mercúrio em sistemas aquáticos.

Estudos em diversos reservatórios brasileiros, tanto no Sudeste (Santana, Vigário e Lages) como na Amazônia (Tucuruí, Samuel e Balbina), têm demonstrado que o mercúrio associado ao material particulado em suspensão (e sedimentos) e também ao plâncton apresenta-se especialmente em sua forma inorgânica no início (montante) dos reservatórios, e a ocorrência de um gradiente crescente de importância da forma orgânica ao longo do tempo atinge maiores valores próximo à barragem, sugerindo fortemente a intensificação dos processos de organificação dentro dos reservatórios. As condições mais críticas estão nas áreas mais profundas próximas à barragem. Entretanto, essas se re-

fletem de fato a jusante da barragem. Aqui temos uma terceira consequência negativa dos barramentos: o salto trófico de peixes planctívoros que passam a se alimentar mais de itens de origem animal (Malm et al., 2004; Palermo et al., 2004b).

A Figura 2 apresenta dados do reservatório de Lages, um dos mais antigos do Brasil (aproximadamente cem anos), onde se podem observar de forma quase didática vários aspectos interessantes do comportamento do mercúrio nos sistemas aquáticos. O mercúrio inorgânico presente no sedimento de fundo e material particulado em suspensão é incorporado basicamente pelos peixes detritívoros, mas também em menor escala pelos planctívoros. Os peixes onívoros se alimentam de vários organismos, enquanto os piscívoros são mais especialistas e sua alimentação é principalmente pescados. Como as formas inorgânicas do mercúrio são pouco absorvidas pelo trato digestivo dos peixes (~ 10%) e sua meia-vida biológica é baixa, ele não se acumula ao longo da cadeia alimentar. Já o metilmercúrio é quase totalmente absorvido pelo trato digestivo em todos os níveis tróficos e tem enorme meia-vida, sofrendo então o processo de biomagnificação.

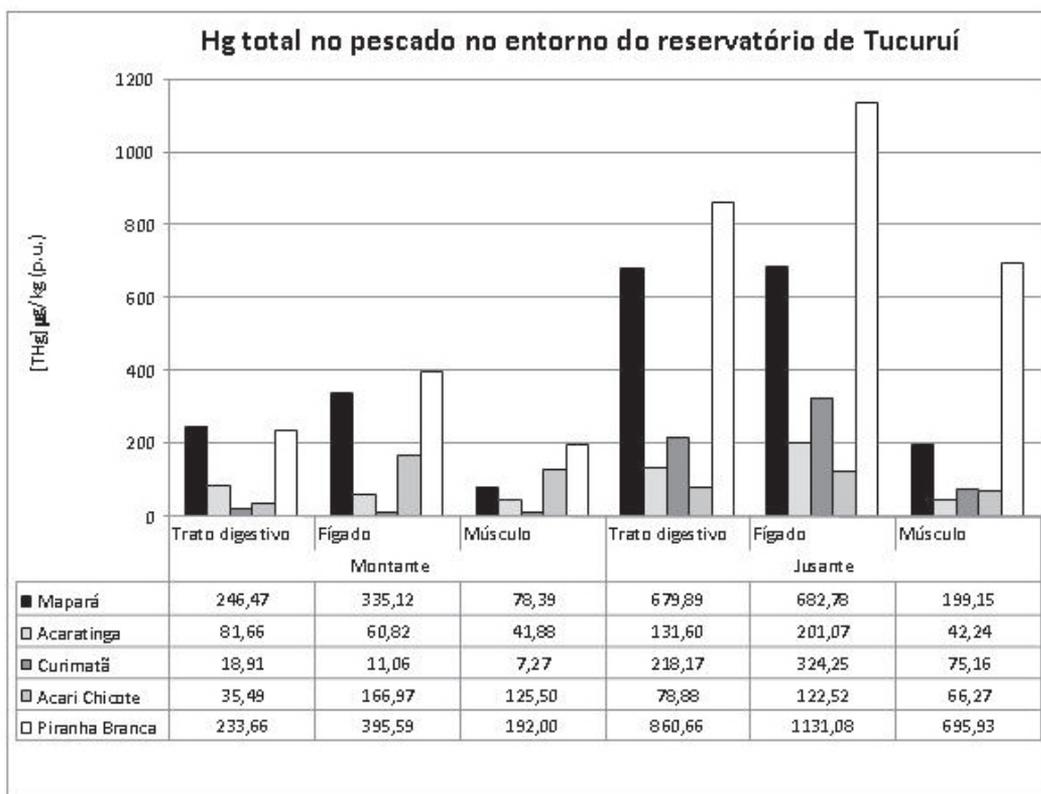


Fonte: Adaptado de Palermo (2002).

Figura 2

Concentração das formas de mercúrio na cadeia alimentar de peixes no reservatório de Lages.

A Figura 3 mostra o que ocorre em um reservatório novo, na Amazônia (Tucuruí), no entorno da barragem onde há um acúmulo de matéria orgânica dissolvida, anoxia; enfim, condições para metilação. Porém, abaixo da barragem, em razão de uma alteração nos hábitos alimentares (foi investigado o conteúdo estomacal), peixes planctívoros (no caso, o Mapará) passam a ingerir muito mais itens de origem animal, e como consequência apresentam níveis de contaminação semelhantes a peixes de topo de cadeia alimentar em jusante (no caso, a piranha branca). Como resultado, toda cadeia alimentar a jusante tem suas concentrações de mercúrio amplificadas.



Fonte: Adaptado de Malm et al. (2004).

Figura 3

Concentrações de mercúrio em tecidos de peixes coletados a montante e a jusante da barragem do reservatório de Tucuruí (PA).

O acari-chicote, um detritívoro que geralmente incorpora mercúrio inorgânico dos sedimentos de fundo, abaixo da barragem, apresenta menores valores como decorrência da alta capacidade de lixiviação das águas ricas em matéria orgânica dissolvida lançadas oriundas do fundo do lago a montante. Já foi bem demonstrado que a jusante encontramos sempre os menores valores de mercúrio nos sedimentos de todo o sistema. As duas espécies onívoras já apresentam maiores valores de mercúrio também por comprovadas mudanças nos hábitos alimentares.



Foto Folha Imagem/Alberto César Araújo - 11.7.2007

Garimpeiros no Rio Juma, em Novo Aripuanã, município do Estado do Amazonas (AM).

Disponibilidade de mercúrio em estuários

Diversas regiões estuarinas brasileiras têm registrado problemas de contaminação por metais, em particular de mercúrio. Os estuários são regiões de interface continente-oceano que apresentam características físico-químicas singulares que podem resultar em uma acumulação de substâncias poluentes. Os estuários atuam como mediadores do transporte de poluentes do continente para o mar, agindo como reatores biogeoquímicos que alteram a biodisponibilidade do mercúrio. Um dos processos mais importantes é a complexação do mercúrio com a matéria orgânica dissolvida que aumenta a solubilidade e estabilidade do mercúrio em águas, favorecendo sua incorporação pelas cadeias alimentares e sua exportação para águas costeiras adjacentes (Paraquetti et al., 2004).

Na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, esses processo vêm sendo investigados por pesquisadores do Instituto do Milênio Estuários há vários anos. A baía de Sepetiba recebe importante contribuição de efluentes urbanos e industriais de atividades localizadas em sua bacia e também contribuição significativa da transposição da bacia do Rio Paraíba do Sul que atravessa a região mais industrializada no país. Balanços realizados ao longo da transposição das águas daquele rio para a baía de Sepetiba mostram que até 30% da carga total de mercúrio que atinge a baía é originada nas águas do Rio Paraíba do Sul (Molisani et al., 2007).

Estudos realizados sobre transporte, distribuição e especiação do mercúrio em águas da baía de Sepetiba mostram que ao longo do transporte pelo gradiente estuarino da baía ocorre um aumento relativo das espécies reativas solúveis de mercúrio, sugerindo que a baía possa atuar como exportadora de formas biodisponíveis de mercúrio para as águas da plataforma continental adjacente. Esse resultado tem sido observado em outros estuários brasileiros, mesmo naqueles onde não existem fontes pontuais significativas deste elemento (Marins et al., 2002).

O fluxo anual de mercúrio para a baía foi estimado em de 201 kg/ano, sendo 94,5% na forma de mercúrio particulado e 5,5% como frações de mercúrio dissolvido. De uma maneira geral, o conteúdo total de mercúrio na baía de Sepetiba pode ser dividido em duas frações: uma fração particulada, que representa 45% do conteúdo total de mercúrio na baía, e uma fração dissolvida que representa 55% do conteúdo total de mercúrio. A fração dissolvida apresenta cerca de 40% do mercúrio sob formas orgânicas, 13% de mercúrio reativo (Hg^{2+}) e 1% de mercúrio elementar (Hg^0). Esses resultados demonstram que a fração particulada domina (45%) o transporte de mercúrio na baía, enquanto a fração orgânica de mercúrio representa a forma predominante na fase dissolvida (Paraquetti et al., 2004).

A Figura 4 apresenta a distribuição de mercúrio total e sua relação com o percentual de mercúrio reativo, isto é, aquela fração da concentração total presente na água que se encontra imediatamente disponível para absorção pela biota, ao longo do gradiente estuarino da baía de Sepetiba. Existe uma relação

direta entre a concentração total de mercúrio presente na água e a concentração de mercúrio reativo. Ocorre um aumento significativo da concentração de mercúrio total da porção interna da baía, onde deságuam os principais rios, para valores de até 5 ng.L⁻¹, em relação a porção externa (~1 ng.L⁻¹). As concentrações de mercúrio reativo também aumentam na porção interna para valores de até 1,7 ng.L⁻¹ em relação à porção externa (<1 ng.L⁻¹) (Figura 4a). Entretanto, o percentual de mercúrio biodisponível (reativo) em relação à concentração total (Figura 4b) é menor na região interna (<40%) do que na região externa da baía, onde atinge até 90% da concentração total (Paraquetti et al., 2007), sugerindo um aumento significativo em sua biodisponibilidade.

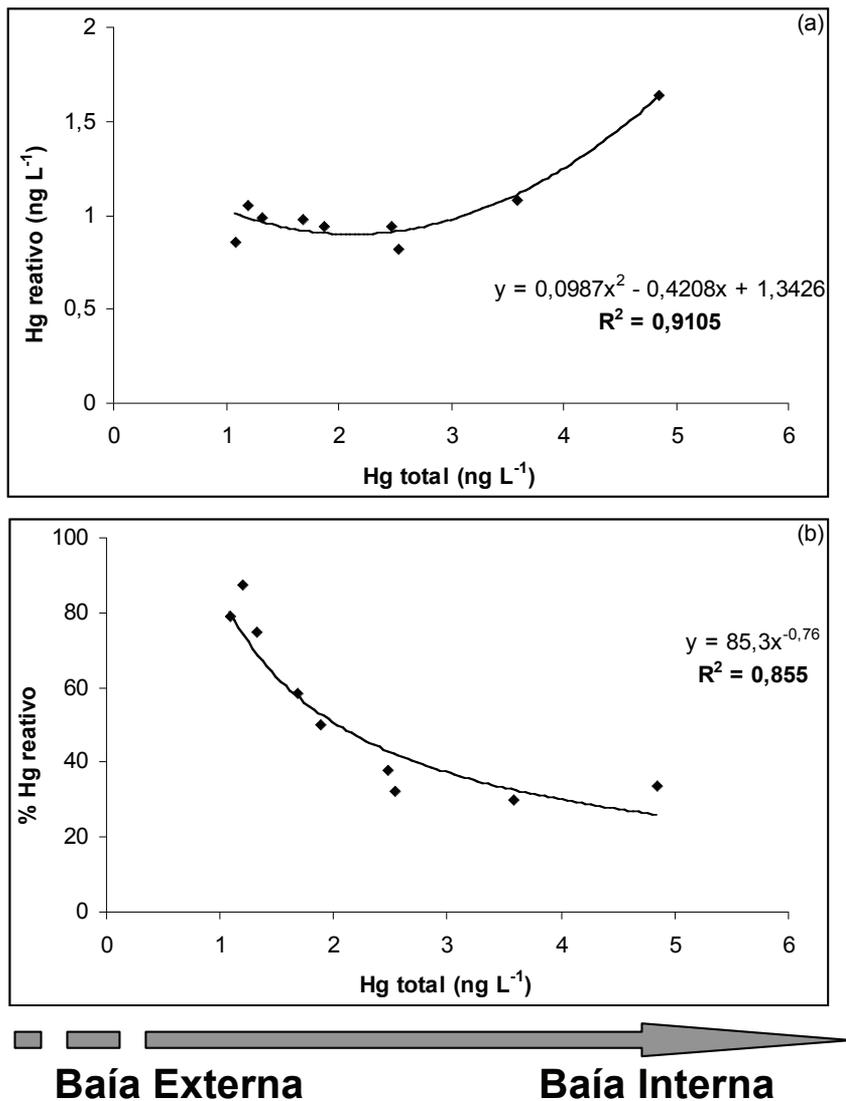


Figura 4

Relação entre a concentração de mercúrio total e a fração biologicamente disponível em águas da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.

Estudos realizados durante ciclos de maré na entrada da baía de Sepetiba sugerem que, embora a principal forma de mercúrio que entra na baía de Sepetiba seja a particulada, o mercúrio orgânico dissolvido na água é a principal forma de transporte do metal para sistemas aquáticos adjacentes na plataforma continental ou na baía da Ilha Grande.

O aumento da reatividade do mercúrio ao longo do transporte estuário ocorre simultaneamente ao aumento da concentração de mercúrio orgânico (Figura 5a) e está associado à sua complexação com a matéria orgânica dissolvida, demonstrado pela significativa correlação entre as duas variáveis (Figura 5b) (Marins et al., 2002; Paraquetti et al., 2004; Miolisani et al., 2007). A complexação com a matéria orgânica dissolvida resulta em elevada biodisponibilidade de mercúrio, mesmo em áreas sem fontes pontuais significativas desse metal, como ao longo de litorais tropicais dominados por ecossistemas de manguezal, caracteristicamente ricos em matéria orgânica dissolvida (Lacerda et al., 2001). Como resultado, a biodisponibilidade do mercúrio aumenta paradoxalmente em regiões mais afastadas da fonte.

Na baía de Sepetiba, concentrações relativamente elevadas de mercúrio foram relatadas para peixes coletadas na área mais externa da baía e mesmo na região adjacente da baía da Ilha Grande (Marins et al., 1998), mais afastadas em relação à principal fonte de entrada de mercúrio na baía mediante as descargas fluviais. Embora a concentração total de mercúrio seja maior nas áreas internas da baía, sua biodisponibilidade é menor.

Em áreas do litoral do Estado do Ceará, caracteristicamente isentas de fontes pontuais de mercúrio, resultados semelhantes foram obtidos (Lacerda et al., 2007). As concentrações de mercúrio total e mercúrio orgânico determinadas em diferentes populações da garoupa-piraúna *Cephalopholis fulva* capturadas em águas costeiras e em bancos oceânicos mostraram-se bem diferentes. A comparação entre as duas populações permitiu investigar o efeito da proximidade de fontes sobre as concentrações e a especiação de mercúrio em músculo e fígado dessa espécie. As concentrações médias de mercúrio total em músculo ($104 \text{ ng.g}^{-1} \text{ w.w.}$) e fígado ($2,865 \text{ ng.g}^{-1} \text{ w.w.}$), e as concentrações de mercúrio orgânico em músculo ($169 \text{ ng.g}^{-1} \text{ w.w.}$) e fígado ($1,038 \text{ ng.g}^{-1} \text{ w.w.}$) foram muito maiores na população capturada nos bancos oceânicos do que na população costeira. As concentrações das duas formas químicas de mercúrio foram significativamente maiores no fígado do que na musculatura. As concentrações de mercúrio total e mercúrio orgânico na musculatura e no fígado de *C. fulva* mostraram-se positivamente correlacionadas com o tamanho do animal, sugerindo um processo de bioacumulação. Entretanto, na população costeira somente as concentrações dessas espécies de mercúrio na musculatura apresentaram correlações significativas com o tamanho do animal. Embora o ambiente costeiro seja relativamente enriquecido em mercúrio em relação aos bancos oceânicos, as maiores concentrações foram verificadas na população oceânica de *C. fulva*.

A correlação significativa entre mercúrio orgânico no músculo e tamanho do animal sugere uma maior biodisponibilidade do mercúrio em águas oceânicas, quando comparada às águas costeiras, de forma similar aos resultados obtidos na baía de Sepetiba.

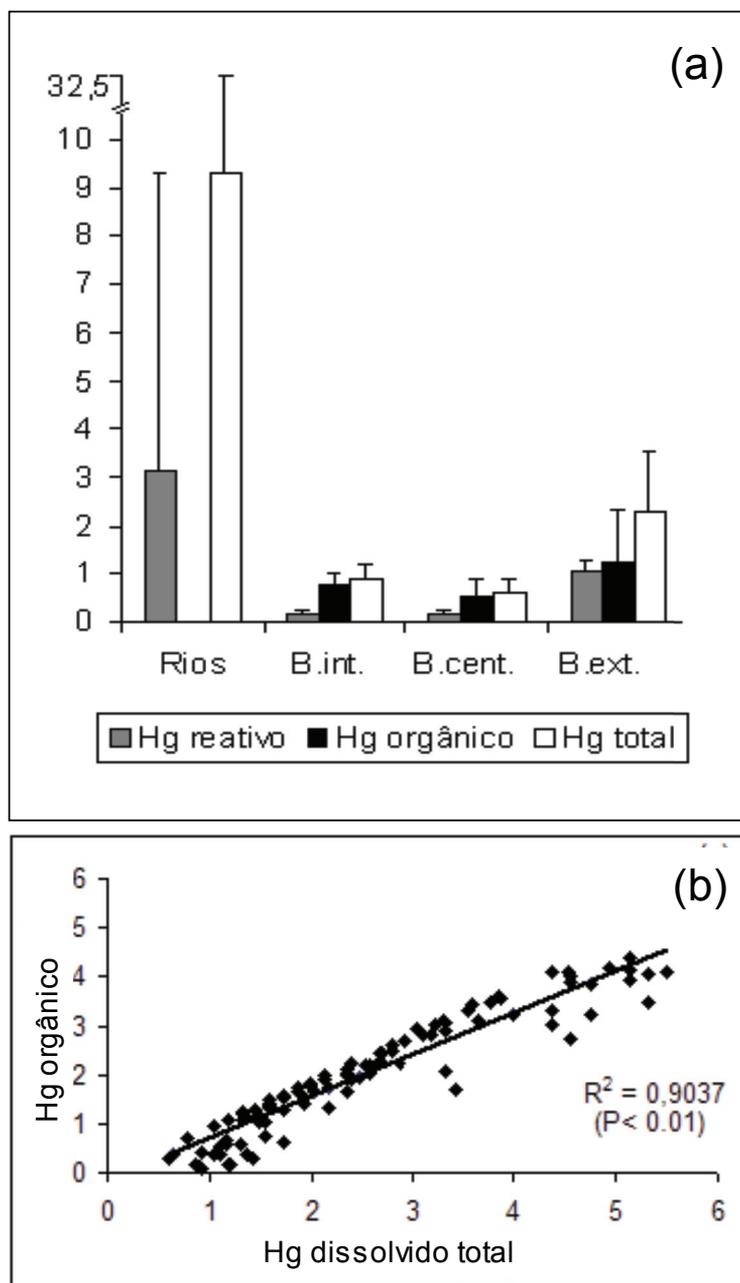


Figura 5

Distribuição de espécies de mercúrio em águas da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, e a correlação entre as concentrações de mercúrio dissolvido total e mercúrio orgânico. Todas as concentrações em ng.L⁻¹.



Foto Folha Imagem/Patrícia Santos - 17.9.1998

Revoada de urubus nas águas contaminadas da baía de Sebetipa, no Rio de Janeiro (RJ).

Conclusões

Alguns corpos d'água com características favoráveis à mobilização do mercúrio e sua organificação merecem mais atenção por parte dos pesquisadores e gestores do meio ambiente. Assim, sistemas aquáticos com as características citadas como subanoxia, anoxia, baixo pH, elevada matéria orgânica dissolvida devem ser preservados e evitadas quaisquer interferências humanas em suas drenagens, pois os efeitos tóxicos de metais (principalmente o mercúrio), mesmo de outros contaminantes, podem ser amplificados. A matéria orgânica dissolvida é capaz de formar complexos com vários contaminantes e os mantém solúveis e por mais tempo na coluna d'água, aumentando sua biodisponibilidade à biota. Rios de água preta, como o Rio Negro, já apresentam naturalmente elevados valores de mercúrio em suas águas, e conseqüentemente na biota associada. Sua bacia de drenagem deveria ser muito mais protegida por essa razão.

Reservatórios na região amazônica, em razão de pequenas variações sazonais de temperatura, algumas vezes permanecem anos estratificados (sem mistura das camadas profundas anóxicas), o que favorece a formação dos microambientes críticos; anóxicos ou subóxicos, ácidos e com matéria orgânica dissolvida. Esses microambientes funcionam como reatores que podem maximizar a metilação do mercúrio ou solubilizar outras substâncias tóxicas; portanto, devem ser sempre monitorados, especialmente nas regiões de jusante das barragens.

O processo de eutrofização resultante do lançamento de esgotos em corpos d'água também pode ser crítico, pois pode criar essas condições que potencializam os efeitos das substâncias tóxicas por tornarem essas mais solúveis e biodisponíveis, como no caso de diversos estuários ao longo da costa brasileira.

A contaminação ambiental por mercúrio é uma realidade, apesar da diminuição das fontes pontuais nas últimas três décadas e da implementação de uma legislação ambiental mais rígida. A grande quantidade de mercúrio emitida por atividades humanas no último século encontra-se, em várias situações, passível de remobilização por processos antrópicos, naturais e também pelas variações climáticas globais e de mudanças nos usos dos solos.

Uma vez que a relação carga/efeito não depende mais da dimensão das emissões pontuais e sim de emissões de fontes difusas e dos processos de remobilização do mercúrio acumulado no ambiente, torna-se muito mais importante conhecer os processos biogeoquímicos controladores da dinâmica de mercúrio no ambiente do que propriamente os processos antrópicos que o geraram. Assim, torna-se possível a construção de cenários que permitam entender e prever os efeitos da contaminação por mercúrio no Antropoceno.

Agradecimentos

Este estudo faz parte das atividades do projeto Instituto do Milênio (Proc. n.420.050-2005-1) e contou com suporte de diversos programas de apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, incluindo bolsas de produtividade à pesquisa concedidas aos autores.

[...] Dizem os habitantes dessas regiões que preferem beber as águas barrentas do Madeira, às águas transparentes, crystallinas, mas traiçoeiras e doentias de seus afluentes. [...] As águas do Madeira acarretam grande copia de argila. Essa água conservada sem agitação deixa depositar as particulas em suspensão e assas pela atracção capilar que exercem sobre os bacterios acarretam-nos na precipitação, livrando delles a água: é o processo de auto-purificação das águas barrentas, já bem conhecido. Não assim os rios de águas claras cujos bacterios se mantem em suspensão e podem infectar aqueles que della usam [...]

(Dr. Oswaldo Gonçalves Cruz em *Considerações sanitarias do Rio Madeira*, 1910)

Comentário dos autores:

O texto citado, escrito há quase cem anos, observa a capacidade das águas ricas em matéria orgânica de manter em solução agentes patogênicos causadores de doenças. O que estamos aprendendo hoje é que a introdução de matéria orgânica nos corpos d'água, em princípio degradável, pode de fato mobilizar substâncias tóxicas do sedimento de fundo e disponibilizá-las para biota. Essas alterações nos ambientes aquáticos podem ser mais críticas quanto os próprios lançamentos de poluentes. Isso reforça a necessidade de tratarmos os nossos lançamentos e alterarmos o mínimo os corpos d'água.

Referências bibliográficas

ALMEIDA, M. D. et al. Mercury loss from soils following conversion from Forest to pasture in Rondônia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution*, v.137, p.179-86, 2005.

- BARKEY, T. et al. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Review*, v.27, p.355-84, 2003.
- BARBOSA, A. C. et al. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.45, n.2, p.235-46, 2003.
- BASTOS, W. R. et al. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment*, v.368, p.344-51, 2006.
- BASTOS, W. R.; LACERDA, L. D. Mercúrio na Bacia de Drenagem do Rio Madeira, Rondônia. *Geochimica Brasiliensis*, v.18, p.99-114, 2004.
- CORDEIRO, R. C. et al. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT). *The Science of the Total Environment*, v. 293, p.247-56, 2002.
- DOREA, J. G. et al. Mercury in hair and in fish consumed by Riparian women of the Rio Negro, Amazon, Brazil. *International Journal of Environmental Health Research*, v.13, p.239-48, 2003.
- HACON, S. et al. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. *Water, Air, Soil Pollution*, v.80, p.273-83, 1995.
- HACON, S. et al. Risk assessment of mercury in Alta Floresta, Amazon Basin-Brazil. *Water, Air, Soil Pollution*, v.97, p.91-105, 1997.
- KEHRIG, H. et al. Methylmercury in fish and hair samples from Balbina Reservoir, Brazilian Amazon. *Environmental Research*, v.77, p.84-90, 1998.
- LACERDA, L. D. Amazon mercury emissions. *Nature*, v.374, p.20-1, 1995.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. *Mercury from gold and silver mining*. A chemical time bomb? Berlin: Springer Verlag, 1998.
- LACERDA, L. D. et al. Dissolved mercury concentrations and reactivity in mangrove waters from the Itacurussá Experimental Foresta, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Wetlands Ecology & Management*, v.9, p.323-31, 2001.
- _____. Effect of land use change on the mercury distribution in soils from Alta Floresta, southern Amazon. *Environmental Pollution*, v. 129, p. 247-255, 2004.
- _____. Total-Hg and organic-Hg in *Cephalopholis fulva* (Linnaeus, 1758) from inshore and offshore waters of NE Brazil. *Revista Brasileira de Biologia*, v. 67, p.493-98, 2007.
- LECHLER, P. J. et al. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *The Science of the Total Environment*, v.260, p.87-96, 2000.
- MALM, O. Goldmining as a source of Mercury exposure in the Brazilian Amazon *Environmental Research*, v.77, p.73-8, 1998.
- MALM, O. et al. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river Basin, Amazon/Brazil. *Ambio*, v.19, n.1, p.11-5, 1990.
- _____. Transport and cycling of mercury in Tucuruí reservoir, Amazon, Brazil: 20 years after fulfillment. *RMZ Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1195-8, 2004.

MARINS, R. V. et al. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, southeastern Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, v.61, p.57-64, 1998.

_____. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos Rios Ceará e Pacotí, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v.16, p.37-48, 2002.

MASTRINE, J. A. et al. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining sites in southeastern USA. *Applied. Geochemistry*, v.14, p.147-58. 1999.

MOLISANI, M. M. et al. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Research*, v.41, p.1929-38, 2007.

NRIAGU, J. O. et al. Mercury pollution in Brazil. *Nature*, v.356, p.389, 1992.

PALERMO, E. F. A. *Avaliação dos níveis naturais de mercúrio e metilmercúrio no Reservatório de Ribeirão das Lages, RJ*. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PALERMO, E. F. A. et al. Mercúrio e metilmercúrio em plâncton, peixe, material particulado em suspensão e sedimento superficial de um antigo reservatório tropical, Brasil. In: PEREIRA, M. A. (Org.). *Estudos sobre contaminação ambiental na Península Ibérica*. Viseu: Piaget, 2002. v.1, p.219-27.

PALERMO, E. F. A. et al. Mercury and methylmercury in suspended particulated matter and sediments of a slightly impacted reservoir of Brazil. *RMZ. Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1289-91, 2004a.

PALERMO, E. F. A. et al. Inorganic and methyl mercury in food chain from a Brazilian reservoir. *RMZ. Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1103-6, 2004b.

_____. Mercury level increase in fish tissues downstream the Tucuruí reservoir, Brazil. *RMZ. Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1292-4, 2004c.

PARAQUETTI, H. H. M. et al. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, v.38, p.1439-48, 2004.

_____. Mercury speciation changes in waters of Sepetiba Bay during tidal events and different seasons. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, v.18, p.1259-69, 2007.

PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environmental Technology Letters*, v.9, p.325-30, 1988.

PORCELA, D. B. Mercury in the Environment: Biogeochemistry. In: WATRAS, C. J.; HUCKABEE, J. W. (Ed.) *Mercury pollution: integration and synthesis*. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1994. p.2-7.

ROULET, M.; LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air & Soil Pollution*, v.80, p.1079-85, 1995.

UNEP – United Nations Environment Program. *Chemicals: Global Mercury Assessment*. Geneva, 2002.

RESUMO – O processo de contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos é discutido, levando-se em consideração as características biogeoquímicas atuantes nesses sistemas que resultam em uma maior mobilização e biodisponibilidade do mercúrio para incorporação na cadeia alimentar, eventualmente aumentando a exposição humana ao metal. Traça-se um paralelo entre sistemas aquáticos amazônicos e estuários, ambientes que, pela elevada capacidade de complexação do mercúrio por compostos orgânicos dissolvidos, tendem a manter esse elemento sob formas biodisponíveis, aptas a sofrerem metilação e biomagnificação por meio da cadeia alimentar.

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio, Contaminação, Amazônia, Estuários, Biodisponibilidade.

ABSTRACT – Mercury contamination in aquatic ecosystems in Brazil is discussed by comparing the biogeochemical characteristics resulting in increasing mobilization and bioavailability to food chains and eventually increasing human exposure to mercury. We compare key Amazonian systems and some estuaries, which due to the high complexing capacity of Hg by dissolved organic matter; maintain elevated concentrations of mercury under readily bioavailable forms, able to undertake methylation and biomagnification through food chains.

KEYWORDS: Mercury, Contamination, Amazon, Estuaries, Bioavailability.

Luiz Drude de Lacerda é professor titular do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense e professor visitante do Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Biogeoquímica Costeira. @ – pgcmt@labomar.ufc.br

Olaf Malm é professor titular e atual diretor do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca. @ – olaf@biof.ufrj.br

Recebido em 17.6.2008 e aceito em 23.6.2008.