

1

Introdução

Com o aumento das atividades industriais e agrícolas, e também, com o crescimento populacional, observados nas últimas décadas, uma série de contaminantes e poluentes (como por exemplo, matéria orgânica, óleos e um grande número de outros compostos, incluindo-se os elementos traço) vêm sendo liberados para o meio ambiente, principalmente para o ecossistema aquático (Srogi, 2008). Alguns elementos-traço são de grande interesse biológico e ecológico para a comunidade científica mundial, pois mesmo em baixas concentrações ao mesmo tempo em que podem ser classificados como nutrientes ou essenciais, podem ser também, considerados poluentes altamente tóxicos (Sures et al., 1995; Srogi, 2008). Aqueles classificados como nutrientes ou essenciais do ponto vista biológico, como por exemplo, o selênio, o arsênio e o cobre, podem, sob condições específicas, causar impactos negativos aos ecossistemas aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes (Guilherme et al., 2005). Tornam-se tóxicos para organismos aquáticos em concentrações um pouco acima daquelas requeridas nutricionalmente (Shibata et al., 1992; Srogi, 2008). Elementos classificados como não essenciais, dentre eles alguns metais, tais como o mercúrio, o cádmio, a prata e o chumbo também são de grande interesse biológico e ambiental, devido principalmente à sua alta toxicidade a baixas concentrações e também, ao seu amplo uso em atividades industriais e agrícolas, além da sua presença em efluentes domésticos (Eisler, 2000; Guilherme et al., 2005; Srogi, 2008). Em face à persistência apresentada por esses elementos no ambiente e à tendência em se acumularem nos tecidos da biota aquática (Altindag & Yigit, 2005), há um grande interesse em se estudar os problemas relacionados à poluição dos sistemas aquáticos por elementos-traço (Guilherme et al., 2005), uma vez que destas áreas provêm as principais fontes de proteína animal de origem marinha para uma parcela significativa da população.

A biota aquática é capaz de concentrar os elementos-traço em várias ordens de grandeza acima das concentrações encontradas na coluna d' água, sendo por

isso, responsável por grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente. Além disso, os organismos aquáticos também respondem por grande parte da reciclagem dos elementos-traço retidos nos compartimentos abióticos do sistema (sedimento e material particulado em suspensão) e, conseqüentemente, constituem a principal via de exportação desses elementos do ambiente aquático para o terrestre, via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem (Fowler, 1982).

Os mamíferos marinhos, por possuírem vida longa e ocuparem os mais elevados níveis tróficos da teia trófica aquática, são conhecidos por acumularem altas concentrações de contaminantes em seus tecidos (Woshner et al., 2001; Kunito et al., 2004), assemelhando-se em alguns aspectos ao homem. Os órgãos internos dos mamíferos marinhos, fígado e rins, que são os principais órgãos de destoxificação, filtração e eliminação, geralmente apresentam elevadas concentrações de contaminantes, dentre estes, alguns elementos-traço. Na verdade os mamíferos marinhos representam o último repositório para muitos poluentes persistentes (Thompson et al., 2007), sendo, portanto, muito sensíveis às variações ambientais (Capelli et al., 2000). Assim sendo, a análise de tecidos de diferentes espécies de mamíferos marinhos tem sido utilizada como ferramenta para se avaliar a poluição marinha por elementos-traço (Caurant et al., 1994; Woshner et al., 2001; Kunito et al., 2004; Seixas et al., 2007a, 2008; Kehrig et al., 2008).

A poluição de ambientes costeiros é uma tendência mundial em que eventos ligados à morte de organismos marinhos e a observação de várias doenças que os afligem vêm sendo reportados na literatura (Kannan et al., 2006). Com relação aos mamíferos marinhos, estes problemas estão relacionados a diversos fatores e, provavelmente, ligados não só à ação de poluentes e de efluentes urbanos, mas também, à destruição dos habitats onde eles vivem, às variações climáticas globais, assim como à ação da atividade pesqueira, que através da captura acidental leva muitos indivíduos à morte (Schwartz et al., 2005).

Na literatura é encontrada uma série de trabalhos a respeito das concentrações dos elementos-traço em tecidos de mamíferos marinhos oriundos do Hemisfério Norte (André et al., 1990; Leonzio et al., 1992; Augier et al., 1993; Caurant et al., 1994; Becker et al., 1995; Dietz et al., 1996; Wagemann et al., 1996; Monaci et al., 1998; O'Shea, 1999; Capelli et al., 2000; Cardellicchio et al., 2000, 2002; Frodello et al., 2000; Woshner et al., 2001; Anan et al., 2002; Szefer et al., 2002; Watanabe et al., 2002; Roditi-Elasar et al., 2003; Ikemoto et al., 2004;

Dehn et al., 2006; Kannan et al., 2006; Stockin et al., 2007; Capelli et al., 2008), enquanto no Hemisfério Sul, poucos estudos deste tipo foram produzidos (Kemper et al., 1994; Marcovecchio et al., 1994; de Moreno et al., 1997; Gerpe et al., 2002; Bustamante et al., 2003; Lavery et al., 2008).

No Brasil, o estudo dos elementos-traço (como o Se, As, Cu, Hg, Cd, Ag e Pb) e das espécies orgânicas de mercúrio (Hg_{org}) em mamíferos marinhos é ainda pouco representativo. Poucos trabalhos abordam os aspectos ecológicos e biológicos relacionando os elementos-traço e espécies de mamíferos marinhos, como por exemplo, os cetáceos (Lailson-Brito et al., 2002; Monteiro-Neto et al., 2003; Kehrig et al., 2004; Kunito et al., 2004; Dorneles et al., 2007; Seixas et al., 2007a, 2008, 2009).

Na literatura científica ainda são muito escassos e fragmentados os trabalhos onde se relacionam as concentrações de selênio com as de certos metais e semi-metais (Hg, Cd, Ag, Pb, Cu, As) nos órgãos e tecidos de mamíferos marinhos de regiões costeiras do Atlântico Sul (Kehrig et al., 2004; Kunito et al., 2004; Lavery et al., 2008; Seixas et al., 2007a, 2008, 2009).

O selênio (Se) é reconhecidamente um micronutriente de grande importância biológica (OMS, 1987; Shibata et al., 1992) e ecotoxicológica (Hamilton, 2004). Na literatura, já está clara a função protetora e antagonista, desempenhada por este elemento contra a ação tóxica de certos elementos, como por exemplo, o mercúrio, o cádmio, a prata e o arsênio em organismos marinhos (EPA, 1998; Becker et al., 1995), sobretudo nos mamíferos marinhos, mesmo sob condições normais de exposição (Becker et al., 1995; Palmisano et al., 1995; Dietz et al., 2000; Cardellicchio et al., 2002; Chen et al., 2002). O exato modo da interação entre o selênio e os metais, principalmente os de transição (Sasakura & Suzuki, 1998), e semi-metais (Francesconi et al., 1999) é complexo e ainda não é totalmente compreendido (Eisler, 2000). Somente para o mercúrio, esta interação parece já estar mais esclarecida (Wagemann et al., 1998, 2000). Neste caso o selênio desempenha um importante papel no processo de destoxificação da espécie mais tóxica do mercúrio, o metilmercúrio (Schultz et al., 1994), através da formação de grânulos inertes de $HgSe$, que se depositam principalmente no fígado e rins dos mamíferos marinhos (Endo et al., 2002).

Embora na literatura científica não sejam normalmente abordados problemas relacionados à toxicidade da Ag em mamíferos, o estudo do

comportamento deste elemento em mamíferos marinhos é de grande interesse, principalmente devido à sua interação com o Se. De acordo com Becker et al. (1995), a interação da Ag com Se se diferencia das interações observadas entre o Se e outros metais, pois a Ag pode induzir sintomas de deficiência de Se. Poucos estudos abordaram a determinação de Ag em tecidos de diferentes espécies de cetáceos em diferentes regiões do Hemisfério Norte (Becker et al., 1995; Woshner et al., 2001; Dehn et al., 2006; Stockin et al., 2007). Entretanto, mais escassos ainda são os dados reportados na literatura com relação a este elemento em mamíferos marinhos de regiões costeiras do Hemisfério Sul, como é o caso da costa brasileira (Kunito et al., 2004; Seixas et al., 2009).

Os poucos estudos sobre a bioacumulação de elementos-traço em cetáceos marinhos realizados no litoral brasileiro e, principalmente a carência de informações a respeito das inter-relações entre o selênio e os elementos-traço em organismos desta região, motivaram a realização deste trabalho que visa gerar novos dados além de complementar aqueles que já foram e estão sendo gerados nesta região. Para tal, foram utilizadas como ferramentas analíticas as técnicas baseadas na espectrometria de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*). Atualmente, a AAS é considerada como uma técnica analítica bem-sucedida, sendo uma das mais utilizadas na determinação de elementos-traço em amostras biológicas.

A apresentação do estudo foi dividida em 6 capítulos. O presente capítulo (Capítulo 1) traz uma breve descrição do problema a ser abordado, evidenciando a importância e o motivo da sua escolha como tema desta tese. O Capítulo 2 apresenta os principais objetivos a serem alcançados neste estudo e suas hipóteses. Fechando a parte introdutória da tese, o Capítulo 3 apresenta uma breve abordagem das ferramentas analíticas empregadas neste estudo para se determinar as concentrações de elementos-traço nas amostras biológicas analisadas, fígado e rins de cetáceos.

O Capítulo 4 abrange a parte de materiais e métodos deste estudo onde são apresentadas as duas áreas de coleta ao longo da costa brasileira (litoral norte do estado do Rio de Janeiro e litoral do estado do Rio Grande do Sul), a descrição das amostras utilizadas dos cetáceos marinhos (fígado e rins) ainda pouco estudados (*Pontoporia blainvillei*, *Sotalia guianensis*, *Stenella coeruleoalba* e *Stenella frontalis*) destas regiões e suas principais características biológicas, assim como

os equipamentos e as metodologias analíticas aplicadas para a determinação dos elementos-traço e também, do mercúrio orgânico (Hg_{Org}).

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS) e efeito Zeeman de correção de fundo foi a metodologia analítica aplicada para a determinação dos elementos-traço, Se, As, Cu, Ag, Cd e Pb, no fígado e rins dos cetáceos marinhos (*P. blainvillei*, *S. guianensis*, *S. coeruleoalba* e *S. frontalis*) (Seixas et al., 2008, 2009).

A metodologia analítica empregada na determinação de mercúrio total (Hg_{Tot}) e mercúrio orgânico (Hg_{Org}) nos tecidos da *P. blainvillei* e *S. guianensis*, foi a espectrometria de absorção atômica com vapor frio acoplada a um sistema de injeção em fluxo (FI-CV-AAS) (Kehrig et al., 2006, 2008).

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo.

Por fim, no Capítulo 6, encontram-se as principais conclusões levantadas nestes anos de estudo.