



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
Instituto de Ciências do Mar — LABOMAR  
Curso de Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais

CARACTERIZAÇÃO DA OSTRÁ DE MANGUE,  
*Crassostrea rhizophorae* (GUILDING, 1828) COMO  
BIOMONITOR DE POLUIÇÃO POR MERCÚRIO  
EM ESTUÁRIOS CEARENSES

Ariel Gustavo Vaisman

N.Cham. D 628,5 V213c

Autor: Vaisman, Ariel Gust

Título: Caracterização da ostra de mangu



13824007

Ac. 62746

BLCM

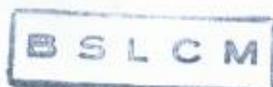
PALEZA — 2003

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR – LABOMAR  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MARINHAS  
TROPICAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DA OSTRÁ DE MANGUE,  
*Crassostrea rhizophorae* (GUILDING, 1828), COMO  
BIOMONITOR DE POLUIÇÃO POR MERCÚRIO EM  
ESTUÁRIOS CEARENSES**

*Biosensora = biomonitora  
(biomonitoring)*

**Ariel Gustavo Vaisman**



**FORTALEZA - 2003**

**Caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae*  
(Guilding, 1828), como biomonitor de poluição por mercúrio  
em estuários cearenses**

**Ariel Gustavo Vaisman**

**Orientadora: Dra. Rozane Valente Marins**

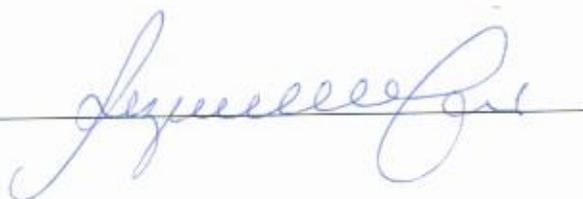
**Co-orientador: Dr. Luiz Drude de Lacerda**

**Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciências  
Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, Universidade Federal do  
Ceará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências  
Marinhas Tropicais.**

**Fortaleza - 2003.**

Após a finalização dos trabalhos da Defesa de Tese de Mestrado de ARIEL GUSTAVO VAISMAN, "Caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), como biomonitor da contaminação por mercúrio em estuários cearenses", a Banca Examinadora considerando o conteúdo do trabalho e a apresentação realizada considera a Tese aprovada.

Profª. Dra. Rozane Valente Marins  
(orientadora)



Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva



Profª. Dra. Tereza Cristina Vasconcelos Gesteira



Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda



Fortaleza, 15 de abril de 2003

## I. Agradecimentos

À Pro-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da Universidade Federal do Ceará e à CAPES, pela bolsa outorgada.

Aos funcionários e corpo docente do LABOMAR, pela acolhida e ajuda recebidas ao longo destes dois anos.

Aos amigos do Laboratório de Biogeoquímica Costeira do LABOMAR, pelas dicas e assistência nas saídas de campo e no trabalho analítico.

À professora Rozane Valente Marins e ao professor Luiz Drude de Lacerda, pela orientação, apoio, conselhos e paciência, sem os quais este trabalho não existiria.

**II. Sumário**

1.	Introdução	1
1.1.	Poluição nas regiões estuarinas	1
1.2.	Efeito do Hg sobre a saúde humana	2
1.3.	Efeito do Hg sobre a biota	4
1.4.	Acumulação de metais traço na biota	4
1.5.	A utilização de organismos filtradores como bioindicadores de poluição	6
1.6.	Ciclo do Hg em estuários, especiação e biodisponibilidade	7
2.	Objetivos	9
3.	Áreas de estudo	10
3.1.	Flora, fauna, geografia e clima das áreas sob estudo	10
3.2.	Contaminação ambiental nas áreas sob estudo	11
4.	Materiais e métodos	13
4.1.	Processamento de amostras – Amostragem e preparação	14
4.1.1.	Ostras	14
4.1.2.	Sedimentos	15
4.1.3.	Águas	15
4.2.	Processamento de amostras – Digestão	16
4.2.1.	Ostras	16
4.2.2.	Sedimentos e material em suspensão	16
4.3.	Determinação do teor de Hg	17
4.4.	Teor de água nos tecidos moles das ostras de mangue	18
4.5.	Efeito do peso dos tecidos moles e do tamanho da concha sobre a concentração de Hg total	18
4.6.	Avaliação dos teores de Hg em ostras, sedimentos e material em suspensão ao longo do estuário do Rio Ceará	19
4.7.	Validação da metodologia empregada	20
4.8.	Análise estatística	20
5.	Resultados e discussão	20
5.1.	Validação da metodologia empregada	20
5.2.	Teor de água nas ostras de mangue	21
5.3.	Efeito do peso e do tamanho da concha na concentração de Hg nos tecidos moles da ostra	23

5.4.	Avaliação da contaminação por Hg em ostras e sedimentos dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe	27
5.5.	Avaliação da contaminação por Hg ao longo do estuário do Rio Ceará	33
5.6.	Concentrações de Hg em ostras no Brasil e no mundo	35
5.7.	As ostras de mangue como biomonitores da contaminação por Hg	37
5.8.	Os teores de Hg nas ostras e a legislação no Brasil e no mundo	39
6.	Conclusões	39
7.	Referências bibliográficas	41

III. Lista de tabelas

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
1	Concentrações de Hg nos diferentes compartimentos abióticos dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe, relatados por diferentes autores.	13
2	Resultados da análise dos padrões de referência – NIST 1646a (sedimentos estuarinos) e NIST 1566a (tecido de ostra).	20
3	Teor de água em <i>Crassostrea rhizophorae</i> em amostras coletadas no Rio Jaguaribe.	22
4	Teor de água em <i>Crassostrea rhizophorae</i> em amostras coletadas no Rio Ceará.	22
5	Resumo dos resultados das determinações de água nos tecidos moles das ostras amostradas nos Rios Ceará e Jaguaribe	23
6	Concentrações de Hg por faixas de peso em ostras amostradas no Rio Jaguaribe.	24
7	Concentrações de Hg por faixas de peso em ostras amostradas no Rio Ceará.	25
8	Altura da concha vs. concentração de Hg em ostras amostradas no Rio Jaguaribe.	25
9	Comprimento da concha vs. concentração de Hg em ostras amostradas no Rio Jaguaribe.	26
10	Resultados obtidos nas estações de coleta ao longo do Rio Ceará - Parâmetros hidroquímicos e concentrações de Hg em ostras e nos diferentes compartimentos abióticos.	28
11	Concentrações de Hg em ostras de mangue, amostradas nas desembocaduras dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe.	33
12	Concentrações de Hg na fração fina (<0,063 mm) de sedimentos superficiais, amostrados nas desembocaduras dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe.	34
13	Concentrações de Hg em ostras no Brasil e no mundo.	36
14	Fatores de bioconcentração nas ostras amostradas nas estações de coleta do Rio Ceará.	38

IV. Lista de figuras

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Mapa do litoral do Estado do Ceará, mostrando os quatro rios estudados.	11
2	Mapa com a localização das seis estações de coleta ao longo do estuário do Rio Ceará.	14
3	Definição das dimensões da concha das ostras	19
4	Concentração de Hg em ostras vs pH nas estações de coleta do Rio Ceará.	29
5	Concentração de Hg em ostras vs temperatura nas estações de coleta do Rio Ceará.	30
6	Concentração de Hg em ostras vs O <sub>2</sub> dissolvido, nas estações de coleta do Rio Ceará.	30
7	Concentração de Hg em ostras vs salinidade, nas estações de coleta do Rio Ceará.	31
8	Concentração de Hg em ostras vs TSS (Total de Sólidos em Suspensão), nas estações de coleta do Rio Ceará.	31
9	Concentração de Hg em ostras vs concentração de Hg no TSS, nas estações de coleta do Rio Ceará.	32
10	Concentração de Hg em ostras vs concentração de Hg nos sedimentos superficiais, nas estações de coleta do Rio Ceará.	32
11	Distribuição das frequências por faixas de concentração de Hg em ostras nos 4 rios avaliados.	34
12	Concentrações de Hg nos sedimentos superficiais dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe.	35

## V. Resumo

A ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae* (Guilding 1828), foi testada quanto à sua aplicabilidade como biomonitor da contaminação por mercúrio (Hg) em regiões estuarinas do litoral do Estado do Ceará. Para tal, foi realizada uma avaliação da contaminação por Hg nos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe, Estado do Ceará. As ostras dos Rios Ceará e Cocó apresentaram concentrações mais elevadas de Hg, refletindo assim o padrão de ocupação humana ao longo de suas bacias de drenagem, e corroborando as concentrações de Hg medidas em sedimentos de fundo. As concentrações de Hg encontradas nas ostras destes rios estiveram entre 59 e 300  $\text{ng.g}^{-1}$  (peso seco) e entre 39 e 116  $\text{ng.g}^{-1}$  (peso seco) para os Rios Ceará e Cocó, respectivamente, dentro das faixas de concentrações reportadas na literatura para áreas moderadamente poluídas. Os Rios Pacoti e Jaguaribe mostraram teores de Hg na biota característicos de áreas não impactadas, variando entre 21 e 65  $\text{ng.g}^{-1}$ , peso seco (média = 45  $\text{ng.g}^{-1}$ ) e 22-123  $\text{ng.g}^{-1}$ , peso seco (média = 52  $\text{ng.g}^{-1}$ ), respectivamente. Todas as ostras analisadas apresentaram concentrações de Hg abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira para organismos destinados ao consumo humano. O peso e o tamanho da concha não mostraram ter nenhuma influência nas concentrações de Hg nos tecidos moles do animal.

O Rio Ceará foi escolhido para realizar um estudo mais extensivo ao longo do seu estuário, para testar a aplicabilidade da espécie como monitor local da contaminação por Hg. As ostras amostradas em 5 estações de coleta mostraram níveis de bioacumulação de até sete vezes mais em relação às concentrações de Hg determinadas nos sedimentos, e de até 14 vezes em relação ao material em suspensão, apresentando uma tendência crescente em direção ao mar, mostrando uma correlação com os parâmetros hidroquímicos avaliados, porém sem ser estatisticamente diferentes. A variabilidade intrapopulacional das ostras neste estuário foi alta, sugerindo a necessidade de elevados tamanhos amostrais ao usar este molusco como biomonitor local. Entretanto, a ostra de mangue mostrou ser um bom biomonitor de Hg em escala regional em estuários tropicais.

## VI. Abstract

An evaluation of the mangrove oyster, *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) was performed, aiming to evaluate its suitability as a biomonitor for Mercury (Hg) contamination in estuarine systems in the State of Ceará, Brazil. An assessment of the Hg contamination levels of the Ceará, Cocó, Pacoti and Jaguaribe rivers, State of Ceará, Brazil, was also carried out. The oysters sampled at the Ceará and Cocó rivers presented elevated Hg contents, reflecting the pattern of human land occupation along their watersheds, and corroborating previously measured Hg concentrations in bottom sediments. The Hg concentrations in oysters of these two rivers ranged between 59-300  $\text{ng.g}^{-1}$  (dry weight) and 39-116  $\text{ng.g}^{-1}$  (dry weight) for the Ceará and Cocó rivers, respectively, within the concentration ranges reported in the literature for moderately contaminated areas. The Pacoti and Jaguaribe rivers showed Hg concentrations in oysters characteristic of non-impacted areas, ranging between 21-65  $\text{ng.g}^{-1}$ , dry weight (mean = 45  $\text{ng.g}^{-1}$ ) and 22-123  $\text{ng.g}^{-1}$ , dry weight (mean = 52  $\text{ng.g}^{-1}$ ), respectively. The Hg concentrations of all the tested oysters were below the limits established by the Brazilian laws for organisms intended for human consumption. The oyster's weight and shell size showed to have no influence over the Hg concentrations in the animal's soft tissues.

The Ceará River was chosen to carry out a more extensive study along its estuary, to test the mollusk's suitability as a local monitor for Hg contamination. The oysters sampled at the five sampling stations showed bioaccumulation rates up to seven times the Hg concentrations determined for sediments, and up to 14 times the Hg concentrations found in the particulate matter, showing an increasing trend towards the sea and a correlation with the tested hydrochemical parameters, though with no statistical significance. The oysters' intrapopulation variability was high, suggesting the need of high sampling sizes when this mollusk is used as a local biomonitor. Nonetheless, the mangrove oyster has proved to be a good regional Hg biomonitor for tropical estuaries.

## 1. Introdução

### 1.1. Poluição nas regiões estuarinas

As populações humanas têm se concentrado historicamente nas regiões costeiras, e dentre elas muito especialmente nas áreas estuarinas. A rápida urbanização e industrialização dos estuários, muitas vezes realizada de forma totalmente desordenada, têm geralmente acarretado sérios problemas de contaminação por diversos tipos de poluentes. A poluição de áreas estuarinas, além da sua óbvia importância para a vida selvagem local, pode causar efeitos adversos oriundos das diferentes atividades antrópicas sobre outras atividades comerciais que não estão vinculadas diretamente ao local. Uma região estuarina impactada terá certamente uma determinada influência no recrutamento de indivíduos daquelas espécies que procriam no estuário, afetando tanto os estoques dessa espécie particular quanto às populações de todas as espécies da cadeia trófica baseada nessas populações. Uma das primeiras atividades econômicas a serem negativamente afetadas por um impacto deste tipo seria a pesca realizada nas adjacências do estuário (Marins et al., 2001). Outro motivo de preocupação é o consumo de diferentes organismos estuarinos pelas populações humanas locais, que em muitos casos sobrevivem quase exclusivamente com base neste tipo de alimentação, especialmente nas regiões mais pobres do país. O consumo de organismos contaminados apresenta um sério risco à saúde pública (Silva et al., 2001).

Os sistemas estuarinos podem receber emissões de contaminantes de diversas fontes. Podem ser efluentes urbano-industriais originários de áreas próximas, como também daquelas fontes localizadas ao longo da bacia de drenagem do rio, podendo abranger áreas afastadas dezenas ou centenas de quilômetros do estuário em questão. Poluentes emitidos pela atividade agropecuária, como fertilizantes por exemplo, podem também chegar num estuário através das águas subterrâneas, que recebem parte dos fertilizantes através da lixiviação de solos agrícolas. A deposição atmosférica também contribui com a carga de poluentes, especialmente das substâncias mais voláteis. Dentre os contaminantes que podem atingir os sistemas estuarinos, os metais traço têm atraído a atenção tanto de pesquisadores quanto das autoridades encarregadas do gerenciamento ambiental destas áreas no mundo inteiro, devido à alta toxidez destes elementos, e à capacidade da biota de acumulá-los nos seus tecidos (Rainbow, 1995).

Dentre os diferentes metais traço originados pela contaminação de origem antrópica, o Hg é um dos metais mais tóxicos. Além disso, o mercúrio é um poluente ubíquo, sendo

emitido, em maior ou menor medida, por praticamente todas as atividades industriais, além de ocorrer também nos efluentes urbanos. Este metal é também altamente volátil, podendo ser depositado a milhares de quilômetros da sua fonte, através do transporte atmosférico. A sua incorporação pela biota e seus altos índices de bioacumulação fazem deste elemento um dos principais poluentes sob monitoramento no mundo inteiro (Marins, 1998).

## 1.2. Efeitos do Hg sobre a saúde humana

As duas principais vias de acesso do Hg no organismo humano são por inalação e por ingestão. Nos casos de intoxicação por inalação, as espécies moleculares que geralmente estão envolvidas são as inorgânicas, que podem ser eventualmente excretadas. O principal risco associado ao Hg, entretanto, está na ingestão de alimentos contaminados com metilmercúrio (metil-Hg). A forma metilada do Hg pode ser bioacumulada nos tecidos dos animais, com teores crescentes em animais de nível trófico elevado. Isto é, um peixe carnívoro provavelmente terá um teor de Hg muito maior que um molusco filtrador amostrado na mesma área. Isso traz um risco importante para aquelas populações com uma dieta baseada em organismos aquáticos, tal como ocorreu na Baía de Minamata, Japão, nos anos 50 e 60 (Eto and Takeuchi, 1978).

No que se refere à sua toxidez, o Hg no homem afeta principalmente o sistema nervoso, particularmente o cerebelo, porém efeitos tóxicos do metal também têm sido verificados nos rins, no fígado, no sistema imunológico e no sistema cardiovascular. Exposição ao Hg pode causar também problemas no desenvolvimento cerebral do feto. Clarkson (1994), numa clara revisão dos mecanismos moleculares da absorção e ação do Hg, explica que a acumulação de metil-Hg no cérebro pode causar diversos sintomas, tais como diminuição da audição, sonolência, diminuição da capacidade intelectual, perda da coordenação muscular, alterações do comportamento e morte. Este quadro é conhecido como Doença de Minamata, devido a intoxicação maciça ocorrida nessa cidade japonesa, causada pela ingestão de peixes contaminados com metil-Hg.

Os efeitos do Hg no homem dependerão da especiação do metal e das concentrações a que for exposto, sendo o metil-Hg o composto de maior toxidez. A absorção de Hg inorgânico ( $\text{Hg}^0$  ou  $\text{Hg}^{2+}$ ) pode ser relativamente bem tolerada, até certos limites, devido à existência de mecanismos metabólicos de detoxificação. O  $\text{Hg}^0$  é rapidamente oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  pela enzima catalase, na reação  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Hg}^{2+} + \text{O}^{2-}$ . Embora o  $\text{Hg}^{2+}$  seja mais tóxico que o  $\text{Hg}^0$ , esta reação evita que o  $\text{Hg}^0$  penetre a barreira sangue-cérebro

(BBB – Blood Brain Barrier) por causa do caráter polar do  $\text{Hg}^{2+}$ . Esta reação ocorre no sangue imediatamente após a absorção do Hg, geralmente por inalação, e antes do Hg atingir o cérebro. Isso dá tempo para a ação de outros mecanismos de defesa, como por exemplo a formação de complexos insolúveis de selênio-mercúrio. Além disso, no fígado ocorre a reação inversa. O  $\text{Hg}^{2+}$  é reduzido a  $\text{Hg}^0$  por uma enzima do sistema de defesa contra o oxigênio, a superóxido dismutase (esta reação talvez ocorra em todos os tecidos, devido à ubiquidade da enzima). Uma vez que os pulmões estão entre o fígado e o cérebro, no que diz respeito à circulação sanguínea, o  $\text{Hg}^0$  em estado gasoso produzido no fígado é liberado pela respiração antes de este atingir o cérebro. O fígado também ajuda na excreção do Hg inorgânico, mediante o sistema antioxidante do glutatião. O  $\text{Hg}^{2+}$  forma com esta molécula um complexo cuja estrutura é muito semelhante à do glutatião oxidado, e que é reconhecida pelo sistema e excretada com a bile no intestino. Não mais do que 10% do Hg inorgânico é reabsorvido no intestino, sendo que o restante é excretado nas fezes. Existem outros mecanismos de detoxificação e excreção do Hg inorgânico além destes, mas não serão discutidos neste trabalho.

O caso do metil-Hg, porém, é completamente diferente. O metil-Hg também é excretado na bile, porém ele é totalmente reabsorvido, impedindo assim a sua excreção final. Só uma pequena parte é demetilada pela flora intestinal e excretada como Hg inorgânico. De volta no sangue, o metil-Hg se associa ao grupo sulfidril do aminoácido cisteína, seja reagindo com ele ou como resultado da degradação do glutatião, do qual a cisteína é um dos produtos, formando uma estrutura estericamente muito similar à do aminoácido neutro metionina. Isso lhe permite atravessar facilmente a BBB, cujas células endoteliais são muito ativas no transporte de aminoácidos, utilizando o sistema de transporte de aminoácidos neutros. Uma vez dentro da célula endotelial, que é o tijolo estrutural da BBB, o metil-Hg provavelmente se associa ao glutatião, muito abundante nestas células e utilizado como proteção antioxidante. Da mesma maneira que no fígado, o complexo glutatião - metil-Hg é secretado para fora da célula devido a sua semelhança com o glutatião oxidado, chegando assim ao cérebro. Nos espaços intersticiais do cérebro, o glutatião é degradado dando como resultado o complexo cisteína – metil-Hg, que pode agora entrar nas células cerebrais. O metil-Hg associado à cisteína atua interferindo com a síntese de proteínas, como também com a estrutura da célula, impedindo a formação dos microtúbulos ao se associar aos grupos SH dos monômeros de tubulina, a proteína constituinte do esqueleto celular. Os detalhes do mecanismo de ação do metil-Hg ao nível molecular, porém, não são conhecidos, como também se desconhece a causa da

seletividade do metil-Hg pelo cérebro (Clarkson, 1994). Uma hipótese tenta explicar a inexistência de mecanismos de defesa contra o metil-Hg diante do fato deste ser extremamente seletivo pelas regiões cerebrais evolutivamente mais recentes, as quais não tiveram ainda o tempo suficiente para desenvolver algum tipo de adaptação.

### **1.3. Efeitos do Hg sobre a biota**

Embora os efeitos do Hg sobre a biota selvagem não sejam tão estudados quanto seus efeitos sobre a saúde humana, alguns estudos mostram o efeito tóxico que o Hg tem sobre certos animais. Pereira et al. (1998) observaram anormalidades em embriões de ostras de mangue expostos a concentrações de  $9,24 \mu\text{gHg.L}^{-1}$  ( $\text{EC}_{50-24 \text{ Hs}} = 9,24 \mu\text{g.L}^{-1}$ , a  $23^\circ \text{C}$ ). Estudos toxicológicos mostraram uma LD50 (dose letal para o 50 % da população) do metilmercúrio incorporado por ingestão dentre 21 e  $57,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$  em diferentes espécies de roedores. O cloreto de metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{ClHg}$ ) chegou a apresentar uma LD50 de  $7 \text{ mg.Kg}^{-1}$  em cobaias, e de  $15 \text{ mg.Kg}^{-1}$  em coelhos (RTECS, 1986). É bom lembrar que a USEPA classifica como extremamente tóxicas àquelas substâncias com uma LD50 menor a  $50 \text{ mg.Kg}^{-1}$ .

### **1.4. Acumulação de metais traço na biota**

Os metais traço podem ser incorporados pela biota local de diferentes maneiras. Diferentes espécies incorporarão os diferentes metais de formas variadas, dependendo de diversos fatores tais como o seu metabolismo, o seu habitat (na coluna d'água, bentônicos, etc.) e dos parâmetros ambientais (salinidade, material em suspensão, etc.) que podem afetar tanto a biodisponibilidade dos metais quanto o próprio metabolismo dos organismos em questão. Por exemplo, altos níveis de material em suspensão causarão uma diminuição da taxa de incorporação de metais pela biota, devido à maior concorrência pelos metais disponíveis na coluna d'água, que têm uma tendência a serem adsorvidos pelo material em suspensão. Do mesmo modo, a formação de complexos cloro-metálicos indisponibilizam os metais complexados, diminuindo a sua taxa de absorção pelos organismos. Condições de stress dos organismos podem modificar as taxas de alimentação ou de respiração, modificando assim as taxas de absorção de metais (Wright and Mason, 2000).

Os organismos podem incorporar metais através da água e da dieta. A importância relativa de cada uma destas duas vias de absorção variará com as espécies e com o metal

envolvido. Por exemplo, organismos pelágicos absorvem Hg principalmente pela dieta, enquanto aqueles pertencentes à infauna bentônica absorvem uma proporção importante do Hg da água intersticial, onde as concentrações de Hg dissolvido podem chegar a ser 10 vezes maiores àquelas das águas superficiais (Wright and Mason, 2000). Organismos filtradores bentônicos, porém, mostraram absorver metais preferencialmente através da sua dieta (Mason, 2002). Para a maioria dos metais, os maiores índices de bioconcentração ocorrem entre a água e o fitoplâncton e microorganismos, sendo o índice de absorção na base das cadeias alimentares o mais importante controle na quantidade destes metais que atingem os níveis tróficos superiores. Um estudo comparou, por exemplo, os índices de bioacumulação de Hg inorgânico, metil mercúrio, As, Se, Cd, Ag e Zn em peixes, mostrando que embora todos estes metais ocorressem nestes animais em concentrações superiores às concentrações na água, só o metil mercúrio foi bioacumulado em todos os níveis da cadeia trófica (Mason et al., 1996).

Os padrões e os níveis de acumulação são, como foi dito acima, dependentes da espécie. Concentrações consideradas baixas para uma espécie, podem ser ao mesmo tempo extremamente altas para outras. Em relação ao zinco, por exemplo, uma concentração de  $200 \mu\text{gZn.g}^{-1}$  (peso seco) pode ser extremamente alta para o crustáceo decápodo *Palaemons elegans*, enquanto um teor de  $2000 \mu\text{gZn.g}^{-1}$  (peso seco) seria extraordinariamente baixo no crustáceo cirrípedo *Balanus amphitrite* (Rainbow, 2002). A primeira consequência deste fenômeno é a impossibilidade de comparar resultados obtidos em duas espécies de famílias diferentes, sendo o ideal a comparação de resultados intraespecíficos. Um segundo fator a ser levado em conta é a dinâmica do metal no organismo do animal. De um modo geral, existem dois processos metabólicos atuando no organismo: absorção e excreção. A acumulação de um metal acontecerá quando a taxa de absorção supere a taxa de excreção. Voltando ao caso do zinco, o decápodo *P. elegans* consegue igualar ambas as taxas, mantendo a concentração de Zn no seu organismo na faixa de  $75-90 \mu\text{gZn.g}^{-1}$ . Este mecanismo de regulação não existe no *B. amphitrite*, que não possui mecanismos de excreção para este metal, que é portanto acumulado nos seus tecidos. Este excesso de zinco é acumulado numa forma detoxificada, atingindo assim altas concentrações totais sem aparentes efeitos tóxicos para o animal (Rainbow, 2002).

O caso da ostra em relação ao Hg se encontra numa posição intermédia entre estes dois mecanismos extremos. Existe uma determinada taxa de absorção de Hg, maior do que a sua taxa de excreção. O fato da ostra acumular Hg em relação ao meio circundante, como foi demonstrado em diferentes estudos publicados (Kawaguchi et al., 1999; Joiris et al.,

2000; Lauenstein et al., 2002), e a depuração dos níveis de Hg observada em ostras americanas (*Crassostrea virginica*) sujeitas a um experimento de transplante em Lavaca Bay, nos Estados Unidos (Palmer et al., 1993), sugerem que a ostra absorve e excreta Hg, embora a taxa de absorção seja evidentemente muito maior do que a taxa de excreção.

### **1.5. A utilização de organismos filtradores como bioindicadores de poluição**

A utilização de organismos filtradores, especialmente moluscos bivalves, como indicadores de poluição por diversas substâncias está amplamente difundida no mundo inteiro, sendo usados em muitos programas de monitoramento de poluição em corpos d'água, conhecidos como "Mussel Watch Programs" (O'Connor, 1998; Claisse et al., 2001; Ming-Shiou et al., 2000). Estes moluscos possuem a propriedade de acumular determinados contaminantes nos seus tecidos, as vezes apresentando concentrações várias ordens de grandeza maiores do que as concentrações no meio aquático em que vivem. Desta forma, esses organismos podem refletir as concentrações ambientais dos contaminantes existentes ao longo de um período de tempo. A diferença entre a utilização de um bioindicador e de compartimentos abióticos do mesmo local consiste em que o primeiro apresenta as concentrações efetivamente biodisponíveis, isto é a fração potencialmente tóxica e ecotoxicologicamente relevante, enquanto as concentrações nos compartimentos abióticos não estão na sua totalidade disponíveis para incorporação pela biota.

As espécies utilizadas no biomonitoramento de sistemas aquáticos devem possuir determinadas características. Estes organismos têm que ser sedentários, fáceis de identificar, abundantes, de tempo de vida relativamente extenso, disponíveis ao longo do ano inteiro, capazes de fornecer suficiente tecido para realizar análises individuais, tolerantes às mudanças dos diferentes parâmetros físico-químicos (salinidade, temperatura, etc.) e ao stress causado pelo manuseio (este último ponto relevante para experimentos de laboratório e de transplante) e obviamente serem acumuladores das substâncias que se tem a intenção de avaliar (Rainbow, 1995). A ostra de mangue possui praticamente todos estes requisitos.

Além do uso em programas de monitoramento, a informação contida nestes organismos permite realizar uma caracterização geral dos ambientes em que habitam. Por exemplo, a ostra de mangue (*Crassostrea rhizophorae*) já foi utilizada para avaliar a contaminação por Hg existente num estuário que recebeu durante anos rejeitos de uma

planta de cloro-soda, hoje desativada, no Estado de Pernambuco (Meyer, 1996). A mesma espécie foi utilizada por Silva et al. (2001) no monitoramento das concentrações de diferentes metais pesados ao longo do Rio Potengi, Estado de Rio Grande do Norte. Na Austrália, a ostra *Saccostrea commercialis* é utilizada para avaliar o impacto das atividades agrícolas, urbanas e industriais sobre a qualidade da água do estuário do Rio Hawkesbury, próximo da cidade de Sydney, que é utilizado na criação de peixes, moluscos e camarões (Hardiman and Pearson, 1995). Este estuário também é uma importante área de procriação natural de diversas espécies estuarinas e marinhas, além de ser um importante centro turístico, o que transforma a região numa área importante tanto para a atividade econômica humana quanto para a manutenção de ecossistemas adjacentes.

Diversos outros exemplos (Lima et al. (1985), na Baía de Sepetiba; Nixon et al. (1994) na Irlanda; O'Connor (2002) nos Estados Unidos; Soto-Jimenez et al. (2001) no México; Jeng et al. (2000) em Taiwan) atestam a viabilidade do uso de ostras como biomonitorios das concentrações de poluentes no meio aquático em geral. As ostras, além de ter o potencial para ser utilizado como biomonitorios, são organismos que fazem parte da dieta de uma boa parte das populações ribeirinhas, podendo se transformar eventualmente num risco para estas populações.

#### **1.6. Ciclo do Hg em estuários, especiação e biodisponibilidade**

O Hg pode ocorrer em diferentes formas, ou espécies. Pode se encontrar no seu estado elementar ( $Hg^0$ ), como cátion divalente ( $Hg^{2+}$ ), ou associado a outras substâncias como cloretos, metilas, etc. A especiação do Hg determinará suas propriedades físicas, químicas e biológicas, isto é a forma como este metal se comportará no meio ambiente (Marins et al., 2002b). Para realizar uma avaliação minuciosa do risco envolvido numa área contaminada com Hg, deve ser levado em conta a variação na toxidez, na biodisponibilidade e no transporte, variáveis que são dependentes das formas químicas nas quais o Hg ocorre no meio. Isso não quer dizer que a determinação das concentrações totais de Hg seja um dado inútil. Pelo contrário, e apesar de não fornecer toda a informação que uma determinação de espécies ofereceria, o Hg total de uma região é um bom parâmetro para avaliar o estado de conservação da área e a influência que a ação antrópica tem sobre ela. No caso do Hg, a presença do metal, mesmo estando numa forma inorgânica e menos tóxica, implica que esta fração poderá ser transformada eventualmente em metilmercúrio pelos mecanismos naturais de metilação, adquirindo assim uma maior

toxidez. O equilíbrio químico do Hg é um sistema dinâmico, cujas espécies mudam de forma constantemente, porém a ritmos diferentes. A determinação da concentração total de Hg, embora não possa oferecer uma imagem precisa do risco que este metal apresenta, dá uma muito boa estimativa do nível de impacto sofrido pela área sob estudo, sendo que o Hg é um componente encontrado tanto nos despejos urbanos quanto de muitas atividades industriais.

Os ciclos dos metais num estuário são afetados por determinadas características únicas destes sistemas (Lacerda, 1998). Nos estuários acontece uma deposição do material em suspensão carregado pelo rio, devido à ação da crescente salinidade. A abundância de cátions, principalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , neutraliza as cargas negativas características das partículas em suspensão, causando a sua floculação e deposição no leito do rio. Os metais traço, adsorvidos na sua superfície, são depositados junto ao material em suspensão, passando da coluna d'água para o leito do rio e sendo assim acumulados nos sedimentos estuarinos. Isto é, os sedimentos atuam como um acumulador de metais traço, que vão sendo soterrados a medida que novos sedimentos vão sendo depositados sobre eles. Nos estuários tropicais acontece um outro fenômeno químico que tende a reter metais. Altas concentrações de sulfetos ocorrem nos manguezais, ecossistemas característicos dos estuários tropicais, o que gera uma tendência à formação de compostos sulfeto-metálicos, cuja formação e estabilidade são favorecidos pelas condições anóxicas próprias desses sedimentos. Desta forma, acontece uma acumulação e fixação dos metais traço nos sedimentos, o que indisponibiliza estes metais para absorção pela biota ou mobilização no seu ciclo geoquímico (Salomons and Forstner, 1984). Por outro lado, qualquer ação antrópica que provoque uma modificação no meio químico ao qual estes compostos estão expostos, pode disponibilizar estes metais, aumentando assim a carga disponível destes contaminantes no estuário.

Um outro fator importante é a ação direta da clorinidade. Na mistura das águas, as concentrações de  $\text{Cl}^-$  vão aumentando em direção à foz do rio, isto é a disponibilidade de ânions  $\text{Cl}^-$  que poderão se ligar ao Hg aumenta, indisponibilizando para metilação parte do Hg dissolvido (Wright and Mason, 2000).

Outro "concorrente" é o material particulado em suspensão. Como já foi dito acima, o Hg tem uma tendência a ser adsorvido pelo material em suspensão. Portanto, os níveis de absorção de Hg pela biota irão diminuir com o aumento do material em suspensão, da mesma forma que com o aumento da salinidade (Mason, 2002).

Nos estuários acontecem diferentes processos, tanto na direção da fixação ou indisponibilização dos metais (associação com sulfetos e cloretos, por exemplo), quanto no sentido de aumentar a sua concentração e disponibilidade (diminuição do material em suspensão, formação de compostos organo-metálicos, por exemplo). O resultado final dependerá da magnitude de cada uma destas variáveis atuando no sistema. No que se refere ao Hg, Marins et al. (2001) encontraram uma maior disponibilização do metal ao longo do estuário do Rio Ceará em direção ao mar, sugerindo o aumento da dinâmica hidroquímica, caracterizada pelo rápido incremento da salinidade, e a oxidação da matéria orgânica como responsáveis pelo fenômeno. Outro dado interessante apresentado no mesmo estudo foi a aparente dessorção do Hg ligado ao material em suspensão para a fase dissolvida, observada também no estuário inferior do rio, próximo à sua desembocadura.

## 2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo principal a caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae*, no que se refere à sua utilização como biomonitor de Hg em programas de monitoramento ambiental em ambiente costeiro tropical.

Para isto foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- 1) Realização um estudo intrapopulacional com o objetivo de determinar a existência de correlação entre as concentrações de Hg nas ostras e o seu peso e o tamanho da concha, a fim de avaliar a influência do tamanho na concentração de Hg permitindo a caracterização da melhor metodologia de amostragem para o biomonitoramento ambiental deste poluente.
- 2) Determinação das concentrações de Hg em ostras, amostras de água e sedimentos em seis estações ao longo do estuário do Rio Ceará, visando avaliar a existência, ou não, de correlações entre as concentrações de Hg no biomonitor escolhido e aquelas dos compartimentos abióticos mencionados, e conseqüentemente o uso destes organismos para monitoramento em escala local.
- 3) Avaliação preliminar da contaminação por Hg em ostras e sedimentos, nas desembocaduras de diferentes rios do Estado do Ceará (Rios Cocó, Ceará, Pacoti e Jaguaribe), visando verificar se os teores de Hg total nos biomonitores refletem o

padrão de ocupação humana destes estuários, e conseqüentemente o uso destes organismos para monitoramento em escala regional.

### 3. Áreas de estudo

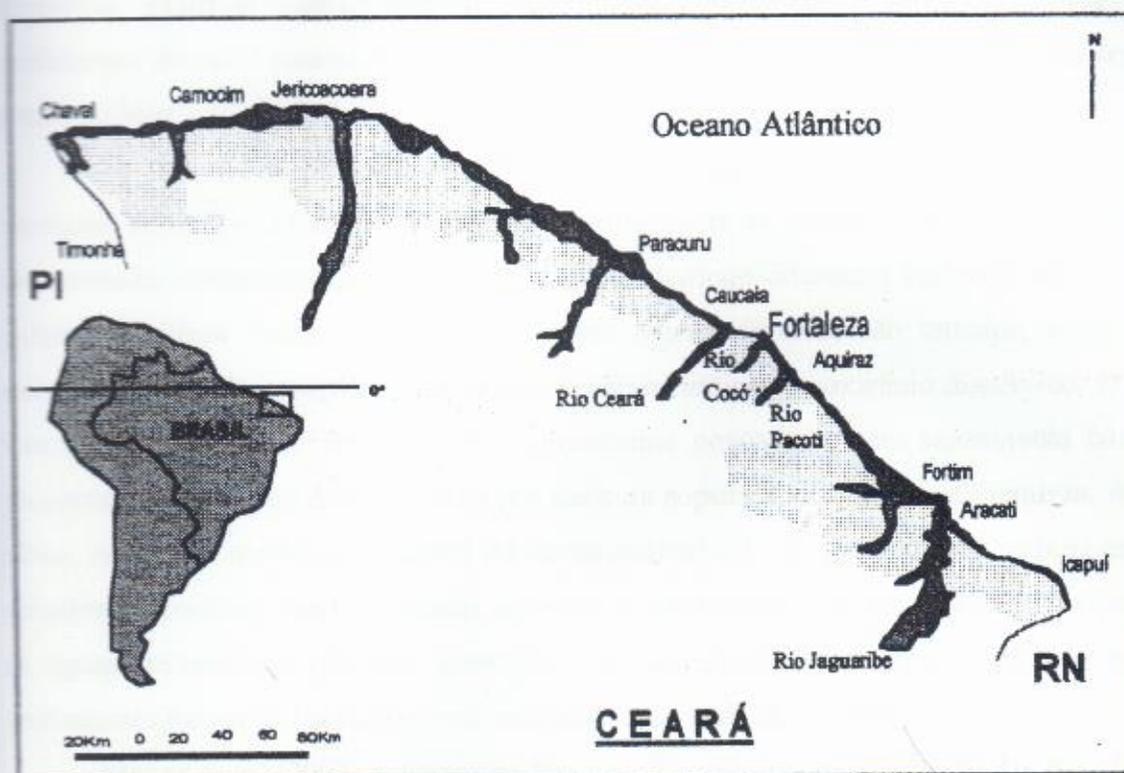
#### 3.1. Flora, fauna, geografia e clima das áreas sob estudo.

As áreas estudadas englobam as regiões do estuário inferior dos Rios Ceará e Cocó, na região metropolitana de Fortaleza, e dos Rios Pacoti e Jaguaribe no litoral leste do Estado (Figura 1). As quatro áreas possuem características semelhantes, tratando-se de ambientes típicos de manguezal. Devido ao baixo fluxo dos quatro rios, seja por causas naturais ou antrópicas (barragens), o mar tem uma forte penetração dentro do continente, que pode atingir dezenas de quilômetros. Desta forma existe um gradiente de salinidade muito extenso ao longo dos estuários, de um modo geral sem estratificação das águas (Marins et al., 2003).

A vegetação está restrita às poucas espécies características do mangue, sendo as principais *Avicennia germinans*, *Avicennia schaueriana*, *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Conocarpus erecta*. A espécie predominante nas áreas próximas à desembocadura dos rios é *R. mangle*, sendo que mais para o interior do continente *A. germinans* e *L. racemosa* são as mais abundantes. *A. schaueriana* só ocorre nas desembocaduras dos rios (Miranda, 1994). No estudo citado foi observada a inexistência de um padrão de zonação definido, fora da distribuição mencionada acima.

A fauna local é composta por diversas espécies de moluscos e crustáceos bentônicos, apresentando como espécies dominantes entre os moluscos a ostra de mangue (*Crassostrea rhizophorae*), o vôngole (*Anomalocardia brasiliiana*) e a taioba (*Iphigenia brasiliensis*), e entre os crustáceos os caranguejos *Ucides cordatus*, *Goniopsis cruentata* e *Aratus pisonii* (Kjerfve and Lacerda, 1993).

O clima da região é caracterizado por duas estações bem diferenciadas. Uma estação seca, entre junho e janeiro, aproximadamente, com um mínimo índice de precipitações, e uma estação chuvosa, entre fevereiro e maio. As precipitações anuais médias se encontram na faixa de 1400-1600 mm. A região é regida pelos ventos alísios, produto da convergência intertropical, soprando em direção oeste (Lacerda et al., 2002).



**Figura 1:** Mapa do litoral do Estado do Ceará, mostrando os quatro rios estudados.

### 3.2. Contaminação ambiental nas áreas sob estudo.

Embora ainda não tenha sido feita uma avaliação da contaminação em bioindicadores nos rios estudados, alguns estudos já foram realizados em águas, material em suspensão (TSS – Total de Sólidos em Suspensão) e sedimentos desses cursos d'água.

No Rio Ceará, Marins et al. (2001) determinaram a existência de um gradiente decrescente de concentrações de Hg na água entre a confluência dos Rios Ceará e Maranguapinho e a foz do Rio Ceará, enquanto à montante da mencionada confluência estas concentrações tendem a decrescer. Estes resultados claramente indicam uma contribuição do Rio Maranguapinho, que recebe despejos do Distrito Industrial de Maracanaú e de áreas urbanas sem saneamento básico, à carga de Hg no Rio Ceará. Marins et al. (2003) também encontraram concentrações mais elevadas de Hg dissolvido e de Hg adsorvido no material em suspensão no estuário médio do Rio Ceará, que podem ser consideradas características de ambientes moderadamente contaminados. As concentrações encontradas no estuário superior, pouco atingido pela atividade antrópica, foram menores,

confirmando a contribuição antrópica originada nas áreas urbanas e industriais que o rio atravessa. Marques (2002) também determinou concentrações elevadas de Hg nos sedimentos do rio, à jusante da foz do Rio Maranguapinho, de até três vezes os valores de locais de base.

No Rio Cocó, Mavignier (1992) encontrou concentrações nos sedimentos que variaram entre 7 e 33  $\text{ng.g}^{-1}$ . Além disso, Almeida et al. (1999), embora não tenham determinado concentrações de elementos traços, mediram diferentes variáveis ambientais, achando indícios claros de contaminação por dejetos urbanos não tratados, como por exemplo altas concentrações de nutrientes e baixos índices de oxigênio dissolvido. O Rio Cocó atravessa no seu percurso áreas densamente povoadas e sem saneamento básico, recebendo os efluentes domésticos de boa parte da população da cidade de Fortaleza. Além disso, seu curso recebe a drenagem do aterro sanitário do Jangurussú que, embora esteja desativado, continua sendo lixiviado, emitindo o seu chorume, afetando tanto o rio quanto as águas subterrâneas. Estudos anteriores têm caracterizado os aterros sanitários como importantes fontes de Hg para o meio ambiente (Machado et al., 2002).

Marins et al. (2003) acharam no Rio Pacoti baixas concentrações de Hg dissolvido e Hg particulado, que podem representar os níveis basais regionais, refletindo os níveis geoquímicos de base que integram concentrações traço do elemento no escudo pré-cambriano, isento de fontes geológicas significativas de Hg (Brandão, 1995). Os baixos níveis de Hg encontrados podem ocorrer, na maior parte, devido à deposição atmosférica na bacia de drenagem do rio, estimada na faixa de 2-5  $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$  (Lacerda et al., 1999). Estes resultados apontam uma baixa influência da atividade antrópica no rio.

O Rio Jaguaribe vem sendo estudado em detalhe nos últimos anos. Müller et al. (1999), estudando os sedimentos ultrafinos ( $<2 \mu\text{m}$ ) de diferentes rios do nordeste e sudeste brasileiros, acharam níveis de Hg em sedimentos coletados na foz do Rio Jaguaribe de 80  $\text{ng.g}^{-1}$ . Este resultado, entretanto, refere-se apenas à fração argila dos sedimentos, portanto muito elevado quando comparado aos demais estudos que utilizam o sedimento total ou a fração silte-argila ( $<0,063 \text{ mm}$ ), como neste trabalho. De Paula Filho and Marins (2003), trabalhando no mesmo estuário e com a fração silte-argila dos sedimentos, encontraram níveis entre 5,5 e 11,4  $\text{ngHg.g}^{-1}$ .

A tabela 1 apresenta uma integração dos dados obtidos nestas áreas por estudos anteriores.

**Tabela 1: Concentrações de Hg nos diferentes compartimentos abióticos dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe, relatados por diferentes autores.**

	[Hg] dissolvido (ng.L <sup>-1</sup> )	[Hg] no TSS (ng.g <sup>-1</sup> )	[Hg] nos sedimentos (ng.g <sup>-1</sup> )
Rio Ceará	22,8 ± 5,6 <sup>1</sup>	36,2 ± 4,0 <sup>1</sup>	39,5 <sup>5</sup>
Rio Cocó	---	---	33,0 <sup>2</sup>
Rio Pacoti	6,6 ± 0,1 <sup>3</sup>	11,0 ± 2,3 <sup>3</sup>	4,5 ± 2,2 <sup>5</sup>
Rio Jaguaribe	0,5 ± 0,1 <sup>4</sup>	11,5 ± 7,4 <sup>4</sup>	5,5 – 11,4 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Marins et al. (2001), a jusante da confluência com o Rio Maranguapinho.

<sup>2</sup> Mavignier (1992), a 12 Km da foz do Rio Cocó.

<sup>3</sup> Marins et al. (2001), no estuário inferior do Rio Pacoti.

<sup>4</sup> Lacerda L.D. (Comunicação pessoal).

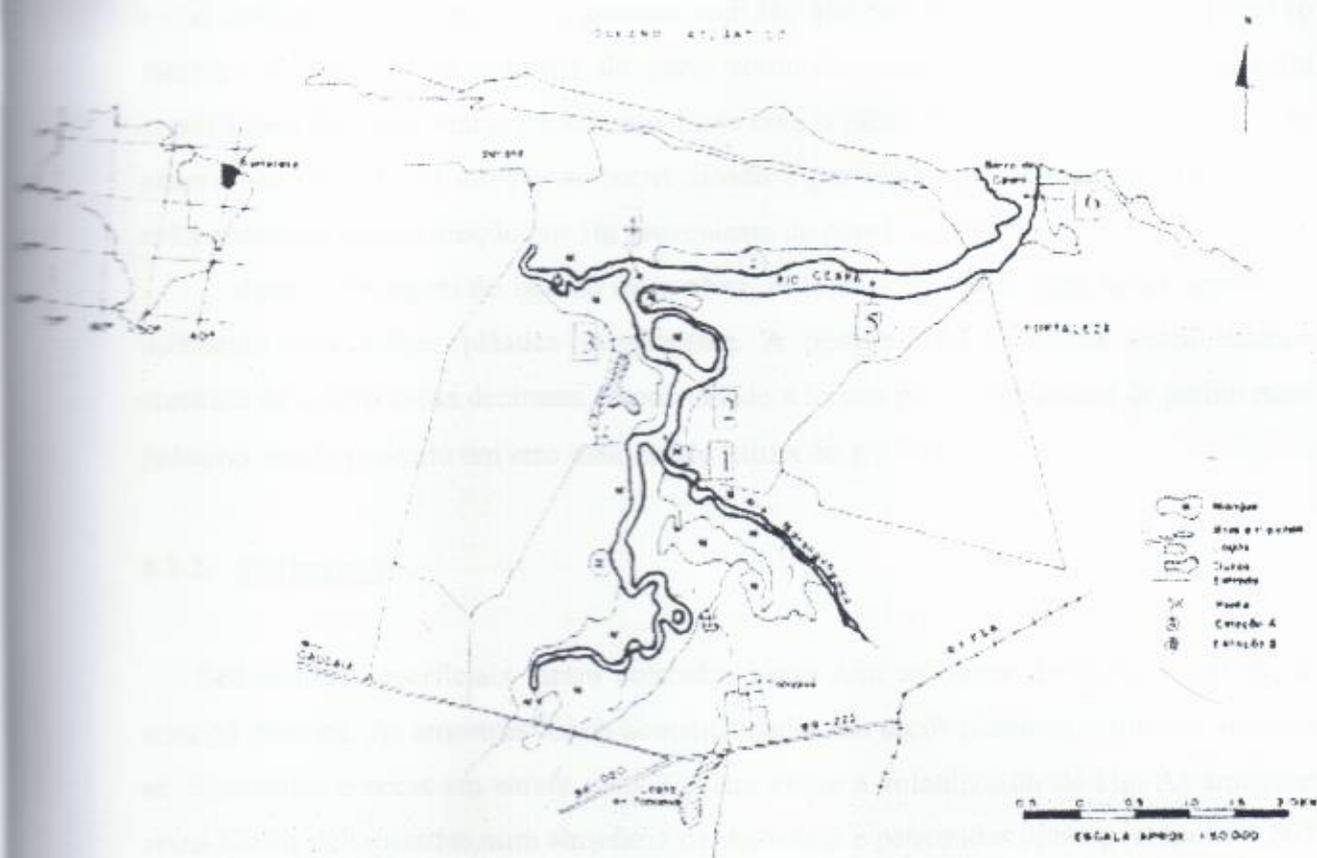
<sup>5</sup> Marques (2002), próximo e à jusante da confluência dos Rios Ceará e Maranguapinho.

<sup>6</sup> De Paula Filho and Marins (2003)

Estes estudos mostram uma clara diferenciação no índice de contaminação dos quatro rios, sendo os Rios Ceará e Cocó os mais afetados, o que era de se esperar devido a estes atravessarem áreas densamente povoadas. Os Rios Pacoti e Jaguaribe, entretanto, apresentaram teores de Hg bem menores, característicos de sistemas estuarinos muito pouco contaminados.

#### **4. Materiais e métodos**

O presente estudo foi subdividido em três etapas, de acordo com cada um dos objetivos específicos. Todos os procedimentos de coleta e preparo de amostras, entretanto, foram iguais para cada uma destas etapas. As figuras 1 (página 11) e 2 mostram os pontos de coleta das diferentes partes do trabalho.



**Figura 2:** Mapa com a localização das seis estações de coleta ao longo do estuário do Rio Ceará.

#### 4.1. Processamento de amostras – Amostragem e preparação

##### 4.1.1. Ostras

Nas diferentes etapas deste trabalho, as ostras de mangue (*Crassostrea rhizophorae*) foram sempre coletadas durante a maré vazante, na faixa entre marés de cada estuário estudado. As ostras foram retiradas do seu substrato utilizando uma faca de aço inoxidável, escovadas e lavadas com água do local para eliminar resíduos de sedimentos e epibiota das conchas. Após a lavagem, as ostras foram acondicionadas em sacos plásticos rotulados e levadas ao laboratório, onde foram conservadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  até a hora da análise, quando foram descongeladas a temperatura ambiente. As conchas foram abertas cuidadosamente com um estilete de aço inoxidável e o líquido intervalvar drenado. Após a

abertura da concha, cada ostra foi colocada em forma inclinada sobre um papel absorvente, deixando o líquido intervalvar escorrer em direção ao papel durante 5-10 minutos. Para evitar qualquer contaminação da amostra com Hg que poderia estar presente no papel (o mercúrio é utilizado na indústria do papel como fungicida), os tecidos moles da ostra nunca foram deixados entrar em contato direto com o papel. A direção do fluxo do líquido intervalvar, sempre em direção ao papel devido à gravidade e à capilaridade do mesmo, evita quaisquer contaminação por Hg proveniente do papel absorvente.

Após a drenagem do líquido intervalvar, os tecidos moles da ostra foram separados utilizando uma colher plástica transparente. A pesagem foi realizada numa balança analítica de quatro casas decimais, arredondando a leitura para o centésimo de grama mais próximo, tendo portanto um erro máximo de leitura de  $\pm 0,005$  g.

#### 4.1.2. Sedimentos

Sedimentos superficiais foram coletados junto com as ostras de mangue utilizando uma pá plástica. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos rotulados, levadas ao laboratório e secas em estufa a 60 °C, para evitar a volatilização do Hg. As amostras secas foram pulverizadas num almofariz de porcelana e peneiradas numa peneira de 0,063 mm de malha. As amostras foram pesadas da mesma forma que as ostras.

#### 4.1.3. Águas

Amostras de águas superficiais (5-10 cm de profundidade) foram coletadas nos mesmos pontos de coleta de ostras e sedimentos ao longo do Rio Ceará, para estudo da variação espacial da concentração de Hg no TSS (Total de Sólidos em Suspensão) ao longo do gradiente estuarino. As amostras foram coletadas em garrafas de PET (Fadini and Jardim, 2000) de 1 litro, após rinsagem com água do local, transportadas até o laboratório e mantidas a 4 °C. As amostras foram filtradas em filtros de 0,45  $\mu$ m de malha (Millipore®), previamente secos e pesados, utilizando uma bomba de vácuo. Os filtros foram novamente secos em estufa a 60 °C e pesados numa balança analítica, para determinação do total de sólidos em suspensão (TSS).

## **4.2. Processamento de amostras – Digestão**

### **4.2.1. Ostras**

A técnica analítica utilizada foi a proposta por Adair and Cobb (1999), adequando-se o volume de solução digestora usado com a massa da amostra. As amostras, com um peso entre 3 g e 4,5 g e compostas de 1 a 6 indivíduos (massa mínima de 2 g), foram digeridas em erlenmeyers cobertos com “dedos frios” para evitar a perda de material por volatilização, utilizando 20 ml de uma mistura ácida concentrada ( $H_2SO_4 : HNO_3$ , 1:1) previamente misturada num banho de gelo, que foi deixada atuar durante a noite. A adição da mistura ácida foi realizada num banho de gelo, com as amostras e o reagente previamente resfriados. No dia seguinte, 1 ml de  $H_2O_2$  foi adicionado ao material digerido, visando separar as membranas lipídicas residuais e dessa maneira disponibilizar os elementos ao ataque ácido (Adair and Cobb, 1999). Esta adição foi feita num banho de gelo e com as amostras e o reagente previamente resfriados, para diminuir a intensidade da reação exotérmica desencadeada pelo  $H_2O_2$ . Prévio à adição de  $H_2O_2$ , uma gota de Dimeticona, um antiespumante comercialmente disponível no Brasil sob o nome de Luftal, foi adicionada à amostra, com o objetivo de impedir o seu borbulhamento excessivo. A adição deste antiespumante também foi realizada nos brancos, sem mostrar nenhuma contribuição de Hg nas amostras. A oxidação das amostras pela água oxigenada ocorreu por aproximadamente 3-4 horas, após as quais foi efetuada a leitura.

A adição de  $H_2O_2$  após a digestão ácida mostrou ser essencial. As leituras de amostras provenientes do mesmo local e tratadas sem o  $H_2O_2$  apresentaram valores muito menores aos obtidos após o tratamento com o peróxido de hidrogênio, sugerindo que uma fração importante do Hg contido nos tecidos não consegue ser mineralizado só pelo ataque da mistura ácida utilizada, ou é readsorvida pelos compostos orgânicos dissolvidos ou em suspensão (Adair and Cobb, 1999).

### **4.2.2. Sedimentos e material em suspensão**

Aproximadamente 3 gramas de sedimentos foram utilizados por amostra, sendo digeridos em erlenmeyers de 125 ml com “dedos frios” em 20 ml de uma solução 50 % de água regia ( $HCl:HNO_3$ , 3:1), numa chapa quente a  $60^\circ C$ , por 2-3 horas (Marins, 1998). A solução ácida foi deixada atuar durante a noite, e o extrato analisado.

Os filtros carregando o TSS foram digeridos da mesma maneira e nas mesmas condições que os sedimentos, com a adição de um branco contendo os reagentes e um filtro limpo.

#### **4.3. Determinação do teor de Hg**

O princípio da técnica de geração de vapor frio utilizada para determinação dos teores de Hg total numa amostra é a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  presente em solução para  $\text{Hg}^0$ , utilizando um forte agente redutor (no caso o cloreto estanoso), e a posterior volatilização da forma elementar mediante o borbulhamento da amostra. O fluxo do Hg gasoso é incorporado no sistema analítico e passado entre uma lâmpada de Hg e uma célula de detecção sensível à radiação ultravioleta. Um filtro óptico, que permite a passagem de radiação num comprimento de onda de 253,7 nm, isto é o pico de absorção do Hg gasoso, faz a célula de detecção captar só a radiação cuja intensidade é proporcional à quantidade do Hg liberado da solução (Bacharach, Inc., 1994).

Utilizando essa técnica, as leituras foram realizadas num Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Vapor Frio, marca Bacharach - Coleman, modelo MAS-50D, com uma sensibilidade de detecção nominal de 1 ng. O método descrito resumidamente abaixo é baseado em Gonçalves (1993).

Foi utilizada como solução redutora uma solução de cloreto estanoso  $0,02 \text{ g.ml}^{-1}$ , à qual foram adicionados 5ml de HCl. A solução foi colocada num borbulhador durante pelo menos 4 horas, para eliminar qualquer traço de contaminação possível com mercúrio.

Após pre-aquecimento do aparelho (4-6 horas), foi feita uma curva de calibração utilizando-se uma solução padrão de Hg de concentração  $10 \text{ ng.ml}^{-1}$ , obtida a partir de uma solução padrão comercial de Hg de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  (Merck; Panreac). Para a obtenção da curva, foram efetuadas leituras ao adicionar volumes de 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução padrão, junto com 2 ml da solução redutora de  $\text{SnCl}_2$ .

Após a determinação da curva de calibração, expressa em massa de Hg por unidade de absorbância, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro. Aliquotas de 4 a 8 ml de extrato de digestão de ostras e sedimentos, respectivamente, foram adicionados ao frasco de leitura, previamente cheio com água destilada até a altura do borbulhador (~200 ml). Logo depois, 2 ml da solução de cloreto estanoso  $0,02 \text{ g.ml}^{-1}$  foram adicionados, o frasco de leitura imediatamente fechado, e o pico de leitura obtido foi registrado. O volume de

amostra restante foi medido numa proveta graduada, somado ao volume analisado, e o volume total registrado.

#### **4.4. Teor de água nos tecidos moles das ostras de mangue**

Sub-amostras de animais foram coletadas nos Rios Jaguaribe e Ceará para realizar uma avaliação do teor de água efetivamente contido nas ostras utilizadas neste estudo. Os indivíduos (n=8 para cada rio) foram secos em estufa, a uma temperatura constante de 60°C. Os exemplares foram colocados em cadinhos de porcelana previamente pesados numa balança analítica e secos até peso constante (24-26 horas). As pesagens foram realizadas da mesma forma que para os animais frescos.

A metodologia empregada neste trabalho para a determinação de Hg em tecidos animais consistiu na análise de organismos frescos, pelo que o resultado obtido nas respectivas leituras foi determinado em "peso úmido". Com o objetivo de comparar estes resultados com outros relatados na literatura, foi determinado o teor de água nas ostras utilizadas para a determinação dos teores de Hg, visando achar um fator de conversão que possibilite a expressão destes valores em "concentrações em peso seco".

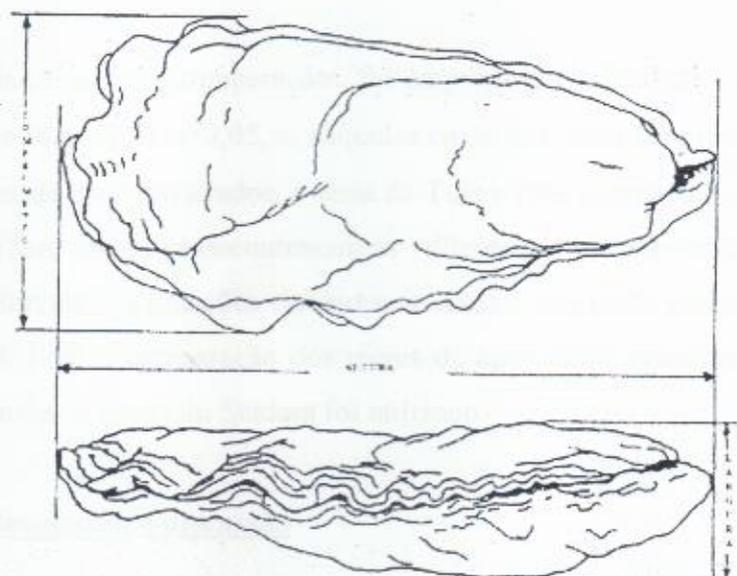
#### **4.5. Efeito do peso dos tecidos moles e do tamanho da concha na concentração de Hg total**

Para avaliar o efeito do peso dos tecidos moles e do tamanho (comprimento e altura) das ostras sobre a concentração de Hg, amostras de ostras foram coletadas nos Rios Jaguaribe e Ceará. As ostras oriundas do Rio Jaguaribe provêm de uma cooperativa artesanal de criação de ostras para fins comerciais, localizada aproximadamente a 1,5 Km da desembocadura do rio. As ostras do Rio Ceará foram coletadas no estuário inferior do rio, a uma distância não menor a 2 Km da sua desembocadura.

Os indivíduos amostrados foram classificados segundo faixas de peso, diferentes para cada um dos rios amostrados devido aos tamanhos de ostras disponíveis em cada um deles. No Rio Jaguaribe, os organismos foram agrupados em 4 faixas (<2,0; 2,0-3,0; 3,0-4,0; >4,0 gramas), enquanto aqueles amostrados no Rio Ceará foram agrupados em 5 faixas diferentes (<0,5; 0,5-1,0; 1,0-1,5; 1,5-2,0; >2,0 gramas).

O comprimento e a altura das conchas das ostras testadas foram medidos com um paquímetro (resolução de 0,1 mm). A definição das dimensões da concha das ostras foi

estabelecida segundo Galtsoff (1964), sendo estas apresentadas na figura 3. Da mesma forma que com o peso, quatro faixas de altura e quatro faixas de comprimento foram determinadas (<40 mm; 40-50 mm; 51-60 mm; >60 mm para a altura. <25 mm; 25-30 mm; 31-35 mm; >35 mm para o comprimento), e as médias das concentrações de Hg comparadas entre as diferentes faixas.



**Figura 3:** Definição das dimensões da concha da ostra (Galtsoff, 1964)

#### **4.6. Avaliação dos teores de Hg em ostras, sedimentos e material em suspensão ao longo do estuário do Rio Ceará**

Foram determinadas 6 estações (Figura 2 – Página 14) ao longo do estuário do Rio Ceará, onde foram coletadas amostras de sedimentos, água superficial e ostras, visando encontrar alguma correlação entre os teores de Hg nas ostras com aqueles achados nos sedimentos e no material em suspensão. Em cada estação foram também medidos os parâmetros hidroquímicos do local (pH, temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade). As amostras biológicas, de sedimentos e do material em suspensão (TSS) foram analisadas da maneira descrita acima.

#### 4.7. Validação da metodologia empregada

A metodologia analítica foi validada através da análise de padrões de referência de sedimentos estuarinos (NIST 1646a), com um valor não certificado de  $40 \text{ ng.g}^{-1}$ , e de tecido de ostra (NIST 1566a), com um valor certificado de  $64,2 \pm 6,7 \text{ ng.g}^{-1}$ .

#### 4.8. Análise estatística

Nas diferentes comparações, foi empregada a análise de variância (ANOVA) de um só fator e num nível  $\alpha=0,05$ , e, naqueles casos nos quais foram detectadas diferenças entre os grupos de dados avaliados, o teste de Tukey para comparações múltiplas foi utilizado para identificar aonde se encontravam as “diferenças honestamente significativas” (HSD) entre as diferentes populações de dados avaliadas em cada análise estatística particular (Zar, 1996). Para a comparação dos teores de água entre amostras de ostras dos Rios Ceará e Jaguaribe, o teste t de Student foi utilizado.

### 5. Resultados e discussão

#### 5.1. Validação da metodologia empregada

A tabela 2 apresenta os valores obtidos na análise dos padrões, mostrando uma recuperação aceitável e uma variabilidade que, embora esteja na ordem de 20% aproximadamente, também resultou satisfatória.

**Tabela 2: Resultados da análise dos padrões de referência – NIST 1646a (sedimentos estuarinos) e NIST 1566a (tecido de ostra).**

<u>Material de</u> <u>Referência</u>	<u>n</u>	<u>Valor certificado</u> <u>(ng.g<sup>-1</sup>)</u>	<u>Valor obtido</u> <u>(ng.g<sup>-1</sup>)</u>
Tecido de ostra	5	$64,2 \pm 6,7$	$63,0 \pm 19,0$
Sedimentos estuarinos*	4	40	$41 \pm 7$

\* O valor reportado no certificado do material de referência 1646a não está certificado devido a ter sido determinado só mediante um método analítico (Espectrofotometria de

absorção atômica de vapor frio), o mesmo utilizado neste trabalho. O fabricante (NIST) só certifica concentrações determinadas por pelo menos dois métodos analíticos diferentes.

## **5.2. Teor de água nas ostras de mangue**

Na determinação das concentrações de elementos químicos em moluscos, o conceito de “peso úmido”, utilizado para expressar os resultados obtidos de amostras não secas, é arbitrário, e depende em grande medida da metodologia utilizada para a retirada do líquido intervalvar, contido dentro das conchas dos organismos. Isto é, torna-se difícil a comparação de resultados expressos em “concentrações em peso úmido” entre diferentes estudos, os quais nem sempre compartilham a mesma metodologia de secagem, prévia à pesagem individual dos exemplares. Isso não acontece quando os resultados são expressos como “concentrações em peso seco”. Entretanto, a quase totalidade dos limites de concentração estabelecidos pela legislação ambiental, no mundo inteiro, é expressa em peso úmido (BRASIL, 1998; Kawaguchi et al., 1999).

As tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos na determinação do teor de água nos tecidos moles da ostra de mangue, em indivíduos amostrados nos Rios Jaguaribe e Ceará, respectivamente.

Obteve-se desta forma uma média de  $90,07\% \pm 1,48\%$  de água contida nas ostras coletadas no Rio Jaguaribe, e de  $87,15\% \pm 1,80\%$  nas ostras do Rio Ceará, sendo a média geral de  $88,6\% \pm 2,2\%$ . A diferença entre as médias obtidas nos dois rios não é estatisticamente significativa ( $p < 0,01$ ). Tendo em vista a heterogeneidade dos tamanhos das ostras utilizadas, e a baixa variabilidade obtida nos resultados do teste, pode-se considerar que a influência do peso da ostra sobre o conteúdo de água é desprezível, e o valor, de  $88,6\%$  de água, pode ser aplicado a todas as faixas de tamanho. Também fica clara a alta reprodutibilidade do método escolhido e definido para o processamento de amostras úmidas. Desta maneira, os resultados originalmente obtidos em peso úmido podem ser transformados em “concentrações em peso seco” multiplicando-os por um fator de conversão de 8,9, que foi obtido através da fórmula seguinte: Média dos pesos úmidos/Média dos pesos secos.

A tabela 5 apresenta estes resultados finais.

**Tabela 4:** Teor de água em *Crassostrea rhizophorae*, segundo a mesma metodologia de secagem utilizada no procedimento analítico, em amostras coletadas no Rio Jaguaribe.

Amostra	Peso úmido (g)	Peso seco (g)	Teor de água (%)
1	3,047	0,263	91,37
2	2,360	0,291	87,67
3	1,322	0,135	89,79
4	2,950	0,285	90,34
5	0,963	0,072	92,52
6	2,572	0,245	90,47
7	1,503	0,162	89,22
8	0,729	0,079	89,16
<b>Média</b>			<b>90,07</b>
<b>SD</b>			<b>1,48</b>

**Tabela 5:** Teor de água em *Crassostrea rhizophorae*, segundo a mesma metodologia de secagem utilizada no procedimento analítico, em amostras coletadas no Rio Ceará.

Amostra	Peso úmido (g)	Peso seco (g)	Teor de água (%)
1	1,332	0,182	86,34
2	1,647	0,237	85,61
3	1,370	0,139	89,85
4	0,753	0,102	86,45
5	0,949	0,102	89,25
6	1,269	0,172	86,45
7	1,054	0,121	88,52
8	0,766	0,117	84,73
<b>Média</b>			<b>87,15</b>
<b>SD</b>			<b>1,80</b>

**Tabela 3: Resumo dos resultados das determinações de água nos tecidos moles das ostras amostradas nos Rios Ceará e Jaguaribe.**

n	Faixa (% de água)	Média	SD	Fator de conversão
16	85,61 % – 92,52 %	88,6 %	2,2 %	8,9

Estudos anteriores têm efetuado transformações semelhantes. SFEI (1998) converteu resultados obtidos em peso úmido para peso seco considerando um teor de água de 85%, utilizando portanto um fator de conversão de 7. Embora a utilização de concentrações em peso seco seja a mais empregada na literatura científica internacional, a maior parte das agências reguladoras ainda utilizam valores expressos em peso úmido na sua legislação ambiental. Na Irlanda, Nixon et al. (1994) tiveram que converter os seus resultados, expressos em peso seco, devido a terem trabalhado com amostras liofilizadas, para peso úmido, para poder compará-los com os níveis estabelecidos no Oslo and Paris Commission's Joint Monitoring Group. Da mesma forma, Lima et al. (1985), na Baía de Sepetiba, RJ, e Curtius et al. (2003) na Ilha de Santa Catarina, SC, também utilizaram fatores de conversão para comparar os dados obtidos com os valores estabelecidos na legislação brasileira (BRASIL, 1998). Portanto, todos os resultados apresentados neste estudo, relativos às concentrações em peso seco, referem-se a resultados obtidos originalmente em peso úmido e transformados com o fator de conversão expresso acima (8,9).

### **5.3. Efeito do peso e do tamanho da concha na concentração de Hg nos tecidos moles da ostra de mangue**

Um problema que pode se apresentar na hora da amostragem é a heterogeneidade de formas e tamanhos das ostras. Dependendo dos mecanismos de absorção, metabolismo, acumulação e excreção de uma determinada espécie, as concentrações de Hg (ou de algum outro poluente qualquer) podem aumentar ou diminuir com a idade ou tamanho de um organismo. Existem regiões, por exemplo, nas quais a pesca de determinadas espécies está proibida só para aqueles indivíduos (peixes) cujo peso supere um certo valor fixado na regulamentação, devido a estas espécies acumularem Hg em forma progressiva ao longo de suas vidas. Esta parte do trabalho visa avaliar a existência desta característica na ostra de

mangue. Para tanto foi quantificado o teor de Hg em ostras de diferentes tamanhos coletadas num mesmo ponto nos Rios Ceará e Jaguaribe.

Como já foi dito, um organismo pode ter aumentadas ou diminuídas as concentrações de certas substâncias nos seus tecidos ao longo do tempo. Laboy-Nieves and Conde (2001) pesquisaram os teores de 6 metais (Al, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) nos tecidos do trato digestivo de duas espécies de invertebrados bentônicos, *Holothuria mexicana* e *Isostichopus badiotus*, encontrando que as concentrações destes metais aumentavam com o comprimento (idade) dos organismos. Rainbow (1995) cita o exemplo do crustáceo *Gammarus pulex*, que só apresenta um incremento nos teores de certos metais ao ficar exposto a aumentos na sua biodisponibilidade, sem mostrar nenhuma diferença entre as concentrações em indivíduos de diferentes idades ou tamanhos. Isto é, a acumulação de metais em organismos dependerá tanto da espécie quanto da disponibilidade do metal em questão. Portanto, se faz necessário avaliar o “efeito-tamanho” nas ostras de mangue, tanto para determinar a forma mais adequada de se realizar a amostragem, quanto para avaliar a significância dos resultados obtidos com estes moluscos em programas de monitoramento.

Os resultados obtidos com os indivíduos amostrados nestes dois ecossistemas mostram que a ostra de mangue não apresenta este “efeito-tamanho” nos dois estuários avaliados (Tabelas 6 e 7). Os coeficientes de variação ( $CV=SD/média$ ) são apresentados para ilustrar a grande variabilidade observada nos resultados, fenômeno que será discutido mais adiante.

**Tabela 6:** Teores de Hg (média  $\pm$  desvio padrão), em  $ng.g^{-1}$  (peso seco) por faixas de peso das ostras amostradas no Rio Jaguaribe.

	<2,0 g	2,0 g - 3,0 g	3,0 g - 4,0 g	>4,0 g
<b>Concentração de Hg</b>	58 $\pm$ 18	64 $\pm$ 33	54 $\pm$ 22	40 $\pm$ 14
<b>Faixa de variação</b>	31-89	20-123	34-104	22-66
<b>CV (Coef. de Variação)</b>	31,0 %	51,6 %	40,7 %	35,0 %
<b>N</b>	8	14	11	10

As conchas das ostras de mangue podem apresentar formas diferentes, que são geralmente ditadas pela presença de barreiras físicas durante o crescimento da concha,

quase sempre se tratando das conchas das ostras vizinhas. Entretanto, o crescimento da concha também pode ser afetado pelas condições ambientais, tais como temperatura, salinidade, alimentação, etc. (Nascimento and Pereira, 1980). Da mesma forma que com o peso, o tamanho da concha (altura e comprimento) foi comparado aos teores de Hg total obtidos na análise dos tecidos moles dos indivíduos. A altura e o comprimento das conchas

**Tabela 7: Teores de Hg (média  $\pm$  desvio padrão), em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (peso seco), por faixas de peso das ostras amostradas no Rio Ceará**

	<0,5 g	0,5 g – 1,0 g	1,0 g – 1,5 g	1,5 g – 2,0 g	>2,0 g
<b>Concentração de Hg</b>	152 $\pm$ 7	143 $\pm$ 61	162 $\pm$ 72	167 $\pm$ 59	175 $\pm$ 12
<b>Faixa de variação</b>	(147-157)	(111-249)	(56-300)	(60-221)	(164-188)
<b>CV (Coef. de Variação)</b>	4,6%	42,6 %	44,4 %	35,3 %	6,9 %
<b>N</b>	3	8	12	7	5

foram comparados separadamente às concentrações de Hg nos tecidos moles. Quatro faixas de altura e quatro faixas de comprimento foram determinadas (<40 mm; 40-50 mm; 51-60 mm; >60 mm para a altura. <25 mm; 25-30 mm; 31-35 mm; >35 mm para o comprimento), e as médias das concentrações de Hg comparadas entre as diferentes faixas. Nenhuma diferença entre estas categorias foi achada nestas duas comparações. Os resultados são apresentados nas tabelas 8 e 9.

**Tabela 8: Altura da concha vs. concentração de Hg (média  $\pm$  desvio padrão), expressa em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , peso seco, em ostras amostradas no Rio Jaguaribe.**

Faixa de altura	<40 mm	40-50 mm	51-60 mm	>60 mm
<b>Concentração de Hg</b>	71 $\pm$ 30	50 $\pm$ 12	54 $\pm$ 26	42 $\pm$ 21
<b>Faixa de variação</b>	31-123	36-69	22-100	10-104
<b>n</b>	10	8	12	13

**Tabela 9: Comprimento da concha vs. concentração de Hg (média  $\pm$  desvio padrão), expressa em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , peso seco, em ostras amostradas no Rio Jaguaribe.**

Faixa de comprimento	<25 mm	25-30 mm	31-35 mm	>35 mm
Concentração de Hg	64 $\pm$ 33	59 $\pm$ 28	49 $\pm$ 17	47 $\pm$ 31
Faixa de variação	31-116	26-123	33-97	20-104
n	5	12	14	7

Nenhuma diferença significativa foi encontrada nas concentrações de Hg em ostras de pesos, comprimentos e alturas diferentes, sugerindo a inexistência de um “efeito-tamanho” em relação ao Hg. Este resultado está de acordo aos resultados obtidos por Meyer (1996), que testou o mesmo efeito em *C. rhizophorae* mas tomando como parâmetro a superfície da área nacarada da parte interior da concha. Os resultados obtidos com o peso, a altura e o comprimento sugerem fortemente que o tamanho da ostra não tem relevância em relação às concentrações de Hg nos estuários estudados. Deve também ser levado em consideração que o peso e o tamanho da ostra não oferecem uma informação precisa sobre a idade do indivíduo, parâmetro que resulta difícil de se avaliar (Daskalakis, 1996). Além disso, o crescimento da ostra não segue uma seqüência linear, mostrando um crescimento acelerado nos primeiros meses de vida, a partir do qual acontece uma forte diminuição do ritmo de crescimento (Simões Ramos et al., 1986). O desenvolvimento da ostra também é influenciado pelas condições ambientais, tais como mudanças de salinidade, temperatura, disponibilidade de alimentos e espaço físico, o que gera uma heterogeneidade de tamanhos, pesos e formas que dificultam ainda mais a determinação da idade de um indivíduo, especialmente em condições de campo.

A existência deste “efeito-tamanho” numa espécie oferece interessantes possibilidades em relação ao monitoramento de poluição por metais. Uma espécie que apresente concentrações diferenciadas de acordo à idade dos indivíduos, poderia ser utilizada para determinar a presença de uma fonte ativa do metal no último ano, por exemplo, ao comparar os teores nos tecidos de indivíduos de 1 e 2 anos de idade. Estes resultados mostram que a ostra de mangue não poderá ser utilizada para este tipo de avaliações em relação ao Hg. Por outro lado, torna mais fácil seu uso como biomonitor, não sendo necessária a separação de indivíduos por tamanho, reduzindo assim o tempo de coleta e afetando menos às populações naturais.

#### **5.4. Avaliação da contaminação por Hg ao longo do estuário do Rio Ceará**

Para verificar a existência, ou não, de uma correlação entre as concentrações de Hg em algum dos compartimentos abióticos avaliados e aquelas achadas nas ostras de mangue, testando a utilização da ostra como biomonitor local, seis estações de coleta foram determinadas ao longo do estuário, até o ponto no qual a colonização de ostras desaparecia (Figura 2). A numeração das estações foi estabelecida em ordem crescente em direção ao mar, estando a Estação 6 situada na barra do rio, e sendo a Estação 1 a mais afastada da foz. Em cada estação de coleta também foram medidos os parâmetros hidroquímicos das águas superficiais – pH, temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade. Estas variáveis sofrem uma grande influência das marés, por isto esta comparação só foi feita a modo ilustrativo. Os resultados destas medições, que foram efetuadas só nos dias da amostragem, não podem ser utilizados para caracterizar o ambiente, para o qual seria necessário um estudo de longo prazo sobre o efeito da maré sobre estas variáveis. Os valores da temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH e TSS devem sofrer variações diárias significativas na zona de colonização das ostras (até a estação 2), expondo os organismos a uma ampla variação nas condições ambientais. Mesmo assim, as concentrações de Hg nas ostras de cada estação foram comparadas com os diferentes parâmetros avaliados, para verificar a existência de correlações entre eles

A tabela 10 (página 28) apresenta os resultados obtidos.

A grande penetração do mar no Rio Ceará também pode ter sido a causa da homogeneidade das concentrações de Hg nos indivíduos amostrados, que foram coletados no fim da época da estiagem. O baixo fluxo do rio pode não conseguir vencer a força das marés, convertendo-se assim numa massa de água que se desloca junto com a maré, sem estratificação salina definida. Dessa forma, as ostras, mesmo estando em estações de coleta afastadas uma da outra, estariam expostas de fato ao mesmo ambiente, comportando-se como se estivessem num mesmo ponto de amostragem. Segundo esta lógica, na época chuvosa as concentrações de Hg em todos os compartimentos deveriam diluir-se devido ao aumento no aporte de água, e portanto do fluxo do rio. Entretanto, a taxa de depuração do Hg nestes organismos teria que ser rápida o suficiente para conseguir refletir alguma variação nas concentrações de Hg nos seus tecidos antes do efeito das chuvas desaparecer, uma vez que a estação chuvosa é curta (3 meses, aproximadamente). Essa questão não será respondida neste trabalho, e fica aberta a futuros estudos, que deverão incluir experimentos de transplante de ostras de áreas contaminadas para áreas não contaminadas, e vice-versa.

**Tabela 10: Resultados obtidos nas estações de coleta ao longo do Rio Ceará - Parâmetros hidroquímicos e concentrações de Hg em ostras e nos diferentes compartimentos abióticos**

	Estação 1	Estação 2	Estação 3	Estação 4	Estação 5	Estação 6
Coordenadas	3° 43.999' S 38° 38.558' O	3° 42.594' S 38° 36.901' O	3° 42.588' S 38° 36.904' O	3° 42.341' S 38° 37.330' O	3° 42.057' S 38° 36.254' O	3° 41.925' S 38° 35.316' O
pH	7,3	7,3	7,3	7,6	6,8	7,8
Temperatura (° C)	29,6	29,7	29,9	29,1	29,3	28,3
O <sub>2</sub> dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	1,40	1,07	2,64	4,05	3,48	5,10
Salinidade	25,5	25,8	26,8	32,4	27,0	36,1
TSS (mg.L <sup>-1</sup> )	42,6	42,9	39,3	17,6	56,2	11,2
[Hg] no TSS (ng.L <sup>-1</sup> )	14,47	22,31	20,93	23,46	10,59	14,88
[Hg] nos sedimentos (ng.g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	40 ± 1	30 ± 2	32 ± 3	21 ± 3	29 ± 6	22 ± 4
[Hg] nas ostras (ng.g <sup>-1</sup> ) - peso seco <sup>2</sup>	---- <sup>3</sup>	117 ± 41 (84 - 180) (n = 8)	98 ± 23 (75 - 141) (n = 8)	134 ± 27 (86 - 176) (n = 8)	146 ± 27 (109 - 171) (n = 8)	149 ± 34 (72 - 186 ) (n = 8)

1 Na fração fina (<0,063 mm) dos sedimentos superficiais. Média das triplicatas ± desvio padrão.

2 Média ± desvio padrão (Entre parênteses: faixa de variação)

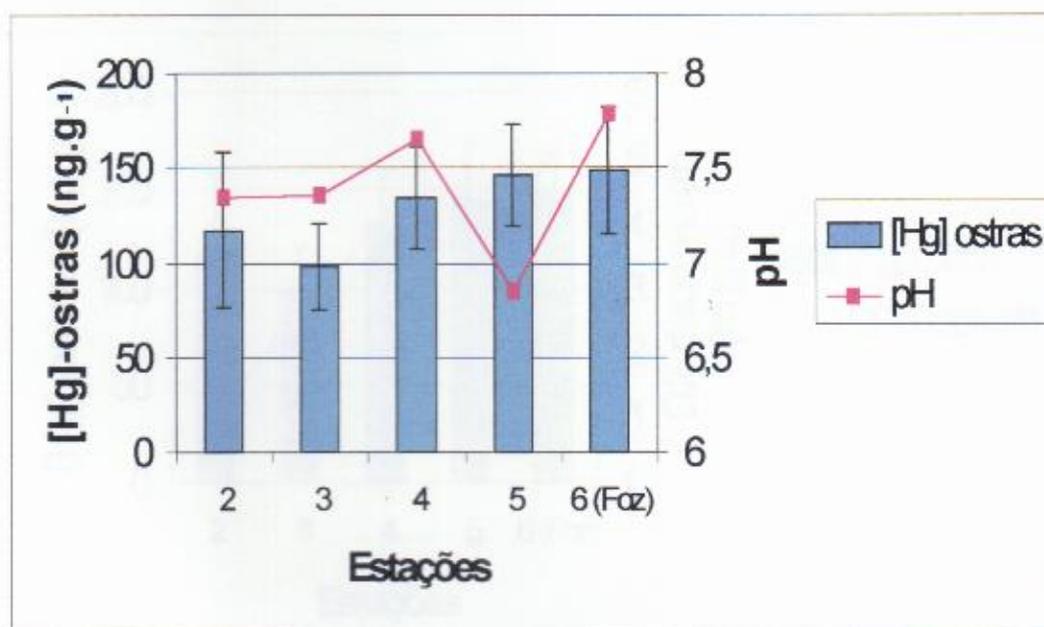
3 A partir desta estação não existe colonização de ostras de mangue no estuário, em direção ao continente.

Entretanto, algumas variáveis hidroquímicas mostraram uma certa correlação com a tendência crescente, em direção ao mar, evidenciada pelas concentrações de Hg nos tecidos das ostras de mangue (as quais, novamente, mostraram uma tendência, sem diferenças estatísticas significativas). Esta correlação é especialmente visível quando não são

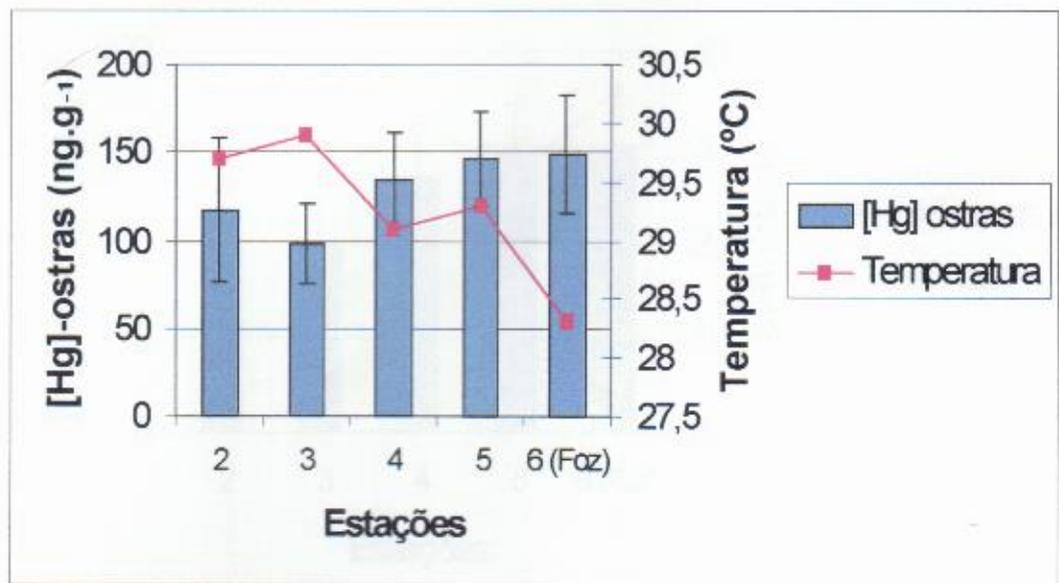
consideradas as medições das distintas variáveis na estação 5, que mostrou uma queda dos índices de pH, O<sub>2</sub> dissolvido, salinidade, junto a um aumento da temperatura e do TSS. Isto pode ser devido à existência de descargas de esgoto urbano nas proximidades desta estação de coleta, cujos despejos moderariam o efeito das águas marinhas sobre estas variáveis na sua área de influência.

As concentrações de Hg nas ostras sofreram um incremento junto com o aumento do caráter marinho das águas do estuário, sugerindo uma maior biodisponibilidade do metal a medida que se avança em direção ao mar. Esta observação está de acordo com os estudos de Marins et al. (2002a), que mostraram um aumento nos teores de Hg na fração dissolvida nas áreas mais próximas à desembocadura do rio.

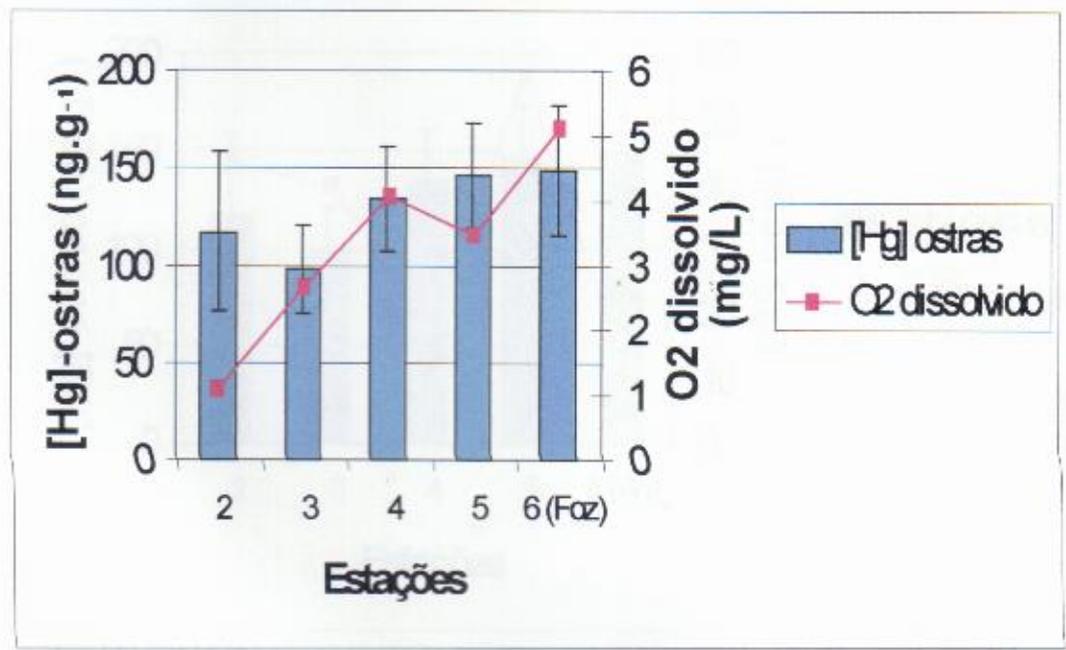
As figuras 3 a 9 apresentam as comparações entre as concentrações de Hg nas ostras e as diferentes variáveis ambientais medidas em cada estação de coleta.



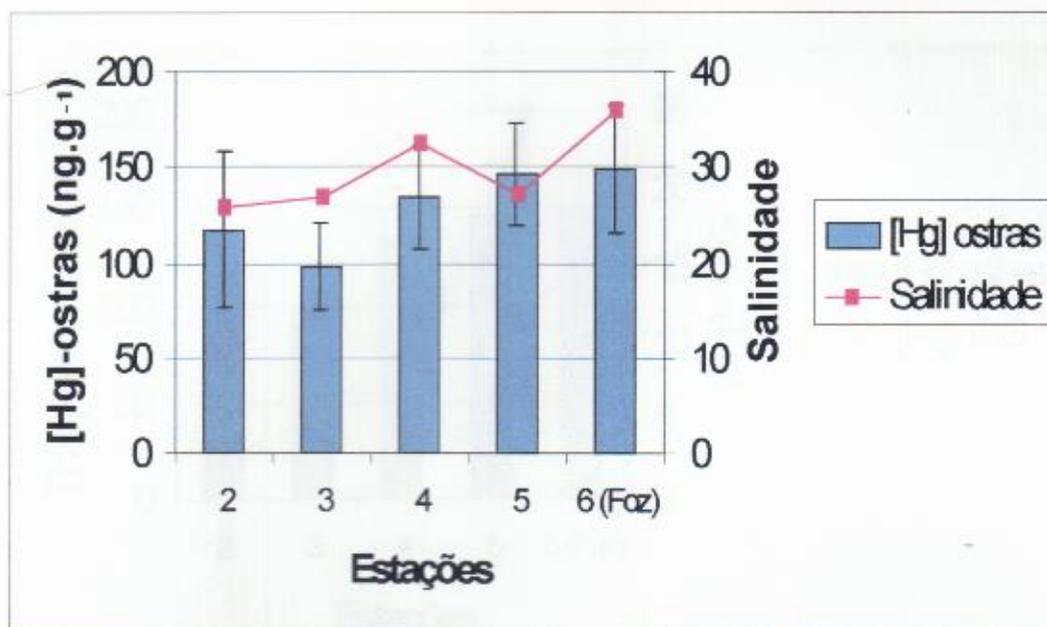
**Figura 3:** Concentração de Hg em ostras vs pH nas estações de coleta do Rio Ceará.



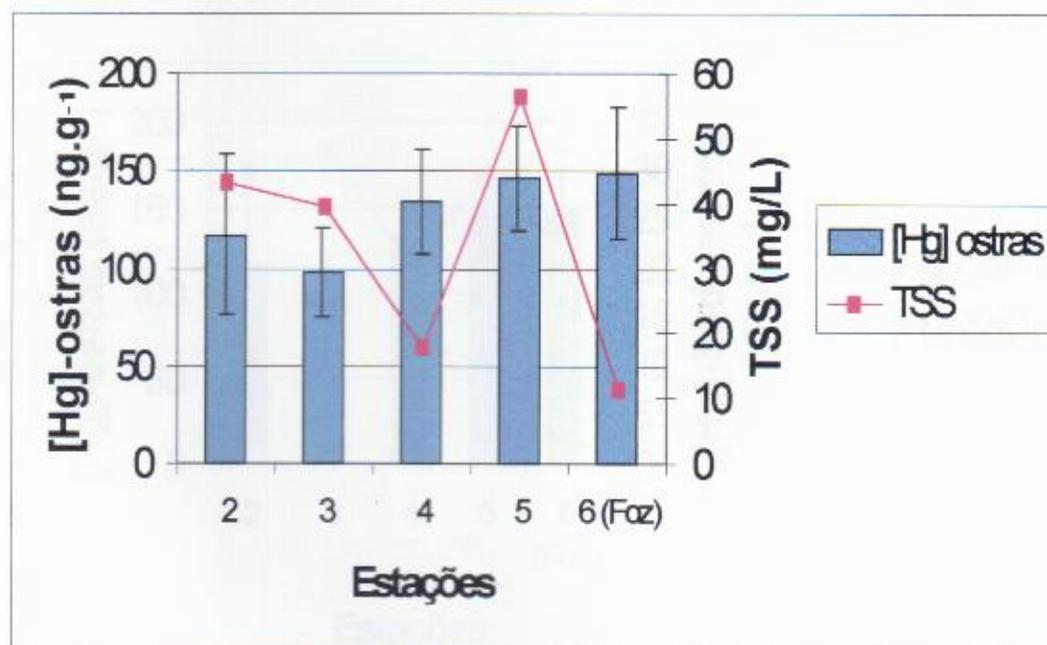
**Figura 4:** Concentração de Hg em ostras vs temperatura nas estações de coleta do Rio Ceará.



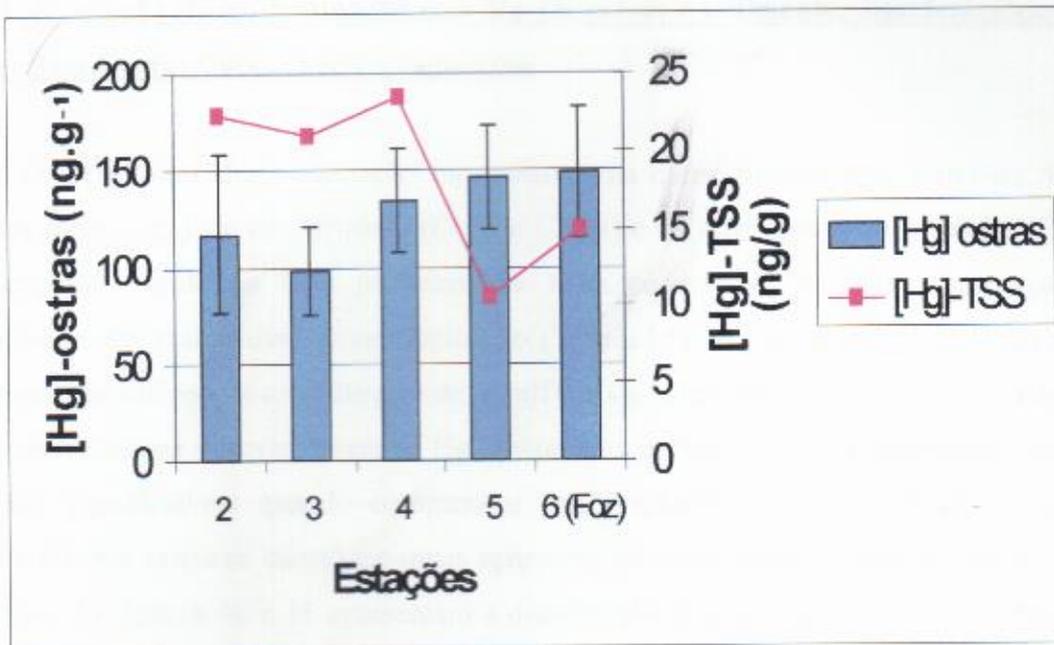
**Figura 5:** Concentração de Hg em ostras vs O<sub>2</sub> dissolvido, nas estações de coleta do Rio Ceará.



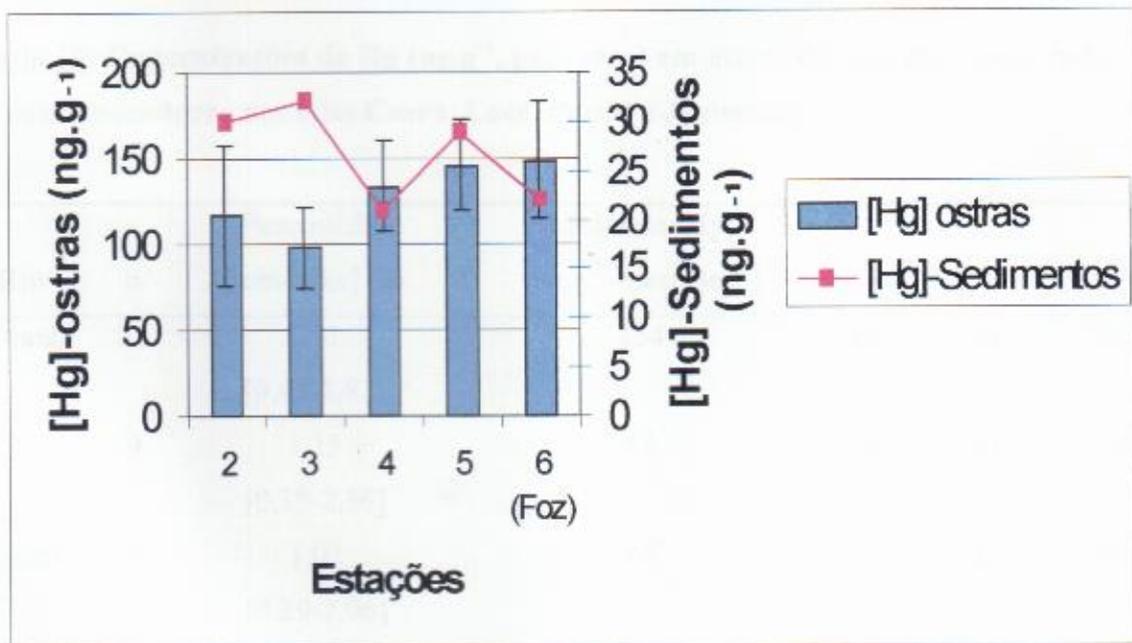
**Figura 6:** Concentração de Hg em ostras vs salinidade, nas estações de coleta do Rio Ceará.



**Figura 7:** Concentração de Hg em ostras vs TSS (Total de Sólidos em Suspensão), nas estações de coleta do Rio Ceará.



**Figura 8:** Concentração de Hg em ostras vs concentração de Hg no TSS, nas estações de coleta do Rio Ceará.



**Figura 9:** Concentração de Hg em ostras vs concentração de Hg nos sedimentos superficiais, nas estações de coleta do Rio Ceará.

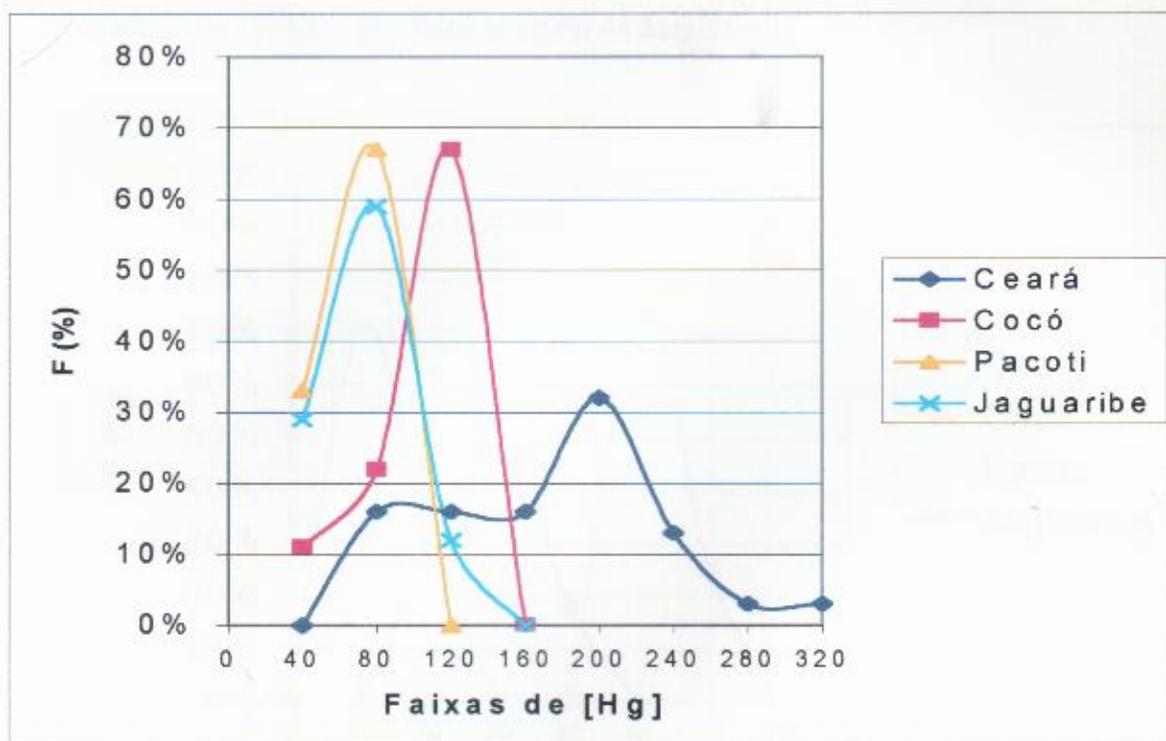
### 5.5. Avaliação da contaminação com Hg em ostras e sedimentos nas desembocaduras dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe

Os resultados desta avaliação mostraram uma clara diferenciação entre os rios que atravessam a cidade de Fortaleza (Cocó e Ceará) e os outros dois rios testados (Pacoti e Jaguaribe), sendo os dois primeiros os mais poluídos e nos quais os organismos apresentaram maior nível de contaminação (Tabela 11). As ostras dos Rios Cocó e Ceará mostraram diferenças estatisticamente significativas entre eles ( $p < 0,05$ ), com o Rio Ceará apresentando os maiores níveis de Hg. Entretanto, ambos os rios apresentaram diferenças muito significativas quando comparados aos resultados dos Rios Pacoti e Jaguaribe ( $p < 0,01$ , em todos os casos), os quais apresentaram concentrações mais baixas de Hg nas ostras. As figuras 10 e 11 apresentam a distribuição de freqüências das concentrações de Hg medidas nas ostras e nos sedimentos, respectivamente, discriminadas por rio, mostrando claramente a diferenciação entre os quatro rios. Os Rios Pacoti e Jaguaribe não mostraram diferenças significativas entre si ( $p > 0,05$ ), tanto nos resultados obtidos nas ostras quanto nos sedimentos.

**Tabela 11: Concentrações de Hg ( $\text{ng.g}^{-1}$ , peso seco) em ostras de mangue, amostradas nas desembocaduras dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe**

Rio	n	Peso médio [min-max] (g)	Média da [Hg] ( $\text{ng.g}^{-1}$ - peso seco)	SD	Mínimo	Máximo
Ceará	31	1,01 [0,43-2,83]	154	60	56	300
Cocó	9	1,15 [0,35-2,36]	84	24	39	116
Pacoti	6	1,02 [0,29-2,96]	45	19	21	65
Jaguaribe	41	1,77 [0,92-3,64]	52	24	22	123

R19824007 ✓



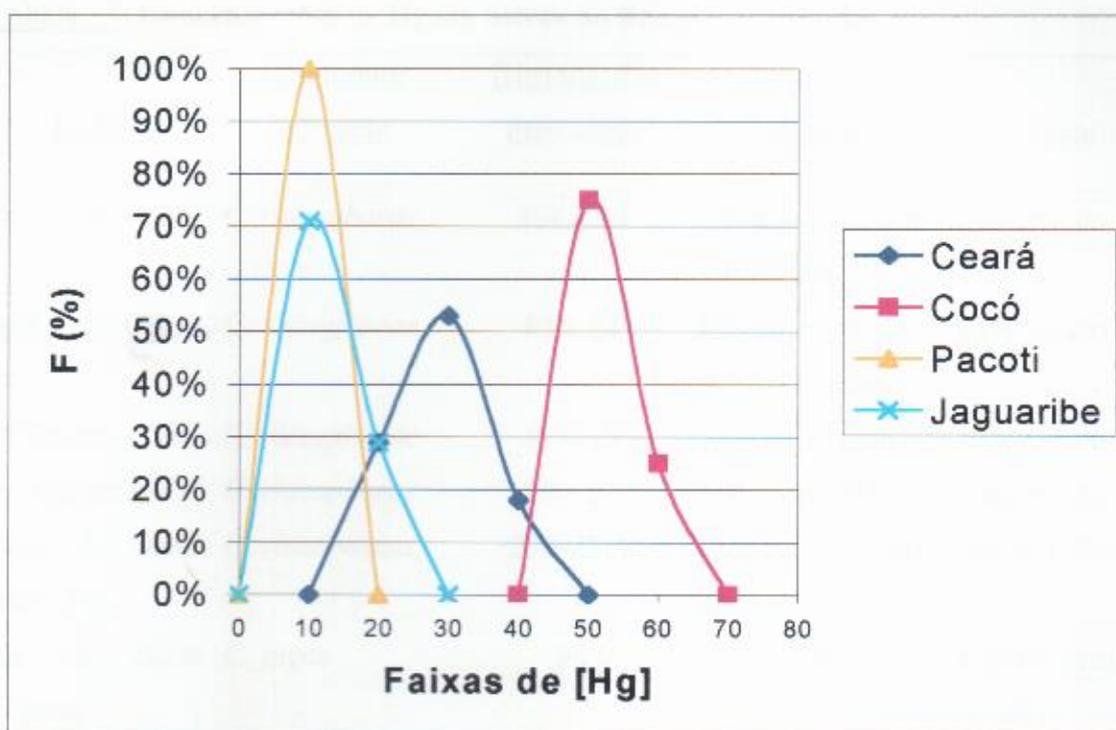
**Figura 10:** Distribuição das frequências por faixas de concentração de Hg em ostras nos 4 rios avaliados. As concentrações foram agrupadas em faixas.

**Tabela 13:** Concentrações de Hg (ng.g<sup>-1</sup>) na fração fina (<0,063 mm) de sedimentos superficiais, amostrados nas desembocaduras dos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe

Rio	n	Média da [Hg] (ng.g <sup>-1</sup> )	SD	Mínimo	Máximo
Ceará	17	23	5,4	16	33
Cocó	4	48	2,6	46	51
Pacoti	7	5	0,8	4	6
Jaguaribe	7	10	2,4	6	13

As amostras do Rio Cocó não foram coletadas na sua desembocadura, como as demais. O ponto de coleta foi a jusante do centro comercial Iguatemi, em Fortaleza. As concentrações de Hg encontradas, entretanto, servem para confirmar as previsões de altos

índices de contaminação no rio, proveniente principalmente de esgotos urbanos não tratados e do chorume do aterro sanitário do Jangurussú.



**Figura 11:** Distribuição das frequências por faixas de concentração de Hg nos sedimentos dos 4 rios avaliados. As concentrações foram agrupadas em faixas.

### 5.6. Concentrações de Hg em ostras no Brasil e no mundo

Nesta parte foram comparadas as concentrações de Hg em ostras observadas neste trabalho àquelas reportadas na literatura (Tabela 13). A inexistência de um “efeito-tamanho”, observada neste trabalho e nos outros citados abaixo, permite a comparação entre diferentes estudos que utilizarem organismos da mesma família. Ao eliminar a possibilidade de diferenças causadas pela amostragem de indivíduos de diferentes tamanhos nos diferentes estudos, esta variável não terá influência nos teores de Hg nos seus tecidos. Estas comparações foram feitas entre resultados expressos em peso seco, eliminando assim também possíveis diferenças oriundas de diferentes metodologias de secagem dos organismos.

Pode-se observar que os teores de Hg nestes organismos tendem a aumentar em áreas estuarinas urbanizadas, mesmo em regiões do planeta tão distantes entre si como Taiwan, Ghana e o nordeste brasileiro. A presença de indústrias geradoras de efluentes

com altos índices de Hg, tais como as plantas de cloro-soda, dão origem a níveis extremamente altos de Hg nas ostras, como foi claramente observado por Meyer (1996), no

**Tabela 13: Concentrações de Hg em ostras no Brasil e no mundo.**

<u>Lugar</u>	<u>Biomonitor utilizado</u>	<u>[Hg] (ng.g<sup>-1</sup>- peso seco)</u>	<u>Origem da poluição</u>	<u>Fonte</u>
Rio Ceará – CE	<i>C. rhizophorae</i>	154 ± 60	Efluentes urbano - industriais	Este estudo
Rio Cocó - CE	<i>C. rhizophorae</i>	84 ± 24	Efluentes urbanos/ Aterro sanitário	Este estudo
Rio Pacoti – CE	<i>C. rhizophorae</i>	45 ± 19	Não impactado	Este estudo
Rio Jaguaribe-CE	<i>C. rhizophorae</i>	52 ± 24	Não impactado	Este estudo
Canal de Santa Cruz - PE	<i>C. rhizophorae</i>	270-2210	Planta de cloro-soda	Meyer (1996)
Ilha de Santa Catarina	<i>C. gigas</i>	96	Urbanização	Curtius et al. (2003)
Lavaca Bay – Estados Unidos	<i>Crassostrea virginica</i>	2068 ± 676	Planta de cloro-soda, 23 anos após desativação	Palmer et al. (1993)
Ghana	<i>Crassostrea tulipa</i>	140-210	Urbanização	Joiris et al. (2000)
Taiwan	<i>Crassostrea gigas</i>	270	Efluentes urbano - industriais	Jeng et al. (2000)

Canal de Santa Cruz, Estado de Pernambuco, e Palmer et al. (1993), em Lavaca Bay nos Estados Unidos, onde os teores de Hg nas ostras continuou sendo alto mesmo 23 anos após a desativação da fonte poluente. Os teores de Hg nas ostras dos Rios Pacoti e Jaguaribe são baixos, mostrando a inexistência de fontes antrópicas significativas do metal ao longo de suas bacias de drenagem. O Rio Cocó, entretanto, mostra níveis elevados de Hg na biota. Estes dados provavelmente são bastante conservadores, devido às amostras de sedimentos coletadas num ponto onde já não existia colonização de ostras apresentarem concentrações bastante elevadas do elemento, enquanto as ostras foram coletadas à jusante deste ponto. No Rio Ceará foram observados níveis maiores de Hg nas ostras amostradas, na faixa reportada por outros autores em áreas urbano-industriais, porém sem parques industriais de

grande porte (Hardiman and Pearson, 1995; Kawaguchi et al., 1999; Joiris et al., 2000). Em todos os trabalhos citados, pode se observar a alta variabilidade intrapopulacional, também observada no presente estudo, nas concentrações de Hg nos tecidos dos animais.

### 5.7. As ostras de mangue como biomonitores da contaminação por Hg.

Um ponto importante e determinante na avaliação da capacidade das ostras em refletirem as concentrações ambientais é a extrema variabilidade nas concentrações encontradas nos organismos analisados, inclusive entre aqueles amostrados num mesmo ponto. Esta variabilidade, mensurável através do Coeficiente de Variação ( $CV = SD/média$ ), está composta por dois componentes. O primeiro é o erro analítico, que pode ser verificado na variabilidade das concentrações obtidas nos padrões de referência. Esta variabilidade, descontando o desvio da certificação (10% aproximadamente), está na casa do 20%. Este valor, entretanto, não é suficiente para explicar a variabilidade intrapopulacional observada nos organismos analisados. Testando diferentes metais (Ag, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn) em ostras americanas (*Crassostrea virginica*), Daskalakis (1996) encontrou diferenças extremas entre indivíduos coletados numa mesma estação, com resultados variando de 5 a 60  $\mu g.g^{-1}$  (peso seco) e de 130 a 2000  $\mu g.g^{-1}$  (peso seco) para Ag e Cu, respectivamente. Os coeficientes de variação estiveram na faixa de 15% a 55% para os sete elementos avaliados, mesmo depois de ter descontado a estimativa do erro analítico.

A variabilidade nos teores de Hg nas ostras analisadas neste trabalho, nas amostras oriundas dos quatro rios avaliados, encontra-se nessa mesma faixa de variação, tendo ainda o erro analítico incluído, o que sugere que a variabilidade nas concentrações de Hg, mesmo sendo alta, se encontra num patamar conhecido para estes organismos (Daskalakis, 1996).

Esta variabilidade pode causar uma certa dificuldade em encontrar diferenças entre dois locais com níveis de contaminação por Hg semelhantes. Entretanto, no que se refere à aplicabilidade do uso das ostras de mangue como biomonitores regionais da contaminação por Hg, os resultados deste trabalho mostram uma boa resposta deste organismo frente às concentrações desse metal no seu habitat, em termos de bioacumulação, apresentando concentrações até 6,8 vezes maiores que as encontradas nos sedimentos (estação 6), e de 13,8 vezes maiores às encontradas no TSS (Estação 5). O Fator de Bioconcentração (FBC) (ou seja, a concentração do metal no organismo/concentração do metal no meio) em relação às concentrações de Hg nos sedimentos superficiais e no TSS variou ao longo do

estuário, aumentando claramente em direção ao mar, o que seria mais uma indicação da resposta das ostras à fração biodisponível do metal no ambiente. A relevância de cada um dos compartimentos abióticos na capacidade de acumulação de Hg pela ostra de mangue é variável. A ostra, encontrando-se suspendida na coluna d'água associada ao substrato (principalmente à vegetação do mangue), está exposta principalmente aos metais dissolvidos na água e adsorvidos no material particulado, sendo estes compartimentos provavelmente a principal fonte de Hg para o animal. Os FBCs correspondentes às estações de coleta do Rio Ceará, em relação aos sedimentos e ao TSS, são apresentados na tabela 15.

**Tabela 14: Fatores de bioconcentração das ostras amostradas nas estações de coleta do Rio Ceará.**

	Estação 5	Estação 4	Estação 3	Estação 2	Estação 1
FBC (Ostras / Sedimentos)	3,9	3,0	6,4	5,0	6,8
FBC (Ostras / TSS)	5,2	4,7	5,7	13,8	10,0

A comparação da contaminação nos Rios Ceará, Cocó, Pacoti e Jaguaribe, cujos resultados foram claros e estatisticamente muito significantes, sugerem fortemente que a ostra de mangue, mesmo com a sua alta variabilidade intrapopulacional, pode ser utilizada para avaliar a contaminação por Hg a nível regional, ou seja entre diferentes rios de uma mesma região, onde diferenças marcantes ou significativas são facilmente observáveis. As concentrações de Hg encontradas neste organismo sugerem uma biodisponibilidade do metal muito maior no Rio Ceará quando comparado aos Rios Pacoti e Jaguaribe, cada um deles refletindo o padrão de ocupação humana da sua bacia de drenagem. A viabilidade da ostra como biomonitor local, ou seja ao longo de um gradiente estuarino, entretanto, não ficou totalmente estabelecida neste trabalho. Os resultados mostram maiores concentrações de Hg nas proximidades da foz do Rio Ceará, sugerindo uma maior biodisponibilidade do metal nessa área do estuário. Porém, estes valores não são estatisticamente diferentes das estações localizadas no curso superior do rio (estações 4 e 5), embora estejam de acordo com os dados obtidos por Marins et al. (2002a), que sugeriram um aumento na biodisponibilidade do Hg em direção à foz do rio. Num futuro estudo deste tipo, tanto no Rio Ceará quanto num outro estuário diferente, um maior tamanho amostral por ponto talvez seja necessário para encontrar diferenças estatísticas entre as várias estações de

amostragem, além de um maior conhecimento da hidrodinâmica local para saber o quanto uma área de amostragem se distingue dos demais.

### **5.8. Os teores de Hg em ostras e a legislação no Brasil e no mundo.**

Uma questão importante na avaliação do risco de intoxicação por Hg, nas implicações legais e na determinação de políticas ambientais, são os limites máximos permitidos pela legislação. Observando os valores reportados na literatura quanto às concentrações máximas permitidas em organismos aquáticos para consumo humano, vemos que estes limites variam de país para país. A legislação mais restritiva é a japonesa, provavelmente devido à experiência da Baía de Minamata, que limita as concentrações de Hg (como metilmercúrio) a  $300 \text{ ng.g}^{-1}$  (Harada, 1995). Na Austrália e no Canadá, o limite é de  $500 \text{ ng.g}^{-1}$  (Hg total) (Francesconi et al., 1997; Wheatly and Paradis, 1996), enquanto que nos Estados Unidos é de  $1000 \text{ ng.g}^{-1}$  (como metilmercúrio). No Brasil, o limite máximo permitido é de  $1000 \text{ ng.g}^{-1}$  de Hg total (Brasil, 1998). Os órgãos reguladores de todos os países mencionados acima expressam os limites em concentrações sobre peso úmido. Portanto, as concentrações encontradas nas ostras dos quatro rios estudados neste trabalho encontram-se dentro dos limites para Hg exigidos pela legislação brasileira para organismos destinados ao consumo humano. Este limite, entretanto, é considerado por alguns autores como insuficiente para proteger a população contra o risco de intoxicação por Hg (Kaiser, 1996; Johnson, 1997). Neste estudo, entretanto, não foram feitas avaliações sobre o risco do consumo desses organismos pelo homem.

## **6. Conclusões**

- a) Foi verificada a inexistência da influência do peso e do tamanho da concha sobre as concentrações de Hg nos tecidos moles da ostra de mangue. Esta informação facilitará os procedimentos de amostragem de futuros estudos, que não deverão considerar necessariamente só animais do mesmo tamanho na coleta. Uma conseqüência secundária é a eliminação do descarte no laboratório de indivíduos fora da faixa de tamanho escolhida.
- b) O Rio Ceará apresentou um gradiente decrescente das concentrações de Hg nos sedimentos superficiais em direção à foz. Este gradiente não foi refletido nas concentrações encontradas nas ostras de mangue, que mostraram uma tendência

- inversa, porém não significativa do ponto de vista estatístico. As concentrações nas ostras mostraram uma tendência em relação aos parâmetros hidroquímicos (temperatura, pH, salinidade, oxigênio dissolvido, TSS), o que está de acordo com os resultados obtidos por Marins et al. (2002a), que observaram um aumento da fração dissolvida em direção à desembocadura do rio. Estes parâmetros, entretanto, foram medidos só uma vez, não podendo desta maneira serem considerados para caracterizar o ambiente ao qual os animais estão expostos, devido à sua alta variabilidade.
- c) As concentrações de Hg na biota e nos sedimentos acompanhou o padrão de ocupação antrópica das áreas estudadas. O Rio Ceará é o mais afetado, mostrando níveis de Hg semelhantes àqueles encontrados em outras regiões do mundo com índices de urbanização e industrialização similares. O Rio Cocó também mostrou um certo grau de contaminação por Hg. Embora as concentrações em ostras tenham sido menores às encontradas no Rio Ceará, amostras de sedimentos coletadas a montante da faixa de colonização das ostras apresentaram níveis de Hg consideráveis, sugerindo que os resultados obtidos nos animais testados são de alguma forma conservadores, devido a terem sido amostrados num local relativamente afastado das fontes de Hg. Os Rios Pacoti e Jaguaribe mostraram teores de Hg característicos de áreas não impactadas pela atividade antrópica, tanto na biota quanto nos sedimentos.
- d) As ostras dos quatro rios apresentaram valores abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para organismos destinados ao consumo humano. Estas concentrações também estiveram abaixo dos valores máximos e bem mais estritos propostos por alguns autores. Entretanto, o risco de intoxicação por Hg estará determinado pela participação relativa do metilmercúrio nas concentrações totais do metal na biota, e também dos hábitos alimentares das populações de risco, tendo em vista a natureza acumulativa do metilmercúrio. Estes fatores não foram avaliados no presente trabalho.
- e) A ostra de mangue demonstrou ser um organismo apropriado para a avaliação de contaminação por Hg a nível regional, chegando a apresentar concentrações até 6,8 vezes superiores às encontradas nos sedimentos, e de até 13,8 superiores às encontradas no TSS. Entretanto, devido à grande variabilidade intrapopulacional encontrada nos animais testados, um elevado número de indivíduos deverão ser analisados em cada ponto de amostragem em futuros estudos que tenham por objetivo avaliar a contaminação por Hg ao longo de um estuário.

### Referências bibliográficas

- Adair B.M. and Cobb G.P. (1999). Improved preparation of small biological samples for Mercury analysis using cold vapor atomic absorption spectroscopy. *Chemosphere* 38(12): 2951-2958.
- Almeida M.M.M., da Silva F.J.A. and Araújo L.F.P. (1999). Avaliação qualitativa das águas do principal rio da região metropolitana de Fortaleza. Em: *Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro.
- Bacharach, Inc. (1994). Instruction 33-9030 – Mercury Analyzer System – Model MAS 50D. Rev. 0, Pittsburgh.
- Brandão L.M. (1995). Sistema de informações para gestão e administração territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Mapa geológico da Região Metropolitana de Fortaleza. Texto explicativo. CPRM, Fortaleza. 34pp.
- BRASIL (1998). Leis, decretos, etc. Portaria No. 685/98. *Diário Oficial*. Seç. 1, pt. 1. 1415-1437, 24 set. 1998, Brasília.
- Claisse D., Cossa D., Bretaudeau-Sanjuan J., Touchard G. and Bombléd B. (2001). Methylmercury in molluscs along the French coast. *Marine Pollution Bulletin* 42(4): 329-332.
- Clarkson T.W. (1994) The toxicology of Mercury and its compounds. In Watras C.J. and Huckabee J.W. (Eds.) *Mercury Pollution – Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 631-641.
- Curtius A.J., Seibert E.L., Fiedler H.D., Ferreira J.F. and Vieira P.H.F. (2003). Avaliação da contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na Ilha de Santa Catarina, Brasil. *Química Nova* 26(1): 44-52.

- Daskalakis K.D. (1996). Variability of metal concentrations in oyster tissue and implications to biomonitoring. *Marine Pollution Bulletin* 32(11): 794-801.
- De Paula Filho F.J. e Marins R.V. (2003). Distribuição do mercúrio total e partição geoquímica do fósforo em sedimentos do estuário do Rio Jaguaribe/CE. Em *Anais da reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – 2003*, Poços de Caldas, 1p.
- Eto K. and Takeuchi T. (1978). Pathological study of prolonged cases of Minamata disease, with particular reference to 83 autopsy cases. *Acta Pathologica Japonica* 28(4): 565-584.
- Fadini P.S. and Jardim W.F. (2000). Storage of natural waters samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst* 125: 549-551.
- Francesconi K.A., Lenanton R.C.J., Caputi N. and Jones N. (1997). Long-term study in mercury concentrations in fish following cessation of a mercury-containing discharge. *Marine Environmental Research* 43(2): 27-40.
- Galtsoff P.S. (1964). The American oyster, *Crassostrea virginica* (Gmelin). *US Fish and Wildlife Service Bulletin* 64, 430pp.
- Gonçalves G.O. (1993). Determinação de mercúrio total em amostras sólidas. I.T. 03/93, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro.
- Harada M. (1995). Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 25: 1-24.
- Hardiman S. and Pearson B. (1995). Heavy metals, TBT and DDT in the Sydney rock oyster (*Saccostrea commercialis*) sampled from the Hawkesbury river estuary, NSW, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30(8): 563-567.
- Hayes W.J., Anderson I.J., Gaffoor M.Z. and Hurtado J. (1998). Trace metals in oysters and sediments of Botany Bay, Sydney. *The Science of the Total Environment*

212:39-47.

- Jeng M.S., Jeng W.L., Hung T.C., Yeh C.Y., Tseng R.J., Meng P.J. and Han B.C. (2000). Mussel Watch: a review of Cu and other metals in various marine organisms in Taiwan, 1991-1998. *Environmental Pollution* 110: 207-215.
- Johnson J. (1997). Controversial EPA mercury study endorsed by science panel. *Environmental Science and Technology* 31: 218A-219A.
- Joiris C.R., Holsbeek L. and Otchere F.A. (2000). Mercury in the bivalves *Crassostrea tulipa* and *Perna perna* from Ghana. *Marine Pollution Bulletin* 40(5): 457-460.
- Kaiser J. (1996). Agencies debate safe mercury levels in fish. *Science* 271: 1045.
- Kawaguchi T., Porter D., Bushek D. and Jones B. (1999). Mercury in the American oyster *Crassostrea virginica* in South Carolina, USA, and public health concerns. *Marine Pollution Bulletin* 38(4): 324-327.
- King J.K., Kostka J.E., Frischer M.E., Saunders F.M. and Jahnke R.A. (2001). A quantitative relationship that demonstrate mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environmental Science and Technology* 35: 2491-2496.
- Kjerfve B. and Lacerda L.D. (1993). Mangroves in Brazil. In Lacerda L.D. (coord.) *Conservation and sustainable utilization of mangrove forests in Latin America and Africa regions*, pp. 245-272, ISME, Okinawa.
- Laboy-Nieves E.N. and Conde J.E. (2001). Metal levels in eviscerated tissue of shallow-water deposit-feeding holothurians. *Hydrobiologia* 459: 19-26.
- Lacerda L.D. (1998). Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. ISME Mangrove Ecosystems Occasional Papers No. 2, ISME, Okinawa, 65pp.

- Lacerda L.D., Ribeiro M.G., Cordeiro R.C., Siffedine A. and Turcq B. (1999). Atmospheric Mercury deposition over Brazil during the past 30,000 years. *Ciência e Cultura* 51(5-6): 363-371.
- Lacerda L.D., Kremer H.H., Kjerfve B., Salomons W., Marshall Crossland J.I. and Crossland C.J (eds.). (2002). South American basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports and Studies No. 21, Texel, pp 92-98.
- Lauenstein G.G., Cantillo A.Y. and O'Connor T.P. (2002). The status and trends of trace element and organic contaminants in oysters, *Crassostrea virginica*, in the waters of the Carolinas, USA. *The Science of the Total Environment* 285: 79-87.
- Lima N.R.W., Lacerda L.D., Pfeiffer W.C. and Fiszman M. (1986). Temporal and spatial variability in Zn, Cr, Cd and Fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea brasiliensis* Lamarck, 1819) from Sepetiba Bay, Brazil. *Environmental Technology Letters* 7: 453-460.
- Machado W., Moscatelli M., Rezende L.G. and Lacerda L.D. (2002). Mercury, zinc and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in Southern Brazil. *Environmental Pollution* 120(2): 455-461.
- Marins R.V. (1998). Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em sistema costeiro sub-tropical – O caso da Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 224 pp.
- Marins R.V., Lacerda L.D., Paraquetti H.H.M., Paiva E.C. and Villas Boas R.C. (1998). Geochemistry of mercury in sediments of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba bay, SE Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61:57-64.

- Marins R.V., Lacerda L.D., Mounier S. and Paraquetti H.H.M. (2001) Distribuição de mercúrio em águas dos rios da região metropolitana de Fortaleza, Ceará, NE, Brasil. Em: *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Curitiba, pp. 136-140.
- Marins R.V., Lacerda L.D., Mounier S. and Paraquetti H.H.M. (2002a). Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos Rios Ceará e Pacoti, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochim. Brasil.* (no prelo).
- Marins R.V., Paraquetti H.H.M. and Ayres G.A. (2002b). Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova* 25(3): 372-378.
- Marins R.V., Lacerda L.D., Abreu I.M. e Dias F.J.S. (2003). Impactos ambientais no Rio Jaguaribe, CE – Efeitos da açudagem sobre a hidroquímica do estuário. *Ciência Hoje* (submetido).
- Marques W. (2002). Indicadores ambientais para caracterização do sistema estuarino Ceará-Maranguapinho. Relatório de Graduação, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 59 pp.
- Mason R.P. (2002). The bioaccumulation of mercury, methylmercury, and other toxic elements into pelagic and benthic organisms. In Newman M.C., Roberts Jr. M.H. and Hale R.C. (eds.). *Coastal and Estuarine Risk Assessment*. Lewis, Boca Raton, pp. 127-149.
- Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M.M. (1996). Uptake, toxicity and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environmental Science and Technology* 30: 1835-1845.
- Mason R.P., Reinfelder J.R., Morel F.M.M. (1995). Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water, Air and Soil Pollution* 80: 915-921 .

- Mavignier A.L. (1992). Estudo físico, químico e bacteriológico do Rio Cocó. Tese de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 107 p.
- Meyer U. (1996). On the fate of Mercury in the Northeastern Brazilian mangrove system, Canal de Santa Cruz, Pernambuco. ZMT Contribution #3, Center for Tropical Marine Ecology, Bremen. 105 pp.
- Ming-Shiou J., Woei-Lih J., Tsu-Chang H., Ching-Ying Y., Rong-Jeng T., Pei-Jie M. and Bor-Cheng H. (2000). Mussel Watch: a review of Cu and other metals in various marine organisms in Taiwan, 1991-98. *Environmental Pollution* 110: 207-215.
- Miranda P.T.C. (coordenador) (1994). Composição florística e estrutura dos bosques de mangue dos Rios Ceará, Cocó e Pacoti. SEMACE, Fortaleza, 48 pp.
- Müller G., Irion G., Morais J.O. and Tintelnot M. (1999). Heavy metal concentrations in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the states of Piauí and Espírito Santo. In Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Nova Friburgo.
- Nascimento I.A. and Pereira S.A. (1980). Changes in the condition index for mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from Todos os Santos Bay, Salvador, Brazil. *Aquaculture* 20: 9-15
- Nixon E., Rowe A. and McLaughlin D. (1994). Mercury concentrations in fish from Irish waters in 1993. *Fisheries leaflet 162*, Marine environmental series 2/94, Department of the Marine, Dublin. 7 pp.
- O'Connor T.P. (1998). Mussel Watch results from 1986 to 1996. *Marine Pollution Bulletin* 37:14-19.
- O'Connor T.P. (2002). National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. *Marine Environmental Research* 53: 117-143.

- Palmer S.J., Presley B.J., Taylor R.J. and Powell E.N. (1993). Field studies using the oyster *Crassostrea virginica* to determine mercury accumulation and depuration rates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51: 464-470
- Pereira S.A., Nascimento I.A., Smith D.H., Leite H., Leite M.B.N.L., de Araújo M.M.S. and Silva M.A. (1998). The combined effects of temperature and metals copper, zinc and mercury on the embryological development of the mangrove oyster, *Crassostrea rhizophorae*. *Ecotoxicology and Environmental Restoration* 1(1): 21-32.
- Quayle D.B. (1981). Ostras tropicales: Cultivo y métodos. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo (CIID)- Oficina Regional para América Latina y el Caribe, Bogotá, 84 pp.
- Rainbow P.S. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 31(4-12): 183-192.
- Rainbow P.S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?. *Environmental Pollution* 120: 497-507.
- RTECS – Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (1986). The National Institute of Occupational Safety and Health.
- SFEI (1999). Bivalve monitoring. In *1998 findings* – Chapter 4. San Francisco Estuary Regional Monitoring Program for Trace Substances, San Francisco.
- Silva C.A.R., Rainbow P.R., Smith B.D. and Santos Z.L. (2001). Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi estuary, Natal (Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. *Water Research* 35(17):4072-4078.
- Simões Ramos M.I., Nascimento I.A., and Loyala Silva J. (1986). The comparative growth and survival of the Pacific oyster (*Crassostrea gigas* Thunberg, *C. gigas* var. Kumamoto) and the mangrove oyster (*Crassostrea rhizophorae*) in Todos os Santos Bay, Brazil. *Ciência e Cultura* 38:1604-1615.

- Salomons W. and Forstner U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349 pp.
- Soto-Jimenez M., Paez-Osuna F. and Morales-Hernandez F. (2001). Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediments from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán bay (southeast Gulf of California): Chemical fractions and bioaccumulation factors. *Environmental pollution* 114: 357-370.
- Wheatly B. and Paradis S. (1996). Balancing human exposure, risk and reality: Questions raised by the Canadian aboriginal methylmercury program. *Neurotoxicology* 17: 241-250.
- Wright D.A and Mason R.P. (2000). Biological and chemical influences on trace metal toxicity and bioaccumulation in the marine and estuarine environment. *International Journal of Environment and Pollution* 13(1-6): 226-248.
- Zar J.H. (1996). *Biostatistical analysis*, 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall, New Jersey. 662 pp.

BSLCM

DOACAO