



Aída Pereira Baêta

**Mercúrio Total e Metilmercúrio em
Diferentes Espécies de Peixes da
Baía de Guanabara**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof^a Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Co-orientador: Helena do Amaral Kehrig

Rio de Janeiro
Agosto de 2004



Aída Pereira Baêta

**Mercúrio Total e Metilmercúrio em
Diferentes Espécies de Peixes da
Baía de Guanabara**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Josino Costa Moreira
FIOCRUZ

Prof. Olaf Malm
UFRJ

Prof^a. Cristina Maria Magalhães de Souza
UENF

José Eugenio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 30 de agosto de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Aída Pereira Baêta

Graduou-se em Química Industrial na UFRuralRJ (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) em 2001. Iniciou seu curso de Mestrado em Química Analítica no Departamento de Química da PUC-Rio no ano de 2002. Participou de congressos nacionais e internacionais e atualmente, realiza seu doutoramento na mesma área de concentração e nesta mesma instituição de ensino.

Ficha Catalográfica

Baêta, Aída Pereira

Mercúrio total e metilmercúrio em diferentes espécies de peixes da Baía de Guanabara / Aída Pereira Baêta ; orientadores: Isabel Maria Neto da Silva Moreira, Helena do Amaral Kehrig. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

133 f.: il.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química

Incluí referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Mercúrio total, metilmercúrio, biota aquática, parâmetros biológicos. I. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. II. Kehrig, Helena do Amaral. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, hoje e sempre meu agradecimento e amor
“...as pessoas não sempre iguais, ainda não foram terminadas..”
Guimarães Rosa.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Prof^a Helena do Amaral Kehrig pela orientação, paciência e dedicação que foram muito importantes no decorrer deste trabalho.

À Prof^a Isabel Moreira, pela assistência prestada ao longo deste trabalho.

Ao prof. Olaf Malm, por me receber em seu laboratório e permitir o desenvolvimento desta dissertação. Também pela sua orientação a respeito de qualquer dúvida sobre o assunto abordado, sua preocupação e carinho.

Ao professor João Paulo, sempre alegre e disposto a ajudar bem como aos demais professores e alunos do laboratório de Radioisótopos.

Aos técnicos: Anselmo, Madalena, Ricardinho e Michele, sempre solícitos.

À Fátima que sempre resolveu todos os problemas que estavam ao seu alcance e tentou resolver os que não estavam. A Tércia, amiga e perita em informática, por sua paciência, muita paciência.

Aos amigos Luís, Cláudia, Olívia, Eliane, Luciana pela amizade, apoio e incentivo.

À minha querida família por todo apoio, incentivo e amor em mais esta etapa em minha vida.

À CAPES pela bolsa que me foi concedida durante este trabalho.

E por fim, á todos que de alguma forma me auxiliaram durante o desenvolvimento deste trabalho. Desde já me desculpo com aqueles que porventura não foram nominalmente citados.

Resumo

Baêta, Aída Pereira. **Mercúrio Total e Metilmercúrio de Diferentes Espécies de Peixes da Baía de Guanabara**. Departamento de Química - PUC - Rio, 2004. 133p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo, deste trabalho, foi avaliar as concentrações de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) bem como a % MeHg no tecido muscular, no fígado e na gônada da corvina (*Micropogonias furnieri*; carnívora), do bagre (*Bagre* spp.; onívoro) e da tainha (*Mugil liza*; planctívora). Além de alguns parâmetros bióticos tais como: comprimento, peso, idade, maturidade sexual e o sexo. Foi possível estabelecer uma comparação entre as concentrações de HgT no tecido muscular da corvina e da tainha ao longo dos últimos treze anos. A concentração de HgT foi determinado através de EAA - vapor frio utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. E a concentração MeHg foi determinada através de GC-DCE. Para o controle de qualidade analítica utilizaram-se amostras de padrões certificados IAEA MA-1 e Dolt-2. As concentrações de HgT e MeHg no tecido muscular dos carnívoros foram maiores que nos onívoros seguidos pelos planctívoros. O fígado de todas as espécies apresentaram as maiores concentrações de HgT. Enquanto, no músculo as maiores concentrações observadas foram de MeHg. A corvina apresentou a maior percentagem de MeHg no fígado comparada ao bagre e a tainha. Nas gônadas a % MeHg correspondeu a 100 %. Foi observada uma correlação significativa e positiva entre a concentração de HgT no tecido muscular do bagre e seu comprimento e peso. Utilizando-se o teste de Mann-Whitney foi observada uma diferença significativa entre as concentrações de HgT e o estágio de vida dos indivíduos, tanto para a corvina como para a tainha. Os resultados apresentaram uma diferença estatisticamente significativa entre as concentrações de HgT no músculo tanto das corvinas quanto das tainhas coletadas nos anos de 1999 e 2003.

Palavras-chave

mercúrio total; metilmercúrio; biota aquática; parâmetros biológicos

Abstract

Baêta, Aída Pereira. **Mercúrio Total e Metilmercúrio de Diferentes Espécies de Peixes da Baía de Guanabara.** Departamento de Química - PUC - Rio, 2004. 133p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study assesses the concentration of total mercury (THg), methylmercury (MeHg) and the % MeHg in muscle tissue, liver and gonad of three fish species (*Micropogonias furnieri* – Atlantic croaker; carnivorous fish, *Bagre spp.* – Catfish; omnivorous fish and *Mugil liza* – mullet; planktivorous fish). Furthermore, some other biotic parameters with: total length, weight, age, sexual maturity and sex. The mercury concentration along the last thirteen years in Atlantic croaker and mullet muscle tissue was assessed. THg concentrations were determined by cold vapour AAS with sodium borohydride as a reducing agent. The MeHg was made by CG-ECD. These analytical methodologies presented high precision and accuracy when tested with certified reference materials from IAEA – MA-1 and DOLT 2. The carnivorous fish showed higher THg and MeHg concentrations in its muscles than omnivorous and planktivorous fish. The liver of all fish species showed higher THg concentrations than the muscle tissues and gonad. Meanwhile, the MeHg concentrations were higher in the muscle. Atlantic croaker presented higher percentage of MeHg in liver than catfish and mullet. The fish species showed similar percentage of MeHg in their gonad. Significant and positive correlations were observed between THg concentration in catfish muscle and their total length and weight. Mann-Whitney test showed that the stage of the life of the individuals was one of the parameters that influenced THg concentration in the muscle for carnivorous fish planktivorous fish. The results presented a statistically significant difference between the THg in the muscle of the organisms of the Atlantic croaker and the mullet collected in the years 1999 and 2003.

Palavras-chave

Total mercury, methylmercury, biot aquatic, biological parameters

Sumário

1 Introdução	1-14
1.1. Mercúrio	1-15
1.1.1. Mercúrio no meio ambiente	1-17
1.1.2. O ciclo do mercúrio no meio ambiente	1-18
1.2. Metilmercúrio (MeHg)	1-21
1.3. Mercúrio no ambiente aquático	1-23
1.4. Toxicidade do mercúrio no ambiente	1-26
2 Caracterização da área de estudo e das espécies estudadas	2-31
2.1. Área estudada	2-31
2.2. O comportamento do mercúrio nos compartimentos abióticos e bióticos	2-33
2.2.1. Na coluna d' água	2-34
2.2.2. No sedimento	2-36
2.2.3. Na biota aquática	2-39
2.3. As espécies de peixes estudadas	2-46
2.3.1. <i>Micropogonias furnieri</i> (Demarest, 1824) – Corvina	2-47
2.3.2. <i>Bagre spp.</i> – Bagre	2-49
2.3.3. <i>Mugil liza</i> (Valenciennes, 1836) – Tainha	2-51
3 Métodos analíticos empregados na determinação de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) em amostras de peixes	3-54
4 Materiais e Métodos	4-61
4.1. Descontaminação do material	4-61
4.2. Metodologia de preparo e coleta das amostras	4-61
4.3. Preparação dos padrões de calibração	Error! Bookmark not defined.
4.3.1. Estudo da precisão e exatidão para determinação de mercúrio total (HgT)	4-63
4.3.2. Estudo da precisão e exatidão para análise de MeHg	4-64

4.3.3. Análise estatística dos dados	4-66
4.4. Métodos analíticos empregados	4-66
4.4.1. Determinação de mercúrio total (HgT)	4-66
4.4.2. Cálculo das concentrações de HgT	4-69
4.4.3. Determinação de metilmercúrio (MeHg)	4-69
4.4.4. Cálculo da concentração de MeHg	4-72
 5 Resultados e Discussão	 5-73
5.1. Estudo do método empregado	5-73
5.2. Caracterização da precisão e da exatidão do método analítico	5-75
5.3. Estudo do limite de detecção para HgT	5-76
5.4. Estudo do limite de detecção para MeHg	5-76
5.5. Resultados para as amostras de peixes	5-77
5.5.1. Influência dos parâmetros morfométricos e bióticos, do hábito alimentar e da posição na teia trófica na bioacumulação de mercúrio no tecido muscular das espécies estudadas.	5-80
5.5.2. Influência do hábito alimentar, da posição na teia trófica, dos parâmetros morfométricos e bióticos na bioacumulação de mercúrio no fígado das espécies estudadas.	5-102
5.5.3. Influência dos parâmetros morfométricos, do hábito alimentar e da posição na teia trófica na bioacumulação de mercúrio na gônada da corvina e da tainha.	5-107
5.5.4. Padrões de bioacumulação de mercúrio no tecido muscular, fígado e gônada para cada uma das espécies estudadas.	5-108
 6 Conclusões	 6-113
 7 Referências Bibliográficas	 7-116
8 Anexos	8-129

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do mercúrio	1-16
Tabela 2: Estimativa percentual (%) das principais espécies de mercúrio presentes em águas salinas e salobras (modelagem).	1-23
Tabela 3: Toxicidade de cloreto de mercúrio e cloreto de metilmercúrio em organismos aquáticos.	1-28
Tabela 4: Concentração de HgT e MeHg nos diversos compartimentos da Baía de Guanabara. (N = nº de locais ou indivíduos coletados)	2-46
Tabela 5: Principais parâmetros instrumentais utilizados na determinação de HgT	4-63
Tabela 6: Principais parâmetros instrumentais utilizados na determinação do MeHg	4-65
Tabela 7: Concentração de HgT ($\mu\text{gHg.g}^{-1}\text{p.s.}$) na amostra de referência (IAEA MA-1 sample 501).	5-73
Tabela 8: Concentração de MeHg ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{p.s.}$) nas amostras de referência DOLT-2 para análise de peixe.	5-74
Tabela 9: Concentrações médias (M) e desvio padrão (SD) de HgT e MeHg bem como suas razões nos tecidos úmidos dos organismos marinhos da Baía de Guanabara e seus respectivos parâmetros morfométricos	5-79
Tabela 10: Resultados da Correlação de Spearman aplicados para verificar o comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em função do peso dos peixes.	5-86
Tabela 11: Teste U (Mann-Whitney) aplicado para avaliar a influência do sexo na concentração de HgT e MeHg no tecido muscular da corvina e da tainha.	5-90
Tabela 12: Fator de bioacumulação de HgT no tecido muscular das espécies estudadas.	5-94
Tabela 13: Média (M) e desvio padrão (SD) das concentrações de HgT e de MeHg bem com a % MeHg no fígado das espécies estudadas.	5-102
Tabela 14: Correlação de Spearman para avaliação estatística da concentração de HgT e MeHg no fígado em relação ao comprimento total	

e ao peso das espécies estudadas. 5-105

Tabela 15: Resultados encontrados para o teste de Mann-Whitney (teste U) aplicado para a comparação entre as concentrações de HgT e de MeHg no fígado em relação ao sexo da corvina e da tainha. 5-106

Tabela 16: Teste de Mann-Whitney aplicado para comparar a significância estatística entre a concentração de HgT na gônada e o sexo da corvina e da tainha. 5-107

Tabela 17: Média e desvio padrão das concentrações de HgT e de MeHg bem com a % MeHg na gônada da corvina e da tainha. 5-108

Tabela 18: Média (M) e desvio padrão (SD) das concentrações de HgT e de MeHg bem com a % MeHg no músculo, no fígado e na gônada da corvina. 5-109

Tabela 19: Média (M) e desvio padrão (SD) das concentrações de HgT e de MeHg bem com a % MeHg no músculo e no fígado do bagre. 5-110

Tabela 20: Média (M) e desvio padrão (SD) das concentrações de HgT e de MeHg bem com a % MeHg no músculo, no fígado e na gônada da tainha. 5-110

Lista de figuras

Figura 1: Ciclo simplificado do mercúrio no ambiente	1-19
Figura 2: Baía de Guanabara	2-31
Figura 3: <i>Micropogonias furnieri</i> (Demarest, 1824) - Corvina	2-48
Figura 4: <i>Bagre spp.</i> - Bagre	2-50
Figura 5: <i>Mugil liza</i> – mullet (Valencienis, 1836) – Tainha	2-52
Figura 6: Metodologia de preparo da amostra	4-62
Figura 7: Curva analítica de HgT	4-64
Figura 8: Pico característico do metilmercúrio (*corresponde ao tempo de retenção: 2,94 min.)	4-65
Figura 9: Fluxograma de determinação da amostra e determinação do HgT	4-68
Figura 10: Fluxograma da digestão e determinação de HgT	4-71
Figura 11: Gráfico da evolução de todas as concentrações de HgT obtidas nas amostras certificadas (N = 17).	5-74
Figura 12: Gráfico da evolução de todas as concentrações de MeHg nas amostras certificadas obtidas (N = 10).	5-75
Figura 13: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em função do comprimento total (L) da corvina.	5-80
Figura 14: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em função do comprimento total da tainha.	5-81
Figura 15: Comparação entre a concentração de HgT no tecido muscular e o comprimento do bagre.	5-83
Figura 16: Comportamento da concentração de MeHg no tecido muscular em função do comprimento total da tainha.	5-84
Figura 17: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em função do peso (W) da corvina.	5-85
Figura 18: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em relação ao peso (W) do bagre.	5-85
Figura 19: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em função do peso da tainha.	5-86
Figura 20: Comportamento da concentração de MeHg no tecido muscular	

em relação ao peso da tainha.	5-88
Figura 21: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em relação ao sexo da corvina.	5-89
Figura 22: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em relação ao sexo da tainha.	5-89
Figura 23: Comparação entre as concentrações de HgT, MeHg e a % MeHg no tecido muscular da tainha, do bagre e da corvina.	5-92
Figura 24: Fator de bioacumulação (FBA) de HgT no tecido muscular da corvina, do bagre e da tainha em relação a concentração de HgT na água da Baía de Guanabara.	5-95
Figura 25: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em relação ao comprimento das corvinas (N = 81) coletadas nos períodos de 1990, 1999 e 2003.	5-96
Figura 26: Comportamento da concentração de HgT no tecido muscular em relação ao comprimento total da tainhas (N = 34) coletadas nos períodos de 1999 e 2003.	5-97
Figura 27: Comparação entre a concentração de HgT no tecido muscular e a idade das corvinas coletadas nos períodos de 1990, 1999 e 2003 (teste U).	5-98
Figura 28: Comparação entre a concentração de HgT no tecido muscular e a idade das tainhas coletadas nos períodos de 1999 e 2003 (teste U)	5-99
Figura 29: Comportamento das concentrações (normalizadas) de HgT no tecido muscular da corvina (N = 65) dos últimos treze anos na Baía de Guanabara.	5-100
Figura 30: Comportamento das concentrações (normalizadas) de HgT no tecido muscular das tainhas (n = 34) no período de 1999 e 2003 na Baía de Guanabara.	5-101
Figura 31: Concentração de HgT e de MeHg e a % MeHg no fígado da corvina, do bagre e da tainhal.	5-103