



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR – LABOMAR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS**

**VICTOR LACERDA MOURA**

**FATORES CONTROLADORES DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO (Hg)  
EM ORGANISMOS AQUÁTICOS COSTEIROS DA REGIÃO SEMIÁRIDA  
BRASILEIRA**

**FORTALEZA**

**2023**

VICTOR LACERDA MOURA

FATORES CONTROLADORES DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO (Hg) EM ORGANISMOS AQUÁTICOS COSTEIROS DA REGIÃO SEMIÁRIDA BRASILEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Marinhas Tropicais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda

Aprovada em: \_\_/\_\_/\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jorge Iván Sánchez Botero  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende  
Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

---

Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos  
Universidade Federal de Rondônia (UNIR)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M889f Moura, Victor Lacerda.  
FATORES CONTROLADORES DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO (Hg) EM ORGANISMOS  
AQUÁTICOS COSTEIROS DA REGIÃO SEMIÁRIDA BRASILEIRA / Victor Lacerda Moura. – 2023.  
113 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-  
Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.
1. Mercúrio. 2. Bioacumulação. 3. Semiárido. 4. Fatores biológicos, ecológico e ambientais. I. Título.  
CDD 551.46
-

*Às minhas avós: Maria Vitória e Maria Cilêda*

## AGRADECIMENTOS

O caminho trilhado até este momento foi laborioso, mas recompensante por tudo que aprendi e cresci durante o doutorado. Porém essa conquista foi alcançada graças a muitas pessoas que me auxiliaram durante esse trajeto. Logo, gostaria utilizar esse espaço para expressar meus sinceros agradecimentos a todos, pessoas e instituições, que, igualmente, contribuíram para a execução e redação dessa tese.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, por sempre estar presente e me conceder força, coragem e sabedoria.

À Fundação de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) pelo apoio financeiro dado a pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda, que sempre acreditou no meu potencial como pesquisador, sendo muito além de um ótimo orientador, um professor a qual me inspiro em ser tão grande quanto e para quem sempre expressarei minha imensa gratidão por tudo que aprendi.

A Profa. Dra. Rozane Valente Marins por todo apoio pessoal e material, através da disposição do Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC – LABOMAR) para que pudessem ser realizadas a pesquisa, e de todo seu conhecimento e paciência.

Agradecer, também, aos membros da banca: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos e Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende pelo auxílio, durante toda a pesquisa, com análises que não eram possíveis de serem desenvolvidas no laboratório. Além de toda a colaboração na escrita dos artigos publicados. Aos Prof. Dr. Jorge Iván Sánchez Botero e Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau pela disponibilidade e por suas considerações importantíssimas para a redação dessa tese.

Ao Prof. Dr. Guelson Batista da Silva e ao Dr. Moisés Fernandes Bezerra que sempre estiveram presentes com considerações importantes e para a construção da tese e dos artigos que a compõem.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais (PPGCMT - UFC) por todo conhecimento compartilhado, pela atenção aos alunos e pelo companheirismo sempre presente em cada disciplina ministrada durante o curso.

A toda equipe do Laboratório de Biogeoquímica Costeira, que me sempre me auxiliaram durante as análises, desde o período do mestrado, além de apoio na interpretação dos dados e no meu treinamento para realização do estudo. Todos foram fundamentais para meu crescimento. Além dos laços de amizade que formei com todos e sempre terei enorme carinho por cada um.

A toda minha família, pai, mãe, irmãos, tios, avós, primos que estiveram presentes em tantos momentos difíceis sempre me apoiando e incentivando. A força de todos foi essencial para a conclusão dessa tese.

A Alexya Carvalho, minha amada companheira, que esteve ao meu lado durante todo o doutorado. Estando presente nas noites mal dormidas de tanta ansiedade, nas dificuldades durante o período de pandemia e em perdas dolorosas que aconteceram durante essa caminhada, mas, principalmente, também soube ser presente nos momentos de comemoração de análises que davam certo, nos artigos quando publicados, cada pequena e grande vitória. Pessoa de grande coração e sabedoria, sendo muito marcante no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos amigos de longa data e aqueles que surgiram ao longo do doutorado no laboratório que contribuíram com palavras de apoio e incentivo, que se fizeram tão presentes nos momentos bons e ruins ao longo dessa jornada acadêmica.

A todos que direta e/ou indiretamente contribuíram para que esta pesquisa fosse desenvolvida.

## RESUMO

Naturalmente o mercúrio (Hg) está presente em concentrações traço e ultra-traço, sendo emitido, principalmente por emissões vulcânicas e geotérmicas. Entretanto, ações antropogênicas estão elevando os níveis desse contaminante nos ecossistemas. A alta capacidade de bioacumulação e elevado tempo de residência nos tecidos favorece o aumento na concentração do Hg nos organismos. Entretanto, outros fatores, como aspectos biológicos e ecológicos, podem contribuir com o aumento nas concentrações de Hg. Além desses fatores, variáveis ambientais também podem influenciar nas concentrações do contaminante na biota. Contudo, apesar de diversos autores ressaltarem a relevância desses fatores, pouca atenção é dada a região semiárida quando comparada a outras zonas climáticas. Assim, esta pesquisa teve como objetivo compreender a influência das características ambientais, biológicas e ecológicas na variação das concentrações de Hg em organismos de um estuário da região costeira semiárida brasileira. Foram feitas amostragens de água, sedimento e biota no estuário do rio Jaguaribe e de organismos batóides na zona costeira da praia do Icarai. No rio Jaguaribe foram coletadas amostras em sete pontos de coletas ao longo da região estuarina, durante o período seco e chuvoso, exceto para a fauna aquática. Enquanto na praia do Icarai foram coletadas cinco de espécies peixes batóides. Foram realizadas medições de parâmetros hidroquímicos e quantificação de Hg em amostras do rio Jaguaribe, sendo mensurada as concentrações de Hg dissolvido e particulado nas amostras de água. Na praia do Icarai foram realizadas análises de quantificação de Hg total, MeHg e isótopos estáveis, buscando compreender a importância dos fatores biológicos, ecológicos e ambientais na acumulação do Hg nesses organismos em cada área de estudo. Os resultados em ambas as áreas de estudos demonstraram a importância dos fatores biológicos e ecológicos nos níveis de Hg apresentados pela biota, principalmente nos organismos batóides. Quanto aos aspectos ambientais, foi observado, no estuário do rio Jaguaribe, uma variação significativa na concentração de Hg ao longo do gradiente salino; zonas com maior influência marinha apresentaram maiores concentrações de Hg e maiores taxa de acumulação do contaminante na biota. Especialmente, amostras de sedimento e água também apresentaram resultados semelhantes, havendo maiores teores a jusante do estuário. Comparação entre amostras de água, sedimento e plantas aquáticas durante estações climáticas distintas demonstraram que os níveis de Hg na fração dissolvida, composto por espécies químicas com alta biodisponibilidade, foram mais elevados em amostras de água, durante o período seco, refletindo nas maiores concentrações de Hg observadas em macrófitas flutuantes e submersas neste mesmo período em relação a estação chuvosa. As concentrações de Hg na água e no sedimento demonstram um possível processo de remobilização do Hg do sedimento para a coluna de água em ambientes sob maior influência marinha, principalmente durante a estação seca, que resulta em uma maior concentração do contaminante em sua forma dissolvida em comparação com zonas sob menor influência marinha, o que explica as maiores concentrações de Hg na biota em direção a foz.

**Palavras-chave:** Mercúrio; Semiárido; Bioacumulação; Fatores biológicos, ecológicos e ambientais.

## ABSTRACT

Mercury (Hg) is naturally present in trace and ultra-trace concentrations, primarily emitted by volcanic and geothermal sources. However, human activities are contributing to increase the levels of this contaminant in ecosystems. Mercury's propensity for bioaccumulation and long tissue residence time leads to an accumulation of Hg in organisms. Other factors, such as biological and ecological considerations, could also increase Hg concentrations. In addition, environmental factors may also affect contaminant concentrations in biota. Despite several studies that have stressed the significance of these factors, little attention has been paid to the semiarid regions compared to other climatic zones. The objective of this study was to explore the impact of environmental, biological, and ecological characteristics on the variation of Hg concentrations in organisms inhabiting an estuary in the semiarid coastal region of Brazil. Samples were collected from water, sediment, and biota from the Jaguaribe river estuary, as well as from benthic organisms in the Icaraí beach coastal zone. The sampling in Jaguaribe river was conducted at seven points within the estuarine area during both rainy and dry periods, except for the aquatic fauna. At Icaraí beach, we collected five species of batoid fish. We measured hydrochemical parameters and quantified Hg in samples from the Jaguaribe River, and we measured the concentrations of dissolved and particulate Hg in the water samples. On Icaraí beach, we conducted total Hg, MeHg, and stable isotope quantification analyses to comprehend the significance of biological, ecological, and environmental factors in the accumulation of Hg in these organisms in each study area. The results from both study areas reveal the significant impact of biological and ecological factors on the levels of Hg found in the biota, particularly in batoid species. In terms of environmental aspects, a notable Hg concentration variation was observed along the saline gradient in the Jaguaribe river estuary. Regions with greater marine influence demonstrated elevated Hg concentrations and a faster accumulation rate of the contaminant in the biota. Spatially, both sediment and water samples presented comparable outcomes indicating higher levels located further from the estuary. During various climatic seasons, water, sediment, and aquatic plant samples were compared, demonstrating that the levels of Hg in the dissolved fraction, consisting of chemical compounds with significant bioavailability, were higher in the water samples during the dry season. This finding was supported by observation of higher concentrations of Hg in floating and submerged macrophytes during the same period compared to the rainy season. The concentrations of Hg in both water and sediment suggest the possibility of Hg remobilization from sediment into the water column. Such remobilization is more likely to occur in environments with greater marine influence, particularly during the dry season. As a result, contaminant concentrations in its dissolved form are higher in areas under greater marine influence than in those under less influence, which explains the higher levels of Hg in biota near the mouth of the affected water bodies.

**Keywords:** Mercury; Semiarid; Bioaccumulation; Biological, ecological, and environmental factors.



## LISTA DE FIGURAS

### ÁREA DE ESTUDO

Figura 1 - Mapa de localização dos pontos de amostragem divididos por zonas de influência fluvial (ZIF) e marinha (ZIM), áreas urbanas e fazendas de camarão no Baixo Jaguaribe, CE .....	27
---	----

### CAPÍTULO 1

Figura 1 - Localização da zona estuarina do rio Jaguaribe.....	39
Figura 2 - Relação entre as concentrações de Hg total e o hábito alimentar das espécies de invertebrados da zona estuarina do rio Jaguaribe.....	41
Figura 3 - Relação entre as concentrações de Hg total e o hábito alimentar das espécies de peixes da zona estuarina do rio Jaguaribe. ....	44

### CAPÍTULO 2

<b>Figure 1.</b> Total Hg bioaccumulation curve for <i>H. guttatus</i> from the Ceará coast, NE Brazil. ....	53
<b>Figure 2.</b> Median ( $\pm$ Standard error) isotopic ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ) for stingrays from the northeastern Brazilian coast.....	53
<b>Figure 3.</b> Median concentrations of Hg ( $\pm$ Standard error) concentration in the function of $\delta^{15}\text{N}$ variation for each stingray species.....	54
<b>Figure 4.</b> Variation in the diet, expressed as $\delta^{15}\text{N}$ ratios, for <i>H. guttatus</i> according to size. ....	55

### CAPÍTULO 3

<b>Figure 1</b> Location map of sampling points, urban areas and shrimp farms in LJRB, Ceará. ....	61
<b>Figure 2</b> Average Hg concentrations in fish (A) and invertebrates (B) of the LJRB according to food habit. Values are averages irrespective of taxa. ....	65
<b>Figure 3</b> Relationship between Hg concentrations and trophic level (TL) of the different species of aquatic organisms from the LJRB, NE Brazil. ....	66

**Figure 4** Mercury bioaccumulation in shrimps (*L. vannamei*) in different areas of the LJRB, NE Brazil. FDA: filled diamond (◆);  $r^2 = 0.7353$ . MDA: exes (x);  $r^2 = 0.1243$ . ..... 67

#### CAPÍTULO 4

**Figure 1.** Map showing municipalities and the location of sampling stations along the Jaguaribe River estuary in northeastern Brazil. 1. Upstream Itaiçaba. 2. Downstream Itaiçaba. 3. Cabreiro. 4. Aracati City. 5. Vila Volta. 6. Jardim. 7. Fortim City. .... 73

**Figure 2.** Mercury distribution in water, suspended particles, and bottom sediments along the estuarine gradient of the Jaguaribe river in northeastern Brazil. Station's locations are shown in figure 1. .... 78

**Figure 3.** Seasonal distribution of Hg concentrations in floating and submersed aquatic macrophytes in the fluvial stions of the Jaguaribe river estuary. .... 80

**Figure 4.** Ratios between Hg concentrations observed in different organs of plans from different habits in the Jaguaribe River estuary in northeastern Brazil. .... 81

**Figure 5.** Spatial distribution of Hg concentrations along the estuary gradient of the Jaguaribe river estuary in the dry and rainy seasons..... 82

**Figure 6.** Mercury concentrations in fluvial dominated areas (FDA) and marine dominated areas (MDA) in *Eugerres brasilianus* (A), *Cathorops spixii* (B), and *Litopannaeus vannamei* (C). .... 83

**Figure 7.** spatial distribution of Hg concentrations in the fish *E. brasilianus* along the Jaguaribe river estuary: IT- Upstream and downstream Itaiçaba, CA- Cabreiro, AR- Aracati City, (fluvial influences) VO – Vila Volta, JA- Jardim, FO- Fortim City (marine influenced). .... 85

**Figure 8.** Size and Hg bioaccumulation in *E. brasilianus* (A), *C. spixii* (B), and *L. vannamei* (C) sampled in fluvial dominated area (x point, dashed line) and marine dominated area (circle point, continuous line). .... 86

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

#### Tópico 1.1:

Tabela 1 - Número amostral (n), hábito alimentar, comprimento, peso e concentração de Hg nos invertebrados da região estuarina do rio Jaguaribe, CE..... 40

Tabela 2 - Número amostral (n), ano de coleta, hábito alimentar, comprimento, peso e concentração de Hg em peixes da região estuarina do rio Jaguaribe, CE. .... 42

### CAPÍTULO 2

**Table 1.** Median and range of total Hg concentrations, diet composition,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  stable isotope ratios, life stage, and biometric information (disc width (DW)) of five batoid species from Ceará coast, NE Brazil. .... 51

**Table 2.** MeHg percentages (w.w. basis), exposure level (E) and hazard quotient (HQ) of five batoid species from Ceará coast, NE Brazil. .... 52

### CAPÍTULO 3

**Table 1** Location, group, sampled species, sample number (n), feeding habit, trophic level (TL), length, weight and total Hg concentration (mean  $\pm$  standard deviation) of species collected in LJRB. \*Species with significant ( $p < 0.05$ ) higher Hg concentrations in MDA than in FDA; \*\*Not available..... 64

### CAPÍTULO 4

**Table 1.** Seasonal distribution of Hg concentrations (ng.g<sup>-1</sup>, for sediments and ng.L<sup>-1</sup> for dissolved and particulate Hg) in the dry and rainy season in the Jaguaribe River estuary, considering all sampling stations (n = 15). \*Significantly different at  $p < 0.05$ . .... 77

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 A biogeoquímica do Hg na zona costeira .....	17
2.2 Fatores controladores das concentrações de Hg na biota do semiárido.....	19
2.2.1 Fatores biológicos .....	19
2.2.2 Fatores ecológicos.....	21
2.2.3 Fatores ambientais.....	22
2.3 Exposição humana ao Hg.....	25
3. ÁREA DE ESTUDO .....	27
4. HIPÓTESE CIENTÍFICA .....	29
5. OBJETIVOS .....	30
5.1 Geral.....	30
5.2 Específicos .....	30
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
6.1 Delineamento amostral .....	31
6.2 Preparação das amostras .....	31
6.2.1 Amostras de Água .....	31
6.2.3 Amostras biológicas .....	32
6.3 Mensuração de dados hidroquímicos.....	33
6.4 Quantificação de mercúrio.....	33
6.4.1 Amostras de água .....	33
6.4.2 Amostras de sedimento .....	33
6.4.3 Amostras biológicas .....	33
6.5 Quantificação de metilmercúrio.....	34
6.6 Análise isotópica.....	34
6.7 Avaliação de exposição humana.....	34
6.8 Análise estatística.....	35
7. Resultados e discussões .....	36
7.1 Distribuição de mercúrio na fauna estuarina do rio Jaguaribe – CE .....	36
7.2 Ecological and biological factors associated to mercury accumulation in batoids (Chondrichthyes: Batoidea) from northeastern Brazil.....	46

7.3 Contrasting Mercury Bioavailability in the Marine and Fluvial Dominated Areas of the Jaguaribe River Basin, Ceará, Brazil.....	58
7.4 Mercury Sources, Emissions, Distribution and Bioavailability along an Estuarine Gradient under Semiarid Conditions in Northeast Brazil.....	68
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um elemento químico que pode ser encontrado em todos os compartimentos ambientais: ar, água, solo, sedimento e biota (Lacerda, 2007). Naturalmente, encontra-se presente em concentrações traço, originado em emissões vulcânicas e geotérmicas, do intemperismo de rochas ricas em mercúrio (Nelson et al., 2012; Pirrone et al., 2010; Shetty et al., 2008; Zheng et al., 2011).

Ações antropogênicas contribuem com o aumento desse contaminante nos ecossistemas. Aproximadamente 30% do Hg lançado no ambiente é devido as atividades antropogênicas, podendo ser emissões não intencionais - emitido a partir de impurezas de processos industriais - como o refino de combustíveis fósseis, mineração e produção de eletroeletrônicos, ou intencionais - quando há o uso direto do contaminante - como ocorre em indústrias farmacêuticas, odontológicas, garimpo de ouro e produção de soda cáustica (Environment, 2019; Miranda et al., 2007).

Considerado um metal não essencial, o Hg não possui função vital nos organismos, desse modo, sua elevada concentração nos ambientes naturais é bastante prejudicial à biota. A forma orgânica do Hg (MeHg) é considerada sua espécie química mais tóxica. O MeHg possui relativa estabilidade no corpo humano, sendo lentamente eliminado. Esta espécie química, ao ser absorvida, é distribuída para todos os tecidos do corpo, com um período de residência de 44 a 80 dias (US EPA, 1997; WHO, 1990). Os principais sintomas ocasionados pela exposição ao mercúrio orgânico, no ser humano, consistem em distúrbios visuais como escotomas (visão turva) e diminuição do campo de visão, ataxia (perda do controle muscular durante movimentos voluntários, como andar e pegar objetos), parestesia (insensibilidade na pele), neurastenia (dor nos nervos), redução e perda de audição, disartria (dificuldade ao articular as palavras), deterioração mental, tremor muscular - podendo levar à morte em casos mais graves, além de complicações no desenvolvimento de embriões (Nogara et al., 2019).

Entre os fatores ambientais que contribuem para o processo de metilação tem-se a temperatura, concentração de bactérias (sulfato redutoras), pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfetos, condições de oxirredução e variações sazonais (Paranjape; Hall, 2017). O MeHg se destaca em relação às suas outras espécies químicas, principalmente, devido à sua

capacidade de ser acumulado, através de adsorção ou ingestão, possibilitando sua magnificação ao longo da cadeia trófica (Bisinoti; Jardim, 2004).

A ingestão de peixes e frutos do mar contaminados com Hg é a principal via de exposição humana (Silva et al., 2021; Katner; Sun; Suffet, 2010). Os organismos aquáticos possuem alta capacidade de absorver compostos de Hg, em suas espécies orgânicas ou inorgânicas, que se acumulam em seus tecidos (Ferreira et al., 2004; Seixas et al., 2013; Wang; Wang, 2019). A alta capacidade de bioacumulação nos tecidos desses organismos, aliada ao elevado tempo de residência, contribui para um aumento na concentração desse contaminante. Entretanto outros fatores, ligados ao ambiente e a biologia dos organismos, são também responsáveis pela variação nas concentrações de Hg. Variáveis como idade, hábito alimentar, comprimento, sexo podem atuar na variação das concentrações de Hg intra e interespecíficas, além das condições ambientais, como pH, disponibilidade de oxigênio, concentração de matéria orgânica, também são importantes aspectos a serem analisados para compreender a dinâmica do Hg nos ecossistemas aquáticos (Baeyens et al., 2003; Barbosa et al., 2011; Kasper et al., 2007; Paranjape; Hall, 2017).

Diversos autores ressaltam a relevância desses fatores na variação das concentrações de Hg em distintos ambientes aquáticos (Chouvelon et al., 2018; Eagles-Smith; Ackerman, 2014; Fry; Chumchal, 2012; Willacker; Eagles-Smith; Blazer, 2020; Yoshino et al., 2020), entretanto pouca atenção é dada a região semiárida quando comparada a outras zonas climáticas mundiais. O semiárido é um ambiente extremo marcado principalmente por um escasso período chuvoso, segundo resolução nº 150 do CONDEL/SUDENE (2021) essa zona climática é caracterizada com precipitação média anual igual ou inferior a 800mm, índice de aridez Thornthwaite igual ou superior a 0,5 e percentual diários de déficit hídrico igual ou inferior a 60%, considerando todos os dias do ano. Sendo assim, alterações em sua paisagem natural e efeitos das mudanças climáticas globais podem impactar diretamente a mobilização de contaminantes nos ecossistemas aquáticos dessa região. Segundo Lacerda, Marins e Dias (2020), a redução no fluxo fluvial, resultante do reduzido regime pluvial e de alterações regionais, como a construção de barragens, altera a dinâmica do Hg em ambientes costeiros, aumentando sua biodisponibilidade. Além disso, a importância da sazonalidade no semiárido na composição alimentar de peixes pode influenciar os níveis corporais de Hg (Barroso; Becker; Melo, 2016; Silva et al., 2010).

Logo, é fundamental a realização de estudos que possibilitem favorecer a compreensão do comportamento do Hg na biota costeira da região semiárida, através da avaliação de

características ambientais, biológicas e ecológicas, que potencialmente afetam suas concentrações finais na biota.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A biogeoquímica do Hg na zona costeira

O Hg encontra-se presente em diversos compartimentos ambientais (solo, sedimento, água, ar e biota), apresentando distintas espécies químicas. O Hg apresenta-se em concentrações traço e ultra traço em ecossistemas com ausência ou reduzida atividade antropogênica, estando disponível também em estado dissolvido ou associado a partículas, e ligado a compostos inorgânicos ou orgânicos (Lei et al., 2019a; Sigel; Sigel; Sigel, 2005; Sonke; Heimbürger; Dommergue, 2013; Zhu; Zhang; Žagar, 2018).

O Hg elementar é a espécie química de maior concentração na atmosfera, compondo, aproximadamente 98%, sendo as emissões vulcânicas a principal fonte natural (Edwards et al., 2021; Selin, 2014). Elemento volátil e de alta estabilidade química, por conseguinte elevado tempo de residência na atmosfera, consegue distribuir-se globalmente (Holmes; Jacob; Yang, 2006; Saiz-Lopez et al., 2018). Entretanto processos oxidativos, o transformam em sua forma iônica ( $\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$ ) e podem alterar sua estabilidade, acarretando sua deposição sobre a superfície terrestre, seja através de deposição seca ou deposição úmida (Sonke; Heimbürger; Dommergue, 2013).

A forma iônica do Hg, diferente da forma elementar, possui reduzido tempo de residência na atmosfera, porém é bastante encontrada na superfície terrestre, estando depositada nos solos, ambientes aquáticos e em sua biota associada (Holmes; Jacob; Yang, 2006; Saiz-Lopez et al., 2018). No ambiente terrestre, o Hg iônico depositado no solo pode ser volatilizado por meio de sua redução a Hg elementar. Parte do Hg não reduzido associa-se com a vegetação, absorvido pelas raízes ou pelos estômatos das folhas durante sua troca gasosa (Rea et al., 2002).

Depositando-se em ambientes aquáticos, a complexidade iônica presente nesses ecossistemas pode promover interações com o Hg, possibilitando a formação de compostos metálicos orgânicos e inorgânicos, ou, assim como no ambiente terrestre, o Hg iônico recém-depositado pode sofrer fotorredução ou reação redutora a partir de atividades enzimáticas de microrganismos, resultando no seu retorno a espécie elementar e conseqüentemente sua reemissão a atmosfera (Gworek et al., 2016; Huang; Zhang, 2021; Mason; Lawson; Sheu, 2001). Na coluna d'água o Hg iônico encontra-se susceptível a ligação com outras substâncias. Segundo Gworek et al. (2016), as condições redox do ambiente irão determinar os compostos a serem formados com Hg disponível. Os autores apontam uma predominância de compostos  $\text{HgCl}_4^{2-}$  e  $\text{HgOH}^-$  em ambientes óxidos, porém, em ecossistemas redutores há a predominância das espécies químicas

ligadas ao enxofre e compostos orgânicos ( $\text{HgS}^{2-}$  e  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$ ). Os compostos resultantes podem permanecer dissolvidos na coluna d'água ou sedimentar devido a alterações químicas, como a variação do pH e a capacidade redutora do ambiente, ou físicas, como a diminuição do fluxo fluvial devido a redução da declividade.

Os sedimentos são importantes fontes e sumidouros de contaminantes, dependendo de suas características físicas e químicas (Zhang et al., 2014). A dinâmica dos ecossistemas aquáticos, principalmente costeiros, permite que o sedimento recente seja recoberto por aquele em deposição, preservando assim o material sedimentado. Nas camadas mais profundas a ação microbiana consome todo o oxigênio existente, possibilitando a produção de íons sulfeto devido proliferação de bactérias anaeróbias. O sulfeto pode se associar aos metais presentes no sedimento formando cristais de pirita, que possuem alta estabilidade em condições anaeróbias, permitindo assim a retenção desses contaminantes no sedimento. Contudo, processos erosivos e de dragagem permitem a suspensão do material sedimentado, oxigenando as zonas de acúmulo dos cristais de pirita e desestabilizando-os. Esse rompimento libera os íons metálicos que estarão susceptíveis a ligação com a matéria orgânica disponível, resultando na formação de organocomplexos mercuriais (Kulkarni; Deobagkar; Zinjarde, 2018; Lei et al., 2019b; Zhang et al., 2014).

A metilação do Hg pode se dar por via abiótica ou biótica, contudo a formação de MeHg ocorre predominantemente por ação dos organismos (Paranjape; Hall, 2017). As bactérias sulfato-redutoras, principalmente a espécie *Desulfovibrio desulfuricans*, são as principais mediadoras na formação do MeHg, contudo estudos apontam a importância de outros organismos como uma bactéria ferro-redutora (*Geobacter* sp.), uma bactéria metanogênica (*Methanospirillum hungatei*) e um fungo (*Neurospora crassa*), que também atuam no processo de metilação do Hg (Bisinoti; Jardim, 2004; Heyes et al., 2006; Nogara et al., 2019; Paranjape; Hall, 2017).

O MeHg ganha destaque em estudos quando comparado às suas outras espécies químicas, principalmente devido à sua capacidade de bioacumulação e sua toxicidade elevada, podendo causar danos ao sistema endócrino, doenças cardíacas, como hipertensão e aterosclerose, distúrbios neurológicos e morte, dependendo do grau de exposição (Nogara et al., 2019). Estudos indicam que a maior parte (>60%) do Hg presente nos tecidos dos animais está na forma metilada, devido sua afinidade com aminoácidos com grupo tiol em sua estrutura, como a cisteína. O MeHg apresenta alto tempo de residência nos organismos, sendo capaz de bioacumular ao longo da cadeia alimentar e expor o ser humano a altas concentrações de MeHg após ingerir organismos de elevado

nível trófico (Chumchal et al., 2010; Seixas et al., 2013). Logo, sendo considerado um contaminante de relevante preocupação por órgãos da saúde.

## **2.2 Fatores controladores das concentrações de Hg na biota do semiárido**

O Hg, principalmente em sua forma orgânica, possui alta capacidade de acumulação nos tecidos da biota. Seu elevado tempo de residência nesses organismos possibilita que esse contaminante possa apresentar um aumento em sua concentração ao longo da vida dos indivíduos e seja transferido exponencialmente a outros níveis tróficos (Ordiano-Flores; Galván-Magaña; Rosiles-Martínez, 2011; Piraino; Taylor, 2009). Assim, é possível compreender que as concentrações de Hg podem variar entre organismos de uma mesma espécie e entre espécies distintas. Além disso, a dinâmica do ecossistema também pode contribuir com essas variações na concentração de Hg na biota, haja vista que ambientes com maior produção de MeHg poderão apresentar organismos com maiores concentrações desse contaminante (Chen et al., 2008; Fonseca et al., 2019; Strandberg et al., 2016). No caso da região semiárida, a escassez hídrica interfere na hidrodinâmica dos ambientes aquáticos afetando a mobilidade e a reatividade do Hg, acarretando uma maior exposição da biota ao contaminante (Lacerda et al., 2013). Logo, é fundamental, em estudos de contaminação da biota por Hg, analisar fatores responsáveis pela variação nas concentrações de Hg, objetivando compreender, além dos níveis encontrados nesses organismos, a dinâmica do Hg nos ecossistemas.

### **2.2.1 Fatores biológicos**

O Hg pode ser incorporado à biota através da ingestão de organismos contaminados ou absorção do Hg presente na coluna d'água. Contudo, a dieta é, geralmente a principal via de exposição ao Hg pelos organismos. Devido a sua reduzida taxa de excreção o Hg tende a bioacumular ao longo do ciclo de vida dos organismos, sendo, geralmente, encontradas maiores concentrações em organismos maiores (Liu; Cao; Dou, 2019; Rodrigues et al., 2019; Verhaert et al., 2019). Trudel e Rasmussen (2006) observaram relação da concentração de Hg com o crescimento em peixes está associada ao consumo de presas mais contaminadas por indivíduos mais velhos. Segundo os autores, peixes maiores irão consumir presas maiores e com maiores concentrações de Hg ou poderá haver uma mudança na sua dieta dando espaço a captura de presas mais contaminadas.

Dang e Wang (2012), através do uso de modelos de biocinética de Hg em peixes, observaram que a taxa de crescimento dos organismos e a taxa de eliminação do Hg são importantes fatores que explicam as maiores concentrações de Hg em indivíduos maiores. Segundo os autores, a elevada taxa de crescimento pode reduzir a concentração de Hg em organismos maiores devido a um fenômeno denominado diluição pelo crescimento, pois o indivíduo apresentaria uma velocidade de crescimento maior em relação a taxa de incorporação do contaminante. Wang e Wang (2012) observaram uma sobreposição da taxa de crescimento em relação a incorporação de Hg em tilápias cultivadas em Hong Kong. Os autores discutem também a importância da dieta ao citarem que a composição alimentar das tilápias em estudo, composta por artêmias, não seria capaz de apresentar altas concentrações de Hg, contribuindo, dessa forma, com o efeito da diluição do Hg pelo crescimento.

Outro importante fator controlador da concentração de Hg na biota é o peso. Contudo, sua relação direta com o comprimento torna esse parâmetro pouco utilizado. Costa *et al.* (2009) analisaram a relação entre as duas variáveis, peso e comprimento, com a concentração de Hg na espécie *Trichiurus lepturus*. Os autores observaram resultados semelhantes para ambas as variáveis, havendo um processo de bioacumulação com o aumento do peso e do comprimento na espécie em estudo. Pal e Ghosh (2013) e Teunen *et al.*, (2017) também observaram correlações significativas entre o peso e as concentrações de Hg em peixes, na Índia e na Bélgica, respectivamente. Logo, apesar de pouco avaliado, o peso é uma variável importante em estudos de contaminação por Hg pela biota.

O sexo, assim como o comprimento e o peso, é outra variável levada em consideração em estudos de contaminação da biota por Hg. Entretanto, não há um consenso sobre a importância dessa variável, uma vez que algumas espécies não apresentam variações nas concentrações de Hg entre os sexos. Madenjian, Ebener e Krabbenhoft (2016) estudando a relação das concentrações de Hg com o sexo na espécie *Coregonus cupleaformis*, não encontrou diferença significativa. Delshad *et al.* (2012) e Ordiano-Flores, Galván-Magaña e Rosiles-Martínez (2011) também não observaram diferenças significativas entre macho e fêmeas. Segundo Ordiano-Flores, Galván-Magaña e Rosiles-Martínez (2011), a semelhança na composição alimentar entre organismos de sexos distintos seria um fator que contribuiria para a ausência de diferença significativa na concentração de Hg entre machos e fêmeas. Entretanto, Murillo-Cisneros *et al.* (2018), Pinho *et al.* (2002) e Selch *et al.* (2019) encontraram diferenças significativas na concentração de Hg entre

sexo. O principal ponto discutido pelos autores seria a variação na taxa de crescimento entre machos e fêmeas. A presença e ausência de diferença na concentração de Hg entre os sexos em organismos aquáticos, segundo Bastos et al. (2016), esteja ligada ao dimorfismo sexual entre os sexos dentro de uma espécie. O autor, analisando 41 espécies de peixes da Amazônia, encontrou diferença significativa na concentração de Hg em somente cinco espécies demonstrando assim que o sexo não é uma variável biológica determinante na variação das concentrações de Hg em peixes.

### 2.2.2 Fatores ecológicos

O hábito alimentar, que está diretamente associado a posição trófica das espécies, é um fator ecológico determinante nas concentrações de Hg nos organismos (Van Wallegghem et al., 2013; Goutte et al., 2015). A composição alimentar e a quantidade consumida são importantes aspectos a serem considerados ao comparar as concentrações de Hg entre espécies (Wang; Wang, 2019, Verhaert et al., 2019). Dang e Wang (2010) observaram que mudanças nos itens alimentares da espécie *Terapon jarbua* alteravam sua eficiência de assimilação do Hg, variando entre 23% e 43%, em alimentação composta por vieiras (*Chlamys nobilis*) e mexilhões (*Perna viridis*), respectivamente. Souza-Araujo et al. (2016) comparando o hábito alimentar de 22 espécies de peixes, verificou a maior concentração de Hg presente em espécies piscívoras em relação a espécies onívoras, detritívoros e frugívoros, sendo este grupo o que apresentou as menores concentrações.

O elevado tempo de residência no organismo contribui com o processo de biomagnificação desse elemento, logo, espécies encontradas no topo da cadeia, de hábitos alimentares essencialmente carnívoros, apresentam concentrações mais elevadas em relação a espécies próximas a base (Trevizani et al., 2021; Verhaert et al., 2019; Zhou; Wong, 2000).

Ademais da composição alimentar, avaliar o local de captura das presas também é um importante fator controlador das concentrações de Hg nos seres vivos. Organismos presentes em zonas onde a concentração de Hg está mais biodisponível devem apresentar maiores níveis do contaminante. Lacerda e colaboradores (2017) analisando as concentrações de Hg em duas espécies de atum, coletadas em uma mesma área, encontrou valores de duas a três vezes maiores em *Thunnus obesus*, que apresentava menor comprimento, em relação a outra espécie (*Thunnus albacares*). Segundo os autores, a possível explicação seria a zona de forrageamento das espécies. a espécie *T. obesus* alimenta-se, em zonas mais profundas, de animais com maiores concentrações de Hg, em relação ao *T. albacares* que possui uma dieta composta por espécies presentes na superfície e com menores teores de Hg.

Croizier e colaboradores (2019), avaliando a importância da zona de forrageamento, observaram que espécies presentes em regiões profundas possuíam maiores concentrações de Hg quando comparadas a espécies de superfície, resultado que corrobora com os observados por Lacerda et al. (2017) em relação ao habitat de forrageamento das espécies de atuns. Os autores também descrevem valores distintos entre espécies costeiras e oceânicas, observando maiores concentrações em espécies costeiras. Goutte (2015), Polito et al. (2016) e Le Bourg et al. (2019) também observaram distintas concentrações de Hg em espécies com habitats de forrageamento diferentes.

Apesar de muitos trabalhos ainda focarem seus estudos na compreensão da relação entre fatores biológicos e as concentrações de Hg é importante também levar em consideração fatores ecológicos, pois como foi apresentado, em alguns casos os fatores ecológicos podem se sobressair aos biológicos em relação as concentrações de Hg em nível intra- e interespecífico.

### **2.2.3 Fatores ambientais**

Além dos fatores biológicos e ecológicos, a influência ambiental também contribui com diferenças nas concentrações de Hg entre as espécies. Croizier et al. (2019) encontraram maiores concentrações de Hg em espécies de peixe demersais e costeiras, devido ao aporte continental de contaminantes e alta taxa de metilação na região costeira, em relação a espécies oceânicas e pelágicas.

As características físicas e químicas do ambiente podem contribuir para a formação do MeHg. Paranjape e Hall (2017) citam a disponibilidade de oxigênio, a concentração de matéria orgânica, a concentração de enxofre, temperatura, salinidade, pH como variáveis importantes na produção do MeHg. Entre os parâmetros citados, muito autores apontam a matéria orgânica como um relevante fator controlador das concentrações de MeHg produzidas no ambiente (Chakraborty et al., 2015; Eckley et al., 2021; Millera Ferriz et al., 2021; Vöröš et al., 2018).

Sendo assim, é possível compreender a relação dessas variáveis com o Hg presente na biota (Buckman et al., 2021; Jardine; Kidd; O'Driscoll, 2013). Smylie et al. (2016) encontraram uma relação inversa da concentração de Hg na espécie *Lepisosteus osseus* com a salinidade de um estuário localizado nos Estados Unidos. Strandberg et al. (2016) também encontraram diferenças na concentração de Hg em peixes, havendo maior contaminação em organismos presentes em ambientes húmicos.

Entretanto, muitos dos trabalhos citados tratam de pesquisas desenvolvidas em zonas de clima temperado, sendo dada pouca atenção aos processos bioacumulação em estuários de regiões tropicais semiáridas. Segundo Lacerda, Marins e Dias (2020), as condições apresentadas pelos estuários na região semiárida, como o reduzido aporte fluvial e a escassez de chuvas, favorecem a biodisponibilização do Hg, devido ao maior tempo de residência das massas de água na região estuarina, permitindo assim que o Hg lançado nesses ambientes, possa reagir com a matéria orgânica presente.

Diferentemente de outras zonas climáticas, o Hg possui uma dinâmica distinta em estuários do semiárido. Em áreas úmidas, menores concentrações de Hg na biota são geralmente observadas durante o período seco e maiores concentrações durante o período chuvoso (Azevedo et al., 2018; Osuna-Martínez; Páez-Osuna; Alonso-Rodríguez, 2010; Saei-Dehkordi; Fallah; Nematollahi, 2010; Saniewska et al., 2014), devido ao lançamento do Hg via aporte fluvial (Gębka et al., 2020; Saniewska et al., 2018). Entretanto, sob clima semiárido, as maiores concentrações de Hg são encontradas em espécies estuarinas durante o período seco. Correlação negativa entre as concentrações de Hg e a precipitação regional, vem sendo observada em vários estuários do semiárido brasileiro, como por exemplo no estuário do Rio Goiana, Pernambuco (Barletta et al., 2012); no estuário do Rio Paraíba do sul, região norte do Rio de Janeiro (Azevedo et al., 2018) e no estuário do Rio Jaguaribe Ceará (Costa; Lacerda, 2014).

A maior concentração de Hg na biota durante o período seco em estuários de regiões semiáridas, em contraposição ao observado em outros estuários, deve-se, possivelmente, a dinâmica fluvial apresentada por esses ecossistemas. Lacerda et al. (2013) realizando análises em um estuário do semiárido, durante os anos 2005 e 2009, em períodos de chuva e estiagem, observaram um maior fluxo de exportação de Hg dissolvido, potencialmente biodisponível, durante o período seco. Em um ano atípico, onde um estuário de clima tropical apresentou baixa precipitação ao longo do ano, assemelhando-se a um sistema semiárido, Azevedo et al. (2018) observaram a influência da estiagem na dinâmica do Hg, quando maiores concentrações de Hg na biota foram exibidas no período seco.

A construção de barragens é uma prática presente em rios da região semiárida, principalmente, tendo como função o abastecimento de residenciais e zonas agrícolas. Entretanto, muitos estudos relatam o impacto de alterações na paisagem, como a construção de barragens, na dinâmica do Hg (Bastos et al., 2020; Fan; He; Wang, 2015; Liu et al., 2020; Pestana et al., 2019;

Zhao et al., 2017). Liu et al. (2019) relataram um aumento na descarga de MeHg para os oceanos após a construção da barragem *Three Gorges*, na China. Uma das hipóteses discutidas pelos autores é a ressuspensão do contaminante, previamente depositado ao sedimento, para a coluna d'água, devido a processos erosivos proporcionados pela construção da barragem. Dias, Marins e Maia (2013), estudando o transporte de metais (Cobre e Zinco) em um estuário na região semiárida do nordeste brasileiro, observaram uma retenção desses metais durante o período seco, comparado ao período chuvoso, o que poderia estar relacionado as forçantes marinhas que controlam o fluxo fluvial durante a estiagem.

Além das modificações na paisagem, como a construção de barragens, citado anteriormente, o clima é bastante importante na dinâmica do Hg nos ecossistemas aquáticos (Obrist et al., 2018; Saniewska et al., 2014; Stern et al., 2012). Uma modelagem proposta por Abdulla, Eshtawi e Assaf (2009), utilizando variações na temperatura (1°C, 2°C e 3°C) e na precipitação ( $\pm 10\%$  e  $\pm 20\%$  na quantidade de chuvas), mostrou que a mudança climática impacta significativamente o fluxo dos rios da região semiárida, principalmente em cenários mais extremos, com uma redução de 23,6%. Morgado et al. (2021) traçando comparativo entre as concentrações de Hg em perfis de sedimento e anéis de mangue (*Rizophora mangle* L.) observaram um aumento nos valores do contaminante ao longo do tempo. Esse resultado também se expressou no fator de acumulação na espécie *Spheroides testudineus*, indicando maiores concentrações de Hg no organismo em contraposição a disponível no sedimento. O que comprova, segundo os autores, o impacto das alterações paisagísticas regionais e das mudanças climáticas nas concentrações de Hg incorporadas pela biota.

Simultaneamente à redução das chuvas, devido ao impacto das mudanças climáticas globais, a atuação da forçante marinha, reduzindo a exportação de materiais do continente para o oceano, contribui para um aumento no tempo de residência dos contaminantes e sua reatividade na região estuarina. Segundo Dias, Castro e Lacerda (2013), no estuário do rio Jaguaribe, localizado na região semiárida brasileira, ocorre a formação de uma pluma na costa adjacente devido a forçante fluvial durante períodos chuvosos extremos, entretanto durante o período seco o estuário médio, inferior e a zona costeira, são formados principalmente por águas de origem costeira, o que demonstra a redução do fluxo fluvial em contraposição ao aumento da forçante marinha. Como resultado, Costa e Lacerda (2014) observaram que espécies de peixes coletadas em zonas marinhas



e estuarinas apresentavam maiores concentrações de Hg em comparação a espécies coletadas em zonas fluviais.

A compreensão da importância desses fatores, nos permite analisar o nível de exposição que as populações locais estão expostas hoje, e estarão futuramente, em caso de agravamento dessas situações. Possibilitando, dessa forma, a tomada de medidas protetivas a essas populações.

### **2.3 Exposição humana ao Hg**

O peixe é um alimento de extrema importância na dieta dos indivíduos por sua riqueza de nutrientes, alto teor proteico, lipídios das séries ômega 3 e 6 e baixo teor de colesterol. Fazendo parte da dieta diária das populações humanas. Seu consumo está associado a benefícios à saúde, como o aumento do sistema imune, prevenção de doenças cardíacas e a redução do risco de aterosclerose.

O consumo anual per capita de pescado mundial subiu de 9 kg para 20,3 kg entre 1961 e 2017, um aumento de 1,5% ao ano (FAO, 2020). No Brasil esse aumento foi de aproximadamente 0,9%, alcançando um consumo anual per capita médio de 9kg (FAO, 2021). Apesar do significativo aumento no consumo de peixes e frutos do mar, o Brasil ainda possui um consumo abaixo do recomendado pela OMS, que é de 12 kg por ano. Entretanto, algumas regiões possuem consumo acima da média nacional, como a região Norte e Nordeste, que apresentaram consumo anual médio de 38,1 e 14,6 kg, respectivamente, entre os anos 2008 e 2009 (IBGE, 2021).

Os impactos antropogênicos causados em ecossistemas aquáticos estão contribuindo para o aumento na contaminação do pescado, por conseguinte da exposição da população local aos contaminantes. O Hg ganha destaque entre os contaminantes encontrados no pescado, conforme apresentado anteriormente, devido sua capacidade de bioacumulação e alta toxicidade. Muita atenção é dada a contaminação de peixes comercializados, no mundo inteiro, devido ser a principal via de exposição humana ao Hg (Custódio et al., 2020; Silva et al., 2020; Vieira et al., 2021).

Visando controlar a contaminação e a exposição humana ao Hg, diversos órgãos nacionais e internacionais apresentam valores máximos de concentração Hg no pescado e consumo semanal que não causem danos à saúde humana. O PTWI (Ingestão semanal tolerável provisória) é um valor de referência disponibilizado pela FAO/WHO para estimar o consumo máximo semanal sem causar efeitos tóxicos (FAO/WHO, 2017). Segundo este comitê, o valor de PTWI para o MeHg é de  $1,6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{peso corpóreo}}^{-1}$  e de  $4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{peso corpóreo}}^{-1}$  para Hg inorgânico. Outro valor adotado é a dose

de referência para a exposição oral (RfD), que segundo o US EPA, para o MeHg, é de  $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ . No Brasil, o órgão responsável pela determinação do valor mínimo de Hg para consumo é a ANVISA. Segundo a resolução RDC N°42, de 29 de agosto de 2013, o limite máximo de Hg para consumo de espécies não predadoras é de  $0,5 \text{mg.kg}^{-1}$  e para espécies predadoras é de  $1,0 \text{mg.kg}^{-1}$  (Brasil, 2021).

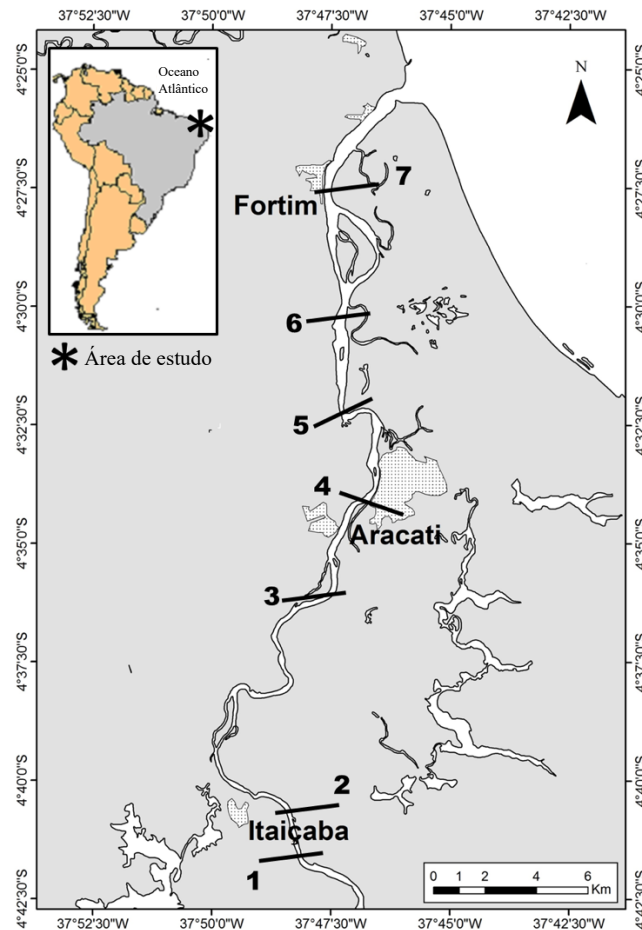
Ferreira et al. (2012) observaram uma concentração máxima de Hg cinco vezes superior à estabelecida pela ANVISA, em espadarte (*Xiphias gladius*). Kojadinovic et al. (2006) encontraram, para a mesma espécie, altas concentrações ( $1.24 \pm 0.83 \text{mg.kg}^{-1}$ ), acima dos valores estabelecidos pela legislação internacional. Silva et al. (2021), analisando a concentração de metais em espécies comercializados em Salvador, encontraram duas espécies (*Seriola* spp. e *Mycteroperca interstitialis*) com concentrações de Hg acima do valor permitido para consumo, pela legislação brasileira. Além das concentrações superiores, os autores observaram coeficiente de dano (HQ) maiores que 1, o que significa que o consumo dessas espécies representa risco a saúde humana. Em peixes utilizados para a produção do sashimi, Paiva et al. (2017) encontraram que seis espécies das dozes analisadas possuíam indivíduos com concentrações de Hg acima do limite da legislação e três espécies com concentrações de Hg superiores ao máximo permitido para consumo.

Os resultados apresentados demonstram a necessidade de mais estudos sobre os fatores determinantes da concentração de Hg no pescado comercializado, a fim de compreender o nível de exposição humana e que medidas que possam ser aplicadas para proteção a saúde.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

Localizado na região leste do estado do Ceará, o rio Jaguaribe ocupa uma área, aproximada, de 72.000 km<sup>2</sup>, estendendo-se até a porção sul do estado de Pernambuco. O rio Jaguaribe é considerado o maior curso de água cearense, apresentando 610 km de extensão, inserido em distintas zonas climáticas, como: úmido, subúmido, árido e semiárido, sendo o último predominante em áreas próximas ao litoral. O clima regional, regulado pela Zona de Convergência Intertropical, determina um regime pluviométrico irregular, com as maiores chuvas (500 a 1.200mm) ocorrendo nos meses de janeiro a maio e um período seco (< 300mm) entre os meses de julho e novembro, podendo ser alterado por influência do evento *El Niño*, aumentando o período de escassez hídrica (Gatto, 1999).

Figura 1 - Mapa de localização dos pontos de amostragem e fazendas de camarão no Baixo Jaguaribe, CE



Fonte: autor

A sub-bacia estuarina no Baixo Jaguaribe (Figura 1), região de estudo desta pesquisa, abrange uma área de drenagem equivalente a 3.275 km<sup>2</sup>, transpassando os municípios de Aracati, Itaiçaba e Fortim. Segundo o censo realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2022, a população, dessa área, corresponde a 107.316 habitantes, aproximadamente, 38% superior ao apresentado em 2007 que era de 66.049 habitantes.

O crescimento populacional observado ao longo dos anos nessa região se deve ao grande interesse econômico, social e ecológico, como sua importância no abrigo de uma diversidade de espécies aquáticas utilizadas em atividades de cultivo e práticas artesanais como a pesca de subsistência (Barletta; Costa, 2009; Barbosa et al., 2011). Favorecendo a manutenção de empreendimentos como bares e restaurantes existentes no entorno, que apesar de usufruírem dos benefícios ofertados pela zona estuarina, contribuem para sua degradação (Costa, 2014).

Entretanto o crescimento populacional também é responsável por inúmeros impactos a esse ecossistema, sendo o descarte inadequado dos resíduos sólidos urbanos, o lançamento de efluentes urbanos não tratados e provenientes de atividades como agricultura e carcinicultura, os principais agentes antropogênicos que afetam o baixo Jaguaribe (Moura; Lacerda, 2022).

Além do descarte de contaminantes, alterações na paisagem, como a construção de barragens, visando o abastecimento de água ou a geração de energia, também impactam a região estuarina, reduzindo o aporte de massas de água de origem continental já agravado pela escassez hídrica do semiárido (Marins et al., 2003).

#### 4. HIPÓTESE CIENTÍFICA

As alterações ambientais nos estuários do semiárido, resultam em uma maior disponibilização do Hg para a biota, principalmente, na zona de maior influência marinha, onde ocorre maior mobilização do contaminante. Portanto, é assumido que os aspectos ambientais são preponderantes na definição das concentrações finais do Hg pelo menos em organismos que tenham sua distribuição ao longo de todo gradiente estuarino. Contudo aspectos biológicos e ecológicos serão determinantes entre organismos presentes dentro de uma mesma zona de ocorrência. Variações temporais contribuem para o aumento no tempo de residência das massas de água, por conseguinte de contaminantes como o Hg, em zonas estuarinas de bacias hidrográficas da região semiárida, contribuindo para uma maior mobilidade e reatividade desse elemento. Aumento na biodisponibilidade do Hg irá refletir em maiores concentrações durante períodos de maior retenção das massas de água (estação seca) em relação a períodos de hidrodinâmica acentuada (estação chuvosa).

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1 Geral**

Compreender a influência das características biológicas, ecológicas e ambientais na variação das concentrações de Hg em organismos da região costeira semiárida.

### **5.2 Específicos**

- Avaliar os parâmetros hidroquímicos, como oxigênio dissolvido, temperatura da água, condutividade e turbidez visando caracterizar a área de estudo.
- Quantificar as concentrações de Hg dissolvido e particulado presente na coluna d'água em distintos trechos do rio Jaguaribe, localizado na região semiárida do Brasil, além das concentrações de Hg total ligado ao sedimento.
- Determinar as concentrações de Hg total em organismos aquáticos capturados na zona costeira da região semiárida do Brasil;
- Avaliar a correlação entre as concentrações de Hg com as variáveis biométricas para cada espécie (tamanho e peso), a influência do hábito alimentar e posição trófica, no caso da fauna aquática, e correlacionar as concentrações de Hg com diferentes partes (raízes, caules e folhas) de macrófitas aquáticas;
- Compreender a relevância do fator espacial e temporal na variação da concentração de Hg na biota em um ecossistema estuarino do semiárido.

## **6. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **6.1 Delineamento amostral**

A amostragem foi realizada ao longo do gradiente estuarino da sub-bacia do Baixo Jaguaribe. Foram delimitados sete pontos de coleta (Figura 1), sendo dois pontos na zona de influência fluvial, sendo um na zona estuarina da localidade do Cabreiro e outra no município de Itaiçaba, e três pontos na zona de influência marinha (ZIM), localizados nas proximidades da comunidade da Volta, Jardim de Baixo e no município de Fortim, devido a facilidade de acesso a essas áreas.

A definição das zonas de influência foi baseada em resultados de análise hidroquímica e hidrodinâmica apresentados por Marins et al. (2003) e Dias et al. (2005) para a Bacia Inferior do rio Jaguaribe, onde o trecho entre os municípios de Aracati e Itaiçaba apresentavam maior influência fluvial, principalmente durante o período chuvoso, e a região que se estenderia após Aracati em direção a foz haveria maior influência marinha, sendo ainda mais marcante durante o período seco.

### **6.2 Preparação das amostras**

#### ***6.2.1 Amostras de Água***

As amostras de água foram coletadas em garrafas Teflon® 250 mL devidamente higienizadas, previamente, em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 10%). A água foi coletada manualmente, utilizando luvas de nitrila, contracorrente em profundidades de 10 a 20 cm. As amostras foram duplamente embaladas em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração durante o transporte ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira da Universidade Federal do Ceará (UFC/LABOMAR), para posterior tratamento da amostra. Em laboratório, as amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro (0.7µm) pré-calcinados e, em seguida, foi adicionado 2 mL de HNO<sub>3</sub>, ultra puro, para evitar a redução do Hg presente nas amostras. O material filtrado foi devidamente armazenado em saco plástico e preservado em refrigerador (4°C) para as determinações de Hg. Os filtros foram secos, em estufa, à 60°C durante 24h e guardados em sacos plásticos e refrigerados até análise.

#### ***6.2.2 Amostras de sedimento***

O sedimento de fundo foi coletado com auxílio de uma pá de mão de plástico na camada superficial (0 – 10 cm de profundidade) e armazenados em sacolas plásticas e mantidas sob refrigeração até tratamento das amostras em laboratório. Em laboratório, as amostras foram secas

em estufa à 60°C, peneirados em malha 0,063 mm, homogeneizados e armazenados em sacos plásticos identificados.

### 6.2.3 Amostras biológicas

Todos os animais coletados, na região semiárida costeira, foram conseguidos com pescadores locais. Durante o início da pesquisa não houve uma seleção de espécies, sendo coletados todos os organismos possíveis. Porém, posteriormente, houve a seleção das espécies: *Eugerres brasilianus*, *Cathrops spixii* e *Litopenaeus vannamei* devido sua distribuição ao longo do gradiente estuarino, sendo coletadas tanto na zona de influência fluvial quanto na marinha.

Os organismos coletados foram acondicionados e preservados em caixas térmicas com gelo para transporte ao laboratório. Os espécimes foram devidamente identificados taxonomicamente com uso de referência específica (Coelho; Ramos-Porto, 1992; Rios, 1994; Carpenter, 2002; Amaral et al., 2006; Fischer et al., 2011; Marcerniuk et al., 2012) e auxílio da plataforma Fishbase (Froese; Pauly, 1999), medidos com ictiômetro e pesados em balança (FILIZOLA – MOD: CS) de precisão de 0,01g, em laboratório.

Após identificação e obtenção dos dados morfométricos foram retiradas amostras da musculatura dos organismos coletados e todo material amostrado foi liofilizado, visando a preservação das amostras. As amostras foram pesadas antes e após o processo de liofilização, permitindo assim calcular os teores de umidade (TU) por meio da relação entre peso úmido e seco, conforme equação (1).

$$TU (\%) = \frac{Peso_{seco}}{Peso_{úmido}} \times 100 \quad (1)$$

Todo material liofilizado foi devidamente macerado com auxílio de almofariz e pistilo, depois armazenado em frascos para quantificação de mercúrio.

Amostras de macrófitas aquáticas foram coletadas manualmente. Após a coleta, todas os espécimes coletados foram armazenados em sacos plásticos devidamente identificados e refrigerados para transporte até o laboratório. Todos os exemplares foram identificados por especialistas do herbário Prisco Bezerra da Universidade Federal do Ceará. Em laboratório, os organismos foram secos em estufa à 60°C, sendo macerados e depositados em reservatórios plásticos previamente higienizados.



### **6.3 Mensuração de dados hidroquímicos**

As variáveis hidroquímicas foram medidas “in situ” em profundidade, aproximada, de 50 cm, correspondente a 1/3 da profundidade total da coluna d’água. Oxigênio dissolvido, temperatura da água, turbidez e condutividade elétrica foram os parâmetros mensurados através de sonda multiparamétrica (YSI 556 probe, YSI Inc., Yellow Springs, USA), e pH utilizando pHmetro portátil (Metrohm AG, Herisau).

### **6.4 Quantificação de mercúrio**

#### ***6.4.1 Amostras de água***

A quantificação de Hg dissolvido (HgD) foi realizado nas amostras de água filtradas. O material filtrado (40 mL) foi digerido em 7,5 mL de solução de ácido clorídrico (HCl 4N) e 1 mL de  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  (0,1N) em garrafas de vidro Boeco por 30 minutos, em temperatura ambiente. Após a digestão, 25  $\mu\text{L}$  de hidroxilamina (12%) foi adicionado para reduzir o excesso de brometo de potássio.

Os filtros, provenientes da filtração das amostras, foram utilizados para quantificação do Hg particulado (HgP). Foi adicionado 20 mL de solução 50% de água régia ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ; 4:3:1) em Erlenmeyer à 70°C, em banho-maria, por uma hora.

Após digestão, para redução do  $\text{Hg}^{+2}$  a  $\text{Hg}^0$  foi adicionado solução de cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2$ ) 20%. Os níveis de Hg foram medidos em espectrômetro de fluorescência atômica por vapor a frio (Merlin PSA).

#### ***6.4.2 Amostras de sedimento***

Amostras de sedimento, em duplicata, foram pesadas (0,5 - 1 g, peso seco) em erlenmeyer contendo 20 mL de água régia (50% v/v), em banho-maria a temperatura 70°C por duas horas. O material resultante foi diluído em balões volumétricos de 50 mL, e quantificada as concentrações de Hg em espectrômetro de absorção atômica por geração de vapor a frio (CVAAS).

#### ***6.4.3 Amostras biológicas***

Amostras da musculatura dos organismos foram pesadas (0,5 g, peso seco) em tubos de teflon, em duplicata. Posteriormente foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$  65%) e os tubos foram deixados em temperatura ambiente e em repouso, em um período de 1 hora, para pré-digestão. Após esse tempo, os tubos foram levados ao forno digestor (MARS XPRESS, CEM Corporation) à temperatura de 200°C por 30 minutos para início do processo de

digestão propriamente dito. Após a digestão, foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) aos tubos retirados do forno digestor. O extrato final foi transferido para balões volumétricos e diluído a 100 mL com água MilliQ®.

A quantificação das concentrações de Hg total foi realizada utilizando o extrato digerido e diluído em balão volumétrico, em um espectrofotômetro de absorção atômica por geração de vapor frio (CV-ASS), modelo NIC RA-3 (NIPON®).

### 6.5 Quantificação de metilmercúrio

Amostras liofilizadas de músculo de peixes foram utilizadas para quantificação de MeHg. Aproximadamente 100 mg de amostra foram digeridas em 3 mL de solução de KOH/metanol (25% em graus HPLC) em forno a 68 °C por um período de três a quatro horas, no escuro para evitar a degradação do MeHg (EPA-Method 1630., 2001; Liang *et al.* 1994). Posteriormente, foi adicionado 200  $\mu$ L de solução tampão de acetato (2M, pH 4,5) seguido por 30  $\mu$ L da amostra e 50  $\mu$ L de tetraetil borato de sódio (1%) (Taylor et al. 2011).

As amostras foram quantificadas em GC-AFS (MERX-TM Automated Methyl Mercury Analytical System, Brooks Rand, USA). Análise de material de certificação foi mensurada, apresentando valor de recuperação de  $104 \pm 6\%$ . O limite de detecção foi de  $0,5 \text{ ng.g}^{-1}$ .

### 6.6 Análise isotópica

Foram realizadas análises de isótopos estáveis ( $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$ ) em amostras biológicas liofilizadas (1 mg) através de espectrômetro de massa de razão isotópica com fluxo contínuo (Delta V Advantage, Thermo Scientific, Germany) acoplado a um analisador elementar (Flash 2000). As concentrações de isótopos foram expressas na notação convencional delta ( $\delta$ ) relativa a Pee Dee Belemnite para  $\delta^{13}C$  e  $N_2$  atmosférico para  $\delta^{15}N$  (Peterson e Fry, 1987).

### 6.7 Avaliação de exposição humana

A avaliação do risco de exposição humana à MeHg foi mensurada através da equação 1 descrita por Vieira et al. (2015), onde C corresponde às concentrações de Hg nas espécies ( $\text{ng.g}^{-1}$  peso úmido), I é a ingestão humana per capita, a qual adotamos a taxa de consumo de pescado da

população da região ( $35,6 \text{ g.dia}^{-1}$ ) relatada por Sartori e Amancio (2012), e P é o peso corporal médio do adulto (70 kg).

$$E = \frac{(C \times I)}{W} \quad (\text{Equação 1})$$

Os níveis de exposição (E) foram derivados da equação 2 para avaliar o Quociente de Risco (HQ) para cada espécie (Newman e Unger, 2002). Onde, RfD é a dose de referência da Organização Mundial da Saúde ( $0,1 \mu\text{g}_{\text{MeHg}} \cdot \text{kg}_{\text{peso corporal}}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ ; OMS, 2008).

$$HQ = \frac{E}{RfD} \quad (\text{Equação 2})$$

## 6.8 Análise estatística

Foram realizadas análises estatísticas através do teste Shapiro-Wilk para verificação da normalidade dos dados. Visando comparar, especialmente, os resultados das concentrações de Hg no sedimento, nas plantas e na fração dissolvida e particulada presente na água foram realizados testes de ANOVA e Kruskal-Wallis, quando apresentado dados normais e não-normais, respectivamente. Testes de Mann-Whitney foram realizados para comparar as concentrações de Hg na água entre as estações seca e chuvosa, além da comparação espacial entre animais coletados em zonas de influência fluvial e marinha. Além de comparação espacial, foram construídas curvas de bioacumulação (Spearman) para a fauna amostrada relacionando a concentração presente nas espécies com os dados morfométricos (comprimento e peso). O valor de significância para os testes foi de 95% ( $p < 0,05$ ). Os testes estatísticos e os gráficos foram desenvolvidos nos programas STATISCA 10 (StatSoft. Inc.) e Microsoft Excel (Microsoft Corporation 2016).

## 7. Resultados e discussões

### 7.1 Distribuição de mercúrio na fauna estuarina do rio Jaguaribe – CE <sup>1</sup>

#### Resumo

Modificações na paisagem natural aliadas às mudanças climáticas globais, alteram a hidrodinâmica da Bacia Inferior do rio Jaguaribe, possibilitando maior biodisponibilidade de contaminantes, entre eles o mercúrio (Hg). Análise das concentrações de Hg na fauna estuarina (13 espécies de peixes e 5 de invertebrados) mostraram variações nas concentrações de Hg relacionadas aos hábitos alimentares das espécies. Tanto entre invertebrados quanto nos peixes, as maiores concentrações foram encontradas nas espécies carnívoras. Entretanto, não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações médias entre peixes carnívoros e onívoros, e entre invertebrados carnívoros e filtradores, o que pode estar relacionado as características biológicas específicas, como tamanho, estado de maturação e composição da dieta.

<sup>1</sup> Moura, V.L.; Costa, B.G.B; Lacerda, L.D. Distribuição de mercúrio na fauna estuarina do Rio Jaguaribe – CE. **Arquivo de Ciências do Mar**. <https://doi.org/10.32360/acmar.v51i1.32972>

## **DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO NA FAUNA ESTUARINA DO RIO JAGUARIBE - CE**

### **Mercury distribution in the estuarine fauna of the Jaguaribe river - CE**

#### **Resumo**

Modificações na paisagem natural aliadas às mudanças climáticas globais, alteram a hidrodinâmica da Bacia Inferior do rio Jaguaribe, possibilitando maior biodisponibilidade de contaminantes, entre eles o mercúrio (Hg). Análise das concentrações de Hg na fauna estuarina (13 espécies de peixes e 5 de invertebrados) mostraram variações nas concentrações de Hg relacionadas aos hábitos alimentares das espécies. Tanto entre invertebrados quanto nos peixes, as maiores concentrações foram encontradas nas espécies carnívoras. Entretanto, não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações médias entre peixes carnívoros e onívoros, e entre invertebrados carnívoros e filtradores, o que pode estar relacionado as características biológicas específicas, como tamanho, estado de maturação e composição da dieta.

**Palavras-chave:** Estuário. Mercúrio. Bioacumulação. Hábito alimentar.

#### **Abstract**

Modifications in the natural landscape of the Lower Jaguaribe River Basin, associated with global climate changes, contribute to changes in the hydrodynamics of the Lower Basin of Jaguaribe river ecosystem, increasing contaminants bioavailability, among them mercury (Hg). Concentrations of Hg measured in the estuarine fauna (13 species of bonyfish and 5 of invertebrates) showed variations in Hg concentrations related to feeding habits. Highest concentrations in both, invertebrates and fish, were found in carnivorous species. However, no significant differences were found between the mean Hg concentrations in carnivores and omnivores fishes, and between carnivorous and filter feeders invertebrates, which may be related to intrinsic characteristics such as size, sexual maturity and diet composition.

**Keywords:** Estuary. Mercury. Bioaccumulation. Feeding Habit.

## **Introdução**

O mercúrio (Hg) possui ampla distribuição global, podendo ser encontrado no ambiente sob diferentes espécies químicas (Streets et al., 2017). A especiação química do Hg é bastante diversa, podendo ocorrer ligado a compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, a forma orgânica (metilmercúrio –  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) é considerada a espécie de maior preocupação ambiental, devido a sua elevada toxicidade e seu alto tempo de residência nos organismos, que resulta em elevadas taxas de bioacumulação e biomagnificação (Beckers & Rinklebe, 2017).

O rio Jaguaribe possui uma zona estuarina impactada pela escassez de chuvas, devido as mudanças climáticas globais, e por modificações na paisagem natural, como a construção de barramentos, que contribuem com alterações na hidrodinâmica e na hidroquímica desse estuário, favorecendo a retenção das massas de água continentais e condições para maior mobilidade e reatividade do Hg, favorecendo sua biodisponibilidade (Lacerda et al., 2013). Estudos recentes (Costa & Lacerda, 2014; Rios et al., 2016; Moura & Lacerda, 2018) tem sugerido um aumento na concentração de Hg na biota local como consequência desta maior biodisponibilidade. Assim, este trabalho objetiva quantificar as concentrações de Hg na biota da região estuarina do rio Jaguaribe, afim de entender os fatores biológicos e ecológicos responsáveis por sua distribuição.

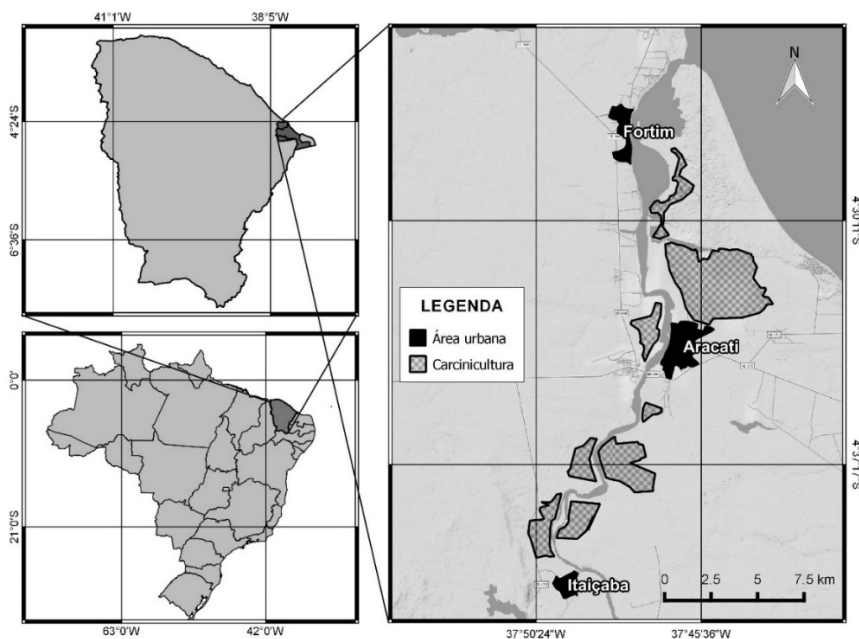
## **Material e métodos**

As amostras foram coletadas entre 2007 e 2015 com auxílio dos pescadores locais através do uso de artes de pesca típicas, como rede de emalhar e tarrafa, exceto para captura dos moluscos, coletados manualmente. A coleta ocorreu ao longo da zona estuarina do rio Jaguaribe (Figura 1), incluindo espécimes de peixes ósseos, crustáceos (siris e camarões) e moluscos (bivalves e gastrópodes). No campo, as amostras foram acondicionadas e preservadas em recipientes térmicos e encaminhados ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LABOMAR-UFC), para identificação da espécie e seu hábito alimentar (FISHBASE, 2018), medição e pesagem.

Após identificação, sub-amostras da musculatura, para peixes e crustáceos, e de tecido mole (amostragem composta), para moluscos, foram retiradas e liofilizadas, visando a preservação dessas amostras. Em seguida, o material liofilizado foi tratado, seguindo

metodologia descrita por Costa e Lacerda (2014) para quantificação da concentração de Hg total nesses organismos. A quantificação do Hg foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com sistema de geração de vapor frio (CVAAS), sendo os resultados expressos em peso seco.

Figura 1 - Localização da zona estuarina do rio Jaguaribe.



O limite de detecção médio da metodologia utilizada foi de  $3 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$ , sendo obtido pela média dos resultados do triplo do desvio padrão de sete leituras de brancos multiplicado pelo fator específico determinado pela distribuição *t* de Student (3,14, gl 6) (USEPA, 2000). A validação dos resultados da concentração de Hg foi obtida por análise, em duplicata, do material de referência certificado CE278K, apresentando recuperação média de 81%. A normalidade dos dados foi analisada através do teste de *Shapiro-Whilk*, apresentando resultados para dados não normais. A relação entre as concentrações de Hg e o hábito alimentar apresentado pelas espécies coletadas foi analisada por testes de *Kruskal-Wallis* e ANOVA, após avaliação da curva dos resíduos. Havendo diferença entre os grupos amostrados, testes *a posteriori* foram realizados para descobrir quais grupos apresentavam distinção. O valor de significância adotado para os testes foi de 95% ( $p < 0,05$ ). Os testes estatísticos e os gráficos *bloxspot* foram realizados no programa *Past 3.05* (Copyright Hammer 1999-2015) e *Microsoft® Office 2016* (Microsoft Corporation 2016).

## Resultados e discussão

Foram coletados e analisados 188 peixes ósseos e 99 organismos invertebrados, sendo 63 crustáceos e 36 moluscos. A concentração média de Hg total (Tabela I e II) variou entre  $12 \pm 4$  e  $90 \pm 52$  ng.g<sup>-1</sup> entre os invertebrados, já entre os peixes variou entre  $13 \pm 2$  e  $256 \pm 198$  ng.g<sup>-1</sup>. As maiores concentrações de Hg total, entre as espécies de invertebrados, foram observadas em siris do gênero *Callinectes* (Tabela I), crustáceos carnívoros, que possuem uma dieta composta principalmente por crustáceos e moluscos (Carqueija & Gôuvea, 1998; Carvalho & Couto, 2010). As maiores concentrações encontradas podem estar relacionadas à elevada bioacumulação e longo tempo de residência do Hg em espécies carnívoras (Reichmuth et al., 2010).

Tabela 1 - Número amostral (n), hábito alimentar, comprimento, peso e concentração de Hg nos invertebrados da região estuarina do rio Jaguaribe, CE.

Espécie	n	Hábito alimentar	Comp. (cm)	Peso (g)	[Hg] Tot. (ng.g <sup>-1</sup> )
<i>Callinectes</i> sp.	19	Carnívoro	$10 \pm 2$ (7,5 - 12,5)	$77 \pm 43$ (30,5 - 152)	$90 \pm 53$ (21,4 - 201,4)
<i>Pugilina morio</i>	5	Carnívoro	$9 \pm 1$ (9 - 10)	$56 \pm 8$ (48,6 - 67,6)	$46 \pm 12$ (32,7 - 64,7)
<i>Mytella charruana</i>	10	Filtrador	N.M.*	$1 \pm 0,4$ (0,7 - 2,2)	$55 \pm 8$ (46 - 70,3)
<i>Anomalocardia brasiliiana</i>	21	Filtrador	$2 \pm 0,2$ (1,7 - 2,3)	$4 \pm 2$ (2,5 - 9,9)	$52 \pm 13$ (27 - 74,6)
<i>Litopenaeus vannamei</i>	44	Detritívoro	$9 \pm 3$ (2,9 - 16)	$9 \pm 4$ (2,5 - 25,5)	$13 \pm 6$ (7,3 - 39,5)

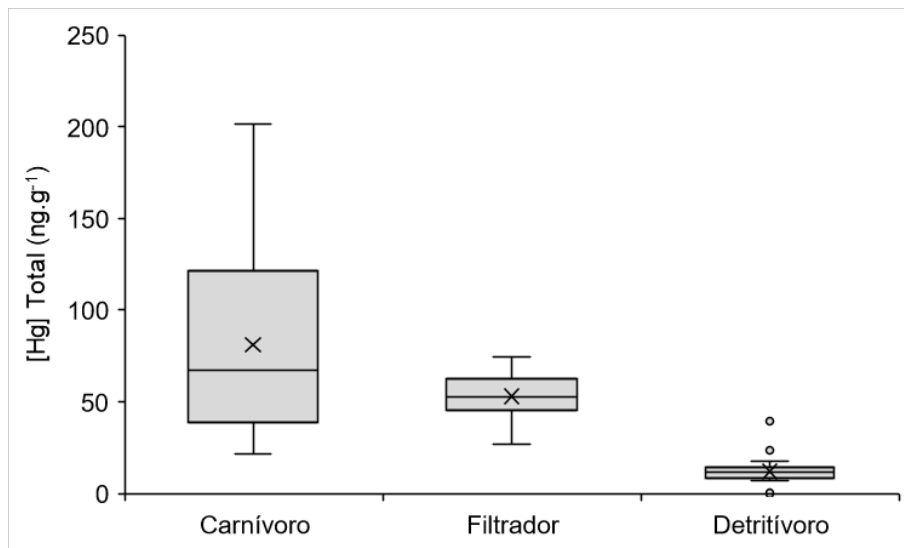
\* Não foi medido

Foi possível observar uma diferença significativa ( $H = 66,12$ ;  $p < 0,05$ ) entre as concentrações de Hg total nos diferentes hábitos alimentares apresentados pelos invertebrados (Figura 2). As concentrações médias de Hg em carnívoros e filtradores foram maiores que nos detritívoros. As menores concentrações encontradas na espécie *L. vannamei* podem ser devido ao fato desses organismos serem exóticos e provavelmente terem escapado



de fazendas de carcinicultura. Concentrações similares de Hg medidas em *L. vannamei*, coletados diretamente em tanques de cultivo por Soares et al. (2011) (6,3 – 15,9 ng.g<sup>-1</sup>) corroboram essa afirmação.

Figura 2 - Relação entre as concentrações de Hg total e o hábito alimentar das espécies de invertebrados da zona estuarina do rio Jaguaribe.



As espécies de invertebrados filtradoras apresentaram concentrações médias similares as espécies carnívoras, inclusive aqueles medidos no gastrópode carnívoro *P. morio*, apesar de estarem mais próximas a base da cadeia trófica. Este fato pode estar relacionado à assimilação majoritária de espécies químicas dissolvidas na água e adsorvidas em partículas de sedimento ou suspensão por espécies filtradoras, compartimentos mais enriquecidos em espécies de Hg inorgânicas de menor taxa de bioacumulação, em contraposição ao incorporado via dieta, que possui maior concentração de Hg orgânico de bioacumulação mais eficiente (Beckers & Rinklebe, 2017; Briant et al., 2017).

A maior concentração média de Hg foi observada no ariacó (*L. synagris*), entre os peixes, espécie de hábito carnívoro, possuindo alimentação composta principalmente por peixes e crustáceos (Allen, 1985). Claramente, os indivíduos desta espécie coletados em 2010 foram significativamente maiores que em 2015, justificando as maiores concentrações de Hg encontradas em 2010 nesta espécie. Também no robalo (*C. parallelus*), o maior tamanho em 2010 resultou em maiores concentrações de Hg. Modificações morfológicas e fisiológicas, como o aumento do tamanho da boca, contribuem para aumentar a concentração de Hg entre

indivíduos de mesma espécie. Por exemplo, a captura de presas maiores, que geralmente apresentam concentrações de Hg superiores à de pequenas presas (Chouvelon et al., 2014), ou a captura de um maior número de presas, ocasionam uma maior exposição ao Hg em organismos maiores através da dieta (Dang & Wang, 2012). Organismos maiores também foram expostos a níveis ambientais do Hg por mais tempo. A espécie *M. americanus* apresentou comportamento oposto, com maiores concentrações de Hg em indivíduos menores, entretanto o baixo número amostral não permite a discussão deste resultado.

Além de variações intraespecíficas, as concentrações de Hg também apresentaram variações interespecíficas. Também foram observados, em peixes, maiores concentrações de Hg em espécies carnívoras (Tabela II). Entretanto não houve diferença significativa entre as concentrações médias de carnívoros e onívoros ( $U = 2710,5$ ;  $p > 0,05$ ). Por outro lado, as menores concentrações de Hg em peixes foram observadas em espécies planctívoras (Figura 3).

Tabela 2 - Número amostral (n), ano de coleta, hábito alimentar, comprimento, peso e concentração de Hg em peixes da região estuarina do rio Jaguaribe, CE.

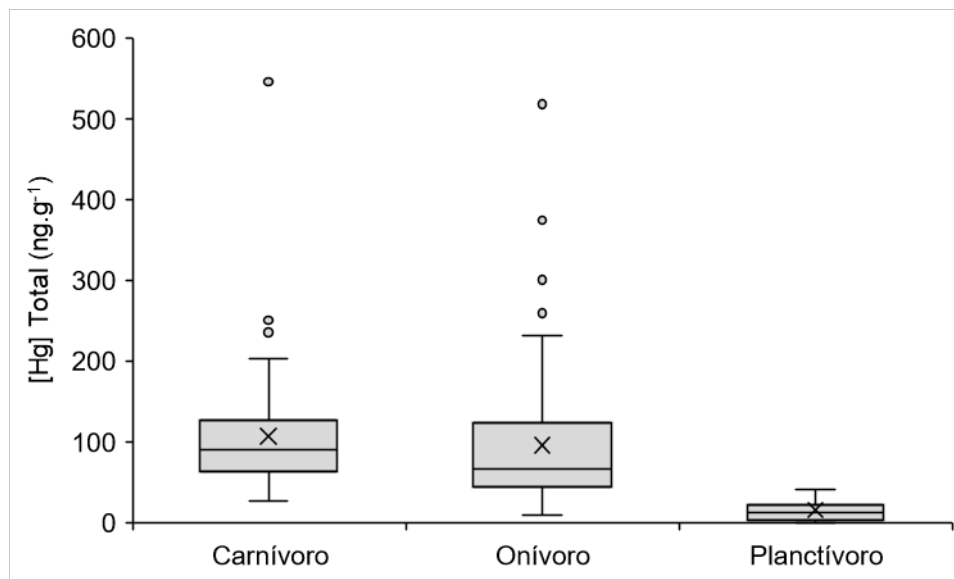
Espécie	n	Ano de coleta	Hábito alimentar	Comp. (cm)	Peso (g)	[Hg] Tot. (ng.g <sup>-1</sup> )
<i>Lutjanus synagris</i> *	4	2010	Carnívoro	27 ± 7	325 ± 222	257 ± 198
				(19 - 35)	(100,0 - 600,0)	(95,8 - 545,9)
	5	2015		18 ± 4	85 ± 55	60 ± 15
				(14 - 25)	(39,7 - 174,6)	(40,9 - 80,6)
<i>Plagioscion squamosissimus</i>	4		Carnívoro	25 ± 3	164 ± 53	141 ± 85
				(22,5 - 29)	(88,0 - 204,0)	(51,1 - 235,1)
<i>Haemulon plumieri</i>	6		Carnívoro	20 ± 1	133 ± 26	124 ± 68
				(19 - 23)	(100,0 - 175,0)	(71,9 - 250,7)
<i>Centropomus parallelus</i> *	11	2013	Carnívoro	31 ± 7	285 ± 159	124 ± 38
				(23 - 47)	(140,0 - 724,0)	(69,5 - 202,2)
	3	2015		19 ± 6	58 ± 51	38 ± 12
				(15 - 25)	(24,0 - 117,5)	(27,0 - 50,7)
<i>Menticirrhus americanus</i> *	3	2013	Carnívoro	24 ± 1	131 ± 23	38 ± 2
				(22,5 - 24,5)	(110,0 - 156,0)	(36,3 - 39,8)
	6	2015		14 ± 1	28 ± 8	103 ± 30

			(12,5 - 15)	(20,1 - 41,3)	(64,8 - 143,7)
<i>Elops saurus</i>	4	Carnívoro	25 ± 2 (22,5 - 27,5)	84 ± 24 (56,7 - 110,0)	98 ± 29 (57,5 - 123,7)
<i>Lutjanus cyanopterus</i>	6	Carnívoro	17 ± 2 (14,0 - 19,6)	79 ± 34 (40,0 - 130,0)	96 ± 23 (76,1 - 137,3)
<i>Lutjanus jocu</i>	6	Carnívoro	13 ± 2 (10 - 15)	32 ± 10 (18,7 - 45,8)	65 ± 34 (39,8 - 128,8)
<i>Archosargus rhomboidalis</i>	4	Onívoro	27 ± 3 (24 - 32)	353 ± 133 (260,0 - 550,0)	228 ± 114 (95,1 - 374,1)
<i>Cathorops spixii</i>	70	Onívoro	23 ± 7 (10,8 - 50)	135 ± 144 (12,0 - 1774,0)	98 ± 69 (8,7 - 300,5)
<i>Eugerres brasiliensis</i>	40	Onívoro	18 ± 6 (10,5 - 27,5)	108 ± 89 (22,0 - 322,0)	79 ± 81 (17,0 - 518,1)
<i>Mugil curema</i>	12	Planctívoro	23 ± 4 (19 - 33)	137 ± 85 (67,9 - 286,0)	23 ± 13 (5,4 - 41,1)
<i>Gobionellus oceanicus</i>	5	Planctívoro	22 ± 1 (20,5 - 24,5)	32 ± 7 (23,3 - 42,4)	14 ± 3 (11,5 - 17,1)

\*Os indivíduos foram separados por ano de coleta devido a diferença significativa entre o comprimento médio para cada período de coleta.

Soares et al. (2016) também encontraram maiores concentrações de Hg em espécies de peixes carnívoras na bacia do Rio Negro, Amazônia. Pinho et al. (2002), trabalhando com tubarões da plataforma continental, também observou variações na concentração de Hg entre espécies com dietas distintas, com maiores concentrações encontradas em espécies piscívoras. A dieta específica, portanto, contribui para uma maior variância nas concentrações de Hg entre espécies de hábito alimentar semelhante, demonstrando assim a importância da análise de Hg em itens de dieta para uma melhor compreensão dos fatores controladores da concentração de Hg na biota.

Figura 3 - Relação entre as concentrações de Hg total e o hábito alimentar das espécies de peixes da zona estuarina do rio Jaguaribe.



As concentrações de Hg medidas nas espécies de peixes e invertebrados, da região estuarina do rio Jaguaribe estão muito abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente (Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Entretanto, sugere-se que mudanças nas características hidroquímicas e hidrodinâmicas desse ecossistema estão contribuindo para uma maior biodisponibilidade do Hg, que aliada ao aumento das taxas de consumo pelas comunidades locais, pode tornar-se um risco de exposição humana a longo prazo, apesar das baixas concentrações encontradas, como sugerido em estudos anteriores (Costa & Lacerda, 2014; Moura & Lacerda, 2018).

### Conclusão

Apesar das baixas cargas de Hg introduzidas na zona estuarina do rio Jaguaribe, suas condições ambientais contribuem para biodisponibilização desse contaminante. Contudo, fatores biológicos, como o hábito alimentar e o tamanho, contribuem com variações nas concentrações de Hg entre as espécies e indivíduos, respectivamente, o que pode ser observado tanto nos vertebrados quanto nos invertebrados, resultando em maiores concentrações em espécies carnívoras, quando comparados a espécies próximas a base da cadeia trófica e dentro de uma mesma espécie, em indivíduos maiores.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) pelo apoio financeiro dado a pesquisa. A toda equipe laboratorial, pelo auxílio nas análises, interpretação e discussão dos dados obtidos.

## 7.2 Ecological and biological factors associated to mercury accumulation in batoids (Chondrichthyes: Batoidea) from northeastern Brazil <sup>2</sup>

### Resumo

O presente estudo tem como objetivo entender como fatores ecológicos e biológicos afetam os níveis de Hg em raias ocorridas no litoral nordestino brasileiro. Foram realizadas análises totais de mercúrio (Hg), metilmercúrio (MeHg) e isótopo estável ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) em cinco espécies. *Hypanus americanus* e *Gymnura micrura* apresentaram as maiores concentrações totais de Hg (300 e 176  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente). *Hypanus guttatus* apresentou uma correlação significativa entre Hg total e tamanho. Ambas as espécies do gênero *Hypanus* apresentaram o maior percentual de MeHg, em torno de 100%, enquanto as outras espécies apresentaram percentuais medianos abaixo de 50%. As assinaturas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  sugerem que todas as espécies estudadas apresentam o mesmo habitat de forrageamento, porém diferentes posições tróficas. A posição trófica e o tamanho dos animais foram os principais fatores que influenciaram as concentrações totais de Hg e MeHg em espécies batóides. O gênero *Hypanus*, presente no mercado brasileiro de peixes, apresentou concentrações acima dos limites aceitos para o consumo humano.

<sup>2</sup>Moura, V.L.; Rabelo, J.N.; Bezerra, M.F.; Silva, G.B.; Faria, V.V.; Rezende, C.E.; Bastos, W.R.; Lacerda, L.D. Ecological and biological factors associated to mercury accumulation in batoids (Chondrichthyes: Batoidea) from northeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111761>

**Ecological and biological factors associated to mercury accumulation in batoids  
(Chondrichthyes: Batoidea) from northeastern Brazil.**

V.L. Moura\*<sup>1</sup>, J.N. Rabelo<sup>1</sup>, M.F. Bezerra<sup>2</sup>, G.B. Silva<sup>3</sup>, V.F. Faria<sup>4</sup>, C.E. Rezende<sup>5</sup>, W.R. Bastos<sup>6</sup>, L.D. Lacerda<sup>1</sup>

1- Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil.

2- Department of Biology, San Diego State University, San Diego, CA, USA.

3- Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN, Brazil.

4- Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil.

5- Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

6- Laboratório de Biogeoquímica Ambiental WCP, Universidade Federal de Rondônia, Porto Velho, RO, Brazil.

\*Corresponding author's e-mail: victuh00@gmail.com

**Abstract**

The present study aims to understand how ecological and biological factors affect the Hg levels in stingrays occurring in the Northeastern Brazilian coast. Total mercury (Hg), methylmercury (MeHg) and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) analyses were performed in five species. *Hypanus americanus* and *Gymnura micrura* showed the highest total Hg concentrations (300 and 176 ng.g<sup>-1</sup>, respectively). *Hypanus guttatus* exhibited a significant correlation between total Hg and size. Both species of the genus *Hypanus* presented the highest percentage of MeHg, around 100%, whereas the other species showed median percentages below 50%. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  signatures suggest that all studied species present the same foraging habitat but different trophic positions. Trophic position and animal size were the main factors influencing total Hg and MeHg concentrations in batoid species. The genus *Hypanus*, present in the Brazilian fish markets, showed concentrations above the accepted limits for human consumption.

**Keywords:** Hg, MeHg, Stable isotopes, Stingray, Bioaccumulation

## Introduction

Mercury (Hg) is a trace metal naturally occurring in the environment, but anthropogenic activities have changed its distribution and concentrations in coastal ecosystems (Fitzgerald et al., 2007). In that context, aquatic organisms can reflect changes in environmental concentrations because Hg suffers high bioaccumulation and in its organic form, methyl-mercury (MeHg) it biomagnifies along food chains. Consequently, higher trophic level species, including human populations, are potentially exposed to Hg contamination and its negative effects (Streets et al., 2019).

Predatory fishes, like elasmobranchs, often present higher Hg concentrations compared to other fish species (Wang and Wang, 2019). Slow growth, late maturation, high trophic level and other characteristics particular to this group contributes to the more efficient bioaccumulation of contaminants (Gelsleichter and Walker, 2010). Among elasmobranchs, batoids (e.g. stingrays, skates, and guitar fishes) are potentially more exposed to contaminants by inhabiting benthic habitats (Frisk, 2010), where Hg concentrations (Lamborg et al., 2014) and bioavailability (Signa et al., 2017) are generally higher compared to adjacent water column. In a recent review, Bezerra et al. (2019) discussed Hg accumulation trends in batoid species worldwide and highlighted the scarcity of contamination assessments, especially for the South Atlantic Ocean, despite their importance as benthic predators and high occurrence in fisheries production as by-catch.

To date, for the South Atlantic Ocean, there is only a few studies reporting total Hg levels in batoid species, *Hypanus guttatus* (Lacerda et al., 2016); *Sympterygia bonapartei* and *Myliobatis goodei* (Marcovecchio et al., 1988); *Zapteryx brevirostris* (Muto et al., 2014); and *Dasyatis margarita* (Ntow et al., 1989). Therefore, making difficult the understanding of the biological and ecological factors influencing Hg uptake and accumulation. Also, based on such few species and locations reported on those studies, it is still impossible to compare the situation of batoid in the South Atlantic Ocean with other areas of the world's oceans. To help improve this situation, the present study aims to understand how ecological and biological factors (e.g. size, weight, sex, diet,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{15}\text{N}$ ) affect the Hg levels in five batoid species occurring in the continental shelf of the Northeastern Brazilian coast. The results allowed the evaluation of the potential exposure risk to humans that consume these batoid species and to contribute to the limited literature of contamination assessments in batoids worldwide.



## Material and Methods

Batoid samples were obtained from artisanal fishery vessels at Icaraí beach, Ceará State, Northeastern Brazil (Lat. 03°67'S; Long. 38°67'W) between March and July 2015. Ceará state is part of the East Brazilian Shelf, a region with meso-tide regime under the influence of the North Brazil current. This region has annual average surface temperature of 28°C and oligotrophic waters with a low primary productivity (Sherman and Hempel, 2009). Local climate varies from semiarid to sub-humid regimes with annual precipitation of 700 mm to 1,200 mm (Lima et al., 2000). Fishery production is predominantly artisanal corresponding to 78.2% of all fishing fleets, and responsible for 64.7% of fish captured in the Ceará state (IBAMA, 2002).

Batoid species were captured using bottom long line and gill-net. Taxonomic identification, life stage and diet were based on the literature for each species: *Aetobatus narinari* - Whitespotted eagle ray (Bassos-Hull et al., 2014; Schluessel et al., 2010), *Rhinoptera bonasus* - Cownose ray (Collins, 2005; Smith and Merriner, 2006), *Hypanus americanus* - Southern stingray (Nunes, 2015; Silva, 2005), *Hypanus guttatus* - Longnose stingray (Silva et al., 2001; Silva, 2005) and *Gymnura micrura* - Smooth butterfly ray (Yokota et al., 2013; Yokota and Carvalho, 2017). Individual weight and disk width (DW) were determined by digital scale (0.1 g precision), and measure tape (0.1 cm precision), respectively. Sex was determined by the presence of clasper.

The muscle samples from the pectoral fins of each individual were freeze-dried upon arrival in the lab. Moisture content was calculated for each species and used to report the results on a wet weight basis. All species showed average moisture content of 77%, except *Aetobatus narinari* that presented a slightly but significantly lower average (75%) ( $F = 31.2$ ,  $p < 0.05$ ).

Total Hg concentrations were quantified by cold vapor atomic absorption spectrophotometry (CV-AAS). The average limit of detection (LOD) was 0.7 ng.g<sup>-1</sup>. Validation of the methods was obtained by simultaneous analysis, in duplicate, of certified reference material (Mussel Tissue ERM-CE 278K) with recovery of 113 ± 35%.

MeHg and stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{15}\text{N}$ ) were determined in selected samples, based on size and total Hg concentration as criteria. We selected sub-samples of the large, medium and small animals (Table 1). In species with a low range of size, animals with the highest and lowest total Hg concentrations were selected.

To quantify MeHg, approximately 100 mg of muscle samples were placed in an oven at 68 °C for 3-4 h with 3.0 mL of 25% KOH/methanol (degree HPLC) in the dark to avoid possible degradation of MeHg (EPA-Method 1630., 2001; Lian et al. 1994). The subsequent ethylation was made using 200 µL of 2 M acetate buffer (pH 4.5) followed by 30 µL of the sample and 50 µL of tetraethyl sodium borate (1%) (Taylor et al. 2011). The quantification was obtained with a GC-AFS (MERXTM Automated Methyl Mercury Analytical System, Brooks Rand, USA). Certified standard (DOLT-2) was included in every sample batch yielding a recovery of  $104 \pm 6\%$ . The limit of detection was  $0.5 \text{ ng.g}^{-1}$  (Ellison et al., 2002).

The stable isotopes ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) were quantified in a continuous-flow isotope-ratio mass spectrometer (Delta V Advantage, Thermo Scientific, Germany) coupled to an elemental analyzer (Flash 2000) using 1 mg of lyophilized sub-samples. Isotopes concentrations are expressed in the conventional delta ( $\delta$ ) notation relative to Pee Dee Belemnite for  $\delta^{13}\text{C}$  and atmospheric  $\text{N}_2$  for  $\delta^{15}\text{N}$  (Peterson and Fry, 1987).

To estimate the risk of human exposure to MeHg, we use equation (1) described by Vieira et al. (2015), where C corresponding to batoids Hg concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  wet weight), I is the human ingestion per capita, where we adopt the rate of fish consumption of the region's population ( $35.6 \text{ g.day}^{-1}$ ) reported by Sartori and Amancio (2012), and W is the adult average body weight (70 kg).

$$E = \frac{C \times I}{W} \quad (\text{Equation 1})$$

The calculated exposure levels (E) were derived from equation (2) to assess the Hazard Quotient (HQ) for each species (Newman and Unger, 2002).

$$HQ = \frac{E}{RfD} \quad (\text{Equation 2})$$

Where, RfD is the reference dose from the World Health Organization ( $0.1 \text{ } \mu\text{g}_{\text{MeHg}} \cdot \text{kg}_{\text{body weight}}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ ; WHO, 2008). Outliers data were identified and removed from subsequent statistical analysis. Shapiro-Wilk test was employed to test normality assumptions. Non-parametric Kruskal-Wallis test was used to compare DW, weight, Hg concentrations among species and Man-Whitney test was employed to compare differences

between males and females. Scatterplots of Hg/DW and  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$  plots were used to observe the relationship between size and Hg concentrations and the influence of feeding ecology of the sampled species on their Hg content. All significance tests were conducted using an alpha value of 0.05 (95% confidence). Graphs and statistical tests were performed using Microsoft® Office 2016 (Microsoft Corporation, 2016) and Copyright© StatSoft. Inc. (1984-2011).

## Results

A total of 56 individuals from the five species (*Hypanus americanus*, *H. guttatus*, *Aetobatus narinari*, *Rhinoptera bonasus* and *Gymnura micrura*) were assessed. Species feeding habit, life stage, disc width, weight, total Hg and MeHg concentrations, and stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) are presented in Table 1.

**Table 1.** Median and range of total Hg concentrations, diet composition,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  stable isotope ratios, life stage, and biometric information (disc width (DW)) of five batoid species from Ceará coast, NE Brazil.

Common name (Scientific name)	Feeding habit <sup>a</sup>	Diet	Life Stage <sup>b</sup>	DW (cm)	Weight (kg)	Total Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Southern stingray ( <i>H. americanus</i> )	C	Molluscs	A	74	10	300	-14.4	11.4
		Crustacean Fishes		52 – 91 (n = 12)	4 – 22 (n = 12)	200 – 1,197 (n = 12)	-15.4 – -13.9 (n = 4)	8.7 – 13.6 (n = 4)
Longnose singray ( <i>H. guttatus</i> )	C	Molluscs	J/A	32	0.7	56	-14.7	11.1
		Crustacean Fishes		11 – 72 (n = 17)	0.1 – 11 (n = 16)	1 – 1,089 (n = 17)	-15.3 – -13.7 (n = 7)	8.7 – 13.9 (n = 7)
Smooth butterfly ray ( <i>G. micrura</i> )	C	Crustacean Fishes	J/A	48	1	176	-14.3	13.0
				24 – 58 (n = 6)	1.1 – 1.8 (n = 6)	42 – 417 (n = 6)	-14.7 – -13.8 (n = 3)	11.8 – 15.8 (n = 3)
Cownose ray ( <i>R. bonasus</i> )	D	Bivalves	NB/A	35	0.5	10	-14.8	9.5
				30 – 90 (n = 9)	0.3 – 9 (n = 9)	4 – 32 (n = 9)	-15.5 – -14.0 (n = 3)	9.2 – 13.5 (n = 3)
Spotted eagle ray ( <i>A. narinari</i> )	D	Bivalves	J	41	0.8	6	-15.1	9.7
				33 – 48 (n = 12)	0.4 – 1.2 (n = 12)	1 – 22 (n = 12)	-16.1 – -14.4 (n = 4)	9.4 – 10.3 (n = 4)

<sup>a</sup> D – Durophagous; C – Carnivorous.

<sup>b</sup> NB – Newborn; J – Juvenile; A – Adult.

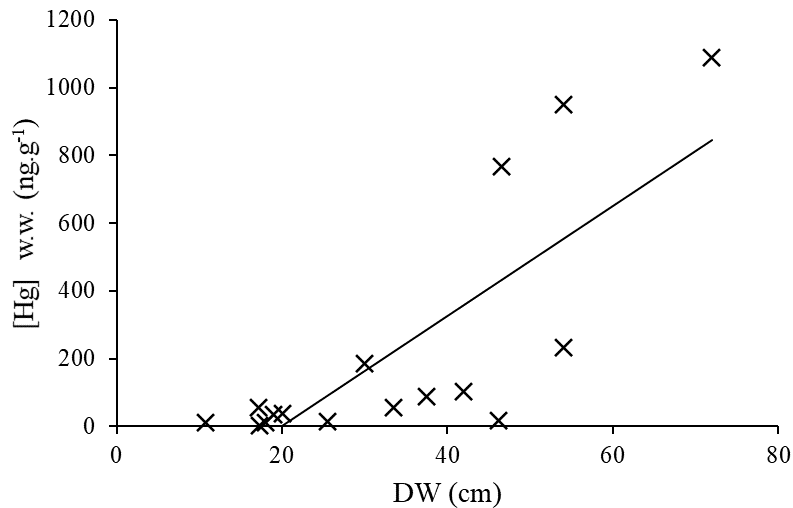
Total Hg concentrations were highest in *H. americanus* ( $300 \pm 112$  ng.g<sup>-1</sup>), but not significantly different than *G. micrura* (median of  $176 \pm 68$  ng.g<sup>-1</sup>) ( $U = 15$ ,  $p > 0.05$ ), followed by *H. guttatus* ( $56 \pm 90$  ng.g<sup>-1</sup>), *R. bonasus* ( $10 \pm 3$  ng.g<sup>-1</sup>) and *A. narinari* ( $6 \pm 2$  ng.g<sup>-1</sup>) (Table 1).

The genus *Hypanus*, in contrast to the other species, presented MeHg concentrations above the safety limits for human consumption (Table 2). All individuals of *H. americanus* and three of *H. guttatus* showed MeHg concentrations above the maximum level allowed by the World Health Organization ( $100 \text{ ng.g}^{-1}$ ), however only one individual of each species presented Hg concentrations above the safety limits established by Brazilian legislation for predatory species ( $1,000 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Correlations between Hg levels and DW were only significant for *H. guttatus*. Concentrations showed an accentuated increase with animal size for this species (Fig. 1).

**Table 2.** MeHg percentages (w.w. basis), exposure level (E) and hazard quotient (HQ) of five batoid species from Ceará coast, NE Brazil.

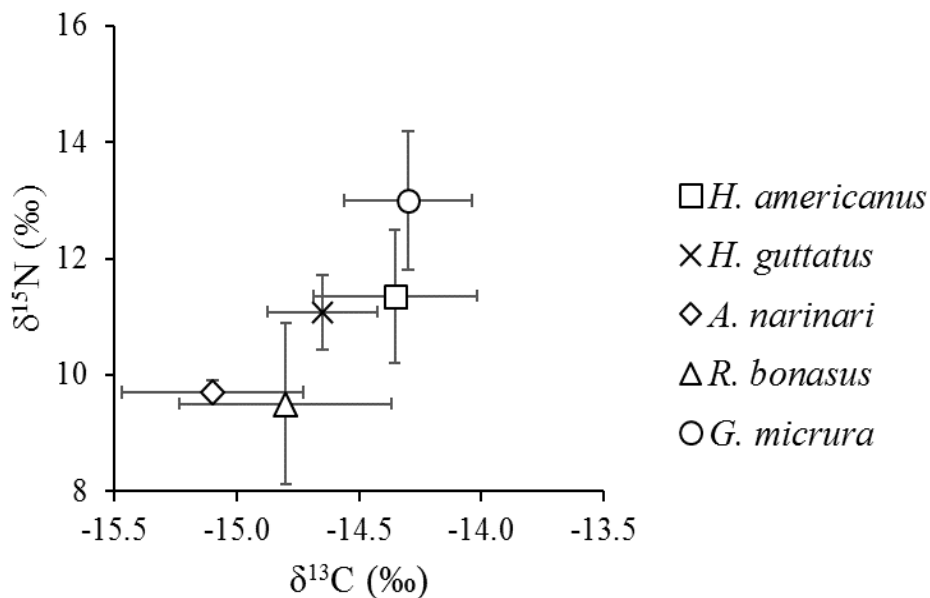
Common name (Scientific name)	MeHg (%)	E ( $\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$ )	HQ
Southern stingray ( <i>H. americanus</i> )	103 92 – 116 (n = 5)	162 475 – 162	1.6 1 – 4.8
Longnose singray ( <i>H. guttatus</i> )	128 88 – 151 (n = 6)	280 25 – 663	2.8 0.2 – 6.6
Smooth butterfly ray ( <i>G. micrura</i> )	47 41 – 97 (n = 3)	21 11 – 97	0.2 0.1 – 0.9
Cownose ray ( <i>R. bonasus</i> )	20 17 – 44 (n = 3)	1.4 1 – 4	0.01 0.01 – 0.04
Spotted eagle ray ( <i>A. narinari</i> )	45 15 – 75 (n = 4)	3 0.8 – 5.1	0.02 0.009 – 0.05

The genus *Hypanus* displayed a higher MeHg/Hg ratio among the batoid species studied. Virtually all Hg measured in muscle tissues of *H. americanus* and *H. guttatus* was MeHg (Table 2). In contrast, *G. micrura*, *A. narinari* and *R. bonasus* exhibited 47%, 44% and 22% MeHg/Hg ratio, respectively (Table 2). Only one specimen of *G. micrura* showed a higher proportion (97%). MeHg, similar to total Hg concentrations, presented significant and strong correlation with DW in *H. guttatus*. However, no significant correlation was found between MeHg concentrations and size in the other species.



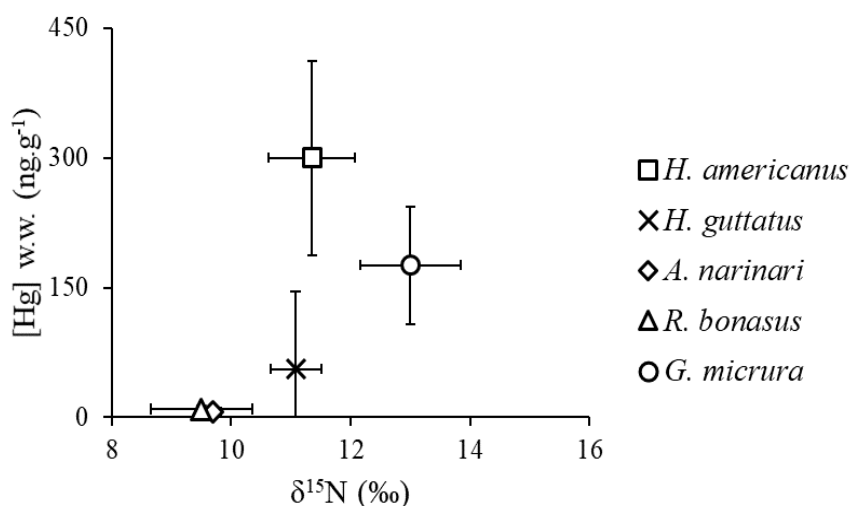
**Figure 1.** Total Hg bioaccumulation curve for *H. guttatus* from the Ceará coast, NE Brazil.

Differences in Hg concentration and size between male and female were not statistically significant for *H. guttatus* ( $U=10$ ,  $p > 0.05$ ; Size:  $U=15$ ,  $p > 0.05$ ), *A. narinari* ( $U=15$ ,  $p > 0.05$ ; Size:  $U=14$ ,  $p > 0.05$ ) and *R. bonasus* ( $U=5$ ,  $p > 0.05$ ; Size:  $U=7$ ,  $p > 0.05$ ). The species *H. americanus* and *G. micrura* were composed mostly of male and female specimens, respectively, which prevented us to test for sex differences in Hg concentrations.



**Figure 2.** Median ( $\pm$  Standard error) isotopic ratios ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{15}N$ ) for stingrays from the northeastern Brazilian coast.

Highest  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  ratios averages were observed in *G. micrura*, followed by *H. americanus* and *H. guttatus*, whereas *R. bonasus* and *A. narinari* presented the lowest (Fig.2). However, these observed differences were not statistically significant ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $H=4.4$ ,  $p > 0.05$ ;  $\delta^{15}\text{N}$ :  $H=5.6$ ,  $p > 0.05$ ). Considering the relationship between stable isotopes and Hg concentrations it was possible to observe a general increase in concentrations with increases in  $\delta^{15}\text{N}$  ratios for all species, except *H. americanus*, which presented the highest median Hg concentrations (Fig.3). *H. guttatus* was the only species that presented a significant correlation between Hg concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  ( $r = 0.83$ ,  $p < 0.05$ ) (Fig. 4). The other species showed no significant correlation, between Hg concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$ .



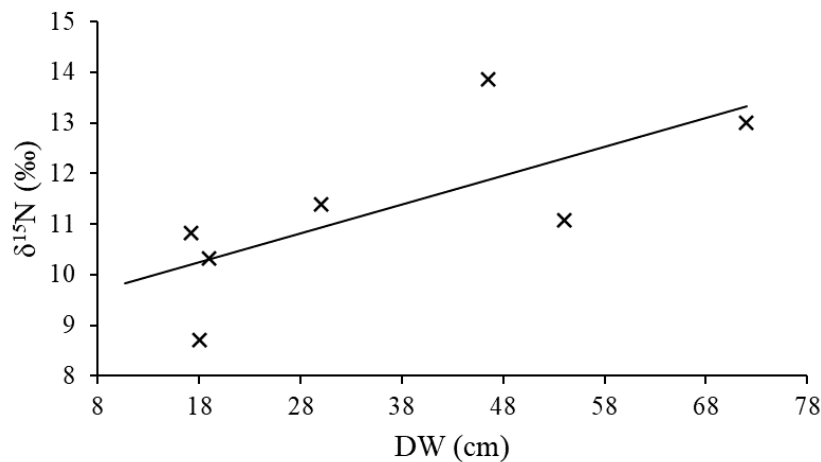
**Figure 3.** Median concentrations of Hg ( $\pm$  Standard error) concentration in the function of  $\delta^{15}\text{N}$  variation for each stingray species.

The median values of HQ calculated for genus *Hypanus* surpass the reference level of exposure (RfD) (Table 2). Three individuals of the *H. guttatus* and all individuals of *H. americanus* showed  $\text{HQ} > 1.0$  relative to the RfD, that it is considered the level to cause adverse effects to consumers.

## Discussion

Diet is an important factor that drives Hg and MeHg concentrations in fish species, due to its capacity to biomagnify along the food web (Chumchal et al., 2010; Clarkson and Magos, 2006; Li et al., 2009; Moura and Lacerda, 2018). In elasmobranchs, Pinho et al. (2002) found relationship between the Hg concentrations and feeding habits when analyzing sharks from Brazilian offshore waters. For batoids, Bezerra et al. (2019) shown

similar results, where Hg concentrations are generally higher in crustacean feeders compared to zooplankton feeders. In the present study, the highest Hg concentrations were found in *H. americanus*, which presents diets mainly composed of crustaceans and some fishes, and *G. micrura*, a strictly piscivorous species (Figueiredo, 1977; Tilley, 2011). In contrast, *A. narinari* and *R. bonasus* presented the lowest Hg concentrations likely because their diet is mainly composed by mollusks (Figueiredo, 1977). Except for *H. guttatus*, which presented Hg concentrations above that found by Lacerda et al. (2016) for the same species, none of the sampled species have been previously reported regarding Hg levels which hamper direct comparisons with our results.



**Figure 4.** Variation in the diet, expressed as  $\delta^{15}\text{N}$  ratios, for *H. guttatus* according to size.

Another important aspect of Hg accumulation is its relationship with size, in which older/larger fishes generally present higher Hg content. That is the case for many predatory bone fish (Junqué et al., 2018; Stafford and Haines, 2001), as well as elasmobranch species (Murillo-Cisneros et al., 2018; Taylor et al., 2014; Sandoval-Herrera et al. 2016). We found a significant positive correlation between Hg concentrations and size in *H. guttatus* ( $r_{\text{spearman}}=0.79$ ), which was attributed to differences in diet between juveniles and adults. Ontogenetic shifts in diet was previously described for this species (Silva et al., 2001) with juveniles presenting higher frequency of invertebrates in the stomach, while adults presented some fish species. A positive relationship between  $\delta^{15}\text{N}$  and size found in this same species is an important evidence of ontogenetic shifts. Nielsen et al. (2019) and Park et al. (2018) comparing the stomach content and isotopic signature in Greenland sharks and Walleye

pollock, respectively, found differences in  $\delta^{15}\text{N}$  signatures between individuals with distinct diet composition.

The same author also described a similar diet shift for *H. americanus*, but because we only analyzed adult specimens a clear relationship between Hg concentrations and size was not observed.

Although the increase in size is not related to a rise in Hg concentrations. When the growth rate is higher than bioaccumulation, it is possible to see a reduction in Hg concentrations (Pinho et al., 2002). These factors are possible explanations for the absence of a significant correlation between Hg concentrations and length in the studied species, except for *H. guttatus*.

Among the Hg chemical compounds, MeHg deserves a special attention because of the high toxicity and longer residence time in the organism (WHO, 1990; Bisinoti and Jardim, 2004). In our study, only the genus *Hypanus* presented the majority of their Hg content as MeHg (>100%), while the other species showed lower proportions, varying from 20% to 47%. The relative contents of MeHg found in *A. narinari* and *R. bonasus* are in agreement with their diet, which is composed mostly by invertebrates (Collins, 2005; Schluessel et al., 2010). A similar result was found by Pinho et al. (2002) in shark species from the Brazilian coast, in which the piscivorous *Squalus mitsukurii* presented higher MeHg content relative to the total Hg concentration than *Mustelus canis*, an invertebrate feeder.

The  $\delta^{13}\text{C}$  ratios observed in all the studied species corroborate a coastal water feeding habitat (Ben-David et al., 1997; Hobson et al., 1997; Peterson and Fry, 1987). We found no statistically significant differences in  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  among species, however, a clear increase in Hg concentration was observed in species enriched in  $\delta^{15}\text{N}$ . This pattern was previously reported in sharks from the Western Atlantic Ocean (Taylor et al. 2014) and the North Atlantic (Newman et al. 2011), where increases in Hg concentrations were positively correlated with  $\delta^{15}\text{N}$ .

*A. narinari*, *R. bonasus*, and *G. micrura*, which present low MeHg percentage, showed calculated HQ values below the reference dose, which means the level of exposure does not cause a threat to consumers, but these species are not frequently consumed because of the low quality of their meat (Figueiredo, 1977). Although the genus *Hypanus* showed high median HQ value with concentrations above the safety limits for human consumption. These species, differently from another one, presented a high MeHg



percentage and are commonly commercialized in the northeastern Brazilian fish market (Spanopoulos-Zarco et al., 2014).

## **Conclusion**

Our results contribute to the scarce number of studies on the Hg distribution in batoid species in the South Atlantic, and it is the first study simultaneously presenting MeHg content and stable isotopes signatures in stingrays from this basin. Animal size and feeding ecology were the main factors influencing variation in Hg concentrations. However, due to a small sample size for some species we urge future studies to collect a higher number of individuals, and including juvenile and adult specimens, in order to assess any eventual variation in Hg levels due to ontogenetic shifts. Moreover, the genus *Hypanus* presented high MeHg levels and high risk of exposure to humans consuming them. We found three individuals of *H. guttatus* and all individuals of *H. americanus* containing Hg levels above the consumption limit. That is especially concerning for local coastal populations that present a high consumption rate of these fisheries and may be impacted from potential adverse effects from Hg concentration.

## **Acknowledgements**

We thank CNPq Proj. no. 405.244/2018-5 and FUNCAP proj. No. INT-00159-00009.01.00/19 for supporting this research. The Laboratory of Environmental Sciences (Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro) is supported by FAPERJ E-26/210.064/2018. In part this study was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

### 7.3 Contrasting Mercury Bioavailability in the Marine and Fluvial Dominated Areas of the Jaguaribe River Basin, Ceará, Brazil <sup>3</sup>

#### Resumo

Este estudo avalia a influência de fatores ambientais e biológicos sobre as concentrações de mercúrio (Hg) na fauna aquática na Bacia do Baixo Jaguaribe (LJRB) – NE, Brasil. Duas campanhas realizadas em 2015 nas áreas de influência fluvial (FDA) e marinha (MDA) resultaram em 830 organismos de 16 espécies coletadas (nove de peixes e sete de invertebrados). Entre os invertebrados, a maior concentração de Hg ocorreu no caranguejo *Callinectes bocourti* (201 ng.g<sup>-1</sup>), enquanto entre os peixes a maior concentração foi encontrada na Ubarana, *Elops saurus* (109 ng.g<sup>-1</sup>), ambos carnívoros e de alto nível trófico (TL). A comparação intraespecífica mostrou concentrações significativas de Hg maiores em indivíduos capturados na MDA. Além disso, a taxa de bioacumulação de Hg no camarão *Litopenaeus vannamei* também foi muito maior na MDA. Esses resultados apontam para um controle concomitante da biodisponibilidade de Hg por variáveis físico-químicas ao longo do gradiente estuarino da LJRB.

<sup>3</sup> Moura, V.L.; Lacerda, L.D. Contrasting Mercury Bioavailability in the Marine and Fluvial Dominated Areas of the Jaguaribe River Basin, Ceará, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2368-7>

## **Contrasting mercury bioavailability in the marine and fluvial dominated areas of the Jaguaribe River Basin, Ceará, Brazil**

Victor Lacerda Moura<sup>1</sup>; Luiz Drude de Lacerda<sup>1</sup>

1 – Coastal Biogeochemistry Laboratory, LABOMAR, Federal University of Ceará, Av. Abolição 3207, Meireles, Fortaleza 60.165-081, CE, Brazil.

Author e-mail: victuh00@gmail.com

Telephone: +55 85 33667038

### **Abstract**

This study evaluates the influence of environmental and biological factors upon the mercury (Hg) concentrations in the aquatic fauna in the Lower Jaguaribe River Basin (LJRB) – NE, Brazil. Two campaigns conducted in 2015 in the fluvial (FDA) and in the marine-dominated (MDA) areas resulted in 830 organisms from 16 species collected (nine of finfish and seven of invertebrates). Among the invertebrates, the highest Hg concentration occurred in the crab *Callinectes bocourti* (201 ng.g<sup>-1</sup>), while among the finfish the highest concentration was found in the ladyfish *Elops saurus* (109 ng.g<sup>-1</sup>), both carnivorous and of high trophic level (TL). Intra-specific comparison showed significant higher Hg concentrations in individuals captured in the MDA. Also, Hg bioaccumulation rate in the shrimp *Litopenaeus vannamei* was also much higher in the MDA. These results, point to a concomitant control of Hg bioavailability by physical-chemical variables along the estuarine gradient of the LJRB.

**Keywords:** Estuary, mercury, bioaccumulation, biological factors, environmental factors

Mercury (Hg) is widely distributed in the environment mostly due to natural sources and may reach high concentrations even in areas without significant human interference, although anthropogenic activities also contribute significantly with the increase in emissions and the incorporation of Hg into the environment. Being non-essential, Hg becomes fairly harmful to the biota when is present in high concentrations and by the complexity of its biogeochemical cycle that involves chemical species of differing toxicity and bioavailability, results in relatively high human exposure to populations using natural aquatic biological resources (Streets et al. 2017). Bioavailability in the aquatic environment depends on many environmental variables such as water salinity, pH, sulfide concentration,

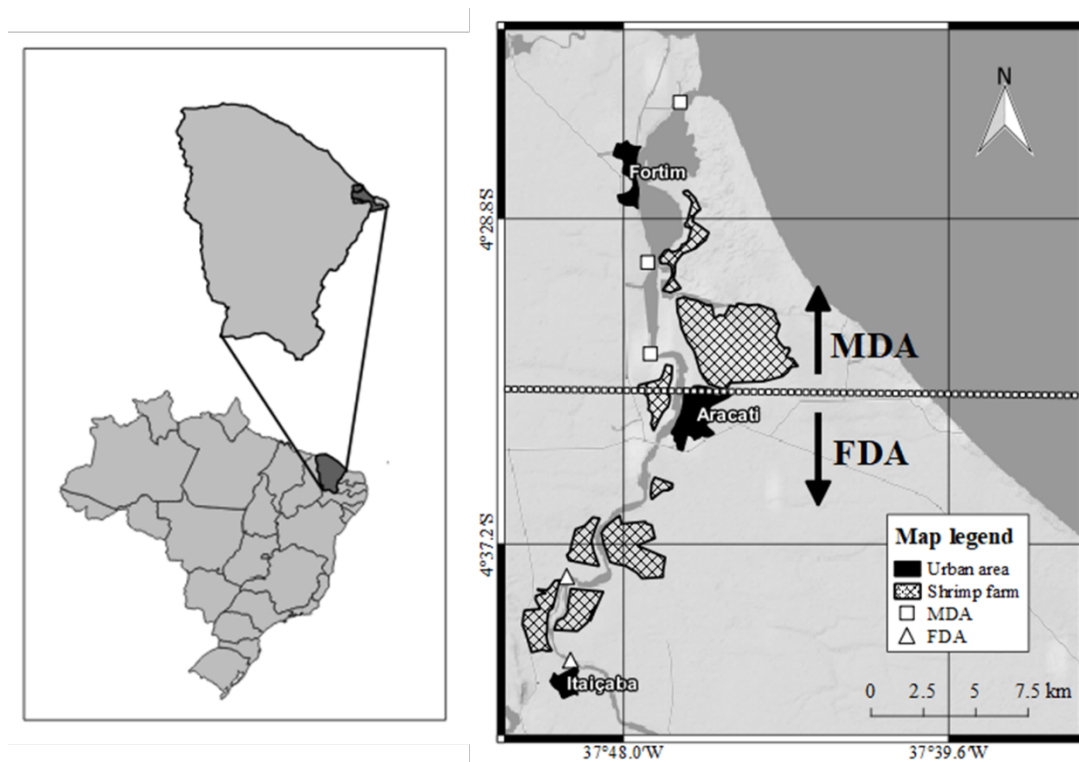
redox conditions and substrate type, that vary both temporally (e.g., seasonal variation) and spatially (e.g., the estuarine gradient). Therefore, the final Hg content of a given organism will be affected by such variables. On the other hand, biological and ecological parameters, such as size, age and, trophic state will also influence Hg concentrations in aquatic organisms (Eagles-Smith and Ackerman 2014).

Contamination by Hg in non-industrialized areas, such as the Jaguaribe River estuary in Northeastern Brazil, is caused mostly by solid waste disposal ( $75 \text{ kg}\cdot\text{year}^{-1}$ ), releases of untreated effluents from urban areas ( $150 \text{ kg}\cdot\text{year}^{-1}$ ) and a small contribution from shrimp farming ( $0.35 \text{ kg}\cdot\text{year}^{-1}$ ) (Lacerda et al. 2011). In addition, natural biogeochemical characteristics and changes in land use, such as the construction of dams, and climate change, can potentialize Hg contamination and increase Hg bioavailability, as suggested by previous studies in that region (Lacerda et al. 2013). However, results are from site specific studies that failed to assess the influence of the estuarine gradient on Hg concentrations. To assess Hg bioavailability along the Jaguaribe River Estuary, this study presents the distribution of Hg in organisms that inhabit two contrasting salinity areas and discuss the relative importance of biological, ecological and environmental factors on Hg bioaccumulation, in order to understand the dynamics of Hg in the trophic web of the estuary and future responses to changing environmental conditions.

## **Materials and Methods**

The LJRB ( $3,275 \text{ km}^2$ ) is located in Ceará State, NE Brazil, under a semi-arid climate with annual precipitation varying between minimum and maximum extremes of 200 and 1,300 mm, distributed in a short rainy season (February-May) with 50 to 200 mm per month, and a long dry season (June-January), with low monthly rainfall varying between 0 and 50 mm (FUNCEME 2017). Two field campaigns were conducted in May and November 2015 in five sampling stations along the estuarine gradient, which extends about 34 km from the Itaiçaba's dam to the sea. Two stations (Itaiçaba and Cabreiro) were established within the fluvial dominated area (FDA) (salinity range from 8.4 – 29.9 and 0.1 – 29.4, in the dry and wet season respectively) and three stations (Vila do Volta, Jardim de Baixo and Fortim) within the marine dominated area (MDA) (salinity range from 17.7 – 39.1 and 0.2 – 35.3 in the dry and wet season, respectively) (Figure 1). These two sectors were established based

on decadal monitoring of the hydrochemistry and hydrodynamics by Marins et al. (2003) and Lacerda et al. (2013).



**Figure 1** Location map of sampling points, urban areas and shrimp farms in LJR, Ceará.

Specimens of the local aquatic biota were obtained with local fishermen on the same day of their capture and were subsequently grouped according to their river sector and sampling stations. Specimens were packed and preserved in thermal boxes with ice for transportation to the Coastal Biogeochemistry Laboratory of the Federal University of Ceará (UFC/LABOMAR), for further identification, with aid of identification keys. Individual weight and length were measured, using an electronic balance (0.1 g precision) and a caliper and an ichthyometer (0.1 cm precision). Food habit classifications and trophic position of each species were based on the analyses of scientific studies already developed on their diet (Rios 1975; Coelho and Ramos-Porto 1992; Araújo et al. 2004) and the FISHBASE platform ([www.fishbase.org](http://www.fishbase.org)).

Muscle samples were taken from individual specimens of fish and crabs; whereas whole-body soft tissue (without exoskeleton and shells) were pooled from 5 to 10 individuals of gastropods, bivalve mollusks and shrimps. Samples were preserved by lyophilization soon after sampling. Duplicate dry sub-samples weighting approximately 0.5 g were digested in

Teflon tubes with 10 mL of HNO<sub>3</sub> (65%), left at room temperature for one hour and then put in a MARS CEM microwave digester at 200°C for 30 minutes. After digestion, 1 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added to each tube, transferred and diluted in volumetric flasks to 100 mL. Total Hg concentrations were quantified by cold vapor atomic absorption spectrophotometer (CV-AAS), in a NIC RA-3 (NIPPON ®) spectrophotometer. The average detection limit (LD) was  $3 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$ . Validation of the results was obtained by simultaneous analysis, in duplicate, of certified reference material (ERM CE278K – mussel tissue), with an average recovery of 81%.

Bioaccumulation curves were made to relate biometric data with the Hg concentrations of each species with  $n > 10$ . Normality of the data was evaluated by Shapiro-Wilk test. ANOVA and Kruskal-Wallis tests were used to compare Hg concentrations in species of different feeding habits. Spatial differences in Hg concentrations between the same species sampled in different sectors (FDA and MDA), were evaluated through the comparison test of two groups of independent specimens, being the Student's t-test for parametric data and the Mann-Whitney test for the non-parametric. The significance value used for the tests was 95% ( $p < 0.05$ ). Statistical tests and the preparation of graphs were done with Past 3.05 (Copyright Hammer 1999-2015) and Microsoft® Office 2010 (Microsoft Corporation 2010).

## Results and Discussion

Sixteen species of the local fauna were collected in the LJRB; five species of fish (Siluriformes, Mugiliformes and Perciformes) and two crustaceans were sampled from the FDA, totaling 216 organisms. From the MDA, eight fish species (Perciformes, Mugiliformes and Elopiformes), four crustaceans and three mollusks (Veneroidea, Ostreoida and Neogastropoda) were collected, totaling 604 organisms (Table 1).

Only two crustaceans and two fish species were collected from both river sectors: the crab *Callinectes danae*, the shrimp *Litopenaeus vannamei*, and the fishes *Eugerres brasiliensis* and *Mugil curema*. All are capable of supporting large variation in salinity and displaying migratory behavior, excepting the shrimp (Araújo and Santos 1999; Cardona 2000; Turner et al. 2003; Decamp et al. 2003). As for *L. vannamei*, which is an exotic species and which individuals escape from local farms as juveniles or adults, the typical migratory behavior associated with different growth phases does not occur.

Highest Hg concentrations in invertebrates were observed in carnivorous crabs *Callinectes bocourti* ( $201 \text{ ng.g}^{-1}$ ), *C. Larvatus* ( $104 \pm 43 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and *C. Danae* ( $103 \pm 38 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Among the fish, *Elops saurus* ( $109 \pm 15 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and *Menticirrhus americanus* ( $104 \pm 30 \text{ ng.g}^{-1}$ ), both carnivorous, also showed the highest Hg content. Other high trophic level fishes, such as *E. saurus* (TL = 3.5), *M. americanus* (TL = 3.4) and Lutjanus (*L. jocu*, TL = 3.7; and *L. synagris*, TL = 3.9), also showed relatively high concentrations of Hg, probably due to biomagnification through the trophic web. Lowest Hg concentrations were found in shrimps, in particular those sampled from the FDA. Mollusks presented intermediate Hg concentrations relative to the other groups (Table 1). All species with higher Hg concentrations were collected at the MDA.

The recorded Hg concentrations are strongly influenced by feeding habit, both among vertebrates and invertebrates, carnivorous species of higher trophic level always presented the highest Hg concentrations. The lowest Hg concentrations were found in planktivores fishes and in detritivores invertebrates (Figure 2). The omnivorous and detritivores species presented the smallest Hg concentrations, which is directly linked to their diet consisting primarily of algae, microcrustaceans, polychaetes, organic remains and sediments (Coelho et al. 2013). Among the carnivorous fish *Centropomus parallelus* showed particularly low concentrations ( $39 \pm 12 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and this is, probably, due to the small size (juveniles) of this species sampled. Tonini et al. (2007) reported that juveniles of *C. parallelus* have their diet composed of fish larvae, microcrustaceans and shrimps, including *Litopenaeus vannamei*, analyzed in the LJRB that presented the lowest Hg concentrations, differing from adults whose diet consists mostly of adult fishes and crustaceans (Muller et al. 2015). The carnivorous snail *Pugilina morio* ( $49 \pm 12 \text{ ng.g}^{-1}$ ), among the invertebrates, also showed relatively low Hg concentrations, its diet constituted mostly of filter feeding bivalves (Rios 1975) that show low Hg/MeHg ratios meaning that only a small fraction of bioavailable mercury is assimilated by *P. morio*.

**Table 1** Location, group, sampled species, sample number (n), feeding habit, trophic level (TL), length, weight and total Hg concentration (mean  $\pm$  standard deviation) of species collected in LJRB. \*Species with significant ( $p < 0.05$ ) higher Hg concentrations in MDA than in FDA; \*\*Not available.

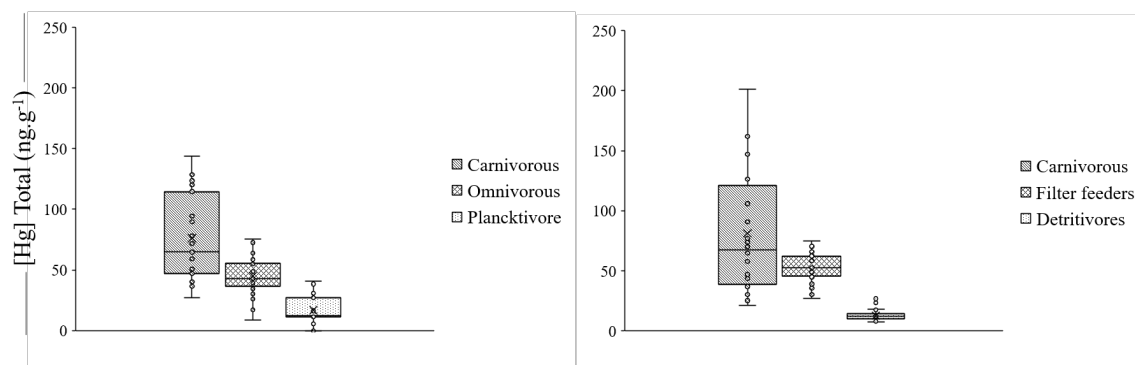
Area	Group	Species (n)	Feeding Habit (TL)	Length (cm)	Weight (g)	[Hg] (ng.g <sup>-1</sup> )
Fluvial Dominated Area	Pisces	<i>Cathorops spixii</i> (26)	Omnivorous (3.3)	27 $\pm$ 9	203 $\pm$ 106	50 $\pm$ 16
		<i>Centropomus parallelus</i> (3)	Carnivorous (3.8)	20 $\pm$ 5	58 $\pm$ 51	39 $\pm$ 12
		<i>Eugerres brasilianus</i> (7)*	Omnivorous (3.3)	N.A.**	N.A.**	31 $\pm$ 9
		<i>Mugil curema</i> (3)	Planktivore (2.0)	26 $\pm$ 4	164 $\pm$ 100	18 $\pm$ 17
	Invertebrates	<i>Callinectes danae</i> (3)*	Carnivorous (3.7)	N.A.**	N.A.**	35 $\pm$ 7
		<i>Callinectes exasperatus</i> (2)	Carnivorous (3.7)	N.A.**	N.A.**	23 $\pm$ 3
Marine Dominated Area	Pisces	<i>Elops saurus</i> (3)	Carnivorous (3.5)	25 $\pm$ 2	76 $\pm$ 21	109 $\pm$ 15
		<i>Menticirrhus americanus</i> (6)	Carnivorous (3.4)	14 $\pm$ 1	28 $\pm$ 8	104 $\pm$ 30
		<i>Lutjanus jocu</i> (6)	Carnivorous (3.7)	13 $\pm$ 2	32 $\pm$ 10	84 $\pm$ 34
		<i>Lutjanus synagris</i> (5)	Carnivorous (3.9)	18 $\pm$ 4	85 $\pm$ 55	61 $\pm$ 15
		<i>Eugerres brasilianus</i> (6)*	Omnivorous (3.3)	12 $\pm$ 1	28 $\pm$ 5	44 $\pm$ 6
		<i>Mugil curema</i> (7)	Planktivore (2.0)	21 $\pm$ 3	104 $\pm$ 67	24 $\pm$ 13
		<i>Gobionellus oceanicus</i> (5)	Planktivore (2.0)	22 $\pm$ 1	32 $\pm$ 7	14 $\pm$ 3
	Invertebrates	<i>Callinectes bocourti</i> (1)	Carnivorous (3.7)	N.A.**	N.A.**	201
		<i>Callinectes larvatus</i> (5)	Carnivorous (3.7)	10 $\pm$ 2	74 $\pm$ 48	104 $\pm$ 43
		<i>Callinectes danae</i> (8)*	Carnivorous (3.7)	N.A.**	N.A.**	103 $\pm$ 38
		<i>Mytella charruana</i> (200)	Filter feeding (2.0)	N.A.**	1 $\pm$ 0.5	52 $\pm$ 8
		<i>Anomalocardia brasiliana</i> (247)	Filter feeding (2.0)	N.A.**	4 $\pm$ 1	51 $\pm$ 14
		<i>Pugilina morio</i> (5)	Carnivorous (3.0)	9	55 $\pm$ 8	49 $\pm$ 12
		<i>Litopenaeus vannamei</i> (100)*	Detritivorous (2.0)	9 $\pm$ 1	5 $\pm$ 2	16 $\pm$ 5

According to Peterson et al. (2017), the feeding habit occupied by each species is an important biological factor contributing to variations of Hg concentrations in biota, as observed in the species captured in the LJRB. Considering both sampled areas, the largest concentrations were found in the carnivorous species, followed by omnivores and planktivores, in the fish group, and by filter feeding and detritivores, among the invertebrates (Figure 2).

In addition to the feeding habit, the trophic position is another element that influences the variation in Hg concentrations, since Hg shows high residence time in organisms, which contributes to the increase in biological transport and hindering elimination, enabling the occurrence of the biomagnification along the trophic web (Bisi et al. 2012). That way, species found at the top of the trophic web, essentially carnivorous, will present higher concentrations in relation to species near the base (Fox et al. 2017).



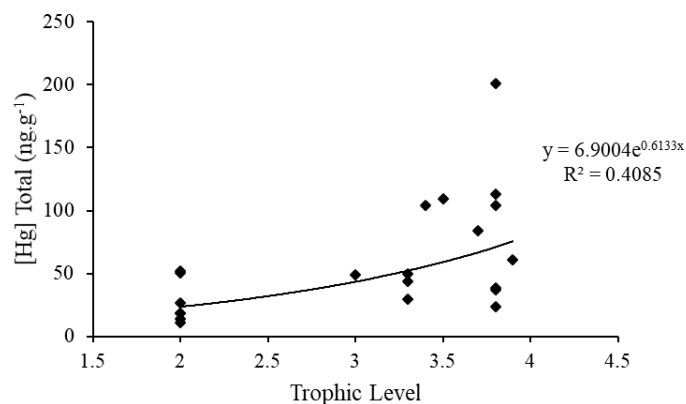
Figure 3 confirms the positive relationship between Hg concentrations and TL. The presence of high trophic levels species displaying relatively low Hg concentrations, however, is due to the inclusion of juvenile individuals that feed basically on small prey rather than a diet essentially piscivorous in their adult stage. Also, carnivorous species with different sizes, distinct life phases and/or with different types of diet (generalist, specialist and opportunist) may also contribute to the large dispersion of concentrations values relative to trophic position. Apart from biological and ecological factors, environmental aspects such as landscape modifications, rainfall regime, salinity, temperature, pH, concentration of organic matter and sulfate control the formation of the bioavailable chemical species of Hg. Therefore, Hg concentrations among organisms of the same species but inhabiting areas along an estuarine gradient may be different (Claveau et al. 2015).



**Figure 2** Average Hg concentrations in fish (A) and invertebrates (B) of the LJRB according to food habit. Values are averages irrespective of taxa.

Along the Jaguaribe Estuary, total Hg concentrations in water and sediment vary little (Lacerda et al. 2013). However, differences in Hg concentrations between organisms of same species captured in both areas of the estuary are significant; those collected in the MDA presented significantly higher Hg concentrations than those sampled in the FDA (the fish *E. brasiliensis*:  $U = 6$ ,  $p < 0.05$ ; the shrimp *L. vannamei*:  $U = 64$ ,  $p < 0.05$ ; and the crab *C. danae*, whose small number of sample hampered statistical analyzes). This strongly suggests that notwithstanding the similar environmental Hg concentrations, its bioavailability should be higher in the MDA relative to the FDA. Although these species display some migratory behavior during spawning or as immature (Rodrigues et al. 2017), all our samples were of non-egged animals and mostly juveniles, thus we believe that we sampled near-sessile individuals and that the difference in Hg concentrations indeed represent differences in Hg

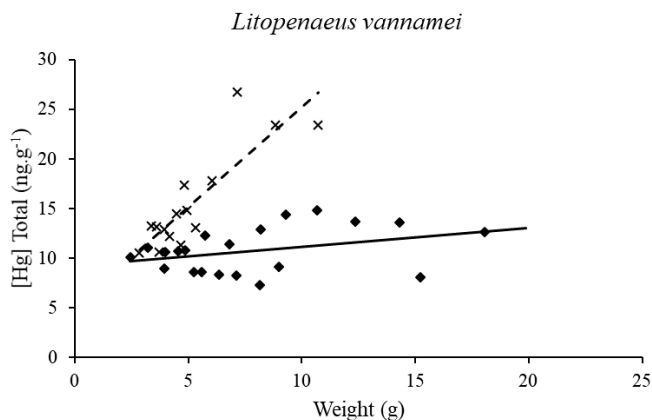
availability. Unfortunately, the small number of species occurring throughout the entire sampled area, presently avoids a generalization of the results for the total biota. These results strongly suggest higher Hg bioavailability in the MDA relative to the FDA.



**Figure 3** Relationship between Hg concentrations and trophic level (TL) of the different species of aquatic organisms from the LJRB, NE Brazil.

Among the species simultaneously occurring in the two regions of the estuary, the white shrimp (*L. vannamei*), due to its source from scaping local farms, probably reflects a stronger site specificity compared to *E. brasiliensis* and *C. danae*. This shrimp showed not only significantly higher concentrations in the MDA, but also a bioaccumulation rate over one order of magnitude higher than in the FDA (Figure 4), confirming a higher bioavailability of Hg in MDA. When comparing literature results on farmed and wild *L. vannamei*, however, our results are much lower than those reported for farmed animals (Delgado-Alvarez et al. 2015) and wild (Ruelas-Inzunza et al. 2004) measured in Mexico, but similar to farmed *L. vannamei* sampled from local Ceará farms (Soares et al. 2011).

Lacerda et al. (2013) noted that in LJRB, the increase of the marine intrusion and the reduction of the river flow, due to landscape modifications such as the construction of dams, intensification of aquaculture, associated with increasing in the frequency and extension of periods of scarce rainfall in consequence of climate change, caused an increase of the residence time of the continental water in the estuarine region. This resulted in higher reactivity of contaminants, in particular Hg, augmenting its bioavailability and concentration in organisms, mostly in species collected in MDA.



**Figure 4** Mercury bioaccumulation in shrimps (*L. vannamei*) in different areas of the LJR, NE Brazil. FDA: filled diamond (◆);  $r^2 = 0.7353$ . MDA: exes (x);  $r^2 = 0.1243$ .

Therefore, our results show that biological factors, in particular feeding habits and trophic level, whereas important controllers of Hg concentrations among species or groups of species of given region, are also strongly affected by regional environmental factors, which eventually control Hg bioavailability and eventually Hg bioaccumulation as demonstrated here for the of the Jaguaribe River estuary.

#### Acknowledgments

This research was funded by Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), Ceará, Brazil. We thank all members of the Coastal Biogeochemistry Laboratory (UFC/LABOMAR) for helping with the sampling and analysis. We thank the reviewers for providing comments that improved the manuscript.

#### 7.4 Mercury Sources, Emissions, Distribution and Bioavailability along an Estuarine Gradient under Semiarid Conditions in Northeast Brazil <sup>4</sup>

##### Resumo

No litoral semiárido do nordeste brasileiro, as mudanças climáticas e no uso do solo próximos às bacias de drenagem afetam a hidrodinâmica e a hidroquímica dos rios, modificando o ambiente estuarino, sua biogeoquímica e aumentando a mobilização de mercúrio (Hg). Isso é particularmente relevante para a maior bacia semiárida da região, o rio Jaguaribe. As principais fontes de Hg para o estuário do Jaguaribe são a disposição de resíduos sólidos, esgoto e resíduos provenientes da carcinicultura, esta última emitindo efluentes diretamente no estuário. A emissão anual total chega a 300 kg. Nesse estuário, a distribuição de Hg no sedimento e no material particulado em suspensão diminui em direção ao mar, enquanto as concentrações de Hg dissolvido aumentam acentuadamente, sugerindo maior mobilização na porção de influência marinha do estuário, dominada por manguezais, principalmente na estação seca. As concentrações de Hg nas macrófitas enraizadas refletem às concentrações de Hg no sedimento, sendo maiores na porção fluvial do estuário, enquanto nas macrófitas aquáticas flutuantes, as concentrações de Hg seguiram as concentrações de Hg dissolvido na água e também foram maiores na estação seca. Animais (peixes e crustáceos) também apresentaram maiores concentrações e bioacumulação na porção de influência marinha do estuário. A variabilidade das concentrações de Hg em plantas e sedimentos corresponde as fontes continentais de Hg. No entanto, o fracionamento de Hg na água e os conteúdos nos animais demonstram uma maior disponibilidade de Hg na porção do estuário sob influência marinha. Os resultados sugerem que o impacto de fontes antropogênicas na biodisponibilidade de Hg é modulado por mudanças ambientais regionais e globais e resulta de um conjunto de características biológicas, ecológicas e hidrológicas. Finalmente, o aumento da aridez devido ao aquecimento global, observado no nordeste do Brasil, bem como em outros litorais semiáridos em todo o mundo, além do aumento do uso excessivo de água, aumenta a biodisponibilidade de Hg, o risco ambiental, a exposição da biota local e a tradição das populações humanas de explorar os recursos biológicos do estuário.

<sup>4</sup>Moura, V.L.; Lacerda, L.D. Mercury Sources, Emissions, Distribution and Bioavailability along an Estuarine Gradient under Semiarid Conditions in Northeast Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. <https://doi.org/10.3390/ijerph192417092>

## **Mercury sources, emissions, distribution and bioavailability along an estuarine gradient under semiarid conditions in NE Brazil**

Victor Lacerda Moura & Luiz Drude de Lacerda

*<sup>1</sup> Laboratório de Biogeoquímica Costeira, Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR, Universidade Federal do Ceará - UFC, Av. da Abolição, 3207, Meireles, CEP 60165-081, Fortaleza, CE, Brazil*

### **Abstract**

In the semiarid coast of northeastern Brazil, climate change and changes of land uses in drainage basins affect river hydrodynamics and hydrochemistry, modifying the estuarine environment and its biogeochemistry and increasing the mobilization of mercury (Hg). In addition, rapid economic growth of the region results in new Hg anthropogenic sources and increasing the existing emissions to the estuary. This is particularly relevant to the largest semiarid-encroached basin of the region, the Jaguaribe River. Major Hg sources to the Jaguaribe estuary are solid wastes disposal, sewage and shrimp farming, the latter emitting effluents directly into the estuary. Total annual emission reaches 300 kg. In that estuary, distribution of Hg in sediment and suspended particulate matter decrease seaward, whereas dissolved Hg concentrations increase sharply seaward, suggesting higher mobilization at the marine-influenced, mangrove-dominated portion of the estuary, mostly in the dry season. Concentrations of Hg in rooted macrophytes respond of Hg concentrations in sediment, being higher in the fluvial endmember of the estuary, whereas in floating aquatic macrophytes Hg concentrations followed dissolved Hg concentrations in water and were also higher in the dry season. Animals (fish and crustaceans) showed higher concentrations and bioaccumulation also in the marine-influenced portion of the estuary. Variability of Hg concentrations in plants and sediments agree with continental sources of Hg. However, Hg fractionation in water and contents in the animals respond to higher Hg availability in the marine dominated end of the estuary. The results suggest that the impact of anthropogenic sources on Hg bioavailability is modulated by regional and global environmental changes and results form a conjunction of biological, ecological and hydrological characteristics. Finally, increasing aridity due to global warming, observed in the NE Brazilian region of Brazil, as well as in other semiarid littorals worldwide, in addition to increased water overuse, consequently

augment Hg bioavailability and environmental risk and exposure of the local biota and the traditional human populations exploiting the estuary's biological resources.

**Keywords:** mercury, emission factors, speciation, sediments, water, biota, estuary

## **Introduction**

Heat accumulation in the oceans and sea level rise due to global warming, coupled with decreased river flows by dam construction, accentuated by reduction in annual rainfall in most semiarid regions, makes marine forcing onto estuarine regions more extreme. Changes in estuarine hydrodynamics result in profound modification of their biogeochemistry, particularly in the mobilization and increase of the bioavailability of pollutants, among these, the highly toxic mercury (Hg). Additionally, an accelerated development of economic activities concentrated in the coastal zone is augmenting Hg loads from anthropogenic sources to estuaries. In a scenario where regional and global changes are strengthening, increasing exposure to Hg should be maximized, which results from significant increases in Hg availability. This process also significantly impacts on marine biological resources and human exposure risk (Stern et al., 2012, Lu et al., 2018, Lacerda et al., 2020).

The mobilization and changes in availability of Hg caused by environmental changes is highly influenced by season, particularly in regions with well-defined rain and dry periods, such as those under semiarid climate. During the short rainy season, higher river fluxes reduce the residence time of fluvial waters inside the estuary and the export of continental-derived materials, including their pollutant load, to the continental shelf (Dias et al., 2011). On the other hand, during the long dry season, small fluvial fluxes, and long residence time of fluvial waters inside the estuary are unable to transport particles from the continental runoff to the sea, accumulating them into the estuary. This is particularly worsened by increasing pollutant emissions from anthropogenic sources.

In tropical semiarid regions, such as in NE Brazil, estuaries are dominated by mangroves that are presently expanding their area following global climate change drivers (Alongi, 2015, Godoy & Lacerda, 2015). These ubiquitous tropical coastal ecosystems promote highly reactive biogeochemical environments that facilitate swift changes in metal speciation, and may increase metal bioavailability (Bergamaschi et al., 2012, Lacerda et al., 2013, Saniewska et al., 2014, Azevedo et al., 2018). The influence of mangroves in the Hg biogeochemistry in tropical and subtropical ecosystems has been reported in recent

publications and irrespective of geographical location suggests a similar and consistent pattern. In summary, there is an export of particulate Hg during the short rainy season, whereas in the dry season, particulate Hg accumulates in the estuary and most Hg exported to the sea is soluble reactive Hg (Bergamaschi et al., 2012, Pei et al., 2019, Lacerda et al., 2020, 2022).

This scenario has been intensified in the past decades due to decreasing annual rainfall and increasing frequency and length of extended droughts (> 3 years-long), maximized by river damming (Godoy et al., 2018, Marengo et al., 2018, Alvala et al., 2019). This has resulted in the augment of Hg concentrations in fish sampled from the marine-influenced portion of estuaries in the semiarid coast of northeastern and southeastern Brazil, as well as increasing exposure to Hg of humans inhabiting the lower reaches of these estuaries (Costa & Lacerda, 2014, Rios et al., 2016, Moura & Lacerda, 2018, Andrade et al., 2018,). For example, Moura & Lacerda (2018) reported Hg accumulation rates in shrimps (*Litopennaeus vannamei*) 10-times higher in the lower marine-influenced portion of the estuary compared with individuals sampled in the fluvial end of the estuary, thus suggesting higher bioavailability of Hg in the lower estuary. Costa and Lacerda (2014) reported increased exposure risk of the tradition human population in the Jaguaribe estuary due to higher Hg content in local fisheries from the lower Jaguaribe estuary. Azevedo et al. (2018) reported increases in total mercury and methylmercury concentrations in fish from the lower Paraíba do Sul River, in the semiarid coast of northern Rio de Janeiro in southeastern Brazil due to extended droughts. Other bioindicators however, need to be studied in conjunction with abiotic compartments and the magnitude of drivers of Hg pollution, to further confirmation of the biogeochemical scenario supposedly created by environmental changes.

Integrative studies on emissions and emission factors of natural and anthropogenic Hg sources, distribution and speciation of Hg along estuarine gradients together with multiple bioindicators are urgently needed. Aquatic macrophytes and animals with different food habits and trophic state are good tools for studying Hg speciation and bioavailability. Different habits (submerged, floating or rooted) in the case of plants and different diets in the case of animals, allow to investigate different uptake pathways of Hg and its bioavailability (Mishra et al., 2009, Lafabrie et al., 2013, Tong et al., 2013, Sitarska et al., 2014, Moura & Lacerda, 2018). Taking this into consideration, this work analyzes the Hg concentrations in water, suspended particles and bottom sediments and in aquatic plants

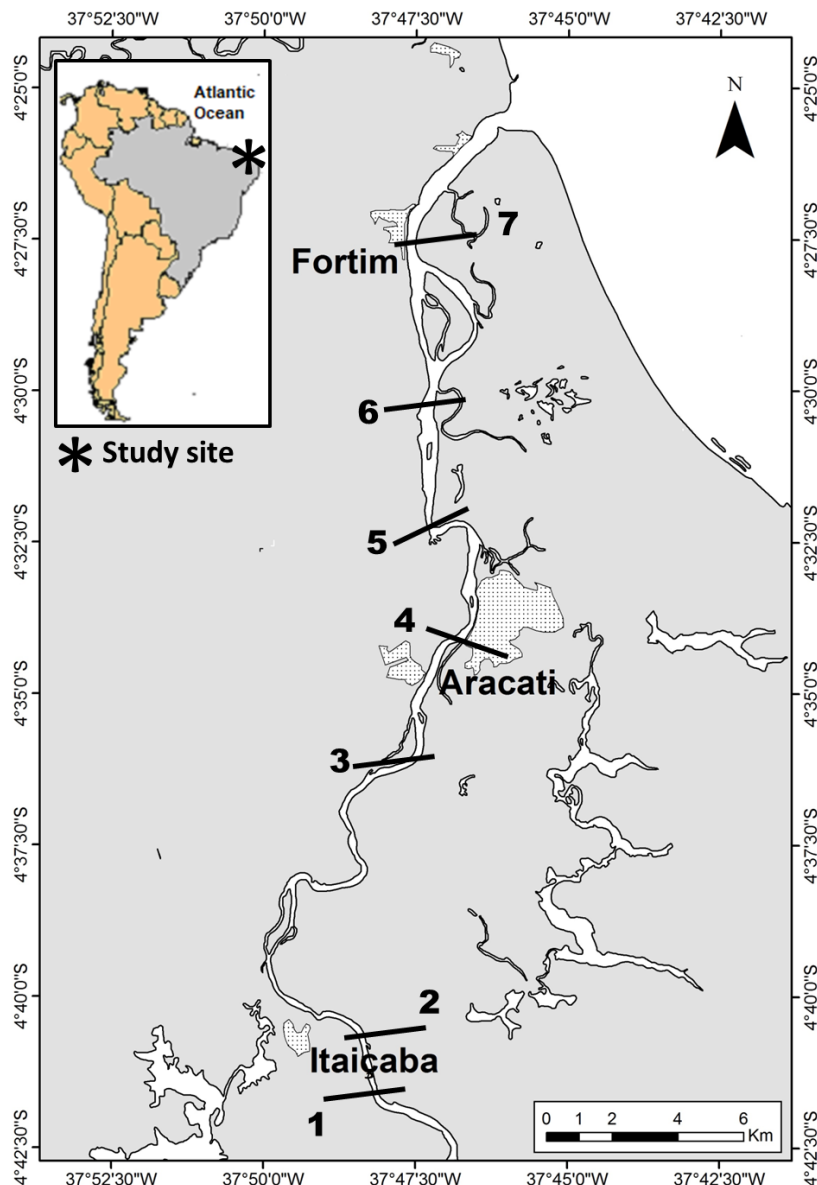
of different habits and animals with different ecological characteristics, in the dry and rainy periods along the Jaguaribe River estuary, the largest river entirely enclosed in the semiarid region of NE Brazil, since the accumulation of Hg in plants and animals is associated with their different life habits that expose them to distinct compartments of the environment and to different Hg fractionation among environmental compartments. Therefore, these organisms are ideal to test the hydro-biogeochemical scenario proposed in earlier studies resultant from global and regional changes.

### **Material and Methods**

The Jaguaribe River Estuary, which is fully inserted in a semiarid environment, encompasses three municipalities: Itaiçaba, Aracati and Fortim, totaling nearly 90,000 inhabitants. Major Hg sources to the estuary are the inadequate disposal of urban solid wastes, untreated sewage and diffuse effluents from agriculture and shrimp farming. Former published inventories of Hg emissions to the Jaguaribe estuary (Lacerda et al., 2011) were available for the beginning of the 21st century. In this study they were updated using more recent statistics on emission factors and the dimensions of major sources. These estimates were performed following methodologies previously detailed in Paula Filho et al. (2015a, b) and Oliveira et al. (2015).

Sampling campaigns were carried out during the rainy and the dry seasons between 2015 and 2019, in five transversal sections along the Jaguaribe River estuary, from the fluvial to the marine endmember, where water and sediments were collected in triplicate from at least 3 points in each section (Figure1).





**Figure 1.** Map showing municipalities and the location of sampling stations along the Jaguaribe River estuary in northeastern Brazil. 1. Upstream Itaiçaba. 2. Downstream Itaiçaba. 3. Cabreiro. 4. Aracati City. 5. Vila Volta. 6. Jardim. 7. Fortim City.

Water samples were collected manually (gloved) inserting Teflon® 250 mL bottles, counter-current and at 10–20 cm of depth, following clean protocols (Bloom and Crecelius, 1983, Marins et al., 2002a). Bottles were double bagged in plastic bags and kept refrigerated for transport. Upon arrival in the laboratory, samples were filtered in pre-ashed glass fiber filters (0.7 $\mu$ ) and acidified with 2 mL concentrated, ultra-pure, Hg-free HNO<sub>3</sub> and maintained in a refrigerator at 4°C. and taken to analysis no longer than 24 hours after

sampling. Particulate material collected in filters were stored in petri discs oven dried at 60°C for 24 h and stored frozen till analysis. Bottom sediments from the top 0-10 cm layer were collected with a pre-cleaned plastic shovel and double-bagged in plastic bags and kept under refrigeration until arrival at the laboratory, where they were oven dried (60°C, till constant weight), powdered, homogenized, preserved in hermetically sealed plastic bottles and stored for subsequent Hg quantification.

The aquatic macrophytes were harvested manually from each station, when available, washed in situ and then placed in plastic bags and transported in a cold chamber. Plant exemplars were stored in the Prisco Bezerra Herbarium of the Federal University of Ceará, Fortaleza, Brazil. All plant samples from each point were composed (n = 5) for better representativeness of the environment and were identified to the lowest possible taxonomic level. The following species were sampled, floating plant species: the water hyacinth *Eichhornia crassipes* (Potentillaceae), rooted submerged species: the Brazilian waterweed *Egeria* sp. (Hydrocharitaceae) and the coontail *Ceratophyllum* sp. (Ceratophyllaceae), rooted emergent: the grasses *Paspalidium paludivagum*, *Blutaparon portulacoides*, *Paspalum* sp. and *Panicum emergens*. Samples were oven dried (60°C, till constant weight), ground with a porcelain pestle and mortar to avoid contamination and stored in pre-cleaned plastic containers till analysis. Selected animals occurring along the entire estuary, but sessile or of small mobility, were also collected from each station when available. Animal species comprised the white shrimp *Litopenaeus vannamei* and fishes *Eugerres brasiliensis* and *Cathorops spixii*. Animals were frozen upon sampling and sub samples of muscle tissues were lyophilized and stored in glass vials till analysis.

Total dissolved Hg (Diss-Hg) was quantified in a Merlin PSA cold vapor atomic fluorescence spectrometer (CV-AFS) after oxidation with 0.2 mL of a bromine monochloride solution (0.1 mL KBrO<sub>3</sub> 1% m/v+0.1mL HCl 20% v/v) at room temperature. After oxidation, 0.1 mL of 1% m/v ascorbic acid solution was used to reduce the excess BrCl. This was followed by a reduction with 10% SnCl<sub>2</sub> solution used for reducing the reactive Hg fraction (Marins et al., 2002a). Filters used were oven dried at 60°C for 24 h. Detection limit, estimated as three times the standard deviation of reagent blanks, was 0.18 ng.L<sup>-1</sup> in water. In all cases, the blank signals were lower than 4% of the respective sample's Hg concentration.

Digestion of dried plant, of lyophilized animal tissues, suspended material and bottom sediment samples was performed similarly, in duplicate. Approximately 0.5 g were weighed in Teflon® tubes and pre-digested for 1 h, in room temperature, with 10 mL of concentrated HNO<sub>3</sub>. The digestion was performed in a microwave oven digester (MARS XPRESS, CEM Corporation) at 200°C for 30 minutes. Then, 1 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added and the final extract transferred quantitatively with MilliQ® water to 100 mL in volumetric flasks. All glassware and materials used were previously washed in a neutral detergent bath followed by immersion for 24 hours in a Hg-free HCl 10% solution. Quantification was performed by cold vapor atomic absorption spectrophotometer (CV-AAS, NIPON® NIC RA-3) after Hg reduction with NaBH<sub>4</sub>. Certified reference standards: dried leaves of aquatic plant *Lagarosiphon major* (BCR 060 with 340 ± 40 ng g<sup>-1</sup> of Hg), animal (ERM BB422 with 601 ng g<sup>-1</sup> of Hg) and estuarine sediment (NIST 1646A with 40 ng g<sup>-1</sup> of Hg), were simultaneously analyzed to evaluate the accuracy and recovery of the method. Recovery for reference materials were averaged 88.4 ± 6.6% for aquatic plants and 101.7 ± 6.3% for animals, the detection limit of the procedure was 0.02 ng.g<sup>-1</sup> and the quantification limit was 0.06 ng.g<sup>-1</sup>. The concentration values were not corrected for the relative recoveries obtained for the certified materials.

The normality and the variance homogeneity of the data was tested. Variance Analysis (ANOVA) and Kruskal-Wallis test were used to compare the concentrations of Hg in plant parts and the Hg concentrations in water, sediment, and animals along the estuary. Bioaccumulation curves were designed, and the Pearson correlation coefficients were applied to observe the relationship between Hg content in animals with their size. These graphics and *Mann-Whitney* test were also used to recognize contrasts between Hg concentrations in animals collected in the marine and fluvial end members. Comparisons between seasons were made thru *t* and Mann-Whitney tests. The significance value used for the tests was 95% ( $p < 0.05$ ). Statistical tests and the preparation of graphs were done with Past 3.05 (Copyright Hammer 1999–2015) and Microsoft® Office 2016 (Microsoft Corporation 2016).

## **Results and discussion**

### *Sources and emissions of Hg*

Major sources of Hg to the Jaguaribe river estuary were first evaluated in 2005 (Lacerda and Sena, 2005) using estimated emission factors from major sources and their

magnitude. In this study were update using the more recent available statistics on urbanization, industries and agriculture occurring in the estuarine basin, also using more recent statistics on emission factors and the dimensions of major sources. These estimates were performed following methodologies previously detailed in Paula Filho et al. (2015a, b) and Oliveira et al. (2015). In summary, industrial sources are still inexistent in the estuarine basin, as was in 2005, and are not considered here. Human population of the three main municipalities increased by 8% relative to 2005, and this increase was considered when calculating emissions by urban sources, which include solid waste disposal and wastewaters. No significant changes in disposal or treatment procedures changed in the past 15 years, therefore emission factors are likely the same as in 2005 and only the correction to the new population data was used to estimate loads from untreated waste waters and, solid urban wastes. There was, however, a huge expansion of shrimp aquaculture, a source presenting very high emission factors for Hg (Lacerda et al., 2011, 2020). Updated emission factors of Hg from these three major Hg sources to the Jaguaribe estuary were estimated as 200 mgHg ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>, for urban waste waters, 400 mgHg ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup> for solid waste disposal and 374 mgHg ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>. Considering the present-day magnitude of major sources and their relative emission factors, estimated annual Hg emissions to the estuarine basin reach 81 kgHg year<sup>-1</sup> for waste waters, 162 kgHg year<sup>-1</sup> and 0.35 KgHg year<sup>-1</sup> from intensive shrimp aquaculture, summing up a total annual Hg load to the basin approximately 243 kg.

### ***Hydrochemistry***

The hydrology and hydrochemistry of the Jaguaribe river estuary were monitored by innumerous studies since the initial works by Marins at al. (2002b, 2004). Salinity, temperature and dissolved oxygen observed in the sampling campaigns fall within the reported range of values for this estuarine environment. In summary, water temperature is high and quite constant throughout the year and along the past two decades of monitoring. Temperature diuturnal variation is around 1.5°C between neap (30.5 °C) and spring (29.0 °C) tides. Year-round temperature variation is slightly larger from 28 to 31 °C. A larger difference in other state parameters, particularly salinity, is observed along the estuary during extreme drought and flood events, when salinity may reach 29 in the fluvial endmember at Itaiçaba in the dry season, while in extreme rainy years, this station registers very low salinity (< 0.1). Along most of the estuary, however, salinity typically varies tidally between 5 to 35. The

estuary main channel is fairly oxic with dissolved oxygen generally  $> 5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Exceptions are tidal creeks dominated by mangroves and those receiving shrimp farm effluents, where oxygen levels can drop to values  $< 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Dias et al., 2009, 2011, 2018, Marins et al., 2002b, 2004, 2007, 2011, 2020, Lacerda et al., 2013).

### ***Mercury in sediments and water***

Average Hg concentrations in bottom sediments were significantly higher ( $9.94 \text{ ng.g}^{-1}$ ) in the dry period compared to the rainy season ( $6.14 \text{ ng.g}^{-1}$ ). On the other hand, average particulate Hg (Part-Hg) concentrations were higher in the rainy season ( $7.46 \text{ ng.L}^{-1}$ ) than in the dry season ( $1.10 \text{ ng.L}^{-1}$ ), while average dissolved Hg (Diss-Hg) concentrations were significantly lower in the rainy season ( $1.12 \text{ ng.L}^{-1}$ ) than in the dry season ( $12.32 \text{ ng.L}^{-1}$ ) (Table 1). This seasonal distribution pattern of Hg concentrations agrees with previously estimated balances and modeling of Hg in the Jaguaribe River estuary, suggesting accumulation in sediments and release of dissolved Hg during the dry season and exportation to the sea of particulate Hg in the rainy season (Lacerda et al., 2013, 2020).

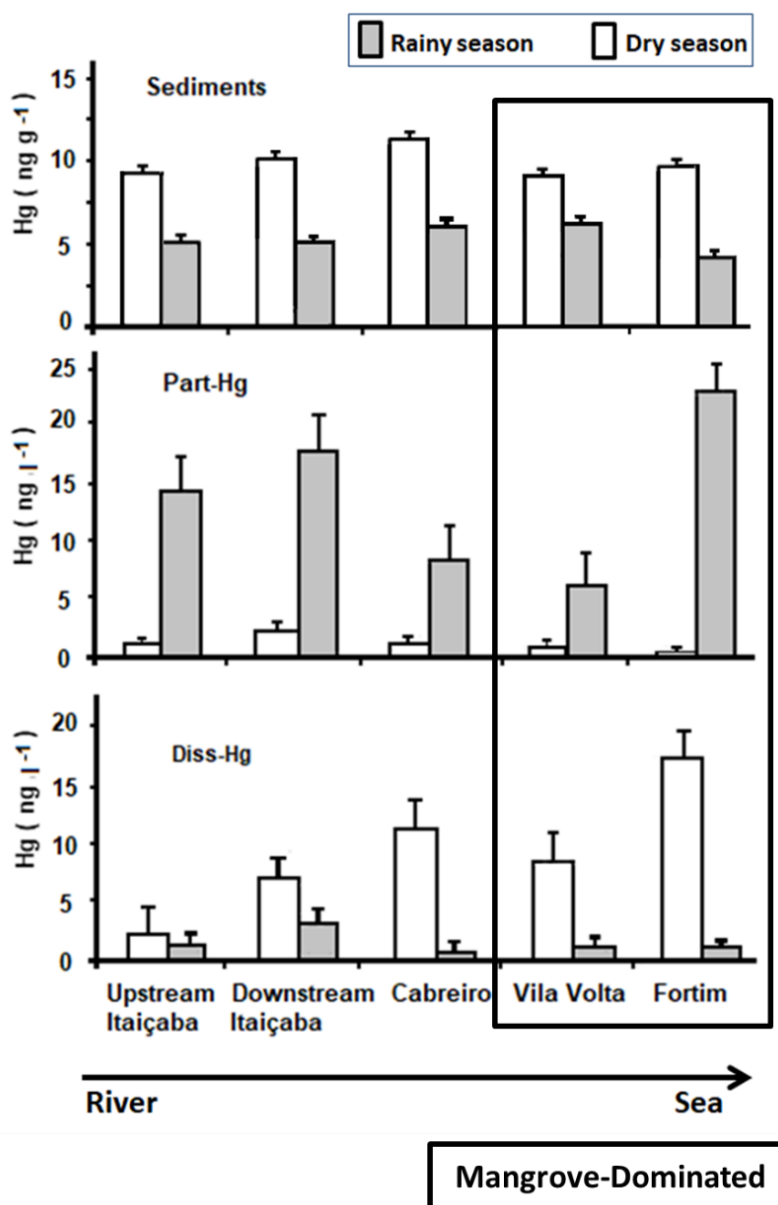
Figure 2 shows the spatial distribution of Hg in abiotic compartments along the estuarine gradient. Sediment Hg concentrations were higher in all stations in the dry season but varied little. Relatively higher concentrations are observed in the middle estuary (Cabreiro and Vila Volta stations, Figure 1).

**Table 1.** Seasonal distribution of Hg concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$ , for sediments and  $\text{ng.L}^{-1}$  for dissolved and particulate Hg) in the dry and rainy season in the Jaguaribe River estuary, considering all sampling stations ( $n = 15$ ). \*Significantly different at  $p < 0.05$ .

	<b>Sediments</b>	<b>Diss-Hg</b>	<b>Part-Hg</b>
<b>Rainy season</b>	$6.14 \pm 0.41$	$1.12 \pm 0.28$	$7.46 \pm 2.07$
<b>Dry season</b>	$9.94 \pm 0.40$	$12.32 \pm 2.63$	$1.10 \pm 0.44$
<b>Student <i>t</i> p-Valor</b>	0.001*	0.003*	0.017*

Part-Hg in the rainy season decreases from the river endmember to the middle estuary and increases thereafter toward the sea. In the dry season, Part-Hg is very low and varies little throughout the estuary. Diss-Hg in the rainy season is low throughout the estuary but increases slightly from the fluvial endmember to the middle estuary and then decreases towards the sea. In the dry season, however, Diss-Hg increases continuously from the fluvial

endmember to the sea, with highest concentrations in the marine endmember of the estuary (Fortim station, Figure 1).



**Figure 2.** Mercury distribution in water, suspended particles, and bottom sediments along the estuarine gradient of the Jaguaribe river in northeastern Brazil. Station's locations are shown in figure 1.

Previous studies in the Jaguaribe River obtained similar results to those found in this study regarding the concentration of Hg in sediments and waters (Vaisman et al., 2005, Costa et al., 2013, Lacerda et al., 2013). Marins et al. (2004) also observed that, during the rainy season, there is a small variation of Hg contents in bottom sediments throughout the estuary. Lacerda et al. (2013) associated higher Diss-Hg concentrations and fluxes in the dry

season to extremely low rainfall and the operation of dams, reducing sediment transport and augmenting the residence time of the fluvial water mass in the estuary, increasing the reactivity of Hg, which includes the most bioavailable Hg forms, favoring the incorporation by the biota and biomagnification in the food chain. Extensive and expanding mangroves favor this by producing large amounts of dissolved organic matter with large Hg complexing capacity, as observed previously in the Jaguaribe estuary and in other mangrove-dominated semiarid estuaries (Marins et al., 2002b, Mounier et al., 2018, Lacerda et al., 2020).

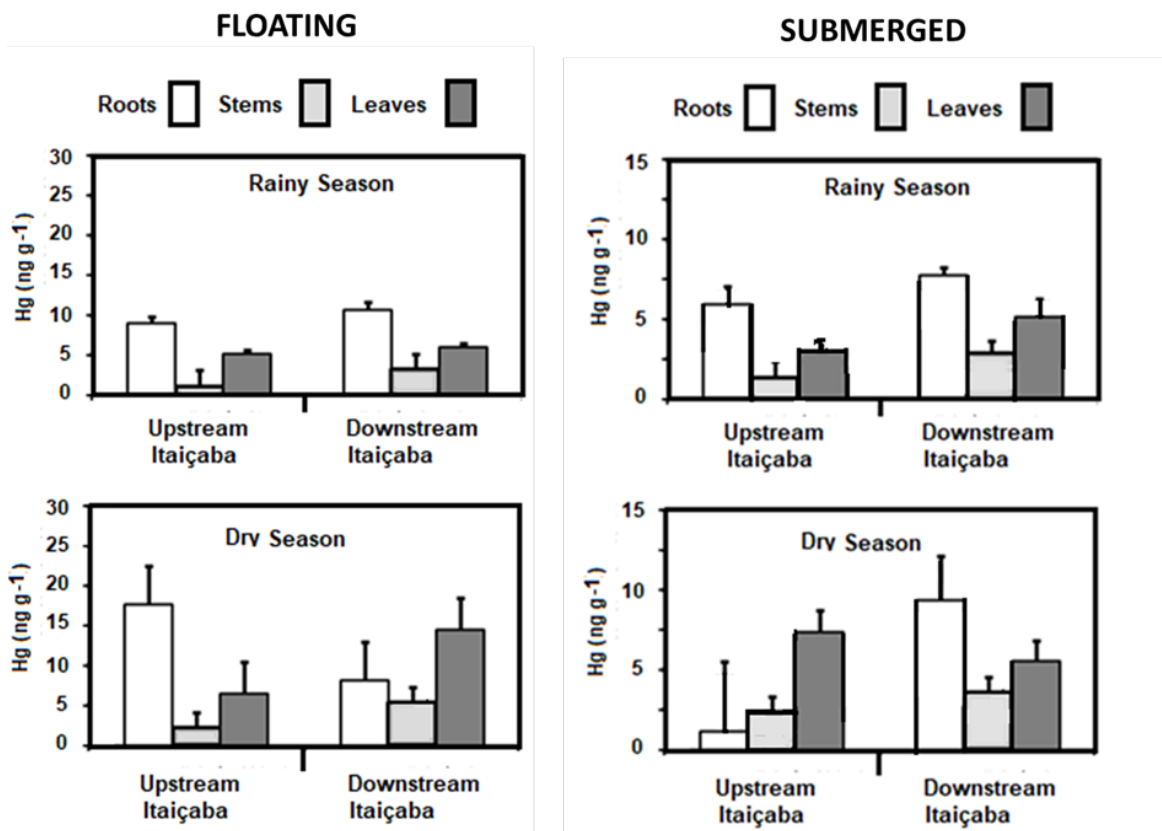
Higher Diss-Hg and lower Part-Hg concentrations in dry periods relative to rainy periods have been reported in many estuaries, mostly in regions with sharp differences in rainfall, and therefore in river flow, between seasons, e.g. Coulibaly et al. (2012) in Biétri Bay, Ivory Coast, Saniewska et al. (2014) in the Arctic coast, Cardoso et al., (2014) in Ria do Aveiro, southern Portugal, Azevedo et al. (2018) in the Rio Paraíba do Sul estuary in the dry coast of northern Rio de Janeiro. In China, overuse of water resources in the middle and higher reaches of several rivers, results in less and less water flowing into estuaries. Consequently, some recent studies have also observed increasing seasonal differences in Hg partitioning along Chinese estuaries due to upstream excess water withdraw (Tong et al., 2014, Jiang et al., 2017). Therefore, increasing mobilization and bioavailability of Hg in estuaries has been highlighted as a ubiquitous environmentally significant response to increasing drought because of water resource overuse, reducing annual rainfall and increasing the frequency and duration of extended droughts caused by global climate change (Lacerda et al., 2020).

### ***Mercury in aquatic macrophytes***

Aquatic species of plants were not evenly distributed along the estuary, except for the emergent ones, that occurred in all five stations. The floating *E. crassipes* and the submerged *Ceratophyllum* sp. occurred only in the fluvial endmember (upstream and downstream Itaiçaba, Figure 1). Therefore, these species were only used to distinguish between seasonal Hg concentrations rather than Hg concentrations changes along the estuarine gradient.

Concentrations of Hg in the floating *E. crassipes* and the submersed *Ceratophyllum* sp. in the fluvial stations and in the dry and rainy seasons are shown in Figure 3. As for seasonal variability of the Hg content, the results are similar for the two species, with dry season Hg concentrations higher than in rainy season. Both fluvial stations presented similar concentrations in all plant tissues. Highest concentrations were observed in roots,

followed by leaves and stems. Higher Hg concentrations occurred in the dry season in the three tissues of *E. crassipes* and *Ceratophyllum* sp. compared to the rainy season.

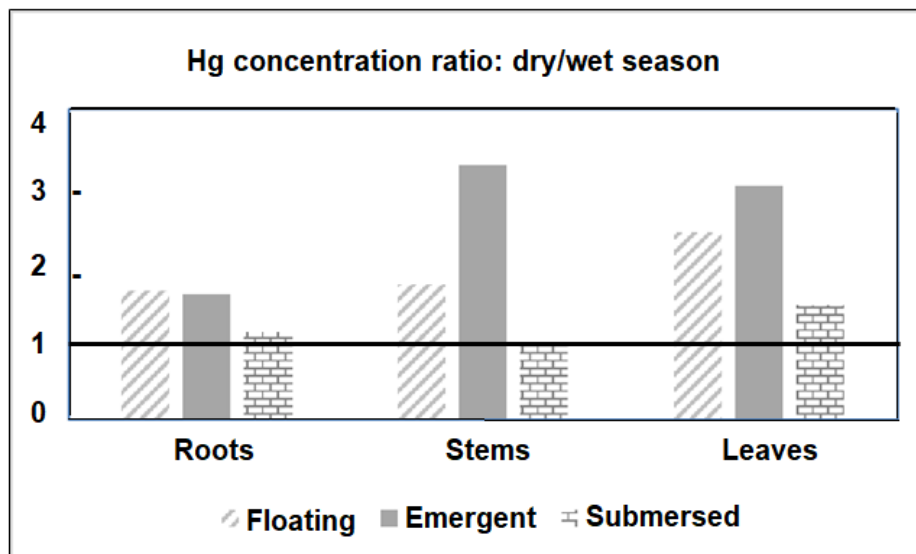


**Figure 3.** Seasonal distribution of Hg concentrations in floating and submerged aquatic macrophytes in the fluvial stions of the Jaguaribe river estuary.

Figure 4 shows the ratio between Hg concentrations measured in plant tissues in the dry and wet seasons. The seasonal enrichment of Hg occurred in all tissues and plant habits, were particularly high (> 3.0) in the stems and leaves of emergent macrophytes. The seasonal variation in Hg concentrations in plants agrees with the variability of dissolved Hg. In general, floating and submerged macrophytes efficiently uptake Hg through rhizofiltration and further translocate and accumulate it in the other plant tissues. However, translocation rates from roots to other leaves are in general smaller than 1.0 (Mishra et al., 2009). Root/leaf ratios were similar between dry (0.63) and rainy (0.53) seasons, strongly suggesting that seasonal changes in Hg contents are due to changes in environmental levels rather than different seasonal physiological metabolism of the plant. The strong relationship between Hg concentrations in floating plants and water, has been the basis for using this organism to clean



up contaminated aquatic ecosystems, for example (Molisani et al., 2006, Mirsha et al., 2009, Ali et al., 2020).

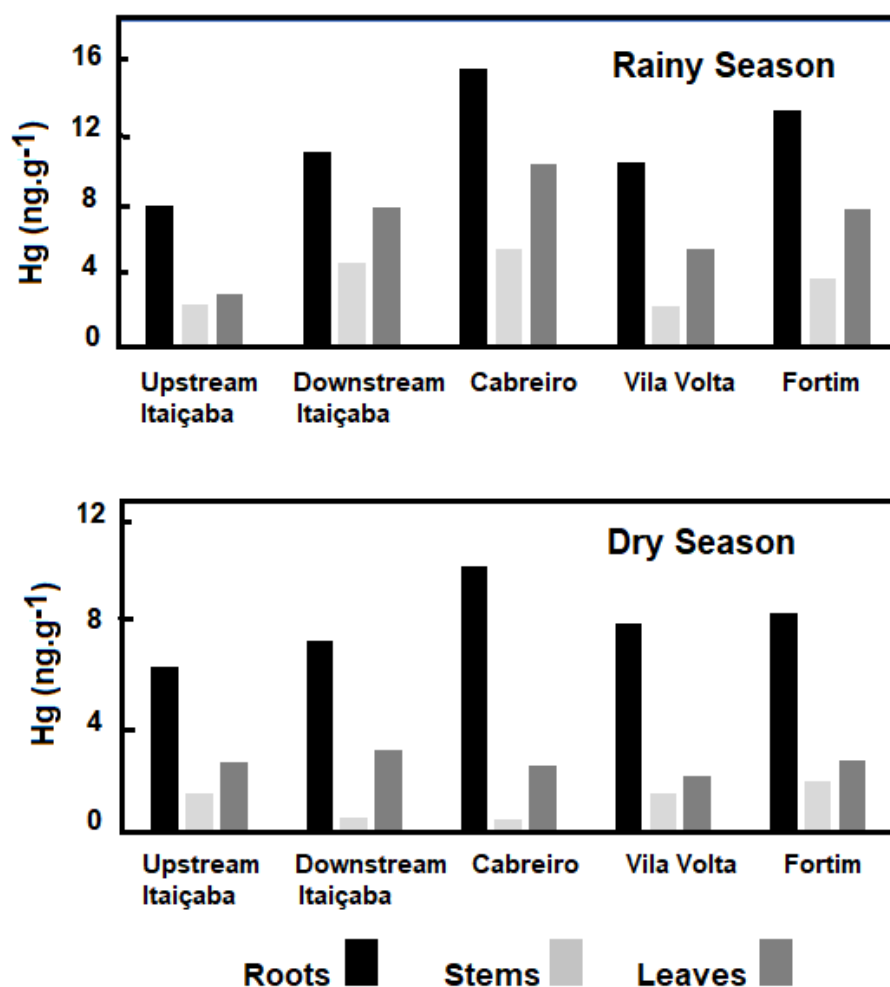


**Figure 4.** Ratios between Hg concentrations observed in different organs of plants from different habits in the Jaguaribe River estuary in northeastern Brazil.

Routed, emergent macrophytes *Paspalum* spp. showed the highest concentrations of Hg in roots and contrary to floating and submersed plants, presented the highest Hg concentrations during the rainy season, possibly responding to the increased sediment concentrations rather than the availability of Hg in water (Figure 5). The response of rooted aquatic macrophytes to Hg contents in sediments has been observed in many estuaries, and highest concentrations have also been observed in roots (Marins et al., 1997, Chen and Yang, 2012). Notwithstanding, there is, in general, an increase in Hg content in all plant tissues from the fluvial to the marine endmember of the estuary, suggesting an increase in Hg availability to plant uptake.

In summary, this pattern of Hg distribution between organs and between plants of different habits is in accordance with previous observations on Hg distribution in aquatic macrophytes, these plants have different capacities for removal of trace metals in different plant organs (Molisani et al., 2006). In most cases, metals are more concentrated in plant roots, as they are considered more important for the absorption of Hg than leaves and stems (Chen and Yang, 2012, Lafabrie et al., 2013), and this is particularly true in rooted emergent macrophytes. Aquatic macrophyte species that accumulate higher concentration of metals in the root than leaves are considered more tolerant. This means that they cannot avoid the

absorption of these elements, but limit their translocation (Wang and Greger, 2004, Chen and Yang, 2012). For this reason, these plants are considered potentially phytostabilizing, retaining Hg in the soil and avoiding its expansion to adjacent areas, since about 80% of the Hg burden in higher plants remains in root walls forming insoluble precipitates with anionic compounds (Wang and Greger, 2004). Some species, particularly floating and submersed species, can absorb metals by roots and rhizomes, as well as by leaves (Chen and Yang, 2012). Lafabrie et al. (2013) found the capture and accumulation of Hg by some plants through water, highlighting that the capture of Hg can occur from the water column, via leaves and stems, and sediments, by the roots (Lafabrie et al., 2013).



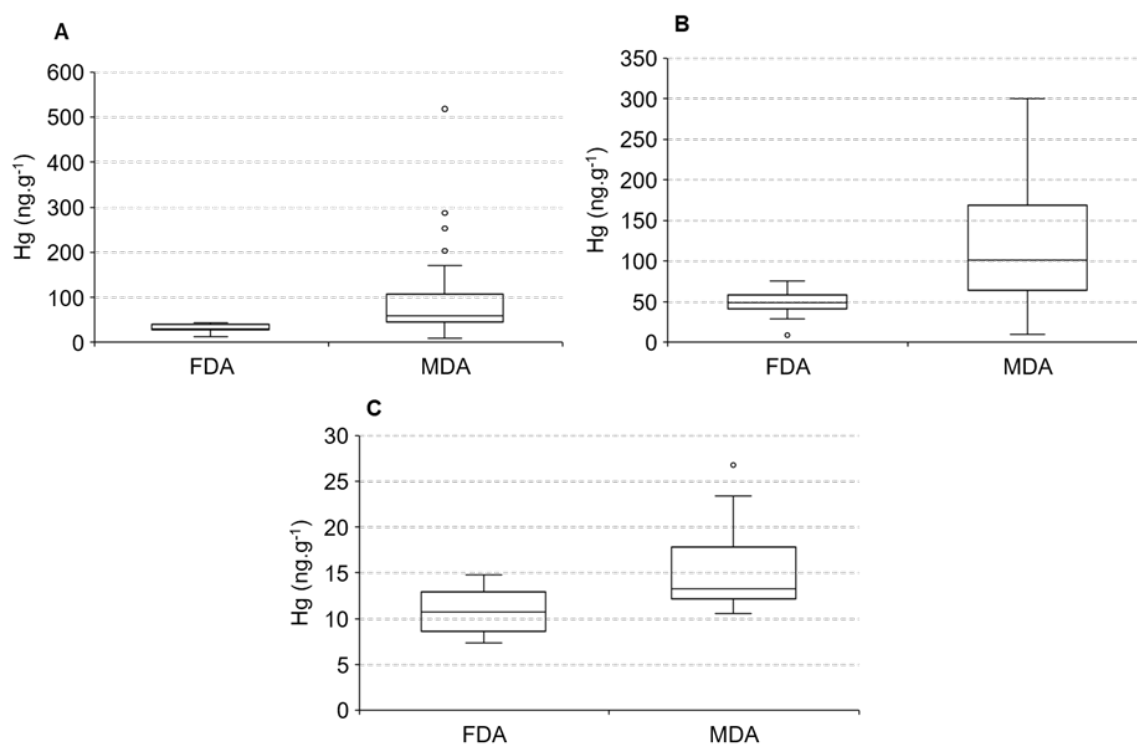
**Figure 5.** Spatial distribution of Hg concentrations along the estuary gradient of the Jaguaribe river estuary in the dry and rainy seasons.

Our results so far, demonstrate that floating and submersed species respond to the availability of Hg in the water column, as suggested by the higher Hg content in the dry

season, whereas rooted emergent species respond to Hg in sediments, and thus show highest Hg concentrations in the rainy season.

### *Mercury in aquatic fauna*

Distribution of Hg in animals, due to logistical problems, did not cover the two seasonal periods, thus our discussion will be based on the spatial distribution only. The distribution of Hg in water and sediments along the estuarine gradient suggests higher Hg concentrations in animals found in the lower and middle estuary compared to the upper estuary. Figure 6 displays differences in Hg concentrations in fish *Eugerres brasiliensis* and *Cathorops spixii* and shrimps *Litopannaeus vannamei* sampled from the two portions of the estuary, areas dominated by fluvial (FDA) and marine (MDA) conditions.



**Figure 6.** Mercury concentrations in fluvial dominated areas (FDA) and marine dominated areas (MDA) in *Eugerres brasiliensis* (A), *Cathorops spixii* (B), and *Litopannaeus vannamei* (C).

Significant differences were observed between the areas, with fish and shrimps presenting higher Hg concentrations in the marine influenced portion of the estuary. Average Hg concentrations in the fish *E. brasiliensis* varied from  $30.8 \pm 1.2$  ng.g<sup>-1</sup> in the fluvial endmember to  $59.4 \pm 7.2$  ng.g<sup>-1</sup> in the marine endmember, whereas in the fish *C. spixii* varied from  $49.2 \pm 3.2$  ng.g<sup>-1</sup> in the fluvial endmember to  $101.3 \pm 10.7$  ng.g<sup>-1</sup> in the marine

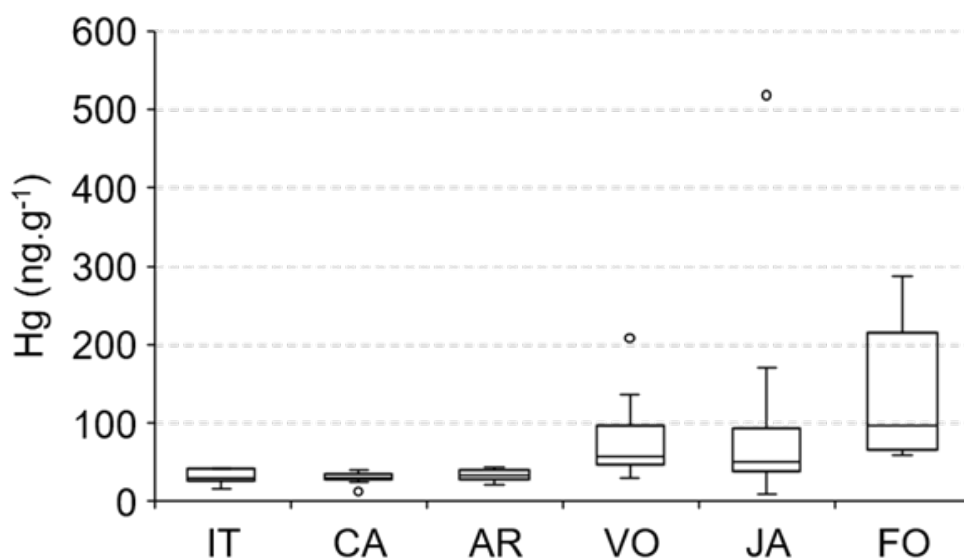
endmember. Average Hg concentrations in the shrimp *L. vannamei* varied from  $10.7 \pm 0.5$  ng.g<sup>-1</sup> in the fluvial endmember to  $13.3 \pm 1.3$  ng.g<sup>-1</sup> in the marine endmember. Fish Hg concentrations are over 10-times higher than in shrimps. These differences are associated with diet, mostly carnivorous fish and detritivores shrimps, and the lifespan of months to a few years of fish to a few weeks of shrimps.

Costa and Lacerda (2014) also observed higher Hg concentrations in different fish species sampled in the marine portion of the Jaguaribe estuary, compared to those sampled in the fluvial dominated portion and these higher concentrations resulted in a three-times increase in exposure to Hg of the local traditional fishermen populations inhabiting the river margins. Moura and Lacerda (2018) comparing the same portions of the Jaguaribe Estuary observed significant higher Hg concentrations in fishes and invertebrates sampled in the marine influenced portion. In addition, the authors noted an increase in Hg bioaccumulation rate in marine end-member species, mainly in the white shrimp *L. vannamei*. These results suggest a relationship with two major environment conditions that differ in the two estuarine portions: the residence time of the water mass, which promotes longer periods of chemical interactions among substances present in water, favor the production dissolved organic carbon, mostly originated as a by-product of the sulfate reduction metabolism in the abundant mangrove forests and results in higher reactivity of metals, (Bergamaschi et al., 2012, Mounier et al., 2018, Lacerda et al., 2020).

The scarce rainfall and the presence of dams in river basins of semiarid regions reduce water discharge to the coast and, in conjunction with tidal forcing, increases the water residence time in the estuary from about 0.2 to up to 13 days triggering an accelerated sedimentation of suspended particles, and colonization by mangroves, increasing the availability of dissolved organic compounds which strongly bind Hg increasing its bioavailability. This chain reaction is stronger during extended dry periods. In addition, global climate change is strengthening these reactions (Dias et al., 2013, 2016, Lacerda et al. 2013, 2020, 2022). Unfortunately, in the present work we could not study the eventual seasonal impact on Hg concentrations in animals, such as it has been evidenced for plants. However, this relationship between dry periods and Hg bioavailability was already described by Barletta et al. (2012) reporting total Hg content in fish *Trichiurus lepturus* decreasing with increasing rainfall, when most Hg entering the systems were low-bioavailable particulate Hg.

Also, Azevedo et al. (2018) observed increases in Hg concentrations in three fish species in Paraíba do Sul River in southeastern Brazil during a long term of drought period.

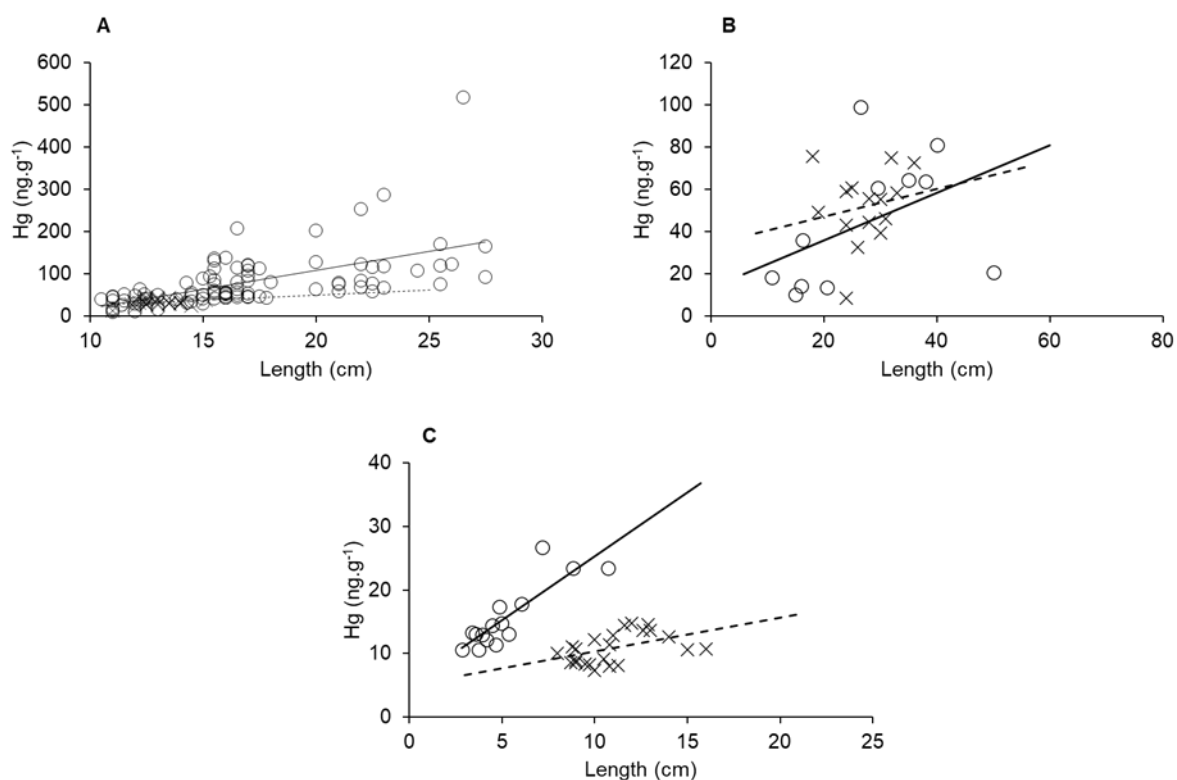
The large amount of dissolved organic carbon (DOC) from mangrove sulfate reduction in marine-dominated estuarine areas also contributes to methylmercury (MeHg) production (Bergamarshi et al., 2012, Lacerda et al. 2017, Pei et al., 2019, Chennuri et al. 2020), a Hg species with high bioavailability and toxicity, which can explain the elevated Hg concentrations in species from marine dominated areas. The spatial distribution of Hg concentrations in species from marine dominated areas. The spatial distribution of Hg concentrations in *E. brasiliensis*, the only species which we could sample along the entire Jaguaribe river estuary (Figure 7), strongly suggest this, with the highest values observed in Fortim City ( $97 \pm 27 \text{ ng.g}^{-1}$ ), followed by Vila Volta ( $57 \pm 6 \text{ ng.g}^{-1}$ ), Jardim ( $51 \pm 13 \text{ ng.g}^{-1}$ ), Aracati ( $33 \pm 2 \text{ ng.g}^{-1}$ ), Cabreiro ( $30 \pm 2 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and Itaiçaba ( $30 \pm 3 \text{ ng.g}^{-1}$ ).



**Figure 7.** spatial distribution of Hg concentrations in the fish *E. brasiliensis* along the Jaguaribe river estuary: IT- Upstream and downstream Itaiçaba, CA- Cabreiro, AR- Aracati City, (fluvial influences) VO – Vila Volta, JA- Jardim, FO- Fortim City (marine influenced).

Biological factors like age, length and weight strongly contribute to increase Hg concentrations in aquatic organisms (Bank et al. 2007, Sackett et al. 2013, Razavi et al. 2019, Julio et al., 2022). Therefore, merely comparing Hg concentrations from different sites in a gradient may not be significant if these variables are not uniformized throughout. Rather, bioaccumulation curves relating one of those variables with Hg concentrations and compared for a give species in different sites of a gradient, could provide a better understanding of the impact environmental variables play on Hg contents. In figure 8, we can observe that all three

species presented higher Hg bioaccumulation in marine dominated area than in fluvial. These results show different bioaccumulation rate between the sample areas, presumably the influence of the great Hg available due to semiarid condition, like we presented earlier, cause this difference. The detritivore species *L. vannamei* showed the highest distinction in bioaccumulation rate, probably a result of its shorter life-span relative to the fish species. Beside that elevated size of fluvial organisms, the highest concentrations were found in marine individuals and presented accumulation rate over one order of magnitude higher than organisms collected in fluvial area.



**Figure 8.** Size and Hg bioaccumulation in *E. brasiliensis* (A), *C. spixii* (B), and *L. vannamei* (C) sampled in fluvial dominated area (x point, dashed line) and marine dominated area (circle point, continuous line).

## Conclusion

The monitoring of hydrochemistry and Hg content in different compartments of the Jaguaribe estuary showed a distinct Hg dynamics due to typical environmental setting of the semiarid region that mainly affects the biota of marine-influenced areas of the estuary, where the Hg deposition and reactivity with dissolved organic matter results in relatively higher concentrations. The initial hydrochemical studies characterize significant differences between drought and rainy periods, contributing to changes in Hg concentrations. The longer

retention of water mass in the estuary during drought periods affects the sediment transport to continental shelf unleashing a high Hg concentration on estuary sediment, as suggested by the higher Hg concentrations in sediments in the dry period relative to the rainy season. In water, the Hg dissolved fraction, constituted by high bioavailable species, exhibited high content during the dry season, and floating and submersed plants responding with higher Hg concentrations.

Besides the scarcity of data to compare fishes and the shrimp species between seasons all three species showed similar pattern of bioaccumulation seen in floating and submersed plants along the estuarine gradient. Species showed an increase in Hg concentrations downstream with higher contents found in the marine-influenced portion of the estuary. In addition, bioaccumulation rates were also higher in individuals captured in the marine-influenced portion, confirming higher Hg bioavailability there.

Finally, the major drivers responsible by the increase in Hg mobility and bioavailability in estuaries of semiarid regions are strongly affected by global climate change (Dai et al., 2009, Doile et al., 2010, Marengo et al., 2018, Lacerda et al., 2020). Decreasing rainfall and increasing ocean forcing will contribute to accelerate the Hg cycling, which consequently, will increase contamination of the biota and human exposure to this highly toxic pollutant.

### **Acknowledgements**

This research was funded by Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) Project No. INT-00159-00009.01.00/19 and is an output of the INCT Continent-Ocean Materials Transfer (INCT-TMCOcean supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -CNPq Proc. No. 465.290/2014-0), and Proc. No. 405.244/2018-5 and 309.718/2016-3 to LD Lacerda. We thank all members of the Coastal Biogeochemistry Laboratory (UFC/LABOMAR) for helping with the sampling and analysis.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do monitoramento temporal e espacial dos parâmetros hidroquímicos e teores de Hg em distintos compartimentos ambientais foi possível observar um comportamento particular desse contaminante na região semiárida. A escassez de chuvas, característica dessa região, que contribui significativamente com a retenção das massas de água na região estuarina, observada por análises hidroquímicas iniciais e por balanços hidrodinâmicos disponíveis na literatura para estuários do semiárido, favorece uma maior deposição do Hg, no sedimento, e sua reatividade com a matéria orgânica dissolvida resultando em elevadas concentrações disponíveis para a biota. Durante a estação seca, os níveis de Hg na fração dissolvida, composto por espécies químicas com alta biodisponibilidade, foram mais elevados em amostras de água, sendo observadas maiores concentrações de Hg em macrófitas flutuantes e submersas neste mesmo período em relação a estação chuvosa.

Quanto a fauna aquática, fatores biológicos, como o comprimento e o peso, e ecológicos, como a posição trófica e dieta, foram marcantes como principais influenciadoras das diferentes concentrações de Hg observadas em análises intra- e interespecíficas. Além disso, apesar da insuficiência de dados que permitissem traçar comparativos entre estações seca e chuvosa, três espécies apresentaram concentrações de Hg significativamente diferentes ao longo do gradiente estuarino, assim como foi observado nas espécies de plantas, ressaltando a importância das características ambientais nas diferentes porções do estuário. Os organismos exibiram maiores concentrações de Hg em áreas do estuário com maior influência marinha. Além das maiores concentrações, a curva de bioacumulação do Hg, avaliada através da relação entre concentração de Hg e comprimento do indivíduo, também foi mais acentuada a jusante do estuário, comprovando uma maior disponibilidade desse contaminante nesse setor.

Uma vez que as condições ambientais que induzem a uma maior biodisponibilidade do Hg são potencializadas pela mudança climática global, através da diminuição da pluviosidade e consequente aumento da intensidade e da duração da estação seca, e pelo aumento da forçante oceânica, que atuam no aumento da mobilidade e reatividade do Hg em estuários da região semiárida, pode-se prever um aumento na mobilização do Hg e a consequente ampliação da contaminação da biota e da exposição humana.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLA, F.; ESHTAWI, T.; ASSAF, H. Assessment of the impact of potential climate change on the water balance of a semiarid watershed. **Water Resources Management**, v. 23, n. 10, p. 2051–2068, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11269-008-9369-y>
- ALI, S.; ABBAS, Z.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I.E.; YAVA, I.; ÜNAY, A.; ABDEL-DAIM, M.M.; BIN-JUMAH, M.; HASANUZZAMAN, M.; KALDERIS, D. Application of floating aquatic plants in phytoremediation of heavy metals polluted water: A review. **Sustainability** 12, 1927, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su12051927>
- ALLEN, G. R. **Snappers of the world: An annotated and illustrated catalogue of lutjanid species known to date**. FAO Fish. Synop., 208p., Rome, 1985.
- ALONGI, D.M. The impact of climate change on mangrove forests. **Curr. Clim. Change Rep.** 1, 30–39, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40641-015-0002-x>
- ALVALA, R.C.S.; CUNHA, A.P.; BRITO, S.S.B.; SELUCHI, M.E.; MARENGO, J.A.; MORAES, O.L.L. Drought monitoring in the Brazilian Semiarid region. **An. Acad. Bras. Ciênc.** 91, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170209>
- AMARAL, A. C. Z.; RIZZO, A.E.; ARRUDA, E. P. **Manual de identificação dos invertebrados marinhos da região sudeste-sul do Brasil**. Edusp, 291p, 2006.
- ANDRADE, A.R.S.; GODOY NETO, A.H.; CRUZ, A.F.S.; ANDRADE, E.K.P.; SANTOS, V.F.; SILVA, T.N.P. Geostatistics applied to spatial variability and patterns in the temporal series of precipitation in Agreste of Pernambuco. **J. Environ. Anal. Progr.** 3, 126-145, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.24221/jeap.3.1.2018.1668.126-145>
- ANVISA **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Port. nº 685, de 27 de agosto de 1998**. Disponível em: [http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?mode=PRINT\\_Version&id=90](http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?mode=PRINT_Version&id=90). Acessado em: 15 de março de 2019
- ARAÚJO, F.G.; SANTOS, A.C.A.; Distribution and recruitment of mojarras (Perciformes, Gerreidae) in the continental margin of Sepetiba Bay, Brazil. **Bull Mar Sci** 65:431-439, 1999.
- ARAÚJO, M.E.; TEIXEIRA, J.M.C.; OLIVEIRA, A.M.E. **Peixes estuarinos marinhos do nordeste brasileiro**. Ed. UFPE, Recife e Ed. UFC, Fortaleza, 2004.
- AZEVEDO, L. S.; PESTANA, I. A.; ROCHA, A. R. M.; MENEGUELLI-SOUZA, A. C.; LIMA, C. A. I.; ALMEIDA, M. G.; BASTOS, W. R.; SOUZA, C. M. M. Drought promotes increases in total mercury and methylmercury concentrations in fish from the lower Paraíba do Sul river, southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 202, p. 483–490, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.059>
- BAEYENS, W.; LEERMAKERS, M.; PAPINA, T.; SAPRYKIN, A.; BRION, N.; NOYEN, J.; DE GIETER, M.; ELSKENS, M.; GOEYENS, L. Bioconcentration and

Biomagnification of Mercury and Methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary Fish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 45, n. 4, p. 498–508, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-003-2136-4>

BANK, M.S.; CHESNEY, E.; SHINE, J.P.; MAAGE, A.; SENN, D.B. Mercury bioaccumulation and trophic transfer in sympatric snapper species from the Gulf of Mexico. **Ecologia Aplicada**, 17, 2100-2110, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1890/06-1422.1>

BARBOSA, S. C. T.; COSTA, M. F.; BARLETTA, M.; DANTAS, D. V.; KEHRIG, H. A.; MALM, O. Total mercury in the fish *Trichiurus lepturus* from a tropical estuary in relation to length, weight, and season. **Neotropical Ichthyology**, v. 9, n. 1, p. 183–190, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1679-62252011000100018>

BARLETTA, M.; LUCENA, L. R. R.; COSTA, M. F.; BARBOSA-CINTRA, S. C. T.; CYSNEIROS, F. J. A. The interaction rainfall vs. weight as determinant of total mercury concentration in fish from a tropical estuary. **Environmental Pollution**, v. 167, p. 1–6, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.033>

BARROSO, H. de S.; BECKER, H.; MELO, V. M. M. Influence of river discharge on phytoplankton structure and nutrient concentrations in four tropical semiarid estuaries. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 1, p. 37–48, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1679-87592016101406401>

BASSOS-HULL, K.; WILKINSON, K.A.; HULL, P.T.; DOUGHERTY, D.A.; OMORI, K.L.; AILLOUD, L.E.; MORRIS, J.J.; HUETER, R.E. Life history and seasonal occurrence of the spotted eagle ray, *Aetobatus narinari*, in the eastern Gulf of Mexico. **Environmental Biology of Fishes**, 97(10), 1039–1056, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10641-014-0294-z>

BASTOS, W. R.; DÓREA, J. G.; BERNARDI, J. V. E.; MANZATTO, A. G.; MUSSY, M. H.; LAUTHARTTE, L. C.; LACERDA, L. D.; MALM, O. Sex-related mercury bioaccumulation in fish from the Madeira River, Amazon. **Environmental Research**, v. 144, p. 73–80, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.11.001>

BASTOS, W. R. *et al.* Dynamics of Hg and MeHg in the Madeira River basin (Western Amazon) before and after impoundment of a run-of-river hydroelectric dam. **Environmental Research**, v. 189, n. June, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109896>

BECKERS, F.; RINKLEBE, J. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 693-794, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1326277>

BEN-DAVID, M.; FLYNN, R.W.; SCHELL, D.M. Annual and seasonal changes in diets of martens: Evidence from stable isotope analysis. **Oecologia**, 111, 280–291, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s004420050236>

BERGAMASCHI, B.A.; KRABbenhOFT, D.P.; AIKEN, G.R.; PATINO, E.; RUMBOLD, D.G.; OREM, W.H. Tidally driven export of dissolved organic carbon, total mercury, and methylmercury from a mangrove-dominated estuary. **Environmental Science & Technology**, 46, 1371-1378, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es2029137>

BEZERRA, M.F.; LACERDA, L.D.; LAI, C. Trace metals and persistent organic pollutants contamination in batoids (Chondrichthyes: Batoidea): A systematic review. **Environmental Pollution**, 248, 684–695, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.070>

BISI TL; LEPOINT G; AZEVEDO AF; DORNELES PR; FLACH L; DAS K; MALM O; LAILSON-BRITO J. Trophic relationships and mercury biomagnification in Brazilian tropical coastal food webs. **Ecological Indicators**, 18, 291–302, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.12.006>

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (METILHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593–600, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000400014>

BLOOM, N.S.; CRECELIUS, E.C. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. **Marine Chemistry**, 14, 49-59, 1983. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/0-387-24494-8\\_8](https://doi.org/10.1007/0-387-24494-8_8)

BRIANT, N.; CHOUVELON, T.; MARTINEZ, L.; BRACH-PAPA, C.; CHIFFOLEAU, J.F.; SAVOYE, N.; SONKE, J.; KNOERY, J. Spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in bivalves from the French coastline. **Marine Pollution Bulletin**, 114(2), 1096-1102, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.018>

BUCKMAN, K. L.; MASON, R. P.; SEELEN, E.; TAYLOR, V. F.; BALCOM, P. H.; CHIPMAN, J.; CHEN, C. Y. Patterns in forage fish mercury concentrations across Northeast US estuaries. **Environmental Research**, v. 194, n. December 2020, p. 110629, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110629>

CARDONA L. Effects of salinity on the habitat selection and growth performance of Mediterranean flathead grey mullet *Mugil cephalus* (Osteichthyes, Mugilidae). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50, 727-737, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/ecss.1999.0594>

CARDOSO, P.G.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.C.; AZEITEIRO, U.M. Temporal characterization of mercury accumulation at different trophic levels and implications for metal biomagnification along a coastal food web. **Marine Pollution Bulletin**, 87, 39–47, 2014. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.013>

CARPENTER, K. E. **The living marine resources of the Western Central Atlantic. Volume 3: Bony fishes part 2 (Opisthognathidae to Molidae), sea turtles and marine mammals.** FAO Species Identification Guide for Fishery Purposes and American Society of Ichthyologists and Herpetologists Special Publication No. 5. Rome: FAO. 2002.

CARQUEIJA, C.R.G.; GOUVÊA, E.P.D. Hábito alimentar de *Callinectes larvatus* Ordway (Crustacea, Decapoda, Portunidae) no manguezal de Jiribatuba, Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Brasileira de Zoologia**, 15(1), 273-278, 1998.

CARVALHO, F.L.; COUTO, E.D.C.G. Dieta do siri *Callinectes exasperatus* (Decapoda, Portunidae) no estuário do rio Cachoeira, Ilhéus, Bahia. **UNICIÊNCIAS**, 14(2), 325-334, 2010.

CHAKRABORTY, P.; SARKAR, A.; VUDAMALA, K.; NAIK, R.; NATH, B. N. Organic matter - A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 302–309, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.005>

CHEN, C.; AMIRBAHMAN, A.; FISHER, N.; HARDING, G.; LAMBORG, C.; NACCI, D.; TAYLOR, D. Methylmercury in marine ecosystems: Spatial patterns and processes of production, bioaccumulation, and biomagnification. **EcoHealth**, v. 5, n. 4, p. 399–408, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10393-008-0201-1>

CHEN, J.; YANG, Z.M. Mercury toxicity, molecular response and tolerance in higher plants. **Biomaterials**, 25, 847-857, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10534-012-9560-8>

CHENNURI, K.; CHAKRABORTY, P.; JAYACHANDRAN, S.; MOHAKUD, S.K.; ISHITA, I.; RAMTEKE, D.; PADALKAR, P.P.; BABU, P.C.; BABU, K.R. Operationally defined mercury (Hg) species can delineate Hg bioaccumulation in mangrove sediment systems: A case study. **Science of the Total Environment**, 701, 1-9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134842>

CHOUVELON, T.; CAURANT, F.; CHEREL, Y.; SIMON-BOUHET, B.; SPITZ, J.; BUSTAMANTE, P. Species- and size-related patterns in stable isotopes and mercury concentrations in fish help refine marine ecosystem indicators and provide evidence for distinct management units for hake in the Northeast Atlantic. **ICES Journal of Marine Science**, 71(5), 1073-1087, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/icesjms/fst199>

CHOUVELON, T.; CRESSON, P.; BOUCHOUCHA, M.; BRACH-PAPA, C.; BUSTAMANTE, P.; CROCHET, S.; MARCO-MIRALLES, F.; THOMAS, B.; KNOERY, J. Oligotrophy as a major driver of mercury bioaccumulation in medium-to high-trophic level consumers: A marine ecosystem-comparative study. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 844–854, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.015>

CHUMCHAL, M. M.; DRENNER, R. W.; CROSS, D. R.; HAMBRIGHT, K. D. Factors influencing mercury accumulation in three species of forage fish from Caddo Lake, Texas, USA. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 8, p. 1158–1163, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60232-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60232-1)

CLARKSON, T.W.; MAGOS, L. The toxicology of mercury and its chemical compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, 36, 609–662, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408440600845619>

CLAVEAU, J.; MONPERRUS, M.; JARRY, M.; PINALY, H.; BAUDRIMONT, M.; GONZALEZ, P.; AMOUROUX, D.; BARDONNET, A.; BOLLIET, V. Spatial and seasonal variations of methylmercury in European glass eels (*Anguilla anguilla*) in the Adour estuary (France) and relation to their migratory behaviour. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 10721-10732, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4303-3>

COELHO, P.A.; RAMOS-PORTO, M. Sinopse dos crustáceos decápodos brasileiros (Portunidae). **Revista Brasileira de Zoologia** v. 9, p. 291-298, 1992.

COELHO, J.P.; MIEIRO, C.L.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.C.; PARDAL, M.A. Mercury biomagnification in a contaminated estuary food web: Effects of age and trophic position using stable isotope analyses. **Marine Pollution Bulletin**, 69, 110-115, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.010>

COLLINS, A.B. **An examination of the diet and movement of the Atlantic cownose ray *Rhinoptera bonasus* within a southwest Florida estuary.** Usf Tampa Graduate Theses, 98p., 2005.

COSTA, B.G.B.; SOARES, T.M.; TORRES, R.F.; LACERDA, L.D. Mercury distribution in a mangrove tidal creek affected by intensive shrimp farming. **Bull. Environ. Cont. Toxicol.**, 90, 537-541, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0957-4>

COSTA, B. G. B.; LACERDA, L. D. Mercury (Hg) in fish consumed by the local population of the Jaguaribe River lower basin, Northeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 23, p. 13335–13341, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3297-6>

COSTA, M. F.; BARBOSA, S. C. T.; BARLETTA, M.; DANTAS, D. V.; KEHRIG, H. A.; SEIXAS, T. G.; MALM, O. Seasonal differences in mercury accumulation in *Trichiurus lepturus* (Cutlassfish) in relation to length and weight in a Northeast Brazilian estuary. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 16, n. 4, p. 423–430, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0120-x>

COULIBALY, S.; ATSE, B.C.; KOFFI, K.M.; SYLLA, S.; KONAN, K.J.; KOUASSI, N.J. Seasonal accumulations of some heavy metal in water, sediment and tissues of Black Chinned Tilapia *Sarotherodon melanotheron* from Bietri Bay in Ebrie Lagoon, Ivory Coast. **Bull. Environ. Cont. Toxicol.**, 128, 12-522, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128012-0522-1>

CUSTÓDIO, F. B.; ANDRADE, A. M. G. F.; GUIDI, L. R.; LEAL, C. A. G.; GLORIA, M. B. A. Total mercury in commercial fishes and estimation of Brazilian dietary exposure to methylmercury. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 62, n. April, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126641>

DAI, A.; QIAN, T.; TRENBERTH, K.E. Changes in continental freshwater discharge from 1948 to 2004. **J. Clim.**, 22, 2273-2792, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1175/2008JCLI2592.1>

DANG, F.; WANG, W. X. Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 192–198, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.026>

DECAMP, O.; CODY, J.; CONQUEST, L.; DELANOY, G.; TACON, A.G. Effect of salinity on natural community and production of *Litopenaeus vannamei* (Boone), within experimental zero-water exchange culture systems. **Aquaculture Research**, 34, 345-355, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2109.2003.00842.x>

DELGADO-ALVAREZ, C.G.; RUELAS-INZUNZA, J.; OSUNA-LÓPEZ, J.I.; VOLTOLINA, D.; FRÍAS-ESPERICUETA, M.G. Mercury content and their risk assessment in farmed shrimp *L. vannamei* from NW Mexico. **Chemosphere**, 119, 1015-1020, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.079>

DELSHAD, S. T.; MOUSAVI, S. A.; ISLAMI, H. R.; PAZIRA, A. Mercury concentration of the whitecheek shark, *Carcharhinus dussumieri* (elasmobranchii, chondrichthyes), and its relation with length and sex. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 7, n. 3, p. 135–142, 2012.

DIAS, F.J.S.; MARINS, R.V.; MAIA, L.P. Hydrology of a well-mixed estuary at the semiarid Northeastern Brazilian coast. **Acta Limnologica Brasiliensia**, 21, 377-385, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-12-00115.1>

DIAS, F.J.S.; LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; DE PAULA, F.C.F. Comparative analysis of rating curve and ADP estimates of instantaneous water discharge through estuaries in two contrasting Brazilian rivers. **Hydrological Processes**, 25, 2188-2201, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/hyp.7972>

DIAS, F. J. S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D. Continental shelf water masses off the Jaguaribe River (4S), northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 66, p. 123–135, 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.06.005>

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. Impact of drainage basin changes on suspended matter and particulate copper and zinc discharges to the ocean from the Jaguaribe River in the semiarid NE Brazilian Coast. **Journal of Coastal Research**, v. 29, n. 5, p. 1137–1145, 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-12-00115.1>

DIAS, F.J.S.; CASTRO, B.M.; LACERDA, L.D.; MIRANDA, L.B.; MARINS, R.V. Physical characteristics and discharges of suspended particulate matter at the continent-ocean interface in an estuary located in a semiarid region in northeastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 180, 258-274, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.006>

DIAS, F.J.S.; CASTRO, B.M.; LACERDA, L.D. Tidal and low-frequency currents off the Jaguaribe River estuary (4°S, 37°4'W), northeastern Brazil. **Ocean Dynamics**, 68, 967-985, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10236-018-1172-6>

DOILE, T.W.; KRAUSS, K.W.; CONNER, W.H.; FROM, A.S. Predicting the retreat and migration of tidal forests along the northern Gulf of Mexico under sea-level rise. **Forest Ecology and Management**, 259, 770-777, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2009.10.023>DANG, F.;

EAGLES-SMITH, C. A.; ACKERMAN, J. T. Mercury bioaccumulation in estuarine wetland fishes: Evaluating habitats and risk to coastal wildlife. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 147–155, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.015>

ECKLEY, C. S.; LUXTON, T. P.; STANFIELD, B.; BALDWIN, A.; HOLLOWAY, J. A.; MCKERNAN, J.; JOHNSON, M. G. Effect of organic matter concentration and characteristics on mercury mobilization and methylmercury production at an abandoned mine site. **Environmental Pollution**, v. 271, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116369>

EDWARDS, B. A.; KUSHNER, D. S.; OUTRIDGE, P. M.; WANG, F. Fifty years of volcanic mercury emission research: Knowledge gaps and future directions. **Science of the Total Environment**, v. 757, n. xxxx, p. 143800, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143800>

ELLISON, S.L.R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. (2002). **Guia EURACHEM/CITAC: Determinando a incerteza na medição analítica**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Metrologia.

ENVIRONMENT, U. **Global Mercury Assessment**. [S. l.: s. n.].

EPA. (2001). **Method 1630: Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS**; U.S. Environmental Protection Agency: EPA-821-R-01-020, Office of Water, Washington DC 49.

FAN, H.; HE, D.; WANG, H. Environmental consequences of damming the mainstream Lancang-Mekong river: A review. **Earth-Science Reviews**, v. 146, n. 2, p. 77–91, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.03.007>

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.4060/ca9229en>

FERREIRA, A. G.; FARIA, V. V.; VEIGA DE CARVALHO, C. E.; PAULA, R.; LESSA, T.; MARCANTE, F.; DA SILVA, S. Total Mercury in the Night Shark, *Carcharhinus signatus* in the Western Equatorial Atlantic Ocean. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 4, p. 629–634, 2004.

FERREIRA, M. S.; MÁRSICO, E. T.; NEPOMUCENO, A.; JUNIOR, M.; BORGES MANO, S.; CARMONA, S.; CLEMENTE, S.; CONTE JUNIOR, C. A. Mercúrio total em pescado marinho do Brasil Total Mercury in marine fish traded in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, v. 19, p. 50–58, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4322/rbcv.2014.077>



- FIGUEIREDO, J.L. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil. I. Introdução. Cações, raias e quimeras.** MZUSP, São Paulo, 1977.
- FISCHER, L. G.; PEREIRA, L. E. D.; VIEIRA, J. P. **Peixes estuarinos e costeiros.** Rio Grande: Luciano Gomes Fischer, 2. ed., 2011.
- FITZGERALD, W.F.; LAMBORG, C.H.; HAMMERSCHMIDT, C.R. Marine biogeochemical cycling of mercury. **Chemical Reviews**, 107, 641–662, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr050353m>
- FONSECA, V. F.; FRANÇA, S.; DUARTE, B.; CAÇADOR, I.; CABRAL, H. N.; MIEIRO, C. L.; COELHO, J. P.; PEREIRA, E.; REIS-SANTOS, P. Spatial Variation in Mercury Bioaccumulation and Magnification in a Temperate Estuarine Food Web. **Frontiers in Marine Science**, v. 6, n. March, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00117>
- FOX, A.L.; TREFRY, J.H.; TROCINE, R.P.; DUNTON, K.H.; LASORSA, B.K.; KONAR, B.; ASHJIAN, C.J.; COOPER, L.W. (2017). Mercury biomagnification in food webs of the northeastern Chukchi Sea, Alaskan Arctic. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, 144, 63-77, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.04.020>
- FRISK, M.G. (2010). **Life History Strategies of Batoids**, in: Carrier, J.C., Musick, J.A., Heithaus, M.R. (Eds.), *Sharks And Their Relatives II: Biodiversity, Adaptive Physiology, And Conservation*. CRC Press, 283–316. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420080483>
- FROESE, R.; PAULY, D. **FishBase 99: concepts, design and data sources.** ICLARM, Manila, Philippines, 329 p., 1999.
- FRY, B.; CHUMCHAL, M. M. Mercury bioaccumulation in estuarine food webs. **Ecological Applications**, v. 22, n. 2, p. 606–623, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1890/11-0921.1>
- FUNCEME. **Calendário das Chuvas no Estado do Ceará.** Fundação Cearense de Meteorologia, <http://www.funcceme.br/app/calendario/produto/bacias/media/anual>. Acessado em 13 de setembro de 2017.
- GEŹKA, K.; BEŁDOWSKA, M.; SANIEWSKA, D.; KOREJWO, E.; SANIEWSKI, M. Meteorological phenomenon as a key factor controlling variability of labile particulate mercury in rivers and its inflow into coastal zone of the sea. **Environmental Research**, v. 184, n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109355>
- GELSLEICHTER, J.; WALKER, C.J. **Pollutant exposure and effects in sharks and their relatives.** In: Carrier, J.C., Musick, J.A., Heithaus, M.R. (Eds.), *Sharks and Their Relatives II: Biodiversity, Adaptive Physiology, And Conservation*. CRC Press, pp. 491-537, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420080483>

GODOY, M.D.P.; LACERDA, L.D. Mangroves response to climate change: a review of recent findings on mangrove extension and distribution. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 87, 651-667, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201520150055>

GODOY, M.D.P.; MEIRELES, A.J.A.; LACERDA, L.D. Mangrove response to land use change in estuaries along the semiarid coast of Ceará, Brazil. **Journal of Coastal Research**, 34, 524-533, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-16-00138.1>

GWOREK, B.; BEMOWSKA-KAŁABUN, O.; KIJEŃSKA, M.; WRZOSEK-JAKUBOWSKA, J. Mercury in Marine and Oceanic Waters—a Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3060-3>

HEYES, A.; MASON, R. P.; KIM, E. H.; SUNDERLAND, E. Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 1–2, p. 134–147, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.018>

HOBSON, K.A.; HUGHES, K.D.; ERWINS, P.J. Using stable-isotope analysis to identify endogenous and exogenous sources of nutrients in eggs of migratory birds: Applications to great lakes contaminants research. **The Auk**, 114, 467–478, 1997.

HOLMES, C. D.; JACOB, D. J.; YANG, X. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 20, p. 1–5, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2006GL027176>

HUANG, S.; ZHANG, Y. Interannual Variability of Air-Sea Exchange of Mercury in the Global Ocean: The “seesaw Effect” in the Equatorial Pacific and Contributions to the Atmosphere. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 10, p. 7145–7156, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00691>

IBAMA. (2002). **Boletim estatístico da pesca marítima e estuarina do Nordeste do Brasil – 2001**. 140 p.

JARDINE, T. D.; KIDD, K. A.; O’ DRISCOLL, N. Food web analysis reveals effects of pH on mercury bioaccumulation at multiple trophic levels in streams. **Aquatic Toxicology**, v. 132–133, p. 46–52, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.01.013>

JIANG, T.; SKYLLBERG, U.; BJÖRN, E.; GREEN, N.W.; TANG, J.H.; WANG, D.Y.; GAO, J.; LI, C.X. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved mercury in Xiaoqing River-Laizhou Bay estuary, Bohai Sea, China. **Environmental Pollution**, 223, 19-30, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.006>

JULIO, T.G.; MOURA, V.L.; LACERDA, L.D.; LESSA, R.P.T. Mercury concentrations in coastal Elasmobranchs (*Hypanus guttatus* and *Rhizoprionodon porosus*) and human

exposure in Pernambuco, Northeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 94, 1-14, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765202220220045>

JUNQUÉ, E.; GARÍ, M.; LLULL, R.M.; GRIMALT, J.O. Drivers of the accumulation of mercury and organochlorine pollutants in Mediterranean lean fish and dietary significance. **Science of the Total Environment**, 634, 170–180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.335>

KASPER, D.; BOTARO, D.; PALERMO, E. F. A.; MALM, O. Mercúrio em peixes – Fontes e Contaminação. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 228–239, 2007.

KATNER, A.; SUN, M. H.; SUFFET, M. An evaluation of mercury levels in Louisiana fish: Trends and public health issues. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5707–5714, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.021>

KULKARNI, R.; DEOBAGKAR, D.; ZINJARDE, S. Metals in mangrove ecosystems and associated biota: A global perspective. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 153, n. January, p. 215–228, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.021>

LACERDA, L. D. Biogeoquímica de contaminantes no Antropoceno. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 297–301, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.4257/oeco.2007.1102.12>

LACERDA, L.D.; SOARES, T.M.; COSTA, B.G.B.; GODOY, M.D.P. Mercury Emission factors from intensive shrimp aquaculture and its relative importance to the Jaguaribe River Estuary, NE Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 87, 657-661, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0399-4>

LACERDA, L. D.; DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; SOARES, T. M.; GODOY, J. M. O.; GODOY, D. P. M. L. Pluriannual watershed discharges of Hg into a tropical semiarid estuary of the Jaguaribe River, NE Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1719–1731, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130216>

LACERDA, L.D.; BEZERRA, M.F.; COSTA, B.G.B.; BRAGA, T.M.; GOYANNA, F.A. DE A. Mercury distribution in fish commercialized at the Mucuripe Market, Fortaleza, Ceará State, Brazil. **Arquivos de Ciências do Mar**, 49, 50–54, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0273-2>

LACERDA, L. D. de; MARINS, R. V.; DIAS, F. J. da S. An Arctic Paradox: Response of Fluvial Hg Inputs and Bioavailability to Global Climate Change in an Extreme Coastal Environment. **Frontiers in Earth Science**, v. 8, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00093>

LACERDA, L.D.; WARD, R.; BORGES, R.; FERREIRA, A.C. Mangrove trace metal biogeochemistry response to global climate change. **Frontiers in Forests and Global Change**, 5, 817992, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/ffgc.2022.817992>

LAFABRIE, C.; MAJOR, K.M.; MAJOR, C.S.; CEBRIÁN, J. Trace metal contamination of the aquatic plant *Hydrilla verticillata* and associated sediment in a coastal Alabama creek (Gulf of Mexico – USA). **Marine Pollution Bulletin**, 68, 147-151, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.045>

LAMBORG, C.H.; HAMMERSCHMIDT, C.R.; BOWMAN, K.L.; SWARR, G.J.; MUNSON, K.M.; OHNEMUS, D.C.; LAM, P.J.; HEIMBÜRGER, L.E.; RIJKENBERG, M.J.A.; SAITO, M.A. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. **Nature**, 512, 65–68, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature13563>

LE CROIZIER, G.; SCHAAL, G.; POINT, D.; LE LOC'H, F.; MACHU, E.; FALL, M.; MUNARON, J. M.; BOYÉ, A.; WALTER, P.; LAË, R.; TITO DE MORAIS, L. Stable isotope analyses revealed the influence of foraging habitat on mercury accumulation in tropical coastal marine fish. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2129–2140, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.330>

LEI, P.; ZHONG, H.; DUAN, D.; PAN, K. A review on mercury biogeochemistry in mangrove sediments: Hotspots of methylmercury production? **Science of the Total Environment**, v. 680, p. 140–150, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.451>

LI, S.; ZHOU, L.; WANG, H.; LIANG, Y.; HU, J.; CHANG, J. Feeding habits and habitats preferences affecting mercury bioaccumulation in 37 subtropical fish species from Wujiang River, China. **Ecotoxicology**, 18, 204–210, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0273-2>

LIANG, L.; BLOOM, N.S.; HORVAT, M. Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by GC/CVAFS After Ethylation and Room-Temperature Precollection. **Clin Chem** 40:602-607, 1994.

LIMA, L.C.; MORAIS, J.O.; SOUSA, M.J.N. **Compartimentação territorial e gestão regional do Ceará**. Fortaleza: FUNECE, 268 p., 2000.

LIU, M.; XIE, H.; HE, Y.; ZHANG, Q.; SUN, X.; YU, C.; CHEN, L.; ZHANG, W.; ZHANG, Q.; WANG, X. Sources and transport of methylmercury in the Yangtze River and the impact of the Three Gorges Dam. **Water Research**, v. 166, p. 115042, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115042>

LIU, M. *et al.* The impact of the Three Gorges Dam on the fate of metal contaminants across the river–ocean continuum. **Water Research**, v. 185, p. 116295, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116295>

LU, Y.; YUAN, J.; LU, X.; SU, C.; ZHANG, Y.; WANG, C.; CAO, X.; LI, Q.; SU, J.; ITTEKKOT, V.; GARBUTT, R. A.; BUSH, S.; FLETCHER, S.; WAGEY, T.; KACHUR, A.; NEVILLE SWEIJ, N. Major threats of pollution and climate change to global coastal. **Science of the Total Environment**, 239, 670-680, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.016>

- LYONS, K.; CARLISLE, A.B.; LOWE, C.G. Influence of ontogeny and environmental exposure on mercury accumulation in muscle and liver of male Round Stingrays. *Marine Environmental Research*, 130, 30–37, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.07.004>
- MACDONALD, R.W.; HARNER, T.; FYFE, J. Recent climate change in the Canadian Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, 342, 5-86, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.059>
- MARCENIUK, A.P.; BETANCUR-R., R.; ACERO, A. P.; MURIEL-CUNHA, J. Review of the Genus *Cathorops* (Siluriformes: Ariidae) from the Caribbean and Atlantic South America, with Description of a New Species. *Copeia*, v. 1, p. 77-97, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1643/CI-10-202>.
- MARCOVECCHIO, J.E.; MORENO, V.J.; PEREZ, A. Determination of heavy metal concentrations in biota of Bahia Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment*, 75, 181–190, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90031-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90031-9)
- MARENGO, J.A.; ALVES, L.M.; ALVALA, R.C.S.; CUNHA, A.P.; BRITO, S.; MORAES, O.L.L. Climatic characteristics of the 2010-2016 drought in the semiarid Northeast Brazil region. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 90, 1973-1985, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170206>
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; GONÇALVES, G.O.; PAIVA, E.C. Effects of root metabolism on the post-depositional mobilization of mercury in salt marsh soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 733-738, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s001289900394>
- MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; AYRES, G.A. Alternativa analítica para a especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova*, 25, 372-378, 2002a. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000300007>
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M.; MARQUES, W.S. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos Rios Ceará e Pacotí, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 16, 37-48, 2002b. Disponível em: <https://www.geobrasiliensis.org.br/geobrasiliensis/article/view/497/pdf>
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ABR EU, I.M.; DIAS, F.J.S. Efeitos da açudagem no rio Jaguaribe. *Ciência Hoje*, 33, 66-70, 2003.
- MARINS, R.V.; PAULA FILHO, F.J.; MAIA, S.R.R.; LACERDA, L.D.; MARQUES, W.S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27, 763-770, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500016>

- MARINS, R.V.; PAULA FILHO, F.J.; ROCHA, C.A.S. Phosphorus geochemistry as a proxy of environmental estuarine processes at the Jaguaribe River, northeastern Brazil. **Química Nova**, 30, 1208-1214, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500029>
- MARINS, R.V.; PAULA FILHO, F.J.; ESCHRIQUE, A.S.; LACERDA, L.D. Anthropogenic sources and distribution of phosphorus in sediments from in the Jaguaribe river estuary, NE Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, 71, 673-678, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1519-69842011000400011>
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ARAÚJO, I.C.S.; FONSECA, L.V.; SILVA, F.A.T.F. Phosphorus and suspended matter retention in mangroves affected by shrimp farm effluents in NE Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, 92, e20200758, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0001-3765202020200758>
- MASON, R. P.; LAWSON, N. M.; SHEU, G. R. Mercury in the atlantic ocean: Factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 48, n. 13, p. 2829–2853, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00020-0)
- MILLERA FERRIZ, L.; PONTON, D. E.; STORCK, V.; LECLERC, M.; BILODEAU, F.; WALSH, D. A.; AMYOT, M. Role of organic matter and microbial communities in mercury retention and methylation in sediments near run-of-river hydroelectric dams. **Science of the Total Environment**, v. 774, n. February, p. 145686, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145686>
- MIRANDA, M. R.; COELHO-SOUZA, S. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; CORREIA, R. R. S.; OLIVEIRA, D. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 240–251, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.4257/oeco.2007.1102.08>
- MISHRA, V.K.; TRIPATHI, B.D.; KIM, K.H. Removal and accumulation of mercury by aquatic macrophytes from an open-cast coal mine effluent. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 749-754, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.059>
- MOLISANI, M.M.; ROCHA, R.; MACHADO, W.; BARRETO, R.C.; LACERDA, L.D. Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandú river system, SE Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, 66, 101-107, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1519-69842006000100013>
- MORGADO, F.; SANTOS, R. M. A. L.; SAMPAIO, D.; LACERDA, L. D.; SOARES, A. M. V. M.; VIEIRA, H. C.; ABREU, S. Chronological Trends and Mercury Bioaccumulation in an Aquatic Semiarid Ecosystem under a Global Climate Change Scenario in the Northeastern Coast of Brazil. **Animals**, v. 11, n. 8: 2402, p. 1-22, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ani11082402>

MOUNIER, S.J.; LACERDA L.D.; MARINS, R.V. **Determining the influence of urbanization on mangrove zones of Northeastern Brazil: Characterization of Ceará State coastal zone organic matter inputs.** In: Makowski, C. (ed.) *Threats to Mangrove Forests*, Springer, p. 199-222, 2018.

MOURA, V.L.; LACERDA, L.D. Contrasting Mercury Bioavailability in the Marine and Fluvial Dominated Areas of the Jaguaribe River Basin, Ceará, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 1-6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2368-7>

MOURA, V.L.; DE LACERDA, L.D. Mercury Sources, Emissions, Distribution and Bioavailability along an Estuarine Gradient under Semiarid Conditions in Northeast Brazil. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 19, 17092, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph192417092>

MULLER, R.G.; TROTTER, A.A.; STEVENS, P.W. **The 2015 stock assessment update of common snook, *Centropomus undecimalis*.** Fish and Wildlife Conservation Commission, Florida Marine Research Institute. St. Petersburg, 2015.

MURILLO-CISNEROS, D. A.; O'HARA, T. M.; CASTELLINI, J. M.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A.; ELORRIAGA-VERPLANCKEN, F. R.; MARMOLEJO-RODRÍGUEZ, A. J.; MARÍN-ENRÍQUEZ, E.; GALVÁN-MAGAÑA, F. Mercury concentrations in three ray species from the Pacific coast of Baja California Sur, Mexico: Variations by tissue type, sex and length. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, n. January 2017, p. 77–85, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.060>

MUTO, E.Y.; SOARES, L.S.H.; SARKIS, J.E.S.; HORTELLANI, M.A.; PETTI, M.A.V.; CORBISIER, T.N. (2014). Biomagnification of mercury through the food web of the Santos continental shelf, subtropical Brazil. *Marine Ecology Progress Series*, 512, 55–69. Disponível em: <https://doi.org/10.3354/meps10892MADENJIAN>, C. P.; EBENER, M. P.; KRABBENHOFT, D. P. Mercury accumulation, and the mercury-pcb-sex interaction, in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). **Environments - MDPI**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/environments3010007>

NELSON, P. F.; MORRISON, A. L.; MALFROY, H. J.; COPE, M.; LEE, S.; HIBBERD, M. L.; MEYER, C. P.; MCGREGOR, J. Atmospheric mercury emissions in Australia from anthropogenic, natural and recycled sources. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 291–302, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.067>

NEWMAN, M.C.; UNGER, M.A. **Fundamentals of ecotoxicology.** Lewis Publishers, Boca Raton, 376 p., 2002.

NEWMAN, M.C.; XU, X.; COTTON, C.F.; TOM, K.R. High mercury concentrations reflect trophic ecology of three deep-water chondrichthyans. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 60, 618–625, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9584-4>

NICOLAUS, E.E.M.; BARRY, J.; BOLAM, T.P.C.; LORANCE, P.; MARANDEL, F.; MCCULLY, S.R.; NEVILLE, S.; ELLIS, J.R. Concentrations of mercury and other trace elements in two offshore skates: sandy ray *Leucoraja circularis* and shagreen ray *L. fullonica*. **Marine Pollution Bulletin**, 123, 387–394, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.054>

NIELSEN, J.; CHRISTIANSEN, J.S.; GRØNKJÆR, P.; BUSHNELL, P.; STEFFENSEN, J.F.; KIILERICH, H.O.; PRÆBEL, K.; HEDEHOLM, R. Greenland Shark (*Somniosus microcephalus*) Stomach Contents and Stable Isotope Values Reveal an Ontogenetic Dietary Shift. **Frontiers in Marine Science**, 6, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00125>

NOGARA, P. A.; OLIVEIRA, C. S.; SCHMITZ, G. L.; PIQUINI, P. C.; FARINA, M.; ASCHNER, M.; ROCHA, J. B. T. Methylmercury's chemistry: from the environment to the mammalian brain. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, n. December 2018, p. 1–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2019.01.006>. Acesso em: 18 fev. 2019.

NTOW, W.J.; KHWAJA, M.A.; KHWAJA, M.A. Mercury pollution in Ghana (West Africa) coastal commercial fish. **Environmental Technology Letters**, 10, 109–116, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593338909384724>

NUNES, I.S.L.B. **Ecologia da raia, *Dasyatis americana* (Hildebrand & Schroeder, 1928), na região metropolitana do Recife - PE e na rebio atol das rocas - Brasil**. UFRPE, Tese de Doutorado, 2015.

OBRIST, D.; KIRK, J. L.; ZHANG, L.; SUNDERLAND, E. M.; JISKRA, M.; SELIN, N. E. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. **Ambio**, v. 47, n. 2, p. 116–140, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1004-9>

OLIVEIRA, K.F.; LACERDA, L.D.; PERES, T.F.; BEZERRA, M.F.; DIAS, F.J.S. Emission factor and balance of mercury in fish farms in an artificial reservoir in NE-Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 18278–18287, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5102-6>

ORDIANO-FLORES, A.; GALVÁN-MAGAÑA, F.; ROSILES-MARTÍNEZ, R. Bioaccumulation of mercury in muscle tissue of yellowfin tuna, *Thunnus albacares*, of the eastern Pacific Ocean. **Biological Trace Element Research**, v. 144, n. 1–3, p. 606–620, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9136-4>

OSUNA-MARTÍNEZ, C. C.; PÁEZ-OSUNA, F.; ALONSO-RODRÍGUEZ, R. Mercury in cultured oysters (*Crassostrea gigas* Thunberg, 1793 and *C. corteziensis* Hertlein, 1951) from four coastal lagoons of the SE Gulf of California, Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 85, n. 3, p. 339–343, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0071-4>

PAIVA, E. L.; MILANI, R. F.; BOER, B. S.; QUINTAES, K. D.; MORGANO, M. A.



- Methylmercury in fish species used in preparing sashimi: A case study in Brazil. **Food Control**, v. 80, p. 104–112, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.04.027>
- PAL, M.; GHOSH, M. Relationship of methyl mercury accumulation with lipid and weight in two river cat fish species, Wallagoo attu and *Mystus aor*, from West Bengal, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 1, p. 31–37, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2530-3>
- PARANJAPE, A. R.; HALL, B. D. Recent advances in the study of mercury methylation in aquatic systems. **Facets**, v. 2, n. 1, p. 85–119, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/facets-2016-0027>
- PARK, H.J.; PARK, T.H.; LEE, C.; KANG, C. Ontogenetic shifts in diet and trophic position of walleye pollock, *Theragra chalcogramma*, in the western East Sea (Japan Sea) revealed by stable isotope and stomach content analyses. **Fisheries Research**, 204, 297–304, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2018.03.006>
- PAULA FILHO, F.J.; MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; AGUIAR, J.E.; PERES, T.F. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 91, 424–428, 2015. Disponível em: <https://doi/j.marpolbul.2014.08.022>
- PEI, L.; ZHONG, H.; DUANA, D.; PAN, K. A review on mercury biogeochemistry in mangrove sediments: Hotspots of methylmercury production? **Science of the Total Environment**, 680, 140–150, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.451>
- PESTANA, I. A.; AZEVEDO, L. S.; BASTOS, W. R.; MAGALHÃES DE SOUZA, C. M. The impact of hydroelectric dams on mercury dynamics in South America: A review. **Chemosphere**, v. 219, p. 546–556, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.035>
- PETERSON, B.J.; FRY, B. Stable isotopes in ecosystem studies. **Annu. Rev. Ecol. Syst.** v. 18, p. 293–320, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.es.18.110187.001453>
- PETERSON, S.H.; ACKERMAN, J.T.; EAGLES-SMITH, C.A. Mercury contamination and stable isotopes reveal variability in foraging ecology of generalist California gulls. **Ecological Indicators**, 74, 205–215, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.11.029>
- PINHO, A. P. De; DAVE, J. R.; MARTINS, A. S.; COSTA, P. A. S.; OLAVO, G.; B, J. V. Total Mercury in Muscle Tissue of Five Shark Species from Brazilian Offshore Waters : Effects of Feeding Habit , Sex , and Length. **Environmental Research**, v. 89 (3), 250–258, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/enrs.2002.4365>
- PIRAINO, M. N.; TAYLOR, D. L. Bioaccumulation and trophic transfer of mercury in

striped bass (*Morone saxatilis*) and tautog (*Tautoga onitis*) from the Narragansett Bay (Rhode Island, USA). **Marine Environmental Research**, v. 67, n. 3, p. 117–128, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2008.12.006>

PIRRONE, N.; CINNIRELLA, S.; FENG, X.; FINKELMAN, R. B.; FRIEDLI, H. R.; LEANER, J.; MASON, R.; MUKHERJEE, A. B.; STRACHER, G. B.; STREETS, D. G.; TELMER, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 13, p. 5951–5964, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-10-5951-2010>

RAZAVI, N.R.; CUSHMAN, S.F.; HALFMAN, J.D.; MASSEY, T. Mercury bioaccumulation in stream food webs of the Finger Lakes in central New York State, USA. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 172, 265-272, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.060>

REA, A. W.; LINDBERG, S. E.; SCHERBATSKOY, T.; KEELER, G. J. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 133, n. 1–4, p. 49–67, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1012919731598>

REICHMUTH, J.M.; WEIS, P.; WEIS, J.S. Bioaccumulation and depuration of metals in blue crabs (*Callinectes sapidus Rathbun*) from a contaminated and clean estuary. **Environmental Pollution**, 158, 361-368, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.09.009>

RIOS, E. C. **Seashells of Brazil**. Rio Grande: Instituto Acqua, Museu Oceanográfico de Rio Grande, Universidade de Rio Grande 2. ed, 38 p, 1994.

RIOS, J.H.L.; MARINS, R.V.; OLIVEIRA, K.F.; LACERDA, L.D. Long-Term (2002–2015) changes in mercury contamination in NE Brazil depicted by the mangrove oyster *Crassostraea rhizophorae* (Guilding, 1828). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 97, 474-479, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1855-y>

RODRIGUES, M.L.; SANTOS, R.B.; SANTOS, E.J.S.; PEREIRA, S.M.; OLIVEIRA, A.; SOARES, E.C. Biologia populacional da carapeba listrada, *Eugerres brasilianus* (Cuvier, 1830), próximo à foz do Rio São Francisco (Brasil). **Boletim do Instituto de Pesca**, 43, 152-163, 2017.

RUELAS-INZUNZA, J.; GARCÍA-ROSALES, S.B.; PÁEZ-OSUNA, F. Distribution of mercury in adult penaeid shrimps from Altata-Ensenada del Pabellón lagoon (SE Gulf of California). **Chemosphere**, 57, 1657-1661, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.029>

SACKETT, D.K.; COPE, W.G.; RICE, J.A.; ADAY, D.D. The Influence of Fish Length on Tissue Mercury Dynamics: Implications for Natural Resource Management and Human Health Risk. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 10, 638-659, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph10020638>

SAEI-DEHKORDI, S. S.; FALLAH, A. A.; NEMATOLLAHI, A. Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: Influence of season and habitat. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2945–2950, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.031>

SAIZ-LOPEZ, A. *et al.* Photoreduction of gaseous oxidized mercury changes global atmospheric mercury speciation, transport and deposition. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07075-3>

SANDOVAL-HERRERA, N.I.; VARGAS-SOTO, J.S.; ESPINOZA, M.; CLARKE, T.M.; FISK, A.T.; WEHRTMANN, I.S. Mercury levels in muscle tissue of four common elasmobranch species from the Pacific coast of Costa Rica, Central America. **Regional Studies in Marine Science**, 3, 254-261, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2015.11.011>

SANIEWSKA, D.; BELDOWSKA, M.; BELDOWSKI, J.; SANIEWSKI, M.; GĘBKA, K.; SZUBSKA, M.; WOCHNA, A. Impact of intense rains and flooding on mercury riverine input to the coastal zone. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, n. November 2017, p. 593–602, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.058>

SANIEWSKA, D.; BELDOWSKA, M.; BELDOWSKI, J.; SANIEWSKI, M.; SZUBSKA, M.; ROMANOWSKI, A.; FALKOWSKA, L. The impact of land use and season on the riverine transport of mercury into the marine coastal zone. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 11, p. 7593–7604, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3950-z>

SARTORI, A.G.O.; AMANCIO, R.D.. Pescado: importância nutricional e consumo no Brasil. **Segurança Aliment. e Nutr.** 19, 83–93, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/san.v19i2.8634613>

SCHLUESSEL, V.; BENNETT, M.B.; COLLIN, S.P. Diet and reproduction in the white-spotted eagle ray (*Aetobatus narinari*) from Queensland, Australia and the Penghu Islands, Taiwan. **Marine and Freshwater Research**, 61, 1278, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1071/mf09261>

SEIXAS, T. G.; MOREIRA, I.; MALM, O.; KEHRIG, H. A. Ecological and biological determinants of methylmercury accumulation in tropical coastal fish. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 2, p. 1142–1150, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1036-4>

SELCH, T. M.; CHIPPS, S. R.; BLACKWELL, B. G.; HANTEN, R. P. Influence of Season, Sex, Age and Diet Composition on Mercury Concentration in Walleye *Sander vitreus*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 77, n. 3, p. 336–343, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00658-1>

SELIN, N. E. Global change and mercury cycling: Challenges for implementing a global mercury treaty. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 1202–1210, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.2374>

SHERMAN, K.; HEMPEL, G. The UNEP large marine ecosystems report: A perspective on changing conditions in LMEs of the world's regional seas. **Regional Seas Reports and Studies**, 851, 2009.

SHETTY, S. K.; LIN, C. J.; STREETS, D. G.; JANG, C. Model estimate of mercury emission from natural sources in East Asia. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 37, p. 8674–8685, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.026>

SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. **Metal ions in biological systems**. New York: Taylor & Francis, v. 43, 2005.

SIGNA, G.; MAZZOLA, A.; TRAMATI, C.D.; VIZZINI, S. Diet and habitat use influence Hg and Cd transfer to fish and consequent biomagnification in a highly contaminated area: Augusta Bay (Mediterranean Sea). **Environmental Pollution**, 230, 394–404, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.027>

SILVA, C. A.; GARCIA, C. A. B.; DE SANTANA, H. L. P.; DE PONTES, G. C.; WASSERMAN, J. C.; DA COSTA, S. S. L. Metal and metalloid concentrations in marine fish marketed in Salvador, BA, northeastern Brazil, and associated human health risks. **Regional Studies in Marine Science**, v. 43, p. 101716, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101716>

SILVA, G.B.; VIANA, M.; FURTADO-NETO, M. Morfologia e alimentação da raia *Dasyatis guttata* (Chondrichthyes: Dasyatidae) na enseada do Mucuripe, Fortaleza, Ceará. **Arquivos de Ciências do Mar**, 34, 67–75, 2001.

SILVA, G.B. **Biologia pesqueira das raias *Dasyatis guttata* (Bloch & Schneider, 1801) e *Dasyatis americana* Hildebrand & Schroeder, 1928, no estado do Ceará**. UFC, Dissertação de Mestrado, 2005.

SILVA, J. M.; ALVES, L. M. F.; LARANJEIRO, M. I.; SILVA, A.; ANGÉLICO, M. M.; NORTE, A. C.; LEMOS, M. F. L.; RAMOS, J. A.; NOVAIS, S. C.; CEIA, F. R. Mercury levels in commercial mid-trophic level fishes along the Portuguese coast – Relationships with trophic niche and oxidative damage. **Ecological Indicators**, v. 116, n. February, p. 106500, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106500>

SILVA, M. J.; FIGUEIREDO, B. R. S.; RAMOS, R. T. C.; MEDEIROS, E. S. F. Food resources used by three species of fish in the semiarid region of Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 8, n. 4, p. 825–833, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1679-62252010005000010>

SITARSKA, M.; TRACZEWSKA, STANICKA-ŁOTOCKA, A.; FILYAROVSKAYA, V.; ZAMORSKA-WOJDYŁA, D. Accumulation of mercury in the biomass of selected pleustophytes. **Environmental Protection Engineering**, 40, 165-174, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5277/epe140113>

- SMITH, J.W.; MERRINER, J.V. Age and Growth, Movements and Distribution of the Cownose Ray, *Rhinoptera bonasus*, in Chesapeake Bay. **Estuaries**, 10, 153, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.2307/1352180>
- SMYLIE, M. S.; MCDONOUGH, C. J.; REED, L. A.; SHERVETTE, V. R. Mercury bioaccumulation in an estuarine predator: Biotic factors, abiotic factors, and assessments of fish health. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 169–176, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.007>
- SOARES, J.L.F.; GOCH, Y.G.F.; PELEJA, J.R.P.; FORSBERG, B.R.; LEMOS, E.J.S.; SOUSA, O.P. Bioacumulação de mercúrio total (HgT) e hábitos alimentares de peixes da bacia do rio negro, Amazônia, Brasil. **Biota Amazônia**, 6, 102-106, 2016.
- SOARES, T.M.; COUTINHO, D.A.; LACERDA, L.D.; MORAES, M.O.; REBELO, M.F. (2011). Mercury accumulation and metallothionein expression from aquafeeds by *Litopenaeus vannamei* Boone, 1931 under intensive aquaculture conditions. **Brazilian Journal of Biology**, 7, 131–137, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1519-69842011000100019>
- SONKE, J. E.; HEIMBÜRGER, L. E.; DOMMERGUE, A. Mercury biogeochemistry: Paradigm shifts, outstanding issues and research needs. **Comptes Rendus - Geoscience**, v. 345, n. 5–6, p. 213–224, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.05.002>
- SOUZA-ARAÚJO, J.; GIARRIZZO, T.; LIMA, M. O.; SOUZA, M. B. G. Mercury and methyl mercury in fishes from Bacajá River (Brazilian Amazon): evidence for bioaccumulation and biomagnification. **Journal of fish biology**, v. 89, n. 1, p. 249–263, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfb.13027>
- SPANOPOULOS-ZARCO, P.; RUELAS-INZUNZA, J.; MEZA-MONTENEGRO, M.; OSUNA-SÁNCHEZ, K.; AMEZCUA-MARTÍNEZ, F. Health risk assessment from mercury levels in bycatch fish species from the coasts of Guerrero, Mexico (eastern Pacific). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 93, 334–338, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-014-1311-9>
- STAFFORD, C.P.; HAINES, T.A. Mercury contamination and growth rate in two piscivore populations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 20, 2099–2101, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.5620200933>
- STERN, G. A.; MACDONALD, R. W.; OUTRIDGE, P. M.; WILSON, S.; CHÉTELAT, J.; COLE, A.; HINTELMANN, H.; LOSETO, L. L.; STEFFEN, A.; WANG, F.; ZDANOWICZ, C. How does climate change influence arctic mercury? **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 22–42, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.039>
- STRANDBERG, U.; PALVIAINEN, M.; ERONEN, A.; PIIRAINEN, S.; LAURÉN, A.; AKKANEN, J.; KANKAALA, P. Spatial variability of mercury and polyunsaturated fatty acids in the European perch (*Perca fluviatilis*) – Implications for risk-benefit analyses of fish consumption. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 305–314, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.050>

STREETS, D.G.; HOROWITZ, H.M.; LU, Z.; LEVIN, L.; THACKRAY, C.P.; SUNDERLAND, E.M. Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010–2015. **Atmospheric Environment**, 201, 417–427, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.031>

TAYLOR, D.L.; KUTIL, N.J.; MALEK, A.J.; COLLIE, J.S. Mercury bioaccumulation in cartilaginous fishes from Southern New England coastal waters: Contamination from a trophic ecology and human health perspective. **Marine Environmental Research**, 99, 20–33, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.05.009>

TAYLOR, V.F.; CARTER, A.; DAVIES, C.; JACKSON, B.P. Trace-level automated mercury speciation analysis. **Analytical Methods** 3(5):1143-1148, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0AY00528B>

TEUNEN, L.; BELPAIRE, C.; BLUST, R.; BERVOETS, L. Mercury accumulation in two freshwater fish species in Flanders ( Belgium ). Internal distribution and effects of length , weight and sex . **15th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017**, n. September, p. 2–5, 2017.

TILLEY, A. **Functional ecology of the southern stingray, *Dasyatis americana***. Bangor University, PhD Thesis, 2011.

TONG, Y., ZHANG, W., HU, D., OU, L., HU, X., YANG, T., WEI, W., JU, L., WANG, X. Behavior of mercury in an urban river and its accumulation in aquatic plants. **Environmental Earth Sciences**, 68, 1089-1097, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1810-0>

TONG, Y.; ZHANG, W.; CHEN, C.; CHEN, L.; WANG, W.; HU, X.; WANG, H.; HU, D.; OU, L.; WANG, X. Fate modeling of mercury species and fluxes estimation in an urban river. **Environmental Pollution**, 184, 54-61, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.007>

TONINI, W.C.T.; BRAGA, L.G.T.; VILA NOVA, D.L.D. Dieta de juvenis do robalo *Centropomus parallelus* Poey, 1860, no sul da Bahia, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, 33, 85-91, 2007.

TREVIZANI, T. H.; FIGUEIRA, R. C. L.; SANTOS, M. C. de O.; DOMIT, C. Mercury in trophic webs of estuaries in the southwest Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 167, n. October 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112370>

TRUDEL, M.; RASMUSSEN, J. B. Bioenergetics and mercury dynamics in fish: A modelling perspective. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 63, n. 8, p. 1890–1902, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/F06-081>

TURNER, H.V.; WOLCOTT, D.L.; WOLCOTT, T.G.; HINES, A.H. Post-mating behavior, intramolt growth, and onset of migration to Chesapeake Bay spawning grounds by adult female blue crabs, *Callinectes sapidus* Rathbun. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, 295, 107-130, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(03\)00290-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(03)00290-9)

US EPA. **Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Vol. 1: Fish Sampling and Analysis**. EPA 823-B-00-007. Office of Science and Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, v. 2, 2000.

US EPA. **Mercury Study Report to Congress - Health Effects of Mercury and Mercury Compounds**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/575110>.

VAISMAN, A.G.; MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. Characterization of the mangrove oyster, *Crassostrea rhizophorae*, as a biomonitor for mercury in tropical estuarine systems, Northeast Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 74, 582-588, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-005-0623-1>

VERHAERT, V.; TEUCHIES, J.; VLOK, W.; WEPENER, V.; ADDO-BEDIAKO, A.; JOOSTE, A.; BLUST, R.; BERVOETS, L. Bioaccumulation and trophic transfer of total mercury in the subtropical Olifants River Basin, South Africa. **Chemosphere**, v. 216, n. 2019, p. 832–843, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.211>. Acesso em: 21 fev. 2019.

VIEIRA, H.C.; MORGADO, F.; SOARES, A.M.V.M.; ABREU, S.N. Fish consumption recommendations to conform to current advice in regard to mercury intake. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 22, 9595–9602, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4635-z>

VIEIRA, H.C.; RENDÓN-VON OSTEN, J.; SOARES, A. M. V. M.; MORGADO, F.; ABREU, S. N. Contribution of commercial fish species to human mercury exposure: An evaluation near the Mid-Atlantic Ridge. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 95, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103688>

VÖRÖŠ, D.; DÍAZSOMOANO, M.; GERŠLOVÁ, E.; SÝKOROVÁ, I.; SUÁREZ-RUIZ, I. Mercury contamination of stream sediments in the North Bohemian Coal District (Czech Republic): Mercury speciation and the role of organic matter. **Chemosphere**, v. 211, p. 664–673, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.196>

WANG, R.; WANG, W. X. Contrasting mercury accumulation patterns in tilapia (*Oreochromis niloticus*) and implications on somatic growth dilution. **Aquatic Toxicology**, v. 114–115, p. 23–30, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.02.014>

WANG, X.; WANG, W.X. The three ‘B’ of fish mercury in China: Bioaccumulation, biodynamics and biotransformation. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 216–232, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.034>

WANG, W. X. Subcellular controls of mercury trophic transfer to a marine fish. **Aquatic Toxicology**, v. 99, n. 4, p. 500–506, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.06.010>

WANG, Y.D.; GREGER, M. Clonal difference in mercury tolerance, accumulation and distribution in willow. **Journal of Environmental Quality**, 33, 1779-1785, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq2004.1779>

WHO. **Environmental Health Criteria 101: Methylmercury International Programme on Chemical Safety**. [S. l.: s. n.].

WHO. World Health Organization. **Methylmercury - Environmental Health Criteria**. Geneva: World Health Organization, 118, 144 p., 1990.

WHO. World Health Organization. **Guidance for identifying populations at risk from mercury exposure**. Geneva: World Health Organization, 176 p., 2008.

WILLACKER, J. J.; EAGLES-SMITH, C. A.; BLAZER, V. S. Mercury bioaccumulation in freshwater fishes of the Chesapeake Bay watershed. **Ecotoxicology**, v. 29, n. 4, p. 459–484, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02193-5>

YOKOTA, L.; GOITEIN, R.; GIANETI, M.D.; LESSA, R.T.P. Diet and feeding strategy of smooth butterfly ray *Gymnura micrura* in northeastern Brazil. **Journal of Applied Ichthyology**, 29, 1325–1329, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jai.12213>

YOKOTA, L.; DE CARVALHO, M.R. Taxonomic and morphological revision of butterfly rays of the *Gymnura micrura* (Bloch & Schneider 1801) species complex, with the description of two new species (*Myliobatiformes: Gymnuridae*). **Zootaxa**, 1-74, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.11646/zootaxa.4332.1.1>

YOSHINO, K.; MORI, K.; KANAYA, G.; KOJIMA, S.; HENMI, Y.; MATSUYAMA, A.; YAMAMOTO, M. Food sources are more important than biomagnification on mercury bioaccumulation in marine fishes. **Environmental Pollution**, v. 262, p. 113982, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113982>

ZHANG, C.; YU, Z. gang; ZENG, G. ming; JIANG, M.; YANG, Z. zhu; CUI, F.; ZHU, M. ying; SHEN, L. qing; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270–281, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

ZHAO, L.; GUO, Y.; MENG, B.; YAO, H.; FENG, X. Effects of damming on the distribution and methylation of mercury in Wujiang River, Southwest China. **Chemosphere**, v. 185, p. 780–788, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.077>

ZHENG, J.; OU, J.; MO, Z.; YIN, S. Mercury emission inventory and its spatial characteristics in the Pearl River Delta region, China. **Science of the Total Environment**, v. 412–413, p. 214–222, 2011. Disponível em:



<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.024>

ZHOU, H. Y.; WONG, M. H. Mercury accumulation in freshwater fish with emphasis on the dietary influence. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4234–4242, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00176-7)

ZHU, S.; ZHANG, Z.; ŽAGAR, D. Mercury transport and fate models in aquatic systems: A review and synthesis. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 538–549, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.397>