

## BIOCONCENTRAÇÃO E BIOMAGNIFICAÇÃO DE METILMERCÚRIO NA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO

Helena A. Kehrig\* e Olaf Malm

Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-902 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Elisabete F. A. Palermo

Núcleo de Estudos Limnológicos, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, 22290-240 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Tércia G. Seixas, Aída P. Baêta e Isabel Moreira

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22543-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 4/2/10; aceito em 7/10/10; publicado na web em 26/1/11

BIOCONCENTRATION AND BIOMAGNIFICATION OF METHYLMERCURY IN GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO. Methylmercury was determined in water and aquatic biota from Guanabara Bay. Trophic transfer of methylmercury was observed between trophic levels from prey (microplankton, mesoplankton and fish with different feeding habits) to top predator (pelagic - demersal fish). Top predator fish presented the highest methylmercury concentrations ( $320.3 \pm 150.7 \mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt.), whereas microplankton presented the lowest ( $8.9 \pm 3.3 \mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt.). The successive amplification of methylmercury concentrations and its bioconcentration factor with increasing trophic levels from base to top indicate that biomagnification may be occurring along the food web. Results suggest the importance of feeding habits and trophic level in the bioaccumulation of methylmercury by aquatic biota.

Keywords: biotransference of methylmercury; water and organisms; trophic levels.

### INTRODUÇÃO

Existe uma grande preocupação com relação ao aumento da poluição ambiental resultante do incremento do emprego intensivo e extensivo de produtos químicos, da liberação de substâncias potencialmente tóxicas, dos lançamentos de efluentes industriais e urbanos, bem como de seus efeitos para os ecossistemas e, conseqüentemente, para o homem.<sup>1</sup> Com o aumento das atividades industriais, agrícolas e mineradoras, bem como o crescimento populacional observados no último século, uma série de contaminantes (matéria orgânica, poluentes orgânicos e um grande número de compostos metálicos) vem sendo liberada para o meio ambiente, principalmente para a atmosfera e os ecossistemas aquáticos.<sup>2</sup> Os contaminantes de compostos metálicos presentes nos efluentes das atividades antrópicas apresentam pouca solubilidade na água resultando, então, em baixas concentrações, mesmo em locais próximos às suas emissões pontuais, via efluente. Entretanto, em ambientes estuarinos, os contaminantes metálicos estão preferencialmente associados ao material particulado em suspensão, que lhes serve de veículo para áreas mais distantes das suas fontes.<sup>3</sup>

Dentre os diferentes metais que despertam interesse ambiental, presentes nos efluentes industriais e agrícolas e que, também, em diversas regiões apresentam concentrações naturais relativamente elevadas, encontra-se o mercúrio (Hg). A exposição ambiental ao Hg via cadeia alimentar, principalmente para consumidores de nível trófico superior, incluindo-se o homem, é significativamente maior, uma vez que este metal apresenta alta toxicidade e capacidade de sofrer biomagnificação ao longo das cadeias tróficas.<sup>4</sup> Este metal na sua forma orgânica mais tóxica, metilmercúrio (MeHg), é bioacumulado em até um milhão de vezes ao longo da cadeia trófica aquática, desde a sua base (microorganismos e plâncton) até os organismos de topo (peixes predadores

e mamíferos) através de adsorção na superfície corporal e, principalmente, pela ingestão de alimento (peixes, crustáceos e cefalópodes).<sup>5</sup>

O metilmercúrio é um agente neurotóxico que apresenta grande risco, principalmente, para os organismos de níveis tróficos superiores, dentre os quais se inserem os seres humanos quando fazem uso do pescado como fonte proteica.<sup>6</sup> Como a biota aquática apresenta uma relação direta com o ambiente, torna-se passível de ser empregada como indicadora dos efeitos adversos; sendo assim, os peixes predadores que apresentam as maiores concentrações de Hg e, conseqüentemente, de MeHg se configuram como os organismos mais sensíveis a esse elemento; além da carga deste metal assimilada e acumulada nos seus tecidos a partir da alimentação, estes organismos de topo de cadeia podem ser considerados excelentes indicadores da qualidade ambiental.<sup>7</sup> Várias espécies de peixe, que também são consideradas como importantes recursos pesqueiros marinhos, utilizam os estuários como áreas de criação e berçário nas fases iniciais de seu desenvolvimento.<sup>8</sup>

Os estuários são áreas costeiras mais produtivas do que os ambientes adjacentes a elas, uma vez que apresentam um ecossistema mais rico em nutrientes e, também, possuem características físicas e químicas que favorecem a produção biológica.<sup>9</sup> Entretanto, os estuários são os ecossistemas costeiros mais pesadamente degradados pela ação antrópica, em que eventos ligados à morte de organismos marinhos e à observação de várias doenças que os afligem, vêm sendo reportados na literatura.<sup>10</sup> Assim sendo, são áreas importantes para que se desenvolvam pesquisas sobre os níveis de metais nos diversos compartimentos. Este fato é decorrência de que historicamente foram as primeiras regiões ocupadas por assentamentos humanos, portos e pela instalação de complexos industriais.

A região costeira do estado do Rio de Janeiro apresenta grandes centros urbanos e industriais, os quais geralmente lançam nos sistemas aquáticos dejetos resultantes de suas atividades, tais como esgoto doméstico, efluentes industriais, agrotóxicos etc., sem o devido trata-

\*e-mail: kehrig@biof.ufrj.br

mento prévio.<sup>11</sup> Uma das regiões costeiras mais atingidas por esse tipo de contaminação no Estado do Rio de Janeiro é a Baía de Guanabara (Figura 1S, material suplementar), que recebe impactos na forma de esgoto doméstico, efluentes industriais não tratados, provenientes de uma área densamente populosa com mais de 10.000 indústrias, além de uma intensa atividade portuária e um complexo polo petroquímico.<sup>11,12</sup> Nesta baía, uma importante fonte de mercúrio é uma indústria de produção de cloro e soda, que se localiza na região mais poluída de sua bacia de drenagem, na porção noroeste. Alterações na sua bacia de drenagem, iniciadas desde o início do século XIX, vêm causando intensa degradação ambiental. Como consequências, a baía apresenta elevada taxa de sedimentação,<sup>13</sup> altas concentrações de metais tóxicos e hidrocarbonetos nos sedimentos e mudanças nas comunidades pelágicas e bentônicas.<sup>14</sup> A Baía de Guanabara, que é um dos principais ecossistemas costeiros produtivos do estado do Rio de Janeiro, apresenta condições eutróficas, com alta densidade de fitoplâncton e elevadas concentrações de nutrientes, resultando em águas com alta produção biológica.<sup>14</sup> A eutrofização produz mudanças na qualidade da água, incluindo a redução de oxigênio dissolvido e da biodiversidade aquática e, conseqüentemente, a perda da qualidade cênica que pode gerar a morte extensiva de peixes, podendo levar a graves conseqüências relacionadas à saúde pública.<sup>15</sup>

Neste trabalho, foram avaliadas as concentrações de metilmercúrio (MeHg) ao longo da cadeia trófica da Baía de Guanabara, desde a sua base (comunidade planctônica) até o seu topo representado pelo peixe predador, vulgarmente conhecido como peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) com o intuito de se verificar a transferência trófica e a biomagnificação desta forma organometálica do mercúrio. Para este propósito, em 2005, foram coletadas no interior da Baía de Guanabara amostras de água, comunidade planctônica (micro e mesoplâncton), mexilhão (*Perna perna*) e sete espécies de peixe com diferentes hábitos alimentares (*Sardinella brasiliensis* - sardinha, *Mugil liza* - tainha, *Bagre bagre* - bagre, *Orthopristis ruber* - cocoroca, *Micropogonias furnieri* - corvina, *Centropomus undecimalis* - robalo e *Trichiurus lepturus*).

Também foi calculado o fator de bioconcentração (FBC), que compara a incorporação do metilmercúrio pela biota aquática através da água. Entretanto, deve-se observar que neste trabalho empregou-se o conceito de bioconcentração e não, o de bioacumulação; uma vez que a bioconcentração se refere à tendência de um determinado agente químico (metilmercúrio) ser acumulado pela biota somente através da água, e a bioacumulação ocorre através de todas as fontes do ambiente, isto é, através da água e do alimento.<sup>16</sup> O fator de bioconcentração foi quantificado através da razão entre a concentração do metilmercúrio presente na biota aquática de interesse e a concentração deste agente químico dissolvido na coluna d'água<sup>17</sup> ( $[\text{MeHg}]_{\text{dissolvido}} / [\text{MeHg}]_{\text{biota}}$ ) resultando, então, em um incremento na concentração do MeHg nos tecidos da biota.<sup>16</sup>

O emprego desse conjunto de diferentes espécies de organismos aquáticos possibilitou se comparar a concentração de MeHg de acordo com a posição trófica de cada espécie, uma vez que é um fator que influi significativamente na acumulação deste contaminante pela biota estudada. Como resultado, tem-se um quadro mais completo das vias de acumulação, transferência e magnificação dessa forma de mercúrio orgânico, tão tóxica para a biota aquática e, conseqüentemente, para os seres humanos que a consomem.

Na última década alguns estudos foram desenvolvidos a respeito da bioacumulação de metilmercúrio na Baía de Guanabara,<sup>18,19</sup> porém poucos dados estão disponíveis a respeito da sua distribuição na base da cadeia (seston e comunidade planctônica) e ao longo da teia trófica desta baía.<sup>20,21</sup> Assim sendo, este trabalho apresenta novos dados a respeito da bioacumulação e biotransferência de metilmercúrio ao longo da cadeia trófica da Baía de Guanabara.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Coleta e preparo das amostras

As amostras de água e organismos planctônicos foram coletadas durante o dia nas águas superficiais ( $\pm 1,0$  m), na maré de quadratura e lua nova, em 5 pontos distintos (Figura 1S, material suplementar) da Baía de Guanabara, em agosto de 2005. As amostras de água foram coletadas de acordo com o método 1669 da US EPA,<sup>22</sup> nos pontos indicados na Figura 1S. Foram utilizadas garrafas PET com tampas descontaminadas previamente com  $\text{HNO}_3$ , que foram mantidas em contato com uma solução diluída de  $\text{HNO}_3$  até o momento da coleta. Antes de cada amostra ser coletada, a solução diluída de  $\text{HNO}_3$  foi dispensada da garrafa e esta foi rinçada por três vezes com a água ambiente. As amostras foram então coletadas nas garrafas e posteriormente adicionados cerca de 5 mL de uma solução 10% v/v de  $\text{HNO}_3$ . Em campo alguns parâmetros físicos e químicos (temperatura, salinidade, pH e oxigênio dissolvido) foram medidos nas amostras de água superficial em cada ponto de coleta, empregando-se uma sonda eletrônica multiparamétrica *Switch Gear* tipo MC5, Londres. No laboratório, as amostras de água foram filtradas em filtros de fibra de vidro de 1,2  $\mu\text{m}$  da Millipore, previamente calcinados à 450 °C por 24 h, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Posteriormente, os filtros foram liofilizados. Foram utilizados 8 filtros de cada ponto de coleta para obtenção da concentração do total de sólidos em suspensão (TSS), carbono orgânico total (COT) e metilmercúrio (MeHg). O TSS foi determinado por método gravimétrico, medindo-se o peso seco inicial e final de cada filtro, antes e após as filtrações, em uma balança analítica com precisão de  $\pm 0,1$  mg em um volume conhecido de água. Posteriormente, os filtros foram submetidos a uma atmosfera ácida por 24 h para exclusão de carbonatos, sendo então utilizados para a determinação de COT em um analisador elemental CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II. Os filtros destinados à determinação de clorofila *a* foram acondicionados no escuro em folha de alumínio. A clorofila *a* foi determinada em triplicata por via espectrofotométrica e fluorimétrica (Turner Designs® TD-700), após extração em acetona 90% por 18 h a 4 °C, de acordo com procedimentos descritos por Parsons e colaboradores.<sup>23</sup> O fósforo solúvel reativo (ortofosfato –  $\text{PO}_4^{3-}$ ) foi determinado pelo método fosfomolibdico.<sup>24</sup> O nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ ), aqui referido simplesmente como amônia, foi determinado pelo método do azul de indofenol.<sup>23</sup> O nitrito foi determinado pelo método da diazotização.<sup>24</sup> O nitrato foi determinado por redução em coluna de Cd- Cu seguido de diazotização<sup>24</sup> e determinado via análise por injeção em fluxo (FIA). Os resultados dos nutrientes e os parâmetros físicos e químicos encontram-se na Tabela 1.

Os organismos planctônicos foram coletados em três arrastos de 15 min cada, a uma velocidade média de 3 km h<sup>-1</sup>, com auxílio de redes cônicas com malha de 70 e 290  $\mu\text{m}$ , com o objetivo de se separar o microplâncton e o mesoplâncton. Após cada arrasto, o plâncton coletado foi armazenado em frascos de plástico identificados por faixa de tamanho e descontaminados com  $\text{HNO}_3$ . Esses frascos foram mantidos protegidos do sol e do calor em uma caixa térmica com gelo, durante toda a coleta e transportados até o laboratório. Para a identificação dos grupos taxonômicos, sub-amostras de plâncton foram preservadas em uma solução de formalina de 4% (v/v). As análises, qualitativa e quantitativa, dos organismos planctônicos foram feitas na Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, através de um contador de células Sedgewick-Rafter, empregando-se um microscópio eletrônico (BX-Olympus).<sup>21</sup>

Também foram coletados manualmente, com auxílio de estiletos, 143 indivíduos de mexilhão (bivalvo - suspensívoro) nos mesmos pontos localizados no interior da Baía de Guanabara. Em seguida, foram tomados os comprimentos da concha e pesados os tecidos moles de cada

**Tabela 1.** Sumário de alguns parâmetros físicos e químicos, e nutrientes dissolvidos determinados nas amostras de água coletadas nos cinco pontos da Baía de Guanabara em Agosto de 2005

Parâmetro	(mínimo – máximo)
Temperatura (°C)	(22,2 – 22,7)
Salinidade	(31,4 – 33,7)
pH	(7,97 – 8,24)
OD (mg L <sup>-1</sup> )	(6,2 – 8,0)
Clorofila <i>a</i> (µg L <sup>-1</sup> )	(6,6 – 27,2)
TSS (mg L <sup>-1</sup> )	(31,2 – 47,8)
COT (mg L <sup>-1</sup> )	(0,94 – 2,27)
Nutrientes	(mínimo – máximo)
N-NH <sub>3</sub> +N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µM)	(2,84 – 46,90)
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µM)	(0,45 – 1,79)
N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	(1,45 – 7,00)
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	(0,86 – 2,12)

TSS = total de sólidos em suspensão; COT = carbono orgânico total

indivíduo. Posteriormente, fez-se uma amostra composta homogênea de aproximadamente 10 indivíduos por ponto. Para as análises de MeHg, as amostras de plâncton e mexilhão foram secas através do processo de liofilização e mantidas em um dessecador até o momento das análises.

Os cinco pontos de amostragem na Baía de Guanabara foram escolhidos de acordo com as características hidrodinâmicas naturais e, também, com a intensidade pré-estabelecida da poluição por mercúrio nesta baía.<sup>21</sup>

Ao longo do ano de 2005, foram coletados na Baía de Guanabara, com auxílio da colônia de pesca da Praia de Mauá (município de Magé, RJ), 122 indivíduos de peixe de sete espécies que ocupam diferentes habitats no sistema aquático da baía e têm diversos hábitos alimentares (Tabela 2). Após a identificação das espécies de peixe (*Sardinella brasiliensis* - sardinha, *Mugil liza* - tainha, *Bagre bagre* - bagre, *Orthopristis ruber* - cocoroca, *Micropogonias furnieri* - corvina, *Centropomus undecimalis* - robalo e *Trichiurus lepturus* - peixe-espada), o peso e o comprimento total de cada indivíduo foram medidos e, a seguir, foi retirado o músculo dorso lateral esquerdo. As amostras de tecido muscular dos peixes foram secas através do processo de liofilização, perdendo em média 75% do teor de umidade.

**Tabela 2.** Nome vulgar (NV), número de pontos amostral ou de indivíduos (N), média e intervalo do comprimento total (CT), hábito alimentar (HA), habitat da biota, concentração média de metilmercúrio ([MeHg]) em peso seco (µg kg<sup>-1</sup>)

Plâncton	NV	N	CT (µm)	HA	Habitat	[MeHg]
microplâncton	Conjunto de	5	(70 – 290)	diversos	plânctônico	8,9 ± 3,3
mesoplâncton	espécies	5	≥ 290 µm			21,2 ± 13,2
Molusco	NV	N	CT (mm)	HA	Habitat	
<i>Perna perna</i>	Mexilhão	143	61 (36 – 83)	suspensívoro	bentônico	28,8 ± 7,0
Peixe	NV	N	CT (mm)	HA	Habitat	
<i>Sardinella brasiliensis</i>	Sardinha	20	172 (170 – 220)	plânctívoro	pelágico	40,1 ± 3,9
<i>Mugil liza</i>	Tainha	20	315 (290 – 355)	plânctívoro	pelágico	43,3 ± 12,5
<i>Bagre bagre</i>	Bagre	14	401 (320 – 540)	onívoro	demersal	80,9 ± 53,1
<i>Orthopristis ruber</i>	Cocoroca	20	234 (215 – 260)	carnívoro	demersal	72,8 ± 32,8
<i>Micropogonias furnieri</i>	Corvina	20	360 (330 – 430)	carnívoro	demersal	98,8 ± 39,5
<i>Centropomus undecimalis</i>	Robalo	10	325 (280 – 400)	carnívoro	demersal	89,4 ± 14,4
<i>Trichiurus lepturus</i>	peixe-espada	18	820 (620 – 1200)	carnívoro	pelágico-demersal	320,3 ± 150,7

As espécies de peixe empregadas neste trabalho foram agrupadas de acordo com a dieta alimentar (peixes predadores vorazes, peixes predadores pouco vorazes e peixes não predadores), isto é, em grupos de espécies de peixe que se alimentam de fontes alimentares similares e utilizam essas fontes do mesmo modo. O peixe predador voraz, *Trichiurus lepturus*, apresenta hábito carnívoro, preferencialmente piscívoro, perseguindo ativamente as suas presas. Já as espécies carnívoras *Bagre bagre*, *Orthopristis ruber*, *Micropogonias furnieri*, *Centropomus undecimalis* são peixes pouco vorazes, uma vez que se alimentam preferencialmente de invertebrados e pequenos peixes. Os peixes não predadores, *Sardinella brasiliensis* e *Mugil liza*, são espécies planctívoras, que vivem associadas à superfície da massa d'água.

Os peixes avaliados neste trabalho representam algumas das espécies mais abundantes, extensamente distribuídas na costa sudeste brasileira e, também, são frequentemente consumidos pela população local. Dentre as espécies de peixe de maior valor comercial, que são capturadas na Baía de Guanabara, se encontram a *Micropogonias furnieri*, *Mugil liza*, *Mugil curema* e *Sardinella brasiliensis*. Também em termos de quantidade são pescados neste estuário o *Trichiurus lepturus* e o peixe de nome comum “bagre” dos gêneros *Arius*, *Bagre* e *Genidens*, além do mexilhão *Perna perna*.<sup>12</sup>

Na Tabela 2, encontram-se as médias e os intervalos do comprimento total dos indivíduos, o nome vulgar, o número amostral de indivíduos, o hábito alimentar e o habitat da biota aquática amostrada na Baía de Guanabara em 2005.

## Instrumental

O metilmercúrio foi identificado e quantificado através de um sistema cromatográfico, que consiste em um cromatógrafo a gás Shimadzu 14 B (CG) equipado com um detector de captura de elétrons (DCE), onde a corrente elétrica é gerada pelos elétrons emitidos de uma fonte radioativa (<sup>63</sup>Ni) (Kyoto, Japan); um integrador C-R6A Chromatopac (Shimadzu); uma coluna de vidro recheada CG de 1 m x 3 mm d.i. (Sciences Japan), com fase estacionária Hg-20A em 60-80 mesh Uniport HP (GL Sciences, Japan). Na ponta da coluna, no lado em que a amostra é injetada, adicionou-se 0,2 g de cristais puros de cloreto de sódio (NaCl) para favorecer e melhorar a detecção de metilmercúrio. O emprego do NaCl faz com que o ditizonato de metilmercúrio formado na última etapa de extração em tolueno seja convertido em cloreto de metilmercúrio, logo após a sua passagem pelo topo da coluna cromatográfica.<sup>25</sup> As condições de operação do cromatógrafo a gás foram mantidas em: 150 °C para a coluna, 250 °C

para o detector, 180 °C para o injetor. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (99,999%) com um fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup>.

### Procedimentos analíticos

Para as análises de metilmercúrio, empregou-se o procedimento analítico desenvolvido no Laboratório do *National Institute for Minamata Disease* (NIMD) e adaptado no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca da UFRJ. As análises na água e biota consistiram em uma combinação de extrações com ditizona em tolueno, identificação e quantificação do metilmercúrio através da CG-DCE.<sup>25</sup> Aproximadamente 2,0 L de amostra de água filtrada foram colocados em um funil de separação de vidro, previamente limpo com tolueno (Tedia ABSOLV) e HCl (Merck p.a.) (10:1 v/v). A seguir, foram adicionados na amostra de água filtrada 10 mL de 10 moles L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck p.a.) e 5 mL de 0,5% (m/v) KMnO<sub>4</sub> (Merck p.a.). Após uma agitação moderada do sistema e repouso por 5 min, foram adicionados 20 mL de uma solução 10 moles L<sup>-1</sup> NaOH (Merck p.a.) e 5 mL de 10% (m/v) NH<sub>2</sub>OH.HCl (Merck p.a.) a mistura inicial. Uma nova agitação foi realizada e o sistema repousou por mais 20 min. Após esse tempo, foram adicionados ao sistema 5 mL de 10% (m/v) de sal tetrasódico de EDTA (Dojindo p.a.), seguidos de 10 mL de 0,01% (m/v) de ditizona (Merck p.a.) em tolueno (Tedia Absolv), purificada com igual volume de uma solução 0,1 moles L<sup>-1</sup> NaOH pouco antes de ser usada. O sistema foi agitado vigorosamente e, após a separação das duas fases formadas, a camada inferior (inorgânica) foi descartada. Uma alíquota de 5 mL da camada superior (orgânica), onde se encontra o ditizonato de metilmercúrio, foi lavada duas vezes com 5 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH (Merck p.a.) para remover o excesso de ditizona da solução. A seguir, a esta solução purificada foram adicionados 2 mL de 0,01% (m/v) Na<sub>2</sub>S (Merck p.a.) em 0,1 moles L<sup>-1</sup> NaOH/etanol (1:1 v/v). O excesso de íons sulfeto, da solução que contém o metilmercúrio, foram removidos através do borbulhamento (50 mL min<sup>-1</sup>) com N<sub>2</sub> e algumas gotas de 1 mol L<sup>-1</sup> HCl durante pelo menos 5 min, que posteriormente foram adicionados 2 mL de solução tampão Walpole (pH = 3,0). A solução tampão Walpole foi feita com 600 mL de água Milli Q + 200 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COONa + 200 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> HCl. O metilmercúrio desta fase inorgânica foi re-extraído com 1 mL de 0,01% (m/v) ditizona-tolueno purificada. O excesso de ditizona da solução que contém o metilmercúrio foi retirado com auxílio de duas lavagens seguidas com 5 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH (Merck p.a.) e uma lavagem com 5 mL de água Milli Q e algumas gotas de 1 mol L<sup>-1</sup> HCl. O extrato de ditizona em tolueno que contém o metilmercúrio foi submetido ao CG-DCE, onde o metilmercúrio foi identificado e quantificado.<sup>25,26</sup>

Uma sub-amostra de tecido seco das amostras de biota aquática (50 mg), plâncton, mexilhão e peixe, foi digerida com uma solução alcoólica de 10 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> KOH (Merck p.a.) por aproximadamente 45 min a 100 °C em banho-maria, empregando-se tubos de centrifuga Pirex fechados com tampa de 50,0 mL. Após resfriamento à temperatura ambiente, a solução digerida foi levemente acidificada com uma solução de 10 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> HCl (Merck p.a.), seguida de lavagem com 5 mL de n-hexano (Tedia Absolv). Após o descarte da fase superior (orgânica), foram adicionados 10 mL de 0,01% (m/v) de ditizona (Merck p.a.) em tolueno (Tedia Absolv), purificada com igual volume de uma solução 0,1 moles L<sup>-1</sup> NaOH pouco antes de ser usada, em uma alíquota de 8 mL da fase inferior (inorgânica) para se extrair o metilmercúrio. Ao extrato de ditizonato de metilmercúrio em tolueno foram adicionados 5 mL de 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH (Merck p.a.) para remover o excesso de ditizona da solução. A partir deste ponto, segue-se a metodologia como descrita anteriormente para a água. O extrato de ditizona em tolueno que contém o metilmercúrio foi submetido ao CG-DCE, onde o metilmercúrio foi identificado e quantificado.<sup>19</sup>

O sistema cromatográfico foi calibrado através do emprego de uma solução padrão de MeHg preparada em uma solução aquosa de cisteína, onde 0,5 mL de 1 µg g<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>HgCl (Merck p.a.) em tolueno foram adicionados a 5 mL de 0,1% de cisteína em 0,2 moles L<sup>-1</sup> NaOH (Merck p.a.). Testes de recuperação foram executados adicionando-se uma quantidade conhecida de solução padrão de metilmercúrio (50 e 100 pg) à amostra de água não filtrada antes da extração com ditizona.

O controle de qualidade analítica do método empregado foi determinado, empregando-se a cada batelada de análise, as amostras de material certificado de referência (CRM), fornecidas pelo *National Research Council* - Canadá - NRCC, TORT-2 (hepatopâncreas de lagosta) e pela Agência Internacional de Energia Atômica - Monaco - IAEA, IAEA 407 (tecido muscular de *Tuna fish*). As metodologias de digestão e determinação de MeHg, descritas anteriormente, foram aplicadas a duplicatas de amostra certificada em cada batelada de análise.

### Análise estatística dos dados

Foi realizada com o auxílio do pacote estatístico Statistica® 7.0 para o sistema operacional Windows® (StatSoft, Inc. 1984 - 2004, USA).

A estatística descritiva foi empregada na determinação dos valores médios para as duplicatas de cada amostra (branco analítico, CRM, tecido da biota aquática), assim como para a determinação do desvio padrão e o coeficiente de variação para cada batelada de análise. Neste estudo, só foram considerados resultados cujo coeficiente de variação foi inferior a 10% entre as replicatas em cada batelada de análises.

O teste de Shapiro-Wilk (teste W) foi utilizado para se analisar a distribuição dos dados. Estes apresentaram uma distribuição não normal e testes não paramétricos foram, então, aplicados. A diferença entre as concentrações de MeHg na biota aquática foi testada através da análise de variância não paramétrica de Kruskal-Wallis (ANOVA) para k amostras independentes. A seguir, testou-se a significância das diferenças da concentração de MeHg entre as diferentes espécies de biota, aplicando-se o teste U, de Mann-Whitney. Em todos os testes estatísticos, considerou-se  $p < 0,05$  como estatisticamente significativo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Limite de detecção e controle de qualidade analítica

O limite de detecção (LD) neste estudo foi definido como três vezes o desvio padrão das leituras do branco do método ( $LD = 3\sigma$ ). Como o limite de detecção é diretamente influenciado pela reprodutibilidade dos valores do branco do método, a cada batelada de análise foram feitas várias leituras do branco do método, correspondendo a aproximadamente 10% de todas as determinações realizadas neste estudo. Os valores de LD encontrados variaram na faixa de 0,02 a 0,08 ng L<sup>-1</sup>, quando 2,0 L de água estuarina e 50 mg de tecido seco de biota foram analisados.

Os resultados das análises de MeHg nas amostras dos materiais certificados de referência (TORT-2 e IAEA 407) mostraram que houve uma boa concordância entre o valor de concentração obtido experimentalmente e o valor de concentração certificado de cada material de referência (Tabela 3). Os desvios padrão obtidos também foram baixos, mostrando a boa reprodutibilidade do método analítico empregado (Tabela 3). O coeficiente de variação (C.V.) encontrado para cada amostra, ao longo de todo o estudo, foi sempre inferior a  $\pm 10\%$ , significando que o procedimento analítico aplicado foi plenamente satisfatório. Os resultados permitem afirmar que o método analítico empregado se mostrou eficiente e reprodutivo para a análise de metilmercúrio em tecidos de organismos, conforme se verificou através da análise dos materiais certificados de referência.

**Tabela 3.** Concentração em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de metilmercúrio (MeHg) nos materiais certificados de referência (IAEA 407 e TORT-2) obtidos ao longo de todo o trabalho

Amostra	Valor certificado	Valor obtido	Nº vezes analisado
TORT-2	$0,152 \pm 0,013$	$0,141 \pm 0,055$	5
IAEA 407	$0,200 \pm 0,012$	$0,198 \pm 0,016$	14

### Metilmercúrio na biota aquática

Segundo a literatura, o mercúrio no músculo dos peixes predadores está predominantemente na forma de metilmercúrio,<sup>18,27,28</sup> que é resultado da bioacumulação e biomagnificação do metilmercúrio ao longo da cadeia trófica aquática. Logo, o montante total de mercúrio acumulado no fitoplâncton (microplâncton) afetará diretamente a quantidade deste metal que será transferido troficamente através da cadeia alimentar planctônica<sup>29</sup> e desta, através da transferência trófica, até os peixes predadores.<sup>30</sup>

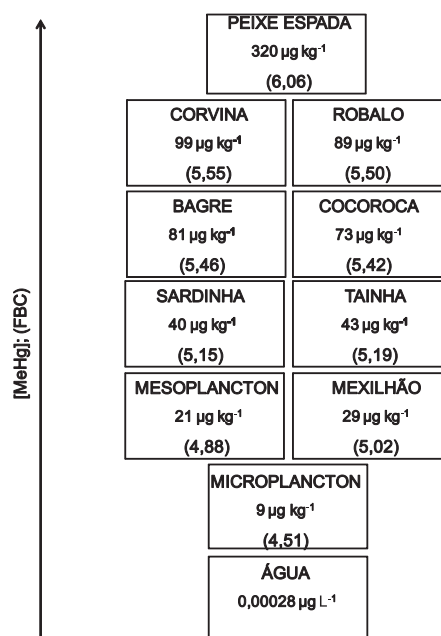
A assimilação do mercúrio dissolvido na coluna d'água é um importante meio para a bioacumulação dos contaminantes pelos organismos aquáticos que apresentam pequeno tamanho corporal e uma maior área superficial relativa, tal como o microplâncton.<sup>31</sup> Entretanto, com o aumento do tamanho corporal dos organismos aquáticos, no caso dos peixes, verifica-se que há uma diminuição na contribuição do mercúrio dissolvido na água e, conseqüentemente, a transferência trófica torna-se o meio mais eficiente para a assimilação e acumulação de mercúrio na sua forma organometálica.<sup>27,32</sup> Os peixes assimilam o metilmercúrio principalmente através da ingestão do alimento, isto é, através da transferência trófica do MeHg da presa para predador.<sup>20</sup>

Neste estudo, a transferência trófica do MeHg ao longo da cadeia trófica da Baía de Guanabara foi avaliada através da transferência do metilmercúrio, que estava acumulado nos tecidos das presas (organismos planctônicos e peixes planctívoros) para os predadores pouco vorazes (*Micropogonias furnieri* - corvina, *Centropomus undecimalis* - robalo, *Orthopristis ruber* - cocoroca) e destes para o predador de topo de cadeia (*Trichiurus lepturus* - peixe-espada). Essas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado à biotransferência desse organometálico aos outros elos da cadeia trófica, podendo alcançar o homem; uma vez que as espécies de peixe empregadas neste estudo frequentemente fazem parte da dieta alimentar de muitas famílias.

A concentração média de MeHg encontrada para cada uma das espécies de biota aquática estudada (plâncton, mexilhão e peixe) encontra-se na Tabela 2 e Figura 1.

O teste de Kruskal-Wallis, ANOVA, mostrou que há uma diferença altamente significativa ( $H=84,0$ ;  $p < 0,0001$ ) entre as concentrações de MeHg nos tecidos da biota estudada, desde a base da cadeia alimentar, representada pelas duas classes de tamanho de organismos planctônicos, micro e mesoplâncton, até o peixe voraz predador de topo de cadeia, peixe-espada.

Observando-se a Tabela 2 e a Figura 1, verifica-se que o tecido muscular do peixe-espada apresentou a maior concentração de MeHg, que foi seguida pela encontrada nos peixes predadores pouco vorazes (corvina, robalo, bagre e cocoroca), que correspondem aos itens alimentares do predador topo de cadeia.<sup>33</sup> Segundo o teste de Kruskal-Wallis, a concentração de MeHg encontrada no tecido muscular das espécies de peixe, peixe-espada, corvina, robalo, cocoroca e bagre, apresentou diferença significativa ( $H=44,2$ ;  $p < 0,0001$ ). Entretanto, a concentração de MeHg encontrada no tecido muscular das espécies predadoras pouco vorazes, corvina, robalo, bagre e cocoroca, não apresentou diferença significativa ( $H=5,1$ ;  $p > 0,05$ ). A concentração de MeHg no peixe-espada é aproximadamente 3 vezes maior do que a encontrada nas espécies de peixes predadores pouco vorazes.



**Figura 1.** Concentração média de metilmercúrio na água e na biota da Baía de Guanabara e entre parênteses o fator de bioconcentração (FBC), que está expresso em unidade logarítmica:  $\log_{10}([MeHg]_{biota}/[MeHg]_{água})$

A concentração média de MeHg no tecido muscular dos indivíduos peixe-espada coletados na Baía de Guanabara ( $320,3 \pm 150,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  peso seco) foi convertida pelo fator que correspondeu ao teor de umidade perdida (75%) através do processo de liofilização, na concentração de  $80,0 \pm 37,7 \mu\text{g MeHg kg}^{-1}$  em peso úmido. Esta concentração é inferior ao limite permitido para consumo humano pela legislação brasileira para peixes predadores ( $1000 \mu\text{g kg}^{-1}$  em peso úmido) e pela Organização Mundial de Saúde ( $500 \mu\text{g kg}^{-1}$  em peso úmido). A concentração de MeHg, em peso úmido, encontrada no peixe-espada coletado na Baía de Guanabara é aproximadamente um terço do valor encontrado para o mercúrio total ( $300 \pm 290 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) no mesmo tecido desta espécie de peixe coletada no norte do Rio de Janeiro, região que sofre influência do Rio Paraíba do Sul.<sup>20</sup> Este mesmo comportamento pode ser observado com relação ao peixe-espada coletado no estuário do Rio Goiana, na costa semi-árida do Nordeste brasileiro, onde foi encontrada a concentração média de  $125 \pm 62 \mu\text{g Hg kg}^{-1}$ .<sup>34</sup> Entretanto, nesses casos para se poder fazer as comparações mencionadas acima, deve-se levar em consideração que aproximadamente 100% do mercúrio total encontrado no tecido muscular do peixe-espada estava na forma de metilmercúrio.<sup>35</sup>

Os peixes planctívoros (sardinha e tainha) apresentaram concentração de MeHg inferior à encontrada nos peixes predadores (Tabela 2 e Figura 1). Entretanto, segundo o teste U, a concentração de MeHg encontrada no tecido muscular dessas duas espécies de peixe não apresentou diferença significativa ( $Z = -1,2$ ;  $p > 0,10$ ).

A concentração de MeHg encontrada no mexilhão e mesoplâncton, que são consumidores primários, foi aproximadamente a metade da observada no tecido muscular das espécies de peixe planctívoras, sardinha e tainha (Tabela 2 e Figura 1). Segundo o teste U, a concentração de MeHg encontrada no mesoplâncton e no mexilhão não apresentou diferença significativa ( $Z = -0,3$ ;  $p > 0,50$ ).

Observando-se a Tabela 2 e a Figura 1, pode-se verificar que a concentração de MeHg no tecido muscular da corvina é aproximadamente 5 vezes superior ao valor encontrado na sua presa (mesoplâncton)<sup>36</sup> e, também, é aproximadamente 3 vezes menor do que o valor encontrado no tecido do seu predador, peixe-espada. O estudo anterior a respeito da composição do mesoplâncton, coletado nos mesmos pontos localizados no interior da Baía de Guanabara, mostrou que

os microcrustáceos e as larvas de peixe (73 e 11%, respectivamente) representam os principais grupos de mesoplâncton desta região.<sup>21</sup> Deve-se ressaltar que os copépodos, que correspondem a 68% da composição dos microcrustáceos encontrados na Baía de Guanabara,<sup>21</sup> são um dos itens alimentares da dieta da *Micropogonias furnieri*.<sup>36</sup> Vale ressaltar que o mesoplâncton se alimenta dos produtores primários, isto é dos organismos que constituem o microplâncton; assim sendo, pode-se observar que a concentração de MeHg no consumidor primário (mesoplâncton) é aproximadamente 2 vezes superior à encontrada no produtor primário (microplâncton) (Figura 1). O estudo anterior a respeito da composição do microplâncton, coletado nos mesmos pontos localizados na área interior da Baía de Guanabara, mostrou que as diatomáceas (65%) representam o principal grupo do microplâncton encontrado nesta região.<sup>21</sup> Logo, as diatomáceas representam o grupo predominante de produtores primários encontrados na Baía de Guanabara.<sup>21</sup> Também, pode-se verificar que a concentração de MeHg no tecido muscular da tainha é aproximadamente 5 vezes superior ao valor encontrado na sua presa (microplâncton - diatomáceas)<sup>37</sup> e, também, é aproximadamente 7 vezes menor do que o valor encontrado no tecido do seu predador, peixe-espada<sup>33</sup> (Figura 1). Estes fatos indicam que o MeHg está sofrendo o processo de biomagnificação ao longo da cadeia trófica da região estudada, uma vez que a biomagnificação de um elemento ocorre quando se verifica que há um aumento na concentração do metilmercúrio em pelo menos três níveis tróficos consecutivos da cadeia trófica.<sup>38</sup>

Este fato corrobora com estudos anteriores desenvolvidos em outras cadeias alimentares costeiras estudadas no Rio de Janeiro,<sup>20</sup> no Brasil<sup>39</sup> e no mundo.<sup>40</sup>

### Metilmercúrio e o comprimento dos peixes

Na Tabela 4 são apresentadas as equações de correlação entre a concentração de MeHg no tecido muscular dos peixes estudados e seus respectivos comprimentos totais. Todas as espécies de peixe, com exceção do *Orthopristis ruber* - cocoroca e *Bagre bagre*, apresentaram uma correlação significativa e linear ( $p < 0,05$ ) entre o comprimento total dos indivíduos e suas respectivas concentrações de MeHg no tecido muscular. Este fato indica que os indivíduos com maior comprimento de uma determinada espécie tendem a acumular maiores concentrações de metilmercúrio nos seus tecidos, uma vez que estes indivíduos possivelmente estiveram por mais tempo expostos ao metilmercúrio através da água e principalmente do alimento.<sup>41</sup> Segundo

**Tabela 4.** Relação entre a concentração de metilmercúrio no tecido muscular ([MeHg]) das espécies de peixe e o comprimento total (CT)

Peixe	Equação	Correlação
<i>Trichiurus lepturus</i>	[MeHg] = 5,86 CT - 0,21	R <sup>2</sup> = 0,56; p < 0,001*
<i>Centropomus undecimalis</i>	[MeHg] = 0,16 CT - 2,0	R <sup>2</sup> = 0,80; p < 0,05*
<i>Micropogonias furnieri</i>	[MeHg] = 0,042 CT - 0,98	R <sup>2</sup> = 0,56; p < 0,001*
<i>Bagre bagre</i>	[MeHg] = -0,003 CT + 0,44	R <sup>2</sup> = 0,25; p > 0,05
<i>Orthopristis ruber</i>	[MeHg] = 2,05 CT + 0,001	R <sup>2</sup> = 0,01; p > 0,05
<i>Mugil lisa</i>	[MeHg] = 0,006 CT - 0,17	R <sup>2</sup> = 0,82; p < 0,001*
<i>Sardinella brasiliensis</i>	[MeHg] = 9,26 CT - 0,12	R <sup>2</sup> = 0,37; p < 0,01*

\* = correlação significativa.

Kehrig e colaboradores,<sup>42</sup> a taxa de crescimento do peixe é um fator que pode afetar a assimilação e a acumulação do metilmercúrio através das alterações no balanço entre as taxas de deposição de um novo tecido e a eficiência de adsorção de nutrientes e metilmercúrio nos tecidos internos dos indivíduos.

### Parâmetros físicos e químicos, nutrientes e metilmercúrio na água

As amostras de água superficial coletadas nos cinco pontos localizados na área interior da Baía de Guanabara apresentaram uma pequena variabilidade nos valores de salinidade entre eles (CV = 2,5) e esses valores (Tabela 1) mostraram haver uma nítida contribuição marinha nesta área.

A amostra de água coletada no ponto 3, localizado no canal central da Baía de Guanabara, apresentou os maiores parâmetros, salinidade (33,7 S) e pH (8,24), e também nas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) (8,0 mg L<sup>-1</sup>), nitrato dissolvido (7,0 µM) e total de sólidos em suspensão (47,8 mg L<sup>-1</sup>), bem como as menores concentrações de clorofila *a* (6,6 µg L<sup>-1</sup>) e carbono orgânico total (COT) no material particulado em suspensão (0,95 mg L<sup>-1</sup>).

A amostra de água coletada no ponto 2, localizada numa marina, apresentou a maior concentração de COT no material particulado em suspensão (2,23 mg L<sup>-1</sup>) e a menor concentração de OD (6,2 mg L<sup>-1</sup>).

As concentrações médias de amônia e nitrato encontradas nas amostras de água, coletadas nos cinco pontos da Baía de Guanabara, representaram aproximadamente 60 e 32%, respectivamente, do nitrogênio inorgânico dissolvido.

Os valores medidos de salinidade e as concentrações de OD apresentaram uma correlação positiva e significativa ( $p < 0,05$ ). Também foi observada uma correlação positiva entre a salinidade e as concentrações de nitrato. Segundo Paranhos e colaboradores,<sup>43</sup> estes fatos indicam que a nitrificação deve estar ocorrendo em decorrência da influência das águas oxigenadas do oceano.

Segundo o índice Håkanson,<sup>44</sup> no momento em que foi realizada a coleta das amostras de água superficial, de acordo com as concentrações dos nutrientes encontradas, a qualidade ambiental da Baía de Guanabara indicava que o estado era hipereutrófico.

A concentração de MeHg dissolvido nas amostras de água coletadas nos cinco pontos localizados no interior da Baía de Guanabara (Figura 1S) variaram de 0,16 a 0,42 ng L<sup>-1</sup> (média 0,28 ± 0,09 ng L<sup>-1</sup>). As maiores concentrações de MeHg, bem como de clorofila *a* foram encontradas nos pontos 1 e 5, que sofrem maior influência das águas do Oceano Atlântico. Segundo Kehrig e colaboradores,<sup>21</sup> nestes pontos, 1 e 5, as amostras de microplâncton coletadas juntamente com as amostras de água apresentavam na sua composição cianobactérias.

As concentrações de MeHg encontradas no microplâncton apresentaram correlação positiva e significativa (R<sup>2</sup> = 0,721;  $p < 0,01$ ) com o número de cianobactérias presentes na composição do microplâncton. As concentrações de MeHg no microplâncton e de COT no material particulado em suspensão apresentaram uma correlação inversa altamente significativa (R<sup>2</sup> = 0,854;  $p < 0,001$ ). Entretanto, as concentrações de COT apresentaram correlação inversa e significativa (R<sup>2</sup> = 0,723;  $p < 0,05$ ) com o número de cianobactérias presentes na composição do microplâncton. Isto significa, que o ponto 2 deste trabalho, onde não foram encontradas cianobactérias na composição do microplâncton, foi o local que apresentou a menor concentração de MeHg no microplâncton e, também, a maior concentração de COT no material particulado em suspensão.

Também foi observada uma correlação positiva e significativa (R<sup>2</sup> = 0,751;  $p < 0,05$ ) entre as concentrações de clorofila *a* e o número de cianobactérias presentes na composição do microplâncton. Desta forma, verificou-se que onde ocorreu o maior número de cianobactérias foi o local em que o microplâncton apresentou a maior

concentração de MeHg. A atividade das bactérias sulfatorredutoras, como as cianobactérias, está associada com o processo de metilação do mercúrio inorgânico, isto é, com a formação do metilmercúrio.<sup>45</sup> O dados de clorofila *a* obtidos indicam que este ambiente possui alta produtividade primária, que é realizada pelos organismos autótrofos presentes no micropâncton, como as cianobactérias e as diatomáceas. Segundo Valentin e colaboradores,<sup>14</sup> as elevadas concentrações de clorofila *a* presentes na área de estudo podem ser interpretadas como consequência da eutrofização antrópica.

Os valores de MeHg dissolvido na coluna d'água da Baía de Guanabara são inferiores aos obtidos em 2005 na Baía de Minamata ( $0,53 \pm 0,20 \text{ ng L}^{-1}$ ), que é uma área de referência para os estudos de metilmercúrio.<sup>46</sup>

### Fator de bioconcentração

O fator de bioconcentração (FBC) foi empregado neste estudo com o intuito de se comparar as concentrações do MeHg acumulado nos tecidos da biota aquática em relação à água filtrada da Baía de Guanabara ( $[\text{MeHg}]_{\text{biota}} / [\text{MeHg}]_{\text{dissolvido}}$ ); sendo, então, expresso em unidade logarítmica ( $\log_{10}$  unidades). Na Figura 1, os números entre parênteses correspondem ao FBC.

Observando-se a Figura 1, verifica-se que FBC aumentou sucessivamente com o nível trófico da biota na cadeia alimentar, desde a base até o topo da cadeia alimentar aquática estudada, isto é, do micropâncton (produtor primário) para o mesopâncton e mexilhão (consumidores primários), peixes planctívoros, peixes predadores pouco vorazes e peixe predador voraz. Esta observação suporta o fato de que o MeHg foi progressivamente acumulado ao longo da cadeia alimentar aquática, principalmente nos níveis mais altos<sup>27,32</sup> indicando, então, que esta forma orgânica de mercúrio pode estar sofrendo o processo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar da região estudada.

Neste trabalho, o peixe predador de topo de cadeia, peixe-espada, foi a espécie que apresentou a maior concentração de MeHg no tecido muscular; onde o FBC calculado, relativo à concentração de MeHg no seu tecido muscular, e o metilmercúrio dissolvido mostrou o maior valor (6,1) dentre todos os valores encontrados para as demais espécies de peixe (5,2-5,6), mexilhão (5,0) e organismos planctônicos (4,5-4,9) coletadas na Baía de Guanabara (Figura 1). Entretanto, o menor FBC calculado foi encontrado para o micropâncton (4,5), na base da cadeia trófica aquática estudada. Nossos resultados corroboram com a literatura, onde FBC calculado para o MeHg em peixes, geralmente, apresenta um valor extremamente alto, próximo ou maior a 6.<sup>27,32</sup>

### CONCLUSÕES

Os hábitos de alimentação das espécies descritas no trabalho são circunscritos na sua maior parte à Baía de Guanabara, o que possibilita atribuir uma relação direta entre as concentrações de MeHg e sua respectiva bioacumulação. A comparação entre as concentrações de MeHg acumulado na biota estudada mostrou haver uma diferença significativa, apresentando um incremento nítido em função do aumento da posição trófica. Esse aumento sucessivo nas concentrações de MeHg com relação à posição trófica correspondeu à transferência trófica do MeHg desde a base da cadeia alimentar, micropâncton (produtor primário) para o mesopâncton (consumidor primário), e destes para os peixes planctívoros até a espécie predadora mais voraz, no topo da cadeia. O fator de bioconcentração do MeHg também aumentou com a posição trófica da biota aquática, desde o micropâncton (4,5) para o mesopâncton (4,9), e destes para as diferentes espécies de peixe (5,0-5,6) até o peixe topo de cadeia (6,1). Estes

fatos sugerem que o processo de biomagnificação esteja ocorrendo ao longo da cadeia trófica aquática da Baía de Guanabara. Baseados nos resultados apresentados aqui, nós podemos concluir que o hábito alimentar e a posição trófica são importantes fatores que influíram nos padrões de acumulação do mercúrio como MeHg na biota aquática estudada. O comprimento total dos peixes também influenciou diretamente na concentração de MeHg acumulado no tecido muscular, pois os indivíduos maiores apresentaram as maiores concentrações. As baixas concentrações de MeHg encontradas podem estar relacionadas com a qualidade ambiental da Baía de Guanabara, que indicava que o estado era hipereutrófico, com grande quantidade de material particulado em suspensão e elevada produtividade biológica da área estudada. Nesta situação, geralmente o metilmercúrio tende a se complexar fortemente ou adsorver-se ao material particulado em suspensão, diluindo os seus lançamentos no meio e, também, diminuindo o tempo de residência na coluna d'água. Como consequência, a sua disponibilidade biológica é reduzida.

### MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF.

### AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro concedido pela Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ # E-26/170.998/2002) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq # 476735/2003-3).

### REFERÊNCIAS

- Boening, D. W.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 1335.
- Srogi, K.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 677.
- Paraquetti, H. H. M.; Ayres, G. A.; Domingues-Almeida, M.; Molisani, M. M.; Lacerda, L. D.; *Water Res.* **2004**, *38*, 1439.
- Agusa, T.; Kunito, T.; Sudaryanto, A.; Monirith, I.; Kan-Atireklap, S.; Iwata, H.; Ismais, A.; Sanguansin, J.; Muchtar, M.; Tana, T. S.; Tanabe, S.; *Environ. Pollut.* **2007**, *145*, 766.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 593.
- WHO; *Environmental Health Criteria 101*, World Health Organisation: Geneva, 1990.
- Altindag, A.; Yigit, S.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 552.
- Costa, M.; Barletta, M.; Silva, O. C. A.; *Anais do IV International Congress on the Biology of Fish*, Manaus, Brasil, 2004.
- Castro, P.; Huber, M. E. Em *Estuaries: where rivers meet the sea*; Castro, P.; Huber, M. E., eds.; The McGraw-Hill: New York, 2007, p. 259.
- Kannan, K.; Agusa, T.; Perrotta, E.; Thomas, N. J.; Tanabe, S.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 2160.
- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - RJ; *Projeto de recuperação gradual do ecossistema da Baía de Guanabara*, Rio de Janeiro, 1990.
- Jablonski, S.; Azevedo, A. F.; Moreira, L. H. A.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2006**, *49*, 79.
- Godoy, J. M.; Moreira, I.; Bragança, M. J.; Wanderley, C.; Mendes, L. B.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, *227*, 157.
- Valentin, J. L.; Tenenbaum, D. R.; Bonecker, A. C. T.; Bonecker, S. L. C.; Nogueira, C. R.; Villac, M. C.; *Oecol. Bras.* **1999**, *3*, 35.
- Branco, C. W. C.; *Estratificação térmica em reservatórios de hidrelétricas*, Relatório Técnico, UNIRIO, Rio de Janeiro, 2007.
- Gray, J. S.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *45*, 46.
- Watras, C. J.; Back, R. C.; Halvorsen, S.; Hudson, R. J. M.; Morrison, K. A.; Wentz, S. P.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *219*, 183.

18. Kehrig, H. A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44*, 1018.
19. Kehrig, H. A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1409.
20. Kehrig, H. A.; Fernandes, K. W. G.; Malm, O.; Seixas, T. G.; Di Benedetto, A. P. M.; Souza, C. M. M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1822.
21. Kehrig, H. A.; Palermo, E. F. A.; Seixas, T. G.; Branco, C. W. C.; Moreira, I.; Malm, O.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2009**, *85*, 36.
22. US EPA; *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories*, US Environmental Protection Agency: Washington DC, 1997, vol. 2.
23. Parsons, T.; Takahashi, M.; Hargrave, B.; *Biological Oceanographic Process*, 3<sup>rd</sup> ed., Pergamon: Oxford, 1984, p. 330.
24. Grasshoff, K.; Ehrhardt, M.; Kremling, K.; *Methods of seawater analysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH Verlag: Germany, 1999, p. 600.
25. Akagi, H.; Nishimura, H. Em *Advances in Mercury Toxicology*; Suzuki, T.; Nobumasa, I.; Clarkson, T. W., eds.; Plenum Press: New York, 1991.
26. Logar, M.; Horvat, M.; Akagi, H.; Ando, T.; Tomiyasu, T.; Fajon, V.; *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 515.
27. Mason, R. P.; Laporte, J.-M.; Andres, S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *38*, 283.
28. Bowles, K. C.; Apte, S. C.; Maher, W. A.; Kawei, M.; Smith, R.; *Can. J. Fish Aquat. Sci.* **2001**, *58*, 888.
29. Reinfelder, J. R.; Fisher, N. S.; *Science* **1991**, *251*, 794.
30. Kainz, M.; Arts, M.; Mazumder, A.; *Environ. Pollut.* **2008**, *155*, 262.
31. Reinfelder, J. R.; Fisher, N. S.; Luoma, S. N.; Nichols, J. W.; Wang, W.-X.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *219*, 117.
32. Arleny, I.; Tabouret, H.; Rodriguez\_Gonzalez, P.; Bareille, G.; Donard, O. F. X.; Amouroux, D.; *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, *54*, 1031.
33. Bittar, V. T.; Castello, B. F. L.; Di Benedetto, A. P. M.; *Biotemas* **2008**, *21*, 83.
34. Costa, M. F.; Barbosa, S. C. T.; Barletta, M.; Dantas, D. V.; Kehrig, H. A.; Seixas, T. G.; Malm, O.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009**, *16*, 423.
35. Kehrig, H. A.; Brito Jr, J. L.; Moreira I.; Malm O.; *RMZ - M&G* **2004**, *51*, 1099.
36. Vazzoler G.; *Bull. Inst. Oceanogr. S. Paulo* **1975**, *24*, 85.
37. Blaber, S. J. M. Em *Fish and Fisheries in Tropical Estuaries*; Pitcher, T. J., ed.; Chapman & Hall Fish and Fisheries Series: London, 1997, cap. 3.
38. Barwick, M.; Maher, W.; *Mar. Environ. Res.* **2003**, *56*, 471.
39. Sant'Anna Jr, N.; Costa, M.; Akagi, H.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2001**, *8*, 280.
40. De Marco, S. G.; Botté, S.; Marcovecchio, J. E.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 213; Al-Reasi, H. A.; Ababneh, F. A.; Lean, D. R.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26*, 1572; Baeyens, W.; Leermakers, M.; Papina, T.; Saprykin, A.; Brion, N.; Noyen, J.; De Gieter, M.; Elskens, M.; Goeyens, L.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *45*, 498.
41. Huchabee, J. W.; Elwood, J. W.; Hildebrand, S. C. Em *Accumulation of mercury in freshwater biota*; Niagru, J. O., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1979, p. 227.
42. Kehrig, H. A.; Howard, B. M.; Malm, O.; *Environ. Pollut.* **2008**, *154*, 68.
43. Paranhos, R.; Pereira, A. P.; Mayr, L. M.; *Environ. Monit. Assess.* **1998**, *50*, 131.
44. Håkanson, L.; *Int. Rev. Ges. Hydrobiol. Hydrogr.* **1994**, *79*, 621.
45. Coelho-Souza, S. A.; Guimarães, J. R. D.; Mauro, J. B. N.; Miranda, M. R.; Azevedo, S. M. F. O.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *364*, 188.
46. Tomiyasu, T.; Matsuyama, A.; Eguchi, T.; Marumoto, K.; Oki, K.; Akagi, H.; *Mar. Chem.* **2008**, *112*, 102.