

BALANÇO DO MERCÚRIO NUMA LAGOA COSTEIRA HIPERTRÓFICA (LAGOA RODRIGO DE FREITAS, RIO DE JANEIRO)

Daniel Dias Loureiro^{1}, Clarissa Lourenço de Araujo², Wilson Machado², Talita Soares³, Breno Gustavo B. Costa³, Erick Gripp & Luiz Drude de Lacerda³*

¹ Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Diretoria de Estudos Econômicos e Energéticos, Superintendência de Meio Ambiente. Avenida Rio Branco, nº1, 10º andar, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CEP: 20090-003.

² Universidade Federal Fluminense (UFF), Instituto de Química, Departamento de Geoquímica. Rua Outeiro São João Batista, s/n, Niterói, RJ, Brasil. CEP: 24020-141.

³ Universidade Federal do Ceará (UFC), Instituto de Ciências do Mar / LABOMAR. Avenida Abolição, nº3207, Fortaleza, CE, Brasil. CEP: 60165-081. E-mails: danieldiasloureiro@yahoo.com.br; lourenco_cla@yahoo.com.br; wmachado@geoq.uff.br; talita_quimicaufc@yahoo.com.br; breno_pesca@hotmail.com; ecgripp@hotmail.com; ldrude@pq.cnpq.br

RESUMO

Este estudo apresenta uma estimativa do balanço de massa de Hg na lagoa costeira identificada como a mais contaminada por este metal no litoral do Estado do Rio de Janeiro (Lagoa Rodrigo de Freitas). Foram avaliadas as concentrações de Hg nos sedimentos e nas águas da coluna d'água da Lagoa, do canal de ligação com o mar, do rio que drena para lagoa, das galerias pluviais, do escoamento superficial e na chuva, assim como na biota marinha (macrófitas e peixes) deste sistema hipertrófico. Análises de perfis sísmicos realizadas na lagoa demonstraram a presença de um paleocanal de ligação da lagoa com a Baía de Guanabara. A partir de um testemunho longo (5m), foram definidas as variações no nível de base de Hg no sedimento, que variou de $70,6 \pm 17,2 \text{ ng.g}^{-1}$ no intervalo de profundidade de 80-100cm, mas chegando a $187,2 \pm 25,4 \text{ ng.g}^{-1}$ no intervalo de 420-440cm. As principais alterações na dinâmica do Hg devido a eventos naturais de passagem de frentes frias e distúrbios antrópicos por atividades de dragagem foram também avaliadas. Os resultados indicaram que a passagem das frentes frias contribui para o aporte de Hg devido a lavagem dos solos, ruas e galerias pluviais. Um evento de dragagem causou aumento dos níveis de Hg no sedimento superficial da Lagoa. Ocorreu uma atenuação dos valores de concentração, chegando-se aos valores iniciais encontrados no período pré-dragagem dentro de 2 anos. Foram quantificadas as entradas antrópica e natural de Hg, bem como os principais fluxos de saída de Hg do sistema. Os principais processos de entrada de Hg para Lagoa são aportes de resíduos sólidos (1005 g.ano^{-1}), águas servidas (174 g.ano^{-1}), consultórios odontológicos (156 g.ano^{-1}) e escoamento superficial ($113 \pm 85,7 \text{ g.ano}^{-1}$). A principal saída do sistema ocorre através da sedimentação ($1839 \pm 611 \text{ g.ano}^{-1}$), enquanto a exportação pelo único canal de comunicação com o mar foi de $54,4 \pm 29,3 \text{ g.ano}^{-1}$. O compartimento que possui maior quantidade de Hg armazenada é o sedimento. As exportações de Hg pela remoção de biomassa de macrófitas e de pescado não influenciou o balanço (estimadas em $1,38 \pm 0,03$ e $0,47 \pm 0,17 \text{ g.ano}^{-1}$, respectivamente). Embora a exportação de Hg pelo canal de comunicação com o oceano não influencie significativamente o balanço na Lagoa, mais estudos são necessários para avaliar possíveis efeitos desta exportação na zona costeira.

Palavras-chave: balanço de massa, fluxo; sedimento; água; biota; poluição.

ABSTRACT

MERCURY BUDGET IN AN HYPERTROPHIC COASTAL LAGOON (RODRIGO DE FREITAS LAGOON, RIO DE JANEIRO). A mercury budget was estimated for the coastal lagoon more contaminated by this metal in Rio de Janeiro State coast (Rodrigo de Freitas Lagoon). The concentrations of this element were evaluated in the sediments and waters from the lagoon, the channel of communication with the sea, the river that drains into the lagoon, the storm sewers, runoff and rainfall, as well as in the marine biota (macrophytes

and fish) of this hypertrophic system. Analysis of seismic profiles showed a paleochannel connecting the lagoon with the Guanabara Bay. In a long sediment core (5m) variations in sediment background levels were recorded, which ranged from $70.6 \pm 17.2 \text{ ng.g}^{-1}$ in 80-100cm depth, but reaching $187.2 \pm 25.4 \text{ ng.g}^{-1}$ in the 420-440cm depth interval. The main changes in the dynamics of Hg caused by natural passage of cold fronts and anthropogenic disturbances caused by dredging events were also evaluated. The passage of cold fronts contribute to the Hg input due to washing of the soil, streets and storm sewers. A dredging event promoted an increase in Hg levels in surface sediments of the Lagoon, but an attenuation process of these concentrations occurred, with pre-dredging levels being reached within 2yr. The inputs from natural and anthropogenic Hg sources were estimated. The main sources were solid waste (1005 g.year^{-1}), wastewater (174 g.year^{-1}), dental (156 g.year^{-1}) and runoff ($113 \pm 85.7 \text{ g.year}^{-1}$). The main outflow from the system was Hg sedimentation ($1839 \pm 611 \text{ g.year}^{-1}$), while the output by the channel of communication with the sea was $54.4 \pm 29.3 \text{ g.year}^{-1}$. The compartment that has the higher amount of Hg stored is the sediment. The export of Hg by the removal of macrophyte and fish biomass did not influence the budget (estimated as 1.38 ± 0.03 and $0.47 \pm 0.17 \text{ g.year}^{-1}$, respectively). Although the Hg export through the channel of communication with the sea do not affect significantly the budget, more studies are necessary to evaluate possible effects of this export in the coastal zone.

Keywords: mass balance, flux; sediment; water; biota; pollution.

RESUMEN

BALANCE DE MERCURIO EN UNA LAGUNA COSTERA HIPERTROFICA (LAGUNA RODRIGO DE FREITAS, RIO DE JANEIRO). Se estimó el balance de mercurio en la laguna costera mas contaminada por este metal en el litoral del Estado de Río de Janeiro (Laguna Rodrigo de Freitas). Se evaluó la concentración de este elemento en los sedimentos y aguas de la laguna, en el canal de comunicación con el mar, en el río que drena hacia la laguna, en los canales pluviales, en el escurrimiento superficial y en la lluvia. También en la biota marina (macrofitas y peces) de este sistema hipertrófico. El análisis de perfiles sísmicos realizados en la laguna mostró un paleocanal que conectaba la laguna con la Bahía de Guanabara. A partir de un testigo de 5 m de largo, se definieron las variaciones de concentración de Hg que vario de $70,6 \pm 17,2 \text{ ng.g}^{-1}$ a 80-100 cm, a $187,2 \pm 25,4 \text{ ng.g}^{-1}$ a 420-440 cm. También se evaluaron los principales cambios en la dinámica del Hg debidos a eventos naturales de pase de frentes fríos y disturbios antropogénicos causados por dragados. El pase de frentes fríos contribuyó al ingreso de Hg debido al lavado del suelo, calles y canales pluviales. Los dragados promovieron el aumento de los niveles de Hg en los sedimentos superficiales de la laguna, pero se presentó un proceso de atenuación, que disminuyó la concentración a niveles previos al dragado en 2 años. Se estimaron las fuentes de mercurio natural y antropogénico de Hg, siendo las principales los residuos sólidos (1005 g.año^{-1}), las aguas servidas (174 g.año^{-1}), consultorios odontológicos (156 g.año^{-1}) y esorrentía ($113 \pm 85.7 \text{ g.año}^{-1}$). La principal salida del sistema fue la sedimentación del Hg ($1839 \pm 611 \text{ g.año}^{-1}$), mientras que la salida por el canal de comunicación con el mar fue de $54.4 \pm 29.3 \text{ g.año}^{-1}$. El sedimento es el compartimiento que tiene la mayor cantidad de Hg almacenado. La exportación de Hg por la extracción de macrofitas y biomasa de peces no influencia el balance (estimado en 1.38 ± 0.03 y $0.47 \pm 0.17 \text{ g.año}^{-1}$, respectivamente). Si bien el Hg exportado a través del canal de comunicación con el mar no afecta de manera significativa el balance, son necesarios mas estudios para evaluar los posibles efectos de esta exportación a la zona costera.

Palabras clave: balance de masa, flujo; sedimento; agua; biota; contaminación.

INTRODUÇÃO

Os elementos-traço estão presentes naturalmente no ambiente, sendo um dos mais preocupantes o mercúrio, que pode reagir com outras substâncias no meio ambiente, transformando-se em espécies

altamente tóxicas, como o metil-mercúrio (Lacerda & Salomons 1992, Legat & Brito 2010).

O mercúrio pode ser encontrado em diferentes formas na natureza e com características toxicológicas bastante diversas entre si. A forma elementar ou metálica do mercúrio (Hg^0), sempre despertou no

homem grande curiosidade, por se tratar de um metal líquido à temperatura ambiente. Já na sua forma iônica o mercúrio pode estar associado a estruturas orgânicas ou inorgânicas e em dois estados de oxidação: o íon mercurioso (Hg_2^{+2}) e o íon mercúrico (Hg^{+2}), sendo este último a forma mais estável, sob as condições ambientais predominantes da biosfera (Paraquetti 2005).

No ambiente, o mercúrio se destaca por possuir características únicas, apresentando comportamento nos sistemas biológicos distinto e uma grande tendência a formar fortes ligações covalentes. Os principais grupos de ligação do mercúrio são os grupos SH- de proteínas e carbonos de radicais alquil, formando compostos organometálicos, tais como metil e dimetilmercúrio, que são espécies muito tóxicas (Moore & Ramamoorthy 1984, Lin & Pehkonen 1999, Legat & Brito 2010).

O mercúrio, assim como outros metais, se mantém na coluna d'água sob diversas espécies químicas de reatividade diferente, o que possibilita o seu transporte ou migração para áreas adjacentes (Muresan *et al.* 2008).

A contaminação de organismos por Hg pode-se dar de várias maneiras, dependendo da espécie mercurial em questão. Para o Hg metálico a contaminação é possível através da inalação de seus vapores que podem ser oxidados nos alvéolos pulmonares. Os sintomas da contaminação são tremores, irritação das mucosas, perda de memória, insônia, excesso de timidez, nervosismo, entre outros (Langford & Ferner 1999). Ainda segundo os mesmos autores, a eliminação ocorre através das vias respiratórias, suor, saliva e principalmente pelas fezes. Já as espécies de Hg inorgânico, presentes na água e em alimentos contaminados, são pouco absorvidas pelo organismo, porém uma vez absorvidas, atingem a corrente sanguínea e se distribuem uniformemente pelo plasma, causando irritação no intestino e severos danos aos rins. Sua principal via de excreção é através da urina.

Os compostos mais perigosos são as espécies de Hg orgânico, que por serem lipossolúveis, permeiam com grande facilidade o organismo, pelas vias digestivas e epidérmicas. No caso do metil-mercúrio (CH_3Hg^+), os locais de maior acumulação são o cérebro e o fígado. Este composto tem a capacidade de atravessar facilmente a barreira hematoencefálica e a placenta, contaminando o feto e causando neuropatias

congenitas (Galvão & Corey 1987, Azevedo & Chasin 2003, Grigoletto *et al.* 2008).

Esses compostos lipossolúveis de Hg que permeiam a membrana celular podem sofrer bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, ou seja, um aumento da concentração do metal na biomassa nos níveis mais altos da cadeia alimentar e é uma das grandes razões para a preocupação sobre a emissão e a mobilização do Hg na biosfera (Schroeder & Munthe 1998). A toxicidade do mercúrio está diretamente relacionada a sua capacidade de ligação aos grupos tiol de diferentes enzimas e proteínas, interrompendo assim o metabolismo e função celulares. No caso dos compostos orgânicos de Hg, a principal via de contaminação humana é através da ingestão de peixes de níveis tróficos elevados contaminados (Nelson & Donkin 1985, Bisinoti & Jardim 2004).

As principais fontes de mercúrio para o meio ambiente podem ser divididas em naturais e antrópicas, conforme destacado a seguir:

1. Fontes naturais: erupções vulcânicas, degaseificação da crosta terrestre, erosão e dissolução das rochas e a evasão oceânica. Os mais importantes minérios naturais de Hg são o cinábrio (HgS vermelho) e o metacínábrio (HgS preto), porém são encontrados em poucos lugares da superfície terrestre (WHO 1989, EPA 2007).

2. Fontes antrópicas: combustão de carvão, produção de cloro-soda, atividades de mineração, fundição, garimpo, incineração de lixo hospitalar, combustão de lixo doméstico, combustão de derivados de petróleo, o uso de tintas e tratamento dentário (WHO 1989, Porcella 1996, EPA 2007).

As emissões antrópicas de Hg para o meio ambiente podem ainda ser divididas em pontuais e difusas. As fontes pontuais são aquelas concentradas localmente devido a despejos, tais como descargas de efluentes industriais e/ou urbanos. Já as fontes difusas podem estar associadas à produção de energia, às queimadas, aos veículos automotores. O escoamento superficial dos centros urbanos também pode contribuir para o incremento de Hg no ambiente aquático, pois estudos pretéritos (Pereira *et al.* 2007) já identificaram a importância desta fonte para outros metais pesados.

A partir da revolução industrial, o Hg começou a ser intensamente utilizado na confecção de lâmpadas,

baterias, pilhas, retificadores, termômetros, barômetros e também em pesticidas, inseticidas, fungicidas, bactericidas e tintas (Gonçalves 1999, Lacerda & Gonçalves 2001, Lacerda 2003, Azevedo e Chasin 2003, EPA 2007), devido as suas principais propriedades físico-químicas (líquido à temperatura ambiente, expansão de volume uniforme numa larga faixa de temperatura, alta tensão superficial e alta condutividade elétrica). Este aumento no uso do Hg nos processos industriais intensificou fortemente a contribuição antrópica ao aporte de mercúrio no meio ambiente. Devido a sua característica de formar amálgamas com vários metais, o Hg também é muito aplicado na metalurgia, em obturações dentárias e principalmente na extração de ouro em áreas de garimpo, o que vem causando sérios danos ao ambiente (Hacon 1996, Lacerda 2003). Ressalta-se ainda, que, atualmente, o tratamento dentário com utilização de mercúrio já esta sendo substituído pela resina dentária.

Foi constatada sua grande capacidade deletéria à saúde humana, após o primeiro acidente ambiental em 1956, ocorrido na Baía de Minamata – Japão. Este acidente resultou em milhares de pessoas contaminadas, além de mais de mil óbitos através do consumo de pescado (Harada 2005).

No Brasil, diversos setores industriais utilizam o mercúrio em seus processos. Atividades como a mineração do ouro, indústria de cloro-soda, papel, eletrônica, farmacêutica, química, contribuíram para a contaminação dos mais diversos ambientes principalmente nas décadas de 70 e 80. Atualmente, apesar da redução destas atividades, somado às regulamentações do governo mais restritivas, as emissões antrópicas no Brasil ainda são elevadas (Lacerda 2003).

Com isso, os ambientes deposicionais costeiros, como as lagoas, se tornam vulneráveis a estes impactos, devido à intensa acumulação de materiais tanto de origem terrestre quanto marinha. Nestes ambientes, a pesca artesanal é um recurso frequentemente difundido pelas populações locais, e a contaminação de seu pescado pelo mercúrio constitui um alto risco socioeconômico e ambiental.

Nas lagoas costeiras, os principais mecanismos que controlam a distribuição de mercúrio no meio ambiente são os processos de metilação/demetilação na coluna e no sedimento, sua incorporação e excreção pela biota, sua oxidação/redução devido

principalmente ao potencial de oxi-redução do meio (Eh) e a mecanismos de sorção / desorção controlados pela força iônica da água (Lacerda 1997, Sanders 2005).

As espécies de mercúrio lançadas na atmosfera são precipitadas (via úmida ou seca) e posteriormente carregadas pelas drenagens fluviais. Estas espécies são carregadas principalmente como Hg^{+2} e Hg particulado (Paraqueti 2005), e possuem caráter altamente reativo e são disponíveis para metilação e acumulação pela biota, depois de sua chegada nos ambientes lagunares.

A deposição atmosférica pode ser uma fonte natural importante de Hg para o ambiente, devido a ao seu elevado tempo de residência na atmosfera, de pelo menos alguns meses ou até de um ou dois anos, possibilitando ser transportado pela atmosfera por longas distâncias. A chegada do Hg via atmosférica pode ainda ter importante papel na contaminação dos organismos aquáticos (Silva-Filho *et al.* 1998).

Na coluna d'água as formas inorgânicas se transformam principalmente por reações de oxidação / redução. O mercúrio inorgânico Hg^{+2} é gerado pela oxidação do vapor de Hg por processos físico-químicos, em água e na presença de oxigênio. Esta oxidação é favorecida quando existem substâncias orgânicas no meio. Em condições redutoras apropriadas, o Hg^{+2} pode se reduzir para Hg^0 , especialmente na presença de ácido húmico (Lacerda 1997).

Já os sedimentos dos estuários e lagoas costeiras são comumente considerados como sumidouros dos poluentes, inclusive do Hg, na zona costeira. Entretanto, longe de se constituírem em depósitos permanentes, os sedimentos podem estar liberando poluentes para coluna d'água através de difusão. Ainda podem atuar de maneira aguda, onde em determinados eventos de ressuspensão de sedimento (ex. frente frias, dragagens), podem disponibilizar grande quantidade de contaminantes acumulados por longos períodos de deposição.

Nas camadas sedimentares superiores, regiões biologicamente ativas, o Hg^{+2} é, em parte, metilado por bactérias sulfatoredutoras (Newberne 1974, Bisinoti & Jardim 2004) a metilmercúrio, podendo ser incorporado na cadeia trófica e/ou volatilizar gerando dimetilmercúrio (Ayres 2004, Paraqueti 2005). Ainda no sedimento, verifica-se uma correlação entre o diâmetro médio dos grãos do sedimento e a concentração de mercúrio, sendo as concentrações superiores encontradas em sedimentos

de menor granulometria e ricos em matéria orgânica (Moore & Ramamoorthy 1984). O mercúrio contido no sedimento pode atingir concentrações da ordem de mil a dez mil vezes maiores do que as espécies presentes na água (Kudo 1984).

Nos peixes, o Hg pode ser incorporado por mecanismos de adsorção à superfície do tegumento, via respiração através das brânquias e tegumento, e via alimentação. A capacidade de acumulação também varia de acordo com a espécie, o tamanho, hábito alimentar, idade e peso das espécies (Ferreiro 1976, Mirlean *et al.* 2005). Além disso, segundo Boldrini & Pereira (1987) os peixes também podem sintetizar metilmercúrio no fígado, a partir de Hg^{2+} . Dessa forma os peixes possuem potencial de acumular metilmercúrio através da cadeia alimentar, através da síntese que ocorre no próprio fígado e através das brânquias.

O mercúrio que não é excretado, ao ser incorporado pelo peixe, combina-se aos aminoácidos sulfurados e estes compostos alquimerais são fixados aos radicais sulfidrilas das proteínas, o que dificulta a sua eliminação (Mariño & Martín 1976).

As macrófitas aquáticas também podem desempenhar um importante papel na remobilização de metais nos sedimentos lagunares, através da acumulação seletiva e liberação destes de acordo com suas necessidades fisiológicas e ou por mudanças no sedimento e condições físico-químicas da água. Em clima tropical, as raízes de macrófitas apresentam um maior potencial de metilação que outras matrizes aquáticas, como por exemplo, o sedimento (Guimarães *et al.* 2003).

O balanço de massa de Hg pode ainda ser afetado pela retirada da biota do ambiente, onde estudos pretéritos com macrófitas (Molisani *et al.* 2006) e peixes (Padovani *et al.* 1996) já salientaram que frações de Hg acumulado nos organismos podem sair do sistema tanto por medidas de manejo ambiental como por exploração econômica.

Mudanças nas condições ambientais como, pH e potencial redox, também podem alterar a biodisponibilidade de mercúrio no ambiente. Os fenômenos alternados de fotossíntese e respiração de microorganismos contribuem para alterações na variação do pH. Já fenômenos relacionados ao aporte excedente de matéria orgânica, como input e degradação, contribuem para variações no potencial redox.

Nriagu (1979), com relação aos fluxos entre os diversos compartimentos, indica que a maior parte do mercúrio transportado para os rios é depositada nas regiões estuarinas e nas plataformas continentais. Estes fluxos entre os continentes e o oceano envolvem principalmente o mercúrio inorgânico associado à matéria orgânica dissolvida ou particulada.

De uma forma geral, o comportamento do mercúrio no ambiente aquático se caracteriza pelo fato de que este metal pode passar do sedimento para a fase aquosa, ser acumulado pela biota, perdido para atmosfera e transportado como material particulado para locais adjacentes ainda não contaminados (Kudo 1979).

Diversos estudos já foram realizados para determinação dos fluxos na zona costeira (Kehrig *et al.*, 2003, Guentzel *et al.* 2007, Molisani *et al.* 2007, Muresan *et al.* 2007, Covelli *et al.* 2008, Pato *et al.* 2008). Contudo ainda existe a escassez de estudos que quantificam de forma integrada o balanço de massa do Hg nos diferentes compartimentos (água, sedimento, biota e atmosfera).

Dessa maneira, este trabalho visa aumentar o conhecimento sobre os processos de ciclagem de mercúrio nas lagoas costeiras tipicamente urbanas, sem atividade industrial, utilizando como estudo de caso a Lagoa Rodrigo de Freitas. Para tanto, foi utilizada uma abordagem de forma integrada, considerando os principais compartimentos ambientais e suas relações.

METODOLOGIA

SEDIMENTO

As amostragens de sedimento superficial foram realizadas em maio de 2006, fevereiro de 2007, agosto de 2007 e março de 2009. As amostras foram coletadas com um amostrador do tipo Ekman, em vinte e cinco pontos distribuídos na Lagoa, dos quais foram coletados os primeiros 3 cm da coluna sedimentar. Ressalta-se que entre maio de 2006 e fevereiro de 2007 atividades de dragagem foram efetuadas na lagoa.

As coletas de testemunhos foram realizadas entre maio e junho de 2003, com tubos de PVC de 75mm de diâmetro. A recuperação da coluna sedimentar dos 6 perfis de sedimento coletados variou de 1,0 a 1,7m. Os testemunhos coletados foram levados na posição

vertical até o laboratório, onde foram congelados e posteriormente fatiados de 1 em 1cm. A localização espacial das estações de coleta de testemunho (T1 a T6) e sedimento superficial (1 a 25) está apresentada na Figura 1.

Para análise de Hg, as amostras de sedimento foram secas a 60°C e maceradas, sendo pesado 1g para digestão com 20mL de água régia 50% (HCl:HNO₃:H₂O – 3:1:4) [Loring & Rantala (1991) e UNEP (1995)]. Para a leitura dos extratos foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio.

A validação das análises de mercúrio nos sedimentos foi realizada através da análise simultânea de material de referência NIST San Joaquin Soil, que apresenta valor certificado de 1,4µg.g⁻¹ de Hg, para o qual foi obtida uma recuperação de 97,8 ± 9,3% (n=10). O limite de detecção analítico obtido foi de 10ng.g⁻¹, sendo calculado a partir de 3 vezes o desvio padrão encontrado entre os brancos analíticos.

A partir dos resultados obtidos no sedimento foram realizadas análises estatísticas multivariadas, sendo primeiramente testada a normalidade dos dados. Como os dados obtidos não apresentaram uma distribuição normal, foram realizadas diferentes análises não paramétricas. Para tal optou-se pelo teste de Mann-Whitney e de Kruskal-Wallis, onde o nível de significância adotado foi de 0,05.

BIOTA

Dentre as espécies de peixe encontradas na Lagoa, a mais representativa é a Tainha (do gênero *Mugil*), correspondendo a cerca de 60% do pescado da lagoa, segundo informações obtidas na colônia de pescadores Z-13, com núcleo na lagoa. Este é um peixe que possui hábito alimentar iliófago, segundo classificação proposta por Rotta (2003), consumindo o substrato contendo animais, vegetais e detritos associados (Ferreira 2006). Com isso, nesta etapa foram coletados 42 indivíduos, utilizando rede de emalhar e tarrafa durante o período de outubro de 2006 a maio de 2007, sendo o material adquirido diretamente dos pescadores.

A medição do comprimento total e a determinação da massa dos peixes foram obtidas *in situ* logo após a coleta. A coleta dos fígados de cada indivíduo também foi realizada em campo, juntamente com a retirada do músculo na região medial do animal,

abaixo da nadadeira dorsal. O material foi preservado em gelo até a chegada ao laboratório onde foram congelados até o momento da análise (Cardoso *et al.* 2009).

As amostras de fígado e músculo de peixes foram secas a 60°C para determinação do percentual de água, e maceradas, para facilitar a posterior digestão química. A digestão das amostras para análise de mercúrio foi realizada em duplicata, com cerca de 1g de amostra e adicionados 15mL de HNO₃ concentrado. Após esse procedimento eram adicionados cerca de 2mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), para completa digestão da matéria orgânica presente. Para a determinação da concentração de mercúrio foi usada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio (Deitz *et al.* 1973). O limite de detecção analítico encontrado foi de 10 ng.g⁻¹.

A principal espécie de macrófita presente na Lagoa Rodrigo de Freitas é a *Ruppia maritima* (Araujo 2008), sendo a amostragem realizada concomitantemente a coleta de sedimento superficial, em maio de 2006, fevereiro de 2007 e março de 2009. A coleta ocorreu nos principais bancos presentes na Lagoa, coletadas em 5 pontos ao longo de todo perímetro, próximo aos pontos 1, 2, 5, 18 e 24 de coleta de sedimento superficial (Figura 1).

Após a lavagem das macrófitas, as mesmas foram secas e maceradas, sendo determinado o percentual de água das mesmas. A extração de mercúrio foi feita através da digestão de 2g de amostra em duplicata, sempre em duplicata, com adição 4mL de peróxido de hidrogênio, 15mL de Ácido Nítrico e 5mL de Ácido Clorídrico (Araujo 2008). A concentração de mercúrio foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio. O limite de detecção encontrado foi de 9 ng.g⁻¹, calculado a partir do desvio padrão nos brancos analíticos.

ÁGUA

As amostragens de água foram realizadas em 3 campanhas, com objetivo principal de observar as variações de curto período na distribuição de Hg na água durante a passagem de frentes fria. As coletas tiveram duração de 2 a 5 dias, dependendo da previsão do tempo e da passagem da frente. As coletas ocorrem de 15 a 17 de outubro de 2008, de 10 a 14 de fevereiro de 2009 e de 24 a 25 de julho de 2009.

Foram realizadas coletas a cada 12 horas em cada período de amostragem, e durante o momento da passagem da frente fria a coleta realizada em todos os pontos, para verificar a possível presença de uma ressuspensão de sedimento devido a ocorrência de ventos. Todos os frascos de armazenamento utilizados foram garrafas PET de água com gás que foram abertas no momento da coleta ou do armazenamento do material (Copeland *et al.* 1996, Fadini & Jardim 2000).

Foram escolhidos 3 pontos dentro da lagoa onde foi realizada a coleta em diferentes profundidades (superfície, meio e fundo) para verificação da distribuição vertical das concentrações de Hg na coluna d'água, bem como suas alterações pelo efeito do vento na ressuspensão do sedimento ou na quebra da estratificação da coluna d'água. Foram coletadas amostras de água em uma galeria de água pluvial, no Canal do Jardim de Alah, no rio próximo a comporta do Canal do Jôquei que deságua na Lagoa, além da coleta de água da chuva e do escoamento superficial. A localização espacial das estações de coleta está apresentada na Figura 2.

A amostragem de água nos pontos da Lagoa foi realizada com garrafas do tipo VanDorn e, durante a coleta, também foram realizadas as medições de temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido com auxílio de sondas multiparamétricas, nas amostras de água. Durante o período da amostragem, foram realizadas medições dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura do ar, pressão, radiação solar, precipitação e umidade.

A coleta de água no canal e no rio foi realizada através da imersão do frasco de armazenamento para coleta somente na superfície, que foi imediatamente levado para base de apoio. Nestes dois pontos cabe ressaltar que a profundidade não chega a 1m. Também foi realizada a estimativa do fluxo de material, sendo realizada a medição da seção transversal e da velocidade da água para o cálculo da vazão. As medições foram realizadas com auxílio de um molinete e uma régua graduada, onde foi medida a velocidade em diferentes pontos do perfil.

No canal do Jardim de Alah existem diversas manilhas que despejam material no mesmo. Uma dessas manilhas, independente da ocorrência de chuvas, está sempre despejando material no canal, e foi escolhida para o monitoramento do descarte de Hg através da galeria pluvial. As amostras foram coletadas

diretamente da manilha, e concomitantemente era realizada a estimativa da vazão da mesma.

A amostragem da água da chuva foi realizada através da colocação de funis pluviométricos com frascos de coleta de água para armazenamento de água, sendo coleta em intervalos variando com a quantidade de chuva, para que fosse obtida quantidade mínima para análise. A quantidade de chuva foi medida pela estação meteorológica presente na base de apoio, em intervalos 15min.

A amostragem para quantificação do Hg presente no escoamento superficial foi realizado através da coleta de água antes da entrada nos bueiros, diretamente nos frascos de armazenamento (Copeland *et al.* 1996, Fadini & Jardim 2000). As amostras de água foram coletadas junto ao asfalto das ruas, iniciando imediatamente após o início da chuva, com intervalos de 15 minutos, durante a duração da chuva.

Em todas as amostras, exceto as de água da chuva, foi realizada a filtração em campo, sendo recolhido o material filtrado para análise de Hg dissolvido e o material em suspensão retido, em filtros Millipore de fibra de vidro GF/F 45µm (previamente calcinados e pesados), foi determinada a concentração de material particulado em suspensão (MPS) e de Hg particulado. Não foi realizada a filtração da água da chuva devido a pouca quantidade de material particulado presente, sendo realizada determinação do Hg total. A abertura do Hg Total foi realizada a partir da adição de 7mL de HCl (4N), previamente destilado por difusão, além de 1mL de uma solução de KBrO₃/KBr (0,1N) em 40mL da amostra e deixado em repouso por 30 minutos, em seguida foi adicionado 25µL de hidroxilamina (12%), a fim de reduzir o brometo/bromato residual e evitar a supressão do sinal de detecção do aparelho. O filtrado foi analisado para a fração de mercúrio dissolvido (Hg-D) seguindo as mesmas técnicas para determinação do Hg total. O filtro foi analisado para a fração de mercúrio particulado (Hg-P). A digestão se deu pela adição de 20mL de água régua 50% (H₂O:HCl:HNO₃ 4:1:3), em Erlenmeyers de 125mL e fechados com dedos-frio, aquecidas em Banho-Maria (70°C) por uma hora (Marins *et al.* 2002, Paraquetti *et al.* 2004, PSA 2004, Paraquetti *et al.* 2007). Após este processo de digestão, as amostras de Hg dissolvido e particulado foram analisadas utilizando a técnica de espectrofotometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS), através da utilização de SnCl₂ como agente redutor.

Os limites de detecção calculados foram de $0,3\text{ng.L}^{-1}$ para o Hg-D e $0,2\text{ng.L}^{-1}$ para o Hg-P, ambos calculados como igual a três vezes o desvio estimado (Miller & Miller 1993).

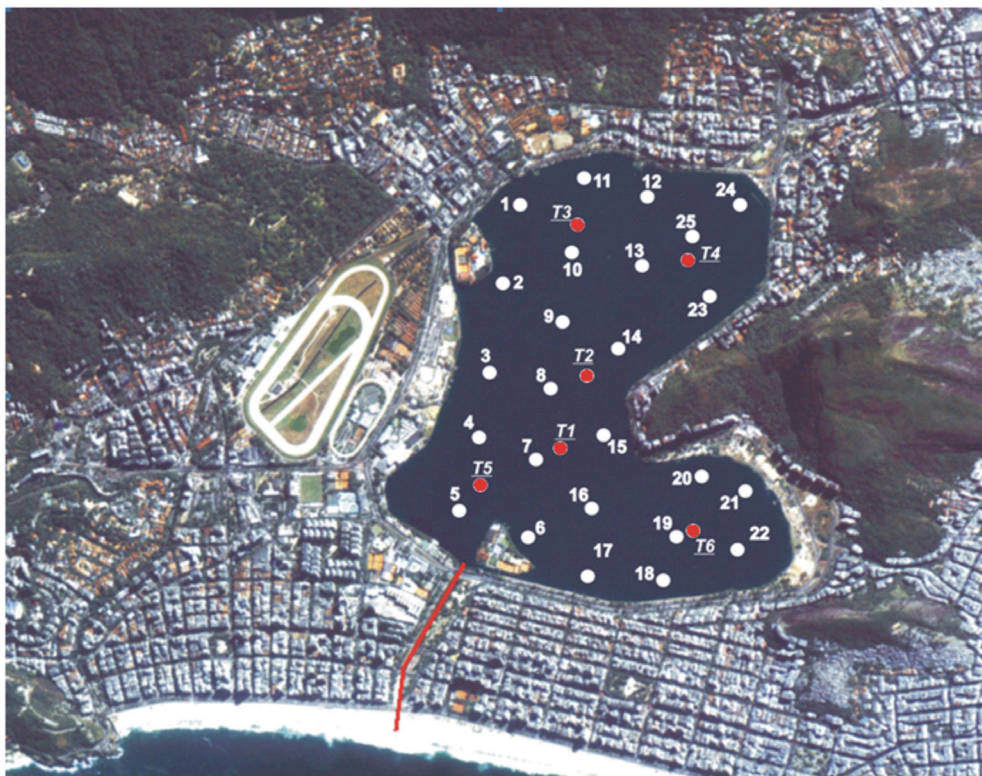


Figura 1. Localização espacial dos pontos de coleta de testemunho curto e sedimento superficial. Nota: em negrito – estações de coleta de sedimento superficial; em vermelho itálico e sublinhado – estações de coleta de testemunho.

Figure 1. Location of sediment cores (red, italic an underline) and superficial samples (in bold).



Figura 2. Localização espacial dos pontos de coleta de água.

Figure 2. Spatial location of water samples collection.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SEDIMENTO

Para o embasamento da discussão dos resultados de Hg no sedimento, foram utilizados resultados de diferentes estudos prévios realizados na Lagoa Rodrigo de Freitas, sendo descritos principalmente por Loureiro *et al.* (2005), Loureiro (2006), Loureiro *et al.* (2009) e Loureiro *et al.* (2011). Os resultados encontrados para o teor de água variaram de 18%, a 10cm no ponto T5, a 87%, a 10cm no ponto T3, com valor médio de $67 \pm 14\%$. Nota-se uma tendência de diminuição dos teores de água com o aumento da profundidade sedimentar e os relativos baixos valores no testemunho T5. A densidade real das amostras variou de 1,1 a $3,9 \text{g.cm}^{-3}$ apresentando valor médio de $1,9 \pm 0,5 \text{g.cm}^{-3}$. O teor de finos nos testemunhos variou de 3 a 99%, não apresentando variação significativa nos testemunhos T3 e T4, uma variação nas camadas mais profundas dos testemunhos nos pontos T1, T2 e T6, e uma maior variação ao longo de todo o testemunho T5. Isto se deve à distância entre cada ponto de coleta e a desembocadura do canal, retratando a interação com o ambiente praiado, que em períodos de ressaca introduz sedimento grosseiros na Lagoa. Um outro ponto relevante é a homogeneidade da granulometria dos testemunhos T1 e T2 nas camadas mais recentes, possivelmente devido à construção do canal, que reduziu a energia durante os processos de entrada e saída de água do mar. O testemunho T5 tem uma diminuição no teor de finos em camadas sedimentares mais recentes, pois o mesmo está localizado em uma área onde ocorreram dragagens. A taxa de sedimentação foi calculada pelo método do excesso de ^{210}Pb , resultando um valor aproximado de $0,75 \text{cm.ano}^{-1}$ no testemunho T1. Com este resultado podemos considerar o horizonte de aumento das concentrações de diversos parâmetros analisados, tais como carbono, nitrogênio, fósforo, matéria orgânica, Pb, Cu e Zn que ocorreu nos 60 cm de profundidade no Testemunho T1, foi na mesma época da construção do canal do Jardim de Alah (1921). Esta afirmação pode ser corroborada através da alteração do comportamento dos parâmetros citados, indicando que a intensa ocupação humana na bacia de drenagem da Lagoa ocorreu a partir da época da construção do canal (Loureiro *et al.* 2009).

Com relação aos dados específicos obtidos para este estudo, os perfis das concentrações de mercúrio apresentaram um nível de base bem definido. A partir de uma determinada camada (aproximadamente 60cm nos testemunhos T1 a T4) as concentrações deixam de se apresentar em um valor aproximadamente constante, para apresentar um perfil com uma forte tendência de aumento em direção à superfície, podendo ser considerados fora da faixa natural e significativamente diferente dos valores nas camadas mais profundas (Mann-Witney test - $p < 0,01$). Este horizonte pode ser definido como a camada sedimentar a partir da qual iniciou-se o registro da ocupação humana intensa na bacia de drenagem da Lagoa Rodrigo de Freitas. Vale ressaltar que este horizonte bem definido de concentração de metais também foi obtido para alguns parâmetros analisados em outros trabalhos, como alguns metais (Pb, Cu, Zn e Cd, por exemplo), carbono e fósforo.

Resultados de concentração de Hg obtidos nos testemunhos demonstraram que houve uma maior acumulação de mercúrio nos sedimentos em cerca de 20 a 40cm de profundidade sedimentar nos perfis sedimentares T1 a T4, chegando valores da ordem de 1000ng.g^{-1} , mas indicando um menor aporte deste elemento para lagoa nas camadas superiores (Figura 3).

A partir dos resultados obtidos é possível definir o comportamento em geral similar, devido ao baixo desvio padrão das concentrações de Hg, antes do início da ocupação humana. Após o início do impacto antrópico, os valores aumentam significativamente da década de 40 até a década de 70, onde a deposição de Hg foi máxima. A partir daí ocorre uma diminuição dos valores de concentração até as camadas superficiais. Se comportamento não é refletido no T6, uma vez que este encontra-se em uma região de granulometria mais grosseira e onde já houve diferentes tipos de dragagem e deposição antrópica de material.

O cálculo dos valores de nível de base foi obtido estimando-se a média das concentrações encontradas para as camadas incluídas no nível de base. Com isso, o nível de base médio de Hg na Lagoa foi de $70,1 \pm 36,8 \text{ng.g}^{-1}$. O fator de enriquecimento médio nas camadas superficiais de $11 \pm 4,4$ vezes. Nas camadas sedimentares onde está localizado o nível máximo de concentração de Hg (entre 20 e 40cm de profundidade), o fator de enriquecimento chega a 23 vezes.

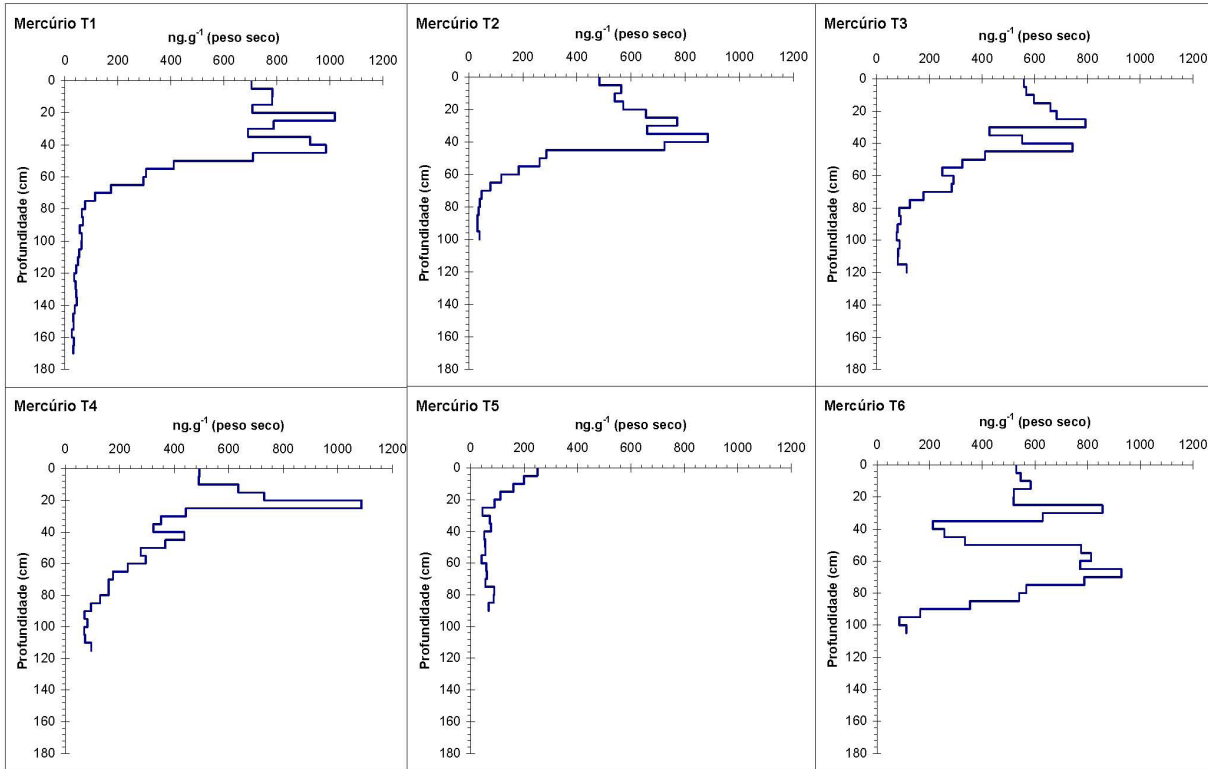


Figura 3. Perfis de concentração de Hg (ng.g^{-1}) obtido nos testemunhos curtos.
Figure 3. Mercury distribution in sediment cores of Rodrigo de Freitas Lagoon.

Com relação ao sedimento superficial, as concentrações de mercúrio obtidas nos sedimentos superficiais durante a primeira campanha variaram de $64,5$ a 593ng.g^{-1} durante a primeira campanha (maio de 2006), apresentando gradiente com maiores valores de concentração no fundo da lagoa (porção N) e menores concentrações na porção sudeste da lagoa. Esta distribuição retrata a maior acumulação de mercúrio na porção norte, devido ao maior escoamento superficial e aporte de água oriunda das galerias pluviais nesta área (Figura 4).

Já na segunda campanha (Janeiro de 2007) os resultados apresentaram um aumento nas concentrações de mercúrio em relação à primeira coleta (Figura 4). A distribuição espacial das concentrações indicam um aumento na região NW (pontos 10 e 2, de cerca de 500ng.g^{-1} para aproximadamente 950ng.g^{-1}), bem como leve elevação na região SE (pontos 18 e 19, de cerca de 300ng.g^{-1} para aproximadamente e 650ng.g^{-1} , respectivamente).

Em agosto de 2007, a distribuição espacial demonstrou uma diminuição nos níveis de concentração de Hg, indicando certa atenuação da contaminação ambiental (Figura 4), conforme

observado nos pontos 2 e 19. Contudo, ainda foram encontrados níveis elevados no ponto 10, chegando a 843ng.g^{-1} .

Na última campanha, em março de 2009, foi observado que os valores de concentração de Hg no sedimento superficial apresentaram níveis similares aos encontrados na primeira campanha, bem como a similaridade na distribuição espacial (Figura 4).

Foi realizada uma dragagem na Lagoa Rodrigo de Freitas, entre junho de 2006 e março de 2007, de cerca de 2km de extensão e 100m de largura. A profundidade sedimentar dragada foi bastante variável, entre 0,2 e 3,0m, dependendo da profundidade local. O material retirado foi depositado em diferentes locais na própria lagoa, com auxílio de uma draga de sucção. Com isso, as alterações na distribuição espacial das concentrações de Hg na Lagoa estão refletindo o efeito da dragagem no ambiente.

Os resultados de concentração de mercúrio no sedimento superficial indicam uma elevação no valor médio durante a segunda campanha, que ocorreu imediatamente após o término da dragagem. Também foi observado que ao longo do tempo as concentrações são restabelecidas, voltando a níveis bem próximos

aos encontrados antes da dragagem (Figura 5). O processo de atenuação natural do mercúrio nos sedimentos já foi identificado pela literatura, que pode ser considerado um dos principais processos de descontaminação do ambiente, seja pela diluição física, quanto por processos de demetilação, redução e volatilização (Lewis *et al.* 2001, Wang *et al.* 2004, Constantino *et al.* 2009).

Os valores médios encontrados foram $366 \pm 138 \text{ ng.g}^{-1}$ durante a primeira coleta antes da dragagem, passando para $529 \pm 180 \text{ ng.g}^{-1}$ imediatamente após o término da dragagem.

Ao longo do tempo, os valores de concentração médios passaram para $370 \pm 189 \text{ ng.g}^{-1}$ em 6 meses e retornando para $349 \pm 130 \text{ ng.g}^{-1}$ em 2 anos após o término da dragagem. Os testes de Kruskal-Wallis indicaram que todas as campanhas entre si apresentam diferença significativa ($p < 0,01$), exceto o teste realizado entre o conjunto de dados da primeira e da última, que indicou a ausência de diferença entre os dados obtidos ($p = 0,502$).

Nota-se que o patamar máximo de concentração ocorrido na coleta imediatamente após a dragagem (993 ng.g^{-1}) chega à concentrações na mesma ordem

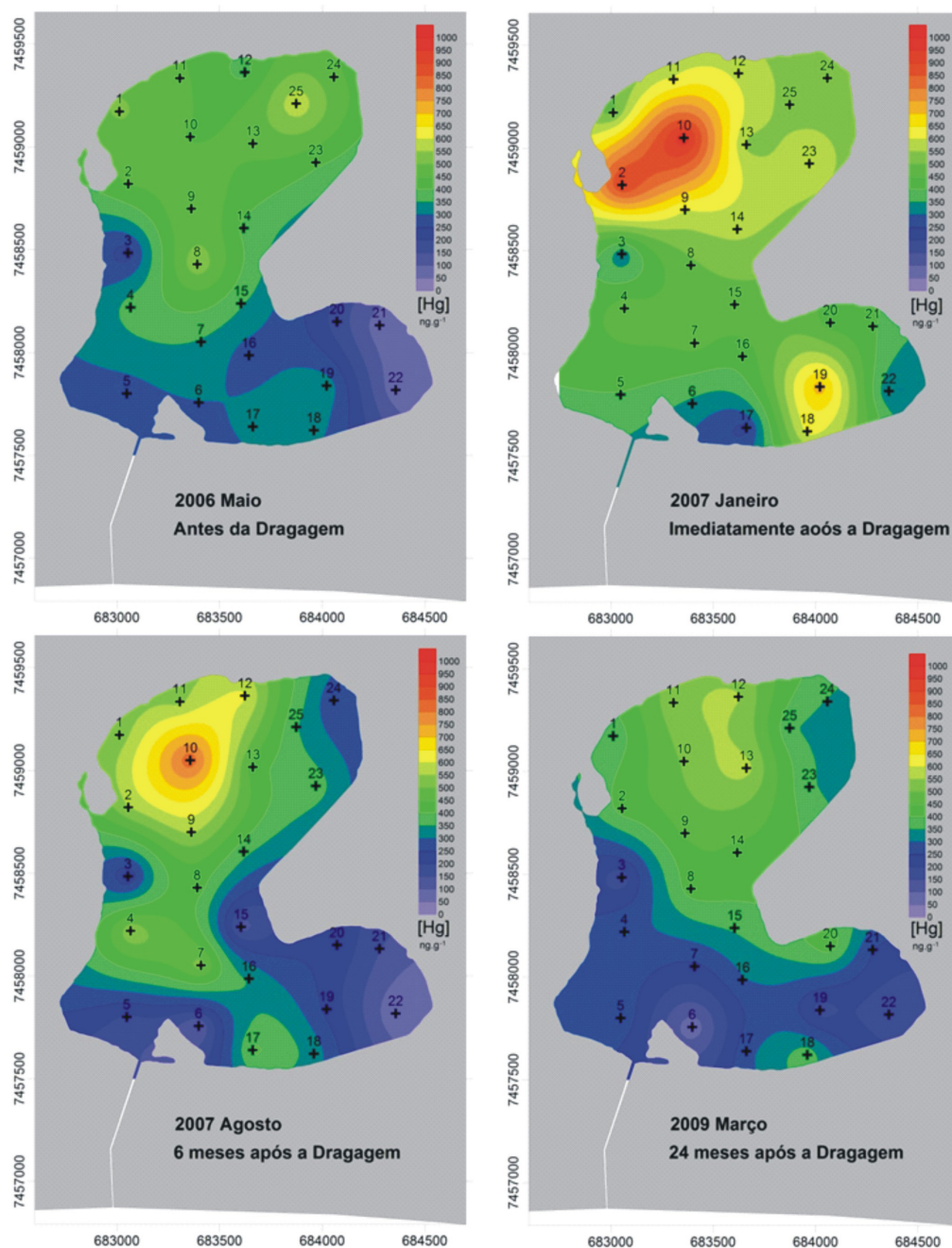


Figura 4. Distribuição espacial da concentração de Hg nas campanhas.
Figure 4. Spatial distribution of Mercury concentration during campaigns.

de grandeza apresentada nos sedimentos sub-superficiais encontrados nos testemunhos curtos, indicando uma exposição deste material para a coluna d'água.

Observando a legislação ambiental brasileira, a saber, CONAMA 344 (2004), que dispõe sobre dragagem em águas jurisdicionais da União, alguns pontos de coleta alcançaram valores acima do preconizado na mesma como Nível 2, indicando a possível existência de impactos na biota marinha durante o evento de dragagem.

Estes resultados indicam que as modificações causadas no ambiente pela dragagem resultaram

em um aumento dos níveis de mercúrio no sedimento superficial da Lagoa Rodrigo de Freitas, provavelmente associado a (i) ressuspensão de sedimento, (ii) exposição de sedimentos sub-superficiais com maiores concentrações deste contaminante e (iii) deposição de material dragado na própria lagoa (Loureiro *et al.* 2011). Também é possível observar a atenuação natural do mercúrio, que pode ser considerada um dos principais processos de descontaminação de mercúrio (Wang *et al.* 2004). O tempo necessário para a recuperação das condições iniciais encontradas na coleta antes da dragagem foi estimado em torno de 2 anos.

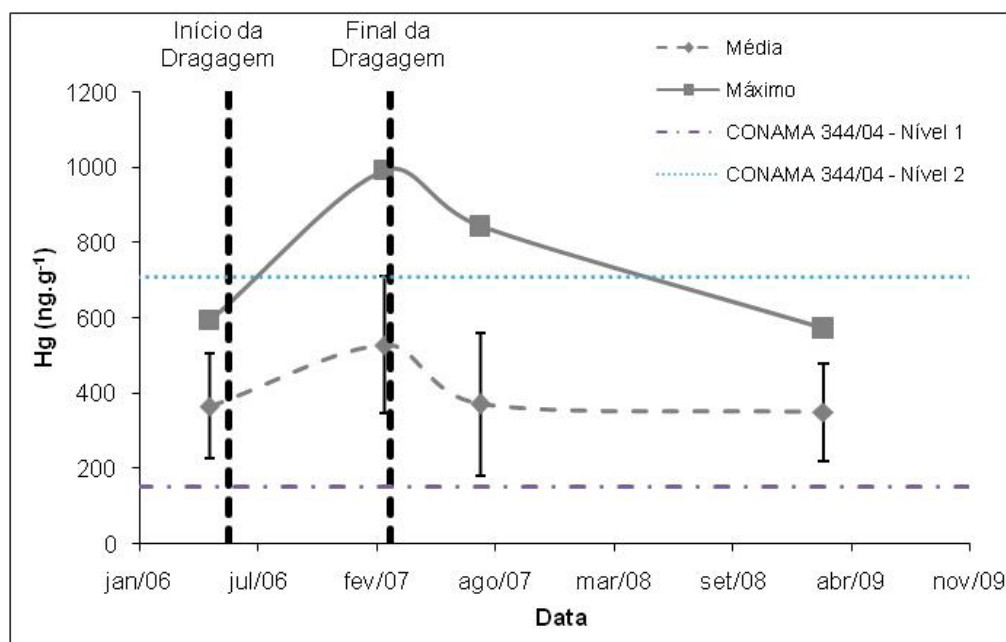


Figura 5. Distribuição temporal das concentrações de Hg durante as campanhas de sedimento superficial.

Figure 5. Temporal distribution of Mercury concentration.

BIOTA

Os espécimes de peixe coletados apresentaram comprimento total variando de 29,4 a 43,6cm e valor médio de $36,22 \pm 3,87$ cm. A peso médio dos indivíduos coletados foi de $443,13 \pm 135,27$ g e os valores encontrados foram de 256,20 a 728,50g.

De acordo com os valores obtidos na análise biométrica dos espécimes coletados, pode-se concluir que os indivíduos estão em sua maioria na fase juvenil, já que a maturidade sexual é atingida quando o seu tamanho total é de aproximadamente 40cm (Meneses 1983). Segundo Bizerril & Costa (2001) os indivíduos jovens de Tainha permanecem

em estuários até a maturação de suas gônadas após isso ocorre a migração para o alto mar.

Os resultados obtidos nos músculos em todos os indivíduos foram abaixo do limite de detecção analítico, que foi de 10ng.g^{-1} . Já no fígado dos indivíduos, os valores de concentração de mercúrio variaram de $30,2$ a 927ng.g^{-1} .

A partir dos resultados de concentração de Hg no fígado e a massa do fígado de cada indivíduo, foi calculada a massa de Hg total acumulada no fígado de cada espécime analisado. A partir deste resultado, foi construído o gráfico da taxa de bioacumulação do Hg pela classe de tamanho (Figura 6).

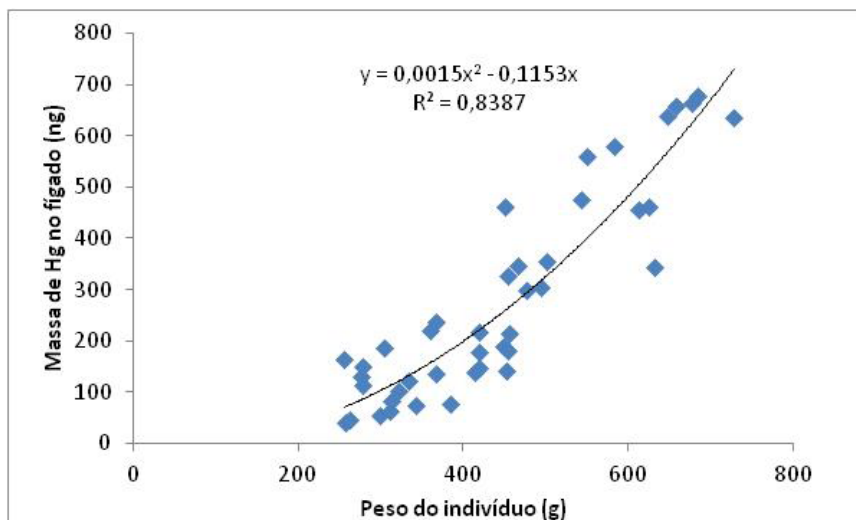


Figura 6. Bioacumulação de Hg no fígado dos espécimes de Tainha da Lagoa.

Figure 6. Mercury bioaccumulation in liver of fish in Lagoon.

Com relação às macrófitas presentes na Lagoa, a principal espécie, em abundância, presente na Lagoa Rodrigo de Freitas é a *R. maritima*, que se acumula em bancos submersos de profundidades rasas, da ordem de 50cm (Araujo 2008). As concentrações de Hg em *R. maritima* variaram de 9 a 53ng.g⁻¹, com valor médio de 25 ± 9 ng.g⁻¹, em amostras coletadas em 5 diferentes pontos ao longo de 3 campanhas realizadas na Lagoa.

ÁGUA

Conforme mencionado anteriormente, foram realizadas coletas de água durante a passagem de frentes frias (Loureiro 2010). Observando as figuras 7 e 8, é possível realizar uma comparação direta das intensidades destes eventos na coluna d'água da Lagoa, bem como a contextualização com as demais frentes não monitoradas. A primeira coleta foi realizada durante uma frente fria relativamente fraca, onde a velocidade máxima dos ventos chegou apenas a 25km/h e uma pancada de chuva rápida e de pequeno volume de precipitação. A segunda campanha apresentou maiores valores de velocidade e precipitação e de intensidade moderada a alta, quando comparado com as intensidades de outras frentes frias ao longo do período estudado. Já o terceiro evento de amostragem durante a passagem de frente fria apresentou intensidade média a fraca, com velocidade média dos ventos chegando, no máximo, a 32km/h e precipitação pouco expressiva.

Durante a primeira campanha de amostragem, que ocorreu entre os dias 14 e 18 de outubro de 2008, foram realizadas coletas de água em 5 momentos diferente, antes, durante e após a passagem da frente fria, que ocorre no dia 16/02/08 por volta das 18 horas. As velocidades máximas de vento chegaram a 25km/h e a precipitação total acumulada chegou somente a 2mm.

Com relação à físico-química da água da lagoa a temperatura apresentou uma tendência de aumento até o momento da chegada da frente, sendo observada um mistura com diminuição deste parâmetro até a última coleta de água, cerca de 24 horas após a chegada da frente fria. Não houve variação de salinidade durante a campanha, conseqüentemente a influência marinha não apresentou relevância. Como não foram observadas variações de nível da Lagoa, a influência da maré na dinâmica físico-química da lagoa não parece ser um fator relevante. Os valores de saturação de oxigênio dissolvido apresentaram valores de até 140%, apresentando queda nos valores após a passagem da frente fria nos pontos 1 e 2, e aumento no ponto 3, associado provavelmente a menor profundidade na região próximo ao canal do Jardim de Alah. O pH, que apresentou distribuição vertical com maiores valores na superfície durante as duas primeiras coletas, após a passagem da frente fria apresentou queda nos valores de superfície. Os valores de MPS encontrados na primeira campanha apresentaram tendência de diminuição ao longo da passagem da frente fria, indicando a ausência

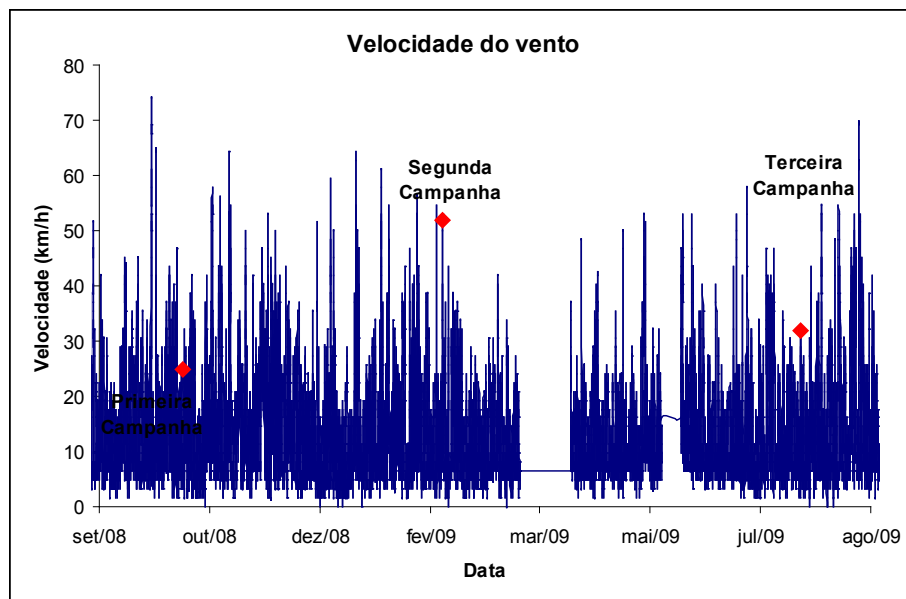


Figura 7. Velocidade do vento (km/h) medidos durante o período estudado.

Figure 7. Wind velocity (km/h) during campaigns.

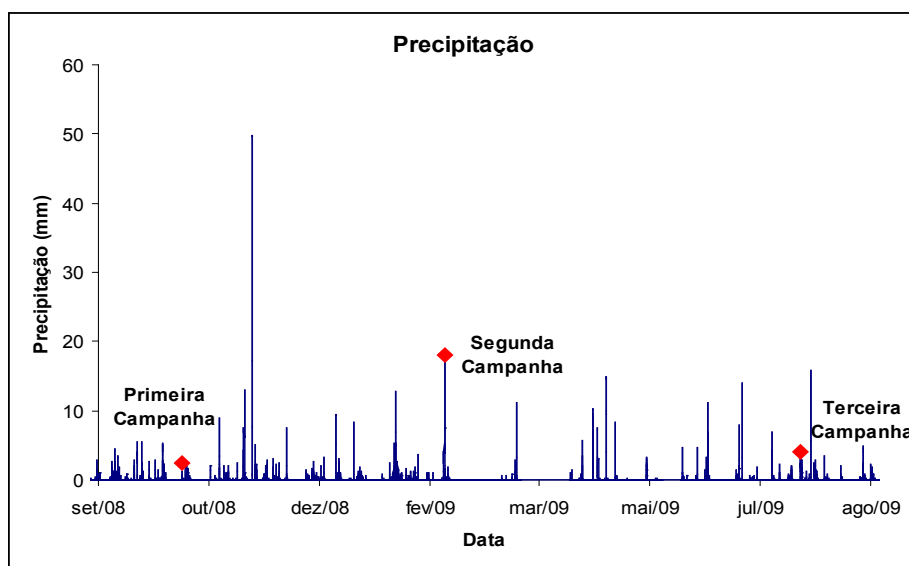


Figura 8. Precipitação (mm) medidos durante o período estudado.

Figure 8. Rain (mm) during campaigns.

de ressuspensão de sedimento durante o evento monitorado.

As maiores concentrações de Hg total foram encontradas nas amostras obtidas do escoamento superficial, chegando a valores de até 28,0ng.L⁻¹ (Tabela 1). Ainda na tabela 1, as amostras de chuva não foram coletadas, em função da pouca quantidade de precipitação durante a campanha, onde não foi possível obter o volume mínimo de amostra para a análise. Nas amostras coletadas na galeria pluvial foram obtidas concentrações de Hg total variando

de 0,68 a 11,8ng.L⁻¹. Nas amostras de água de Rio e Canal foram obtidas concentrações similares, com valores médios de 4,7 ± 3,3ng.L⁻¹ e 5,2 ± 1,9 ng.L⁻¹, respectivamente. A fração dissolvida nessas amostras foi mais representativa, indicando o aporte principal de Hg para a Lagoa na forma dissolvida.

Nas amostras coletadas na Lagoa, o perfil de distribuição vertical apresentou tendência de aumento em direção a superfície, com valor máximo de Hg chegando a 8,0ng.L⁻¹, com maior concentração de Hg presente na fração particulada. Foi encontrada

uma tendência de diminuição dos valores de Hg particulado antes da entrada da frente fria, sendo observado um aumento após a passagem da mesma. O Hg dissolvido não foi analisado nas amostras coletadas antes da passagem da frente fria, sendo observado um

aumento de concentração no ponto 1 após a passagem da frente. O comportamento do Hg total, calculado a partir da soma do Hg dissolvido e particulado, apresentou uma distribuição indicando um possível aumento em função da passagem da frente fria.

Tabela 1. Concentrações de Hg (ng.L⁻¹) medida nas amostras de água coletadas na Lagoa durante a primeira campanha (14 a 18 de outubro de 2008).

Table 1. Mercury concentration (ng.L⁻¹) in water samples during October, 2008.

		Chuva	Escoamento Superficial	Água Pluvial	Rio	Canal	Lagoa		
							Superfície	Meio	Fundo
Hg Total	Média	n.c	21,2	5,5	4,7	5,2	1,7	1,5	1,4
	DP	n.c	6,6	5,7	3,3	1,9	2,3	1,3	0,9
	Min	n.c	14,7	0,7	0,9	2,4	<0,5	<0,5	0,6
	Max	n.c	28,0	11,8	7,4	6,6	8,0	4,7	3,0
	n	n.c	4	3	3	4	10	10	10
Hg Dissolvido	Média	n.c	n.a	n.a	4,8	3,2	0,4	0,8	0,5
	DP	n.c	n.a	n.a	0,5	2,5	0,3	1,2	0,7
	Min	n.c	n.a	n.a	4,5	1,2	<0,3	<0,3	<0,3
	Max	n.c	n.a	n.a	5,2	6,0	1,2	4,0	2,6
	n	n.c	n.a	n.a	2	3	10	10	10
Hg Particulado	Média	n.c	n.a	n.a	1,4	2,8	1,2	0,7	0,9
	DP	n.c	n.a	n.a	1,3	2,5	2,3	0,6	0,7
	Min	n.c	n.a	n.a	0,5	0,6	<0,3	<0,3	<0,3
	Max	n.c	n.a	n.a	2,9	6,2	7,7	2,2	2,3
	n	n.c	n.a	n.a	3	4	10	10	10

Nota: DP – desvio padrão Min – mínimo Max – máximo n – número de amostras n.c – não coletado n.a – não analisado.

Já na segunda campanha, foi realizado o monitoramento de uma frente fria de maior intensidade, onde os valores de velocidade de vento registrados na estação meteorológica chegaram a 50km/h e a precipitação acumulada chegou a 74mm. Ressalta-se que o valor máximo encontrado durante o período de outubro de 2006 a setembro de 2009 foi de 85km/h. A ocorrência de ventos e chuva não foi concomitante, onde primeiro ocorreram fortes rajadas de vento, e somente após cerca de 24 houve a ocorrência de chuvas na Lagoa.

Durante a segunda campanha foram coletadas amostras de água em 6 momentos, sendo apresentados valores de temperatura com tendência de diminuição após a passagem da frente fria. A salinidade apresentou pouca variação, onde é possível identificar uma leve influência marinha durante a passagem da frente fria

nas amostras de fundo da estação 3. O percentual de saturação de oxigênio apresentou comportamento controlado pela insolação, onde as coletas realizadas no final da tarde apresentaram valores elevados (de até 180%) devido a alta produtividade primária ao longo do dia, e as coletas no início da manhã com valores reduzidos, devido a respiração intensa do sistema durante a noite. A influência da temperatura do percentual de saturação foi pequena, uma vez que as variações observadas na temperatura da água foram pequenas frente às variações encontradas no percentual de saturação.

Após a ocorrência das chuvas e ventos o percentual de saturação de oxigênio diminuiu, devido a descarga de material, diminuição da quantidade de luz e homogeneização da coluna d'água. O pH apresentou valores variando de 6,5 a 8,7,

apresentando certa correlação com as concentrações de oxigênio dissolvido, indicando certo controle pela produtividade primária. O MPS apresentou leve tendência de diminuição ao longo da campanha, indicando que apesar dos ventos fortes, e ressuspensão do sedimento não foi significativa a ponto de alterar sua distribuição na lagoa.

Os valores de concentração de Hg total nas amostras de água de chuva chegaram a $1,2\text{ng.L}^{-1}$ em uma das amostras, sendo apresentados valores abaixo do limite de detecção analítico nas demais (Tabela 2).

Nas amostras coletadas na Lagoa, o perfil de distribuição vertical apresentou tendência de aumento em direção a superfície, com valor máximo de Hg chegando a $8,0\text{ng.L}^{-1}$, com maior concentração de Hg presente na fração particulada. Foi encontrada uma tendência de diminuição dos valores de Hg particulado antes da entrada da frente fria, sendo observado um aumento após a passagem da mesma. O Hg dissolvido não foi analisado nas amostras coletadas antes da passagem da frente fria, sendo observado um aumento de concentração no ponto 1 após a passagem da frente. O comportamento do Hg total, calculado a partir da soma do Hg dissolvido e particulado, apresentou uma distribuição indicando um possível aumento em função da passagem da frente fria.

O escoamento superficial apresentou valores de concentração de Hg total variando $3,1$ a $31,6\text{ng.L}^{-1}$, com distribuição temporal sendo controlada pela quantidade de chuva durante a coleta. Foram coletadas amostras imediatamente após o início da chuva, e nos intervalos de 15, 30, 50, 70 e 90 minutos. Os resultados indicam que a diminuição na quantidade de chuva, ocorrida em após 30 minutos do início da mesma, acarretou em um aumento da concentração de Hg total, associado provavelmente com a menor diluição da mesma.

Os valores de concentração de Hg total nas amostras de água pluvial coletadas entre os dias 10 e 14 de fevereiro de 2009 apresentaram valores variando entre o limite de detecção analítico ($0,3\text{ng.L}^{-1}$) e $5,7\text{ng.L}^{-1}$, sendo observado um padrão de aumento de concentração a partir da ocorrência das chuvas. Ainda na mesma figura, a vazão na manilha de água pluvial variou de $0,04$ a 20L.s^{-1} , onde a ocorrência de chuvas acarreta em um aumento da vazão relacionado com um aumento da concentração de Hg total na água.

As concentrações de Hg total no rio e no canal aumentaram significativamente (duas ordens de grandeza) somente após a ocorrência das chuvas, devido o escoamento superficial e lavagem das galerias pluviais.

Em relação a dinâmica da água da Lagoa, não foi observado um aumento da concentração de material particulado em suspensão durante esta segunda campanha, indicado que a ressuspensão do sedimento devido a chegada da frente fria foi ausente ou pouco expressiva. Segundo Marques (2009), existe um potencial de ressuspensão de sedimento por ondas geradas por ventos em determinadas regiões da lagoa, sendo necessários ventos mínimos de 54km/h para que as correntes geradas por ondas atinjam o fundo.

Contudo, apesar da ausência de ressuspensão de sedimento, pode ser verificada a ocorrência da quebra da estratificação da própria coluna d'água, sendo representada pela homogeneização ocorrida na lagoa representada pelo índice de saturação de oxigênio durante esta segunda campanha. Inicialmente, antes da ocorrência dos ventos, a coluna d'água apresentava uma estratificação bem definida, com valores elevados de saturação na superfície e baixos valores junto ao fundo. Com a passagem da frente e a ocorrência dos ventos, estes valores tornaram-se relativamente constantes em toda a coluna d'água, indicando certa homogeneização do ambiente.

A partir da descrição das alterações ocorridas no ambiente, pode-se verificar a presença de dois processos de elevação das concentrações de Hg durante esta campanha. O primeiro deles está associado com o aumento dos valores durante o dia 11/02, devido à ocorrência de ventos e estratificação da coluna d'água, acarretando em um aumento das concentrações até cerca de $5,0\text{ng/L}$ de Hg total (Tabela 2, Figura 9). O segundo processo está associado ao maior aumento das concentrações, que ocorre devido a ocorrência de chuvas, que geram um input de Hg para lagoa através do escoamento superficial e descarga fluvial, onde as concentrações de Hg chegam a $28,5\text{ng.L}^{-1}$ de Hg dissolvido e $14,4\text{ng.L}^{-1}$ de Hg particulado. Ressalta-se que a descarga de Hg apresenta-se diferenciada ao longo das estações de coleta, onde o Hg dissolvido é mais representativo nos pontos 1 e 2, e o Hg particulado no ponto 1.

Tabela 2. Concentrações de Hg (ng.L^{-1}) nas amostras de água coletadas durante a segunda campanha (10 a 14 de fevereiro de 2009).
Table 2. Mercury concentration (ng.L^{-1}) in water samples during February, 2009.

		Chuva	Escoamento Superficial	Água Pluvial	Rio	Canal	Lagoa		
							Superfície	Meio	Fundo
Hg Total	Média	0,5	15,0	2,2	12,9	2,2	2,6	4,8	3,9
	DP	0,6	9,7	2,4	23,8	2,3	4,1	6,8	5,2
	Min	<0,3	3,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	Max	1,16	31,6	5,7	61,1	7,2	19,0	27,8	16,1
	N	3	7	6	6	7	18	18	18
Hg Dissolvido	Média	n.a	n.a	n.a	4,7	1,6	1,9	3,2	2,5
	DP	n.a	n.a	n.a	9,5	2,1	4,2	6,7	4,1
	Min	n.a	n.a	n.a	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	Max	n.a	n.a	n.a	24,1	6,4	18,8	28,5	14,1
	N	n.a	n.a	n.a	6	7	18	18	18
Hg Particulado	Média	n.a	n.a	n.a	8,2	0,6	0,7	1,6	1,4
	DP	n.a	n.a	n.a	14,5	0,5	0,7	2,6	3,3
	Min	n.a	n.a	n.a	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
	Max	n.a	n.a	n.a	37,0	1,5	2,0	10,5	14,4
	N	n.a	n.a	n.a	6	7	18	18	18

Nota: DP – desvio padrão Min – mínimo Max – máximo n – número de amostras n.a – não analisado.

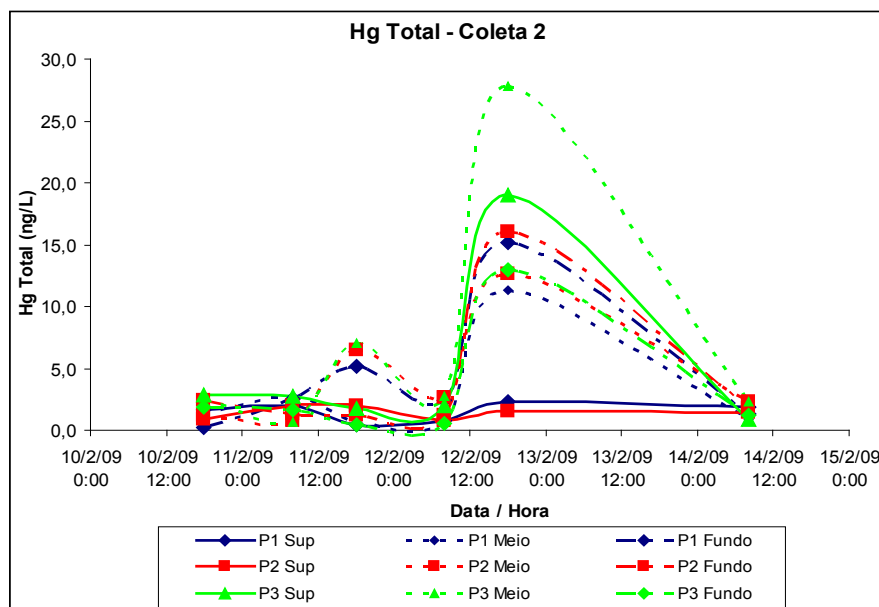


Figura 9. Variação do Hg total (ng.L^{-1}) medida nas estações de coleta da Lagoa durante a segunda campanha (10 a 14 de Fevereiro de 2009).
Figure 9. Total mercury variation (ng.L^{-1}) in water during second campaign (February, 2009).

Já a terceira campanha, as velocidades de vento chegaram a um máximo de 32km/h, e um total de 55 mm de precipitação acumulado durante o período da amostragem. De maneira geral esta terceira campanha apresentou chuva fraca por um período

maior, e velocidades de vento não muito elevadas em comparação com as campanhas anteriores.

Na terceira campanha foram coletadas amostras de água em três momentos, antes durante e após a passagem da frente fria. Os valores de temperatura

tiveram uma tendência de diminuição com a passagem da frente, variando de 22,2 a 20,7°C. A salinidade apresentou pouca variação durante as coletas nesta terceira campanha. A saturação de oxigênio dissolvido mostrou uma leve quebra na estratificação ao longo da campanha, com tendência de homogeneização da coluna d'água, e valores variando de 110 a 70% na superfície. Ressaltam-se ainda os menores valores relativos de saturação de oxigênio quando comparados com as duas campanhas anteriores. O pH apresentou tendência de diminuição e posterior estabilização dos valores

ao longo da passagem da frente fria. Já o MPS não apresentou comportamento com padrão de distribuição espacial ou temporal definido.

As concentrações de Hg na água da Lagoa durante esta terceira campanha encontraram-se em sua maioria abaixo do limite de detecção (Tabela 3), sem padrão claramente definido, chegando a valores máximo de 6,2ng.L⁻¹. As concentrações de Hg total na água da chuva variaram de 0,5 a 2,1, apresentando valores elevados quando comparados com a segunda campanha. Já o escoamento superficial apresentou valor médio de 3,6 ± 2,6ng.L⁻¹.

Tabela 3. Concentrações de Hg (ng.L⁻¹) nas amostras de água coletadas durante a terceira campanha (24 a 25 de Julho de 2009).
Table 3. Mercury concentration (ng.L⁻¹) in water samples during July, 2009.

		Chuva	Escoamento Superficial	Água Pluvial	Rio	Canal	Lagoa		
							Superfície	Meio	Fundo
Hg Total	Média	1,4	3,6	4,3	4,6	1,0	1,9	1,7	1,3
	DP	0,7	2,6	1,7	2,0	-	2,0	1,3	1,5
	Min	0,5	1,2	1,9	2,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
	Max	2,1	6,8	6,0	6,0	1,3	6,2	4,1	4,7
	n	4	5	4	3	2	9	9	9
Hg Dissolvido	Média	n.a	n.a	2,0	2,6	0,8	1,5	1,3	1,1
	DP	n.a	n.a	1,2	1,9	0,1	1,9	1,3	1,6
	Min	n.a	n.a	0,8	1,2	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
	Max	n.a	n.a	3,2	3,9	0,9	6,2	4,1	4,7
	n	n.a	n.a	3	2	2	9	9	9
Hg Particulado	Média	n.a	n.a	2,8	2,9	0,4	0,4	0,3	0,3
	DP	n.a	n.a	1,3	2,7	-	0,6	0,3	0,2
	Min	n.a	n.a	1,5	1,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	Max	n.a	n.a	3,9	6,0	0,4	1,7	0,6	0,7
	n	n.a	n.a	4	3	1	9	9	9

Nota: DP – desvio padrão Min – mínimo Max – máximo n – número de amostras n.a – não analisado.

Uma análise integrada do comportamento do Hg nas três campanhas pode ser realizada, sendo possível identificar que o evento monitorado durante a segunda campanha foi o mais expressivo, tanto em termos meteorológicos quanto nas variações das concentrações de Hg, que chegaram até 30ng.L⁻¹. Nas demais campanhas as alterações na coluna d'água não chegaram a 10ng.L⁻¹.

Com relação mercúrio encontrado nos rios que deságuam em outros ambientes costeiros do litoral

do Rio de Janeiro, as concentrações de mercúrio total podem variar de 0,9 a 188ng.L⁻¹ (Paraquetti *et al.* 2004), conforme observados nos rios que deságuam na Baía de Sepetiba. Segundo estes mesmos autores, os valores de concentração para rios com baixo impacto antrópico variaram de 0,9 a 2,5, estando estes próximos aos valores médios encontrados por este estudo. Contudo, nos períodos de chuva intensa, as concentrações na água da Lagoa Rodrigo de Freitas alcançaram cerca de 30ng.L⁻¹, mostrando que

a exportação de mercúrio para zona costeira pode ser representativa nestes eventos.

Nas lagoas costeiras do Rio de Janeiro (Lacerda & Gonçalves 2001), o Hg total pode variar 36 a 340ng.L⁻¹, com valores obtidos na lagoa Rodrigo de Freitas da ordem de 130ng.L⁻¹, durante o ano de 1998. Este resultado indica uma diminuição nas concentrações de Hg na água atualmente, que pode estar associado com políticas públicas de diminuição do descarte de poluentes implementadas na região nos últimos 10 anos.

FLUXO E BALANÇO DE MASSA

Para o cálculo do balanço de massa é importante ressaltar que alguns processos não foram quantificados, devido o grande esforço amostral analítico e a pequena contribuição relativa no mesmo do balanço para a região costeira. Neste sentido é possível mencionar o processo de difusão do Hg para coluna d'água, que não apresenta relevância significativa no balanço total (Point *et al.* 2007).

O estoque de Hg presente no sedimento da Lagoa foi calculado em 38,5 ± 13,2kg de Hg o estoque de origem natural e 139 ± 14,7kg de Hg de origem antrópica (Loureiro 2006).

O resultado obtido de fluxo de Hg atual para o sedimento foi calculado segundo as mesmas premissas do cálculo do estoque de Hg. Contudo, foi considerado somente o valor do aporte total (sem diminuição dos valores de base) e o volume da camada sedimentar correspondente a deposição ao longo de 1 ano, que é de 0,75cm (Loureiro *et al.* 2009). Assim considerando a taxa de sedimentação média e a área da Lagoa, o volume de sedimento depositado na Lagoa atualmente é de 16.500m³.ano⁻¹, que multiplicado pelo estoque de Hg nesta mesma camada (em g/m³) resultam em um fluxo médio atual de Hg para o sedimento de 1.839 ± 611g.ano⁻¹.

Para o cálculo do estoque de Hg presente nos peixes, foi considerada uma estimativa a partir do valor máximo registrado de peixes retirado na Lagoa durante eventos de mortandades (Andrade 1973), que foi de 750ton. Com isso, o valor de Hg presente nos peixes da Lagoa é de 8,0 ± 0,2g. Já nas macrófitas, considerando a área total ocupada pelos bancos de *R. maritima* de 5.000m² (calcula através de imagens de satélite) e o valor de biomassa aproximado de 1kg.m⁻² (Verhoeven 1980, Verdugo *et al.* 1988) o total de Hg presente nas macrófitas da lagoa é de 8,9 ± 3,2g.

Para o cálculo do fluxo de retirada de Hg pelo pescado, levou-se em consideração o Hg presente no fígado e no músculo do peixe. A concentração de Hg no músculo foi considerada 10ng.g⁻¹, que foi o limite de detecção obtido. Essa estimativa encontra-se em consonância com os teores de Hg encontrados em tainhas da Lagoa Rodrigo de Freitas, onde o valor médio encontrado no músculo destes animais em trabalhos anteriores foi de 11 ± 14ng.g⁻¹ (Ferreira 2006). A partir dos valores de concentração no fígado e no músculo, foi calculada a massa de Hg presente no indivíduo, sendo obtido um valor médio de concentração de Hg por massa total de peixe de 10,6 ± 12,3ng.g⁻¹. Considerando que a maioria do pescado da Lagoa (cerca de 60%) é composta por Tainha e que, por semana, segundo informações da colônia de pescadores presente na Lagoa, são retiradas em média 2,5 toneladas de pescado, o total de pescado estimado de pescado é de cerca de 130 toneladas por ano. A partir dos valores citados acima, o fluxo estimado de retirada de Hg através do pescado total da Lagoa é de 1,4 ± 1,6g.ano⁻¹.

Os bancos de macrófitas estão presentes na Lagoa em 5 principais regiões, segundo mapeamento realizado pela prefeitura, e ocupam uma área aproximada de 5.000m². Segundo informações da prefeitura do Rio de Janeiro indicam que são retiradas da Lagoa cerca de 721kg de macrófitas por dia, totalizando aproximadamente 263 toneladas retiradas anualmente. Considerando o valor de concentração médio de Hg nas macrófitas (25 ± 9ng.g⁻¹), o percentual de água (93%) e a massa retirada anualmente (263 toneladas), a massa de Hg exportada foi estimada em aproximadamente 0,5 ± 0,2g.ano⁻¹.

Na água, a quantidade total de Hg foi obtida através do cálculo da concentração de Hg e o volume de água presente na Lagoa de 6.200.000m³ (INEA 2009), foi estimada o valor médio para Hg particulado em 6,3 ± 9,1g e Hg dissolvido em 9,1 ± 5,7g.

Para cálculo da estimativa de Hg exportado para zona costeira através do canal do Jardim de Alah, foi relacionada a concentração média de Hg total na Lagoa (2,3 ± 1,2ng.L⁻¹) e o volume de chuva na área da bacia de drenagem que chega a lagoa. A estimativa através da vazão do canal não foi possível devido às variações de entrada e saída de água em função da maré e o controle realizado pela prefeitura, fechando e abrindo as comportas que ligam a lagoa ao mar. Com isso, o fluxo médio de saída de Hg pelo canal foi estimado em 92,9 ± 29,3g.ano⁻¹.

O Hg que chega na lagoa via deposição atmosférica direta foi estimado em função da quantidade de chuva na área da lagoa (Filippo 1997; INEMET 2002) e a concentração de Hg obtida na água da chuva ($0,9 \pm 0,7 \text{ng.L}^{-1}$), sendo obtido o valor médio de $4,2 \pm 3,3 \text{g.ano}^{-1}$.

A estimativa da descarga de Hg oriunda do escoamento superficial foi realizada através da quantidade de chuva (Filippo 1997; INEMET 2002) que ocorre na área urbana da bacia de drenagem e a concentração média de Hg no escoamento superficial ($13,0 \pm 9,9 \text{ng.L}^{-1}$), perfazendo um total estimado de $193 \pm 147 \text{g.ano}^{-1}$.

Outra fonte natural de Hg para a lagoa é a degradação do solo da área natural, que é estimada, através de imagens de satélites, em cerca de 14km^2 . Utilizando a equação universal de perda de solo, estima-se que são perdidos cerca de $50 \text{ton.km}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, e considerando a concentração média de Hg nos solos da bacia de drenagem da Lagoa em $50 \pm 26 \text{ng.g}^{-1}$ (Bastos & Lacerda 2009), o valor médio de aporte natural de Hg é de $35,2 \pm 18,3 \text{g.ano}^{-1}$.

Outras duas fontes antrópicas de Hg são a disposição de resíduos sólidos e a descarga de águas servidas (esgoto) na lagoa. Considerando uma população total na bacia de drenagem de 167.355 habitantes, a taxa de coleta de lixo de tratamento de esgoto de 98%, a taxa de produção média de lixo de $1,2 \text{kg.habitante}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (Silva-Filho *et al.* 2006) e a produção de água servida de $200 \text{L.habitante}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (Von Sperling 1995), é possível calcular a quantidade de lixo e esgoto que

chega na lagoa por dia. Com isso, levando em conta a retenção de Hg nos solos de 45% (SEMACE 2005) e a concentração de Hg no lixo de $1,5 \text{mg.kg}^{-1}$ (Oygar *et al.* 2004) a quantidade de Hg descartada a partir da disposição inadequada de resíduos sólidos é de 990g.ano^{-1} . Já a quantidade de Hg oriunda das águas servidas, calculada a partir da concentração de Hg na mesma de $0,7 \text{mg.L}^{-1}$ (SEMACE 2005), foi estimada em cerca de 171g.ano^{-1} .

Uma outra fonte antrópica potencial de Hg para a Lagoa provém também dos consultórios dentários (Vandeven & McGinnis 2005, Iano *et al.* 2008), que apesar da tendência de não utilização atual de amálgamas de Hg, ainda ocorre a substituição das antigas. Segundo Barbin *et al.* (2009), durante o preparo do amálgama para realizar uma restauração, a sobra de Hg é de 30% do que é processado, sendo resultante do excesso manipulado e raspas produzidas pela escultura do amálgama. Em média, há uma preparação de 2g de amálgama, resultando na perda média de 0,6g. Partindo-se do pré-suposto que um dentista realiza 30 restaurações por mês, e que os profissionais trabalham por 10 meses no ano, o resíduo de Hg produzindo por um profissional é cerca de 180g.ano^{-1} . Considerando a presença de 85 consultórios na bacia de drenagem e ainda a taxa de tratamento de esgoto de 98%, o total de Hg emitido pelos consultórios dentários é de 156g.ano^{-1} .

A Tabela 4 apresenta os valores de massa de Hg presente nos diferentes compartimentos da Lagoa, e a Tabela 5 apresenta o balanço de massa de Hg da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Tabela 4. Estoque de Hg (g) estimado nos diferentes compartimentos da Lagoa.

Table 4. Mercury reservoirs (g) in different compartments of Lagoon.

Compartimento	Estoque de Hg (g)	Memória de Cálculo
Sedimento (camadas após início do impacto antrópico)		
Antrópico	146200 ± 21200	Em cada camada dos testemunhos (T1 a T4) foi calculado: (Concentração de Hg nos sedimentos dos testemunhos curtos x % finos x % umidade x densidade real) – Nível de base de Hg do respectivo testemunho. Média dos valores obtidos multiplicado pelo volume de sedimentos acumulado após o início do impacto antrópico na lagoa.
Natural	35800 ± 6200	Cálculo da quantidade total, aplicada a mesma equação do cálculo de Hg de origem antrópica sem a diminuição dos valores de base. Diminuição do valor obtido no antrópico pelo valor total acumulado.

Continuação Tabela 4

Compartimento		Estoque de Hg (g)	Memória de Cálculo
Água	Particulado	6,28 ± 9,11	Valor médio obtido de Hg particulado em todas as amostras (n=110) multiplicado pelo volume de água na Lagoa.
	Dissolvido	9,11 ± 5,70	Valor médio obtido de Hg dissolvido em todas as amostras multiplicado (n=110) pelo volume de água na Lagoa.
Biota	Macrófitas	8,93 ± 3,23	Concentração média de Hg na macrófita em peso úmido (n=15) multiplicado pela área dos bancos de macrófitas na lagoa e pela biomassa de macrófitas.
	Peixes	7,96 ± 0,17	Concentração média de Hg no pescado em peso úmido (n=42, Ferreira 2006) multiplicado pelo estoque de peixes na Lagoa.

Tabela 5. Fluxos de Hg (g.ano⁻¹) estimados para Lagoa.*Table 5. Mercury fluxes (g.ano⁻¹) in different compartments of Lagoa.*

Fonte / Sumidouro de Hg	Fluxo (g.ano ⁻¹)	Memória de Cálculo
Deposição atmosférica direta	4,2 ± 3,3	Concentração média de Hg na chuva (0,93 ± 0,73ng.L ⁻¹ n=7) multiplicado pelo volume de chuva (2000L.m ⁻² .ano ⁻¹) e pela área da lagoa (2,26km ²).
Perda de solo florestal	35,2 ± 18,3	Área florestada (14,1km ²) multiplicado pelo perda de solo da bacia (50ton.km ⁻² .ano ⁻¹) e pela concentração média de Hg no solo (50ng.g ⁻¹)
Carreamento por escoamento superficial	193 ± 147	Concentração média no escoamento superficial (13,0 ± 9,9ng.L ⁻¹ n=12) multiplicado pelo volume (2000L.m ⁻²) de chuva e pela área urbana da bacia (7,41km ²)
Consultórios odontológicos	306	Emissão de Hg por consultório (180g.ano ⁻¹) multiplicado pelo número de consultórios (85) e pela taxa de tratamento de esgoto (98%)
Disposição de resíduos sólidos	990	Concentração de Hg no lixo (1,5g.ton ⁻¹), levando em conta a população da bacia de drenagem (167.355 hab), a taxa de coleta de lixo (98%), a quantidade de lixo gerada (1,2kg.hab ⁻¹ .dia ⁻¹) e a retenção de Hg (45%)
Águas servidas	171	Concentração de Hg na água servida (700ng.L ⁻¹), levando em conta a população da bacia de drenagem (167.355 hab), a taxa de tratamento de água (98%), a quantidade de água gerada (200kg.hab ⁻¹ .dia ⁻¹).
Total Entrada	1699	
Saída do Canal	(-) 92,9 ± 29,3	Concentração média de Hg total na água (2,1ng.L ⁻¹) multiplicado pelo volume de chuva (2000L.m ⁻²) por ano na bacia de drenagem (20,2km ²)
Retirada pelo pescado	(-) 0,5 ± 0,2	Valor médio de concentração de Hg no peixe em peso úmido (10,6 ± 12,3ng.g ⁻¹) multiplicado pela quantidade de pescado na Lagoa
Retirada pelas macrófitas	(-) 1,4 ± 1,6	Valor médio de concentração de Hg nas macrófitas em peso seco (10,6 ± 12,3ng.g ⁻¹) multiplicado pelo teor de água nas macrófitas (93%) a quantidade de macrófita retirada (263ton.ano ⁻¹).
Sedimentação	(-) 1839 ± 611	Na camada superficial dos testemunhos (T1 a T4) foi calculado: (Concentração de Hg nos sedimentos superficiais dos testemunhos curtos x % finos x % umidade x densidade real). Média dos valores obtidos multiplicado pelo volume da camada sedimentar correspondente a 1 ano de deposição (0,75cm x 2,2km ²).
Total Saída	1933	

CONCLUSÕES

Neste estudo foram determinadas as concentrações médias de Hg na água, tanto na fração dissolvida ($0,6 \pm 1,9\text{ng.L}^{-1}$) quanto na fração particulada ($5,2 \pm 1,9\text{ng.L}^{-1}$), sendo esta última a mais representativa nas amostras da Lagoa. Foram determinadas ainda as concentrações de Hg no canal e no rio, sendo nestes ambientes a fração dissolvida mais importante, indicando que o aporte principal de Hg para Lagoa se dá nesta forma. As amostras de água da chuva obtiveram valor médio de concentração de $0,5 \pm 0,6\text{ng.L}^{-1}$. Já as amostras de escoamento superficial tiveram um valor médio de concentração de $17,2 \pm 8,9\text{ng.L}^{-1}$.

Os resultados de sedimento superficial mostraram um aumento significativo nas concentrações médias de mercúrio antes e depois da dragagem, de $366 \pm 138\text{ng.g}^{-1}$ para $529 \pm 180\text{ng.g}^{-1}$, respectivamente. Este resultado indica que as modificações causadas no ambiente pela dragagem resultaram em um aumento dos níveis de mercúrio no sedimento superficial da Lagoa Rodrigo de Freitas, provavelmente associado a (i) ressuspensão de sedimento, (ii) exposição de sedimentos sub-superficiais com maiores concentrações deste contaminante e (iii) deposição de material dragado na própria lagoa. No estudo também foi observado o processo de atenuação natural do mercúrio, que pode ser considerado um dos principais processos de descontaminação de mercúrio. O tempo necessário para a recuperação das condições iniciais encontradas na coleta antes da dragagem foi estimado em torno de 2 anos.

A passagem de frentes frias também altera as concentrações de Hg na Lagoa, onde foi observado, apesar da ausência de ressuspensão, um quebra da estratificação e homogeneização da coluna d'água. As maiores alterações das concentrações de Hg na coluna d'água estão associadas à entrada de água na Lagoa devido a ocorrência de chuvas, onde a lavagem dos solos, ruas e galerias pluviais contribuem para a chegada do Hg para Lagoa, principalmente na forma dissolvida.

Foram determinados ainda os valores de fluxo e estoques de Hg nos diferentes compartimentos, onde foram quantificadas as entradas antrópica e natural de Hg, bem como os principais fluxos de saída de Hg do sistema. O compartimento que possui maior

quantidade de Hg armazenada é o sedimento, e o que a sedimentação é o principal processo de remoção de Hg do ambiente. Os principais processos de entrada de Hg para Lagoa são oriundos dos resíduos sólidos (990g.ano^{-1}), águas servidas (171g.ano^{-1}), consultórios odontológicos (306g.ano^{-1}) e escoamento superficial ($193 \pm 147\text{g.ano}^{-1}$).

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, H.A.S. 1973. Conclusões químicas sobre as razões da ocorrência de mortandades súbitas na Lagoa Rodrigo de Freitas com base no balanço de materiais. *Tese de Doutorado*. Pontifícia Universidade Católica do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 91p.
- ARAÚJO, C.L. 2008. Concentração de metais pesados em macrófitas da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Monografia*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 62p.
- AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A.M. 2003. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo, Edit. Atheneu, 554 p.
- AYRES, G.A. 2004. Distribuição do mercúrio em águas superficiais do Rio Madeira. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 122p.
- BARBIN, E.L.; SPANÓ, J.C. & PÉCOR, J.D. 2009. Laboratório de resíduos odontológicos (LAGRO). Guia prático sobre resíduo de amálgama odontológico. <http://www.forp.usp.br/restauradora/lagro/guia_pratico.html>. (Acesso em 08/12/2009).
- BASTOS, W. R. & LACERDA, L.D. 2009. Geoquímica ambiental da bacia do rio Madeira, RO: 20 anos de pesquisa e formação de recursos humanos. *Geochimica Brasiliensis* (Rio de Janeiro), 29: 7-11.
- BISINOTI, M.C. & JARDIM, W.F. 2004. O comportamento do Metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. *Química Nova*, 27: 593-600.
- BIZERRIL, C.R.S.F. & COSTA, P.A. 2001. Peixes marinhos do estado do Rio de Janeiro. Femar Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 233p.
- BOLDRINI, C.V. & PEREIRA, D.N. 1987. Metais pesados na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente, bioacumulação. *Ambiente*, 1: 118-127.
- CARDOSO, T.P.; MÁRSICO, E.T.; MEDEIROS, R.J.; TORTELLY, R. & SOBREIRO, L.G. 2009. Concentração de mercúrio e análise histopatológica em músculo, rim e cérebro de

- peixe-espada (*Trichiurus lepturus*) coletados na praia de Itaipu, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. *Ciência Rural*, 39: 540-546, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782008005000062>
- CONAMA 344. 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. <<http://www.mma.gov.br/conama>>.
- CONSTANTINO, R.; GASPAR, M.B.; TATA-REGALA, J.; CARVALHO, S.; CÚRDIA, J.; DRAGO, T.; TABORDA, R. & MONTEIRO C.C. 2009. Clam dredging effects and subsequent recovery of benthic communities at different depth ranges. *Marine Environmental Research*, 67: 89-99, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2008.12.001>
- COPELAND, D.D.; FACER, M.; NEWTON R. & WALKER, P.J. 1996. Use of poly (ethylene terephthalate) plastic bottles for the sampling, transportation and storage of potable water prior to mercury determination. *The Analyst*, 121: 173.
- COVELLI, S.; FAGANELI, J.; DE VITTOR, C.; PREDONZANI, S.; ACQUAVITA, A. & HORVAT, M. 2008. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). *Applied Geochemistry*, 23: 529-546, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.011>.
- DEITZ F.D.; DEITZ, F.D.; SELL, J.L.; BRISTOL, D. 1973. Metals and others elements – Rapid, sensitive method for determination variety of biological samples. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 56: 378-382.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2007. Mercury. <<http://www.epa.gov/mercury/>>. (Acesso em 21/05/2007).
- FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. 2000. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst*, 125: 549-551, <http://dx.doi.org/10.1039/a909623j>
- FERREIRA, M.S. 2006. Contaminação mercurial em pescado capturado na Lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 102p.
- FERREIRO, M. 1976. *Impactos dos poluentes metálicos em ecossistemas aquáticos*. CEPED, Brasília, DF. 96p.
- FILIPPO, A. M. 1997. Passagem de Frentes Frias na Baía de Guanabara, RJ - Brasil: Impacto no nível do mar. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 79p.
- GALVÃO, L.A.C. & COREY, G. 1987. *Mercúrio*. Volume 7. Editora de México, México. 82p.
- GONÇALVES, G.O. 1999. Distribuição de Mercúrio no Sistema Lagunar Fluminense, Niterói, RJ. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 95p.
- GRIGOLETTO, J. CA. ; OLIVEIRA, A. S.; MUÑOZ, S. I.S.; ALBERGUINI, L. B.A. & TAKAYANAGUI, A.M.M. 2008. Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica. *Ciência & Saúde Coletiva*, 13: 533-542, <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232008000200029>.
- GUENTZEL, J.; PORTILLA, E.; KEITH, K. & KEITH, E. 2007. Mercury transport and bioaccumulation in riverbank communities of the Alvarado Lagoon System, Veracruz State, Mexico. *Science of the Total Environment*, 388: 316-324, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.060>.
- GUIMARÃES, G.L.; FOLONI, L.L.; PITELLI, R.A. & MARTINS, A.T. 2003. Metodologia para a avaliação de impacto ambiental de macrófita em mesocosmos. *Planta Daninha*, 21: 37-42, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582003000400006>.
- HACON, S.S. 1996. Avaliação do risco potencial para a saúde humana da exposição ao mercúrio na área urbana de Alta Floresta, MT - Bacia Amazônica - Brasil. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 182p.
- HARADA, M. 2005. The Global Lessons of Minamata Disease: An Introduction to Minamata Studies. Pp. 299-335. In: Takahashi (ed.). *Taking Life and Death Seriously - Bioethics from Japan (Advances in Bioethics, Volume 8)*. Emerald Group Publishing Limited, Bradford, WY. 335p.
- IANO, F.G.; SOBRINHO, O.S.; SILVA, T.L.; PEREIRA, M.A.; FIGUEIREDO, P.J.M.; ALBERGUINI, L.B. & GRANJEIRO, J.M. 2008. Optimizing the procedure for mercury recovery from dental amalgam. *Brazilian Oral Research*, 22: 119-124, <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-83242008000200005>.
- INEA (Instituto Estadual do Ambiente). 2009. Lagoa Rodrigo de Freitas. <<http://www.inea.rj.gov.br>>. (Acesso em 18/10/2009).
- INEMET. 2002. *Normas Climatológicas*. Instituto Nacional de Meteorologia, Brasília, DF. 84p.
- KEHRIG, H.A.; PINTO, F.N.; MOREIRA, I. & MALM, O. 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, 34: 661-669.
- KUDO, A. 1979. Pathways for mercury uptake by fish from bed sediments. *Environmental Pollution*, 19: 239-245.
- KUDO, A. 1984. Mercury dispersion from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea during 1975-1980. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 8: 507-510, [http://dx.doi.org/10.1016/0147-6513\(84\)90009-5](http://dx.doi.org/10.1016/0147-6513(84)90009-5)

- LACERDA, L.D. & GONCALVES, G.O. 2001. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Marine Chemistry*, 76: 47-58.
- LACERDA, L.D. & SALOMONS, W. 1992. *Mercúrio na Amazônia, uma bomba relógio química?* Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ. 78p.
- LACERDA, L.D. 1997. Contaminação por Mercúrio no Brasil: Indústria vs garimpo. *Química Nova*, 20: 196-199, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421997000200012>.
- LACERDA, L.D. 2003. Updating global Hg emission from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. *Environmental Geology*, 43: 308-314, <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-002-0627-7>.
- LANGFORD, N.J. & FERNER, R. E. 1999. Toxicity of mercury. *Journal of Human Hypertension*, 13: 651-656.
- LEGAT, L. N.A. & BRITO, J. L. 2010. O mercúrio em cetáceos (Mammalia, Cetacea): uma revisão. *Oecologia Australis*, [http://dx.doi.org/14: 1021-1035](http://dx.doi.org/14:1021-1035), 10.4257/oeco.2010.1404.12.
- LEWIS, M.A.; WEBER, D.E.; STANLEY, R.S. & MOORE, J.C. 2001. Dredging impact on an urbanized Florida bayou: effects on benthos and algal-periphyton. *Environmental Pollution*, 115: 161-171, [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00118-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00118-X).
- LIN, C.J. & PEHKONEN, S.O. 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, 33: 2067-2079, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00387-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00387-2).
- LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. 1991. Manual for the geochemical analyses of marine sediments as suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-238.
- LOUREIRO, D.D. 2006. Evolução dos Aportes de Metais Pesados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 119 p.
- LOUREIRO, D.D. 2010. Comportamento do mercúrio em lagoas costeiras urbanas: das mudanças paleoambientais ao balanço de massa (estudo de caso: Lagoa Rodrigo de Freitas). *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 121p.
- LOUREIRO, D.D.; HERMS, F.W.; GODOY, J.M.; DIAS, G.; FERNANDEZ, M.A. 2005. Acúmulo de Pb, Cu e Zn nas camadas superficiais dos sedimentos de uma lagoa costeira urbana: Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ. Pp. 1-6. *In: X Congresso Da Associação Brasileira De Estudos Do Quaternário*. Guarapari, Brasil.
- LOUREIRO, D.D.; FERNANDEZ, M.A.; HERMS, F.W. & LACERDA, L.D. 2009. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo De Freitas Lagoon, Rio De Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 577-588, <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-008-0652-4>.
- LOUREIRO, D.D.; LACERDA, L.D. & LOURENCO, C.A. 2011. O mercúrio e os jogos pan-americanos de 2007. *Revista Ciência Hoje*, 48: 40-43.
- MARIÑO, M. MARTÍN, M. 1976. Contenido de mercúrio em distintas espécies de moluscos y pescados. *Anales de Bromatologia*, 28: 155-178.
- MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M. & AYRES, G.A. 2002. Alternativa analítica para a determinação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova*, 25: 372-378, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000300007>.
- MARQUES, D.O. 2009. Investigação sobre a estratificação na lagoa Rodrigo de Freitas-RJ e seus efeitos no comportamento do oxigênio dissolvido. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 118p.
- MENESES, N. A. 1983. Guia prático para o conhecimento e identificação de tainhas e paratis (Pisces, Mugilidae) do litoral brasileiro. *Revista Brasileira de Zoologia*, 2: 1-12.
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. Third edition. Prentice Hall, New York. 356p.
- MIRLEAN, N.S.T.; LARNED, S.T.; NIKORA, V. & TAVARES K. 2005. Mercury in lakes and lake fishes on a conservation-industry gradient in Brazil. *Chemosphere*, 60: 226-236, <http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592011000300006>.
- MOLISANI, M.M.; ROCHA, R.; MACHADO, W.; BARRETO, R. C. & LACERDA, L.D. 2006. Concentração de mercúrio em macrófitas aquáticas em duas represas no sistema Paraíba do Sul: Rio Guandu, SE do Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, 66: 101-107, <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842006000100013>.
- MOLISANI, M.; KJERFVE, B.; BARRETO, R. & LACERDA, L. 2007. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Research*, 41: 1929-1938, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.007>.
- MOORE, J. W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. Mercury. Pp.: 125-160. *In: MOORE, J. W. & RAMAMOORTHY, S.; Ballantyne, E. E. (eds.). Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. Springer - Verlag, New York, NY. 268p.
- MURESAN, B.; COSSA, D.; JEZEQUEL, D.; PREVOT, F. & KERBELLEC, S. 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72: 472-484, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.015>.

- MURESAN, B.; COSSA, D.; COQUERY, M. & RICHARD, S. 2008. Mercury sources and transformations in a man-perturbed tidal estuary: The Sinnamary Estuary, French Guiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5416-5430, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.021>.
- NELSON, A.P. & DONKIN. 1985. Processes of bioaccumulation: the importance of chemical speciation. *Marine Pollution Bulletin*, 16: 164-169.
- NEWBERNE, P. 1974. Mercury in fish: a literature review. *Critical Review of Food Technology*, 5: 311-335, <http://dx.doi.org/10.1080/10408397409527160>.
- NRIAGU, J.O. 1979. *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam. 696p.
- OYGARD, J.K.; MAGE, A. & GJENGEDAL, E. 2004. Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*, 38: 2851-2858, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.036>
- PADOVANI, C.R.; FORSBERG, B.R. & PIMENTEL, T.P. 1996. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: resultados e recomendações para o consumo humano. *Acta Amazônica*, 25: 127-136.
- PARAQUETI, H.H.M. 2005. Estudo da especiação de mercúrio e da matéria orgânica dissolvida na coluna d'água do complexo costeiro do litoral do estado do Rio de Janeiro: Baía de Sepetiba. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 151 p.
- PARAQUETTI, H.H.M.; AYRES, G.A.; ALMEIDA, M.D.; MOLISANI, M.M. & LACERDA, L.D. 2004. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, 38: 1439-1448, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.039>
- PARAQUETTI, H.H.M.; LACERDA, L.D.; ALMEIDA, M.D.; MARINS, R.V. & MOUNIER, S. 2007. Mercury speciation changes in waters of the Sepetiba Bay, SE Brazil during tidal events and different seasons. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 18: 1259-1269, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000600023>
- PATO, P.; LOPES, C.; VALEGA, M.; LILLEBO, A.I.; DIAS, J.M.; PEREIRA, E. & DUARTE, A.C. 2008. Mercury fluxes between an impacted coastal lagoon and the Atlantic Ocean. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76: 787-796, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2007.08.010>
- PEREIRA, E.; BAPTISTA-NETO, J.A.; SMITH, B.J. & MCALLISTER, J.J. 2007. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments - Rio de Janeiro/Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 79, <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652007000400013>
- POINT, D.; MONPERRUS, M.; TESSIER, E.; AMOUROUX, D.; CHAUVAUD, L.; THOUZEAU, G.; JEAN, F.; AMICE, E.; GRALL, J.; LEYNAERT, A.; CLAVIER, J.; DONARD, O.F.X. 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, coastal and shelf science*, 72: 457-471, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.013>.
- PORCELLA, D.B. 1996. Regional and Global Aspects of the mercury cycle.. *In: Energy Conversion Engineering Conference*, Washington, DC, USA. Vol. 3, 2156-2158, <http://dx.doi.org/10.1109/IECEC.1996.553560>
- PSA. 2004. *Merlin Plus/Systems Users Manual*. Unit 3. Crayfields Industrial Estate, Orpington, GL.
- ROTTA, M.A. 2003. Aspectos gerais da fisiologia e estrutura do sistema digestivo dos peixes relacionados à piscicultura. Documentos 53. Embrapa Pantanal, Corumbá, MS. 49p.
- SANDERS, C.S. 2005. Taxas de sedimentação, acumulação e fluxos de mercúrio na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 149p.
- SCHROEDER, W.H. & MUNTHE, J. 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*, 32: 809-822, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8).
- SEMACE/LABOMAR. 2005.. Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do Litoral do Estado do Ceará. Superintendência Estadual do Ceará / Instituto de Ciências do Mar, Fortaleza, CE. 84p.
- SILVA-FILHO, E.V.; PAIVA, R.P.; WASSERMAN, J.C. & LACERDA, L.D. 1998. Geochemical characterization of rain water particulate material on a coastal sub-tropical region in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9: 482-486, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50531998000500013>.
- SILVA-FILHO, E.V.; SELLA, S.M.; SPINOLA, E.C.; SANTOS, I.R.; MACHADO, W.T. & LACERDA, L. D. 2006. Mercury, zinc, manganese, and iron accumulation in leachate pond sediments from a refuse tip in Southeastern Brazil. *Microchemical Journal*, 82: 196-200, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.01.015>.
- UNEP. 1995. *Manual for the geochemical analyses of marine sediments as suspended particulate matter*. Referencia Methods for marine Pollution Studies, n.63.

VANDEVEN, J.A. & MCGINNIS, S.L. 2005. An Assessment of mercury in the form of amalgam in dental wastewater in the United States. *Water, Air, and Soil Pollution*, 164: 349-366, <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-005-4008-1>

VERDUGO-FLORES, F.J.; DAY, J.W.; MEE, L. & BRISEÑO-DUEÑAS, R. 1988. Phytoplankton production and seasonal biomass variation of seagrass, *Ruppia maritima* L., in a tropical Mexican lagoon with an ephemeral inlet. *Estuaries*, 11: 51-58, <http://dx.doi.org/10.2307/1351717>.

VERHOEVEN, J.T.A. 1980. The ecology of *Ruppia* - dominated communities in western Europe. III. Aspects of production, consumption and decomposition. *Aquatic Botany*, 8: 209-253, [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3770\(80\)90053-4](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3770(80)90053-4).

VON SPERLING M. 1995. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias* - Volume 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, Belo Horizonte, MG. 240p.

WANG, X.; EDWARDS, R.L.; CHENG, H. & SHEN, C.C. 2004. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*, 432: 740-743, <http://dx.doi.org/10.1038/nature03067>.

WHO. 1989. *Mercury - Environmental Health*. Criteria 86. World Health Organization, Geneva, GV. 328p.

Submetido em 21/08/2011

Aceito em 27/05/2012