

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA**

RODRIGO SARDINHA LOURENÇO

**POLUIÇÃO POR MERCÚRIO EM SEDIMENTOS E PEIXES DA LAGOA RODRIGO
DE FREITAS (RIO DE JANEIRO, RJ): SUBSÍDIOS À AVALIAÇÃO DE RISCO À
SAÚDE HUMANA**

RIO DE JANEIRO

2020

RODRIGO SARDINHA LOURENÇO

**POLUIÇÃO POR MERCÚRIO EM SEDIMENTOS E PEIXES DA LAGOA RODRIGO
DE FREITAS (RIO DE JANEIRO, RJ): SUBSÍDIOS À AVALIAÇÃO DE RISCO À
SAÚDE HUMANA**

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geografia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de bacharel em Geografia.

Orientador:

Dsc. Ricardo Gonçalves Cesar

Coorientadora:

Dsc. Zuleica Carmen Castilhos

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus avós, Hylma e Domingos (*in memoriam*), pelo papel essencial que exerceram em minha vida;

À minha mãe, pelo seu esforço e ajuda em possibilitar a minha formação na universidade;

À minha tia Regina, por todo o incentivo, reconhecimento e apoio ao longo da minha incipiente trajetória acadêmica;

Ao meu professor e orientador Ricardo Cesar (Geografia – UFRJ), pelos ensinamentos, incentivo, conversas, suporte, confiança, atenção e todas as oportunidades dadas a mim;

À pesquisadora Mariana Vezzone (Física – UFF), por realizar a pesquisa na Lagoa Rodrigo de Freitas, mas também pela paciência e auxílio no ensino de conceitos e metodologias aplicadas neste trabalho;

À minha coorientadora Zuleica Castilhos (CETEM), pela confiança, por compartilhar seus conhecimentos e dar assistência ao desenvolvimento deste e de diversos outros trabalhos;

À Ana Paula Rodrigues (Biologia – UFRJ), pela ajuda na identificação e extração dos tecidos musculares dos peixes;

Aos amigos do LECOTOX (Geografia – UFRJ): Matheus Nascimento, Aline Freire, Domynique Santos, Danielle Siqueira e Vinícius Rezende, pelo suporte laboratorial e por todos os momentos divertidos, conversas e comemorações;

Aos queridos amigos: Victor Velasco, Caio Ribeiro, Matheus Aauto, Francisco Mello, Felipe Morais, Mateus Barreto e Vinicius D'Elia, por me proporcionarem ótimos momentos e ótimas conversas durante toda a minha vida;

À Jessica Ramos (LEMA/CETEM) pelas análises de Hg;

Ao CETEM, ao Departamento de Geoquímica (UFF), ao Departamento de Física (UFF) e à PUC-Rio, pelas parcerias, análises e infraestrutura;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica – fundamental para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho trata da poluição por mercúrio (Hg) em sedimentos de fundo e peixes da Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF), como subsídio à avaliação dos riscos à saúde humana associada ao consumo de pescado contaminado por Hg. Sedimentos superficiais de fundo (n = 17) foram amostrados ao longo da LRF em junho/2017. 30 espécimes de tainha (*Mugil liza*) e 31 indivíduos de acará (*Geophagus brasiliensis*) foram obtidos junto à colônia de pescados da LRF. Amostras de tecido muscular foram retiradas para a determinação de Hg total, que foi realizada com o equipamento LUMEX. A contaminação por Hg em sedimentos foi avaliada com base no cálculo do Índice de Geoacumulação (IGEO). Os riscos à saúde humana foram avaliados com base no cálculo do coeficiente de perigo (CP), uma razão entre a dose administrada diária de Hg e uma dose de referência toxicológica. Para tanto, foram considerados dois cenários de exposição: pescadores & consumidores de mercado. Os teores de Hg em cabelo e sangue humano foram estimados utilizando o modelo de compartimento único (MCU) proposto pela Organização Mundial de Saúde (OMS). O teor médio de Hg em sedimentos foi de 0,122 mg/kg. Embora nenhuma das amostras tenha excedido os valores da Resolução 454 do CONAMA para qualidade de sedimentos estuarinos, foi constatada a ocorrência de sedimentos com IGEO na Classe 2 (*moderadamente poluído*). O setor norte da LRF apresentou os maiores teores de Hg, os quais estão correlacionados com o enriquecimento orgânico e materiais de textura fina. O teor médio de Hg em *M. liza* (0,0065 mg/kg) foi menor do que o valor encontrado para *G. Brasiliensis* (0,058 mg/kg), provavelmente devido ao fato de que os espécimes de *M. Liza* são mais jovens e estão em um nível trófico mais basal na cadeia alimentar. Para pescadores, foi constatada a ocorrência de risco (CP = 2,1), sendo *G. brasiliensis* responsável pela maior parte do acréscimo de risco. A estimativa da concentração de Hg em cabelo de pescadores (3,52µg/g) ultrapassou os limites de segurança indicados pela OMS. Para consumidores de mercado, o valor de CP (= 0,3) não indica risco potencial, sendo os teores de Hg em sangue (2,11 µg/L) e em cabelo (0,53 µg/g) em conformidade com os valores preconizados pela OMS.

Palavras-chave: Contaminação ambiental, Metilmercúrio, Estuário.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de biomagnificação do mercúrio em ecossistemas aquáticos..	13
Figura 2 – Visão da Lagoa Rodrigo de Freitas a partir da vertente Sul da Serra da Carioca (Rio de Janeiro, RJ)	16
Figura 3 – Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas	16
Figura 4 – Distribuição espacial dos pontos de coleta de sedimentos superficiais na Lagoa Rodrigo de Freitas (Rio de Janeiro, RJ).	19
Figura 5 – Draga do tipo Van Veen utilizada na coleta dos sedimentos.....	19
Figura 6 – Extração do tecido muscular (filé) dos espécimes coletados.	20
Figura 7 – Determinação das frações granulométricas dos sedimentos coletados. .	22
Figura 8 – Determinação do pH dos sedimentos coletados.	22
Figura 9 – Analisador elementar (Flash 2000 - Thermo Fisher) do LARA – UFF	23
Figura 10 – Equipamento LUMEX utilizado para as análises de mercúrio total.	24
Figura 11 – Distribuição espacial do pH (A), de finos (silte + argila) (B), carbono orgânico total (TOC) (C), de nitrogênio total (TN) e das concentrações de mercúrio (Hg) em sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes do Índice de Geoacumulação (IGEO).	25
Tabela 2 – Teores de mercúrio, de carbono orgânico total (COT), areia, finos (argila + silte), Classes de IGEO e valores de pH encontrados para os sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas (Rio de Janeiro, RJ).	29
Tabela 3 – Matriz de correlação de Pearson para mercúrio (Hg), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), areia, finos (silte + argila) e pH em sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas. Em negrito = estatisticamente significativo ($p < 0,05$).	31
Tabela 4 – Comparação entre as concentrações médias de mercúrio total em sedimento determinadas neste trabalho versus concentrações médias obtidas por outros autores na Lagoa Rodrigo de Freitas e sistemas aquáticos diversos do Estado do Rio de Janeiro.	32
Tabela 5 – Comprimento total (CT), biomassa e concentração média de mercúrio (média \pm desvio padrão) dos espécimes de Tainha (<i>Mugil liza</i>) e de Acará (<i>Geophagus brasiliensis</i>) oriundos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).....	34
Tabela 6 – Avaliação de risco à saúde humana em cenário de exposição de pescadores e consumidores de mercado: concentração média de mercúrio (média \pm desvio padrão) em peixes, dose administrada (DA) e coeficientes de perigo (CP)...	36
Tabela 7 – Modelo de compartimento único para exposição de pescadores e de consumidores de mercado: mercúrio em peixes (HgP), incorporação diária de mercúrio (Hg intake) e estimativas das concentrações de Hg em sangue (HgS) e em cabelo (HgC)	37

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	6
1. INTRODUÇÃO	8
1.1 POLUIÇÃO DOS SISTEMAS LAGUNARES.....	8
1.2 FONTES DE POLUIÇÃO POR MERCÚRIO (Hg).....	9
1.3 BIOGEOQUÍMICA DO MERCÚRIO.....	10
1.4 TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO.....	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	15
3.2 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS DE FUNDO E PEIXES.....	18
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS.....	21
3.4 DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO TOTAL.....	23
3.5 AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO.....	24
3.6 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE FUNDO.....	27
4.2 MERCÚRIO EM PEIXES E AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....	33
5. CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

1.1 POLUIÇÃO DOS SISTEMAS LAGUNARES

A expansão urbana e industrial tem gerado danos significativos à qualidade dos ecossistemas por conta, principalmente, do lançamento de resíduos sólidos (industriais e domésticos) e descarga de efluentes *in natura* sem qualquer tipo de pré-tratamento (CESAR, 2014; VEZZONE, 2019). Os ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro recebem contaminações de múltiplas fontes, incluindo contaminantes orgânicos (por exemplo, hidrocarbonetos de petróleo, fármacos, hormônios e esgoto doméstico), inorgânicos (metais tóxicos) e biológicos (patógenos fecais) (BAPTISTA NETO et al., 2013; DA SILVA; AZEVEDO; NETO, 2007). No entanto, a poluição destes sistemas estuarinos pode ser agravada especialmente pelo fato de estarem sob influência de áreas que, geralmente, não possuem fiscalizações restritivas e tecnologias efetivas para a mitigação da poluição ambiental.

As lagoas costeiras são caracterizadas como uma zona de transição entre os compartimentos continental e oceânico (VEZZONE, 2019). Esses ambientes são separados do mar por uma barreira, e suas formações, a grosso modo, estão diretamente ligadas aos processos de transgressão e regressão marinha (PEREIRA, 2001). Kennish & Paerl (2010) destacam que estes ecossistemas apresentam elevadas taxas de bioprodutividade, grande diversidade biológica e, além disso, promovem uma grande quantidade de serviços ecossistêmicos (por exemplo, estocagem de carbono, manutenção da biodiversidade, atividade pesqueira, ecoturismo, etc.). Ainda, por apresentarem, via de regra, baixa energia hidrodinâmica, as lagoas podem ser consideradas ecossistemas lênticos. Dessa forma, tais ambientes podem apresentar sedimentos de variada granulometria – de acordo com a influência das fontes continentais e/ou marinhas.

Vezzone et al. (2019) destacam que, devido ao alto potencial turístico e também por questões de especulações imobiliárias, as lagoas costeiras (especialmente aquelas que estão localizadas nos centros urbanos) vêm sofrendo diversas transformações (morfológicas e, sobretudo, químicas). No âmbito da degradação destes ambientes no Estado do Rio de Janeiro, as lagoas do complexo lagunar de Jacarepaguá (Lagoas da Tijuca, Jacarepaguá e Marapendi), do complexo lagunar da

região dos Lagos e, sobretudo, a Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF) possuem uma grande notoriedade devido ao seu potencial pesqueiro e turístico (SANTIAGO; DESLANDES; RICA, 2011). Vezzone (2019) destaca que estes ecossistemas operam como o “destino final” de esgoto doméstico e efluentes urbanos.

No que se refere à LRF, é importante ressaltar que diversos autores reportam que existe uma entrada expressiva de metais pesados (incluindo o Hg) a partir do esgoto sem tratamento e dos escoamentos superficiais (*runoff* urbano) que são despejados na LRF (LOUREIRO et al., 2009, 2012; VEZZONE et al., 2019). O Hg chama a atenção de diversos pesquisadores e centros de pesquisa (CASTILHOS et al., 2015; CESAR et al., 2010; HOBOHM et al., 2017; WASSERMAN; HACON, 2001) graças a sua condição de “contaminante global”. Ademais, sobre o contexto da poluição mercurial, alguns autores destacam a ocorrência de pescado contaminado na Baía de Sepetiba e Baía de Guanabara (DE CASTRO RODRIGUES et al., 2011; KEHRIG et al., 2002).

1.2 FONTES DE POLUIÇÃO POR MERCÚRIO (Hg)

As fontes geogênicas (ou naturais) de poluição mercurial estão geralmente associadas a erupções vulcânicas e a áreas que sofreram intenso metamorfismo e fenômenos de hidrotermalismo no passado geológico (GRIGAL, 2002; MARUMOTO; SUDO; NAGAMATSU, 2017). Estas áreas podem apresentar depósitos minerais de sulfetos metálicos (por exemplo, o cinábrio – HgS), cujo ação dos agentes intempéricos pode liberar o Hg para ecossistemas aquáticos e terrestres sob formas ionizadas e, portanto, geoquimicamente mais móveis e mais biodisponíveis. As principais fontes de poluição antrópica por Hg estão comumente atreladas às indústrias químicas, eletroeletrônicas e efluentes de indústrias soda-cloro, assim como no uso de defensivos agrícolas e fertilizantes (WHO, 1990; AZEVEDO & CHASIN, 2003; PEREIRA & GOMES, 2002). Outros autores apontam o descarte inadequado de rejeitos oriundos de lâmpadas fluorescentes, barômetros, termômetros, consultórios dentários e a mineração artesanal de ouro como responsáveis pela liberação desse metal para o meio ambiente (HOBOHM et al., 2017; KHWAJA; ABBASI, 2014; YALLOUZ; CESAR; EGLER, 2008).

A garimpagem de ouro é a principal fonte de poluição antrópica por Hg. Neste contexto, Silva et al. (1996) destacam que esta é uma atividade alternativa de fonte de renda, sobretudo para uma parcela da população que não conta com qualquer tipo de especialização e, portanto, apresenta dificuldades de exercer funções regulamentadas. Veiga et al. (1991) explicam como ocorre o processo de concentração de ouro a partir da utilização do mercúrio. Em linhas gerais, o mercúrio elementar (Hg^0) – que se encontra na forma líquida em condições naturais – após entrar em contato com o ouro, é capaz de formar “compostos intermetálicos sólidos”, conhecidos como amálgamas. No entanto, após o descarte inadequado, o mercúrio armazenado nos solos e nos sedimentos pode ser mobilizado através da lixiviação promovida pela ação das águas pluviais, que ao drenarem para os rios contaminam as águas fluviais e a biota aquática. Esta situação é particularmente crítica na região amazônica, onde populações indígenas e ribeirinhas têm o pescado como principal fonte de proteína (CASTILHOS et al., 2015; VEGA et al., 2018).

1.3 BIOGEOQUÍMICA DO MERCÚRIO

O comportamento biogeoquímico de metais tóxicos em ambientes terrestres e aquáticos depende das características do substrato pedológico e sedimentar. Nos sistemas aquáticos, as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos sedimentos de fundo (granulometria, pH, matéria orgânica, salinidade, mineralogia das argilas, óxidos e hidróxidos de Fe e Al, dentre outros) exercem papel de suma relevância na mobilidade geoquímica e biodisponibilidade do Hg (CESAR et al., 2011; LOUREIRO et al., 2012).

O tamanho das partículas (granulometria) desempenha papel significativo na fixação de metais, uma vez que partículas finas (silte e argila) apresentam uma elevada superfície específica de contato e, portanto, têm alta capacidade de adsorção de íons metálicos em relação às partículas grosseiras (areia). Portanto, solos ou sedimentos que possuem textura fina (isto é, com alta porcentagem de silte e argila) dispõem de maior capacidade de retenção de íons metálicos presentes no meio, incluindo o Hg (CESAR et al., 2010).

O pH é uma escala numérica (de 0 a 14) usada para informar a acidez ou basicidade de uma solução. Soluções que apresentam valores muito próximos a 7 são

consideradas neutras, uma vez que apresentam quantidades semelhantes entre íons de hidrogênio (H⁺) e de hidroxila (OH⁻). As soluções que possuem valores abaixo de 7 são classificadas como ácidas, enquanto que aquelas que estão acima do valor de neutralidade são chamadas de básicas. Segundo Cesar (2014), o aumento da disponibilidade de H⁺ pode acarretar uma instabilidade na eletrosfera de metais e, em função disso, pode favorecer a mobilização de metais (a partir dos sedimentos) na forma dissolvida. Em outras palavras, soluções com pH mais baixo deixam os metais mais biodisponíveis e com maior potencial de mobilidade espacial (FILHO; MADDOCK, 1997).

A matéria orgânica é outro suporte geoquímico de suma importância no sequestro de metais-traço e o principal indicador desta propriedade é a quantificação do carbono orgânico total (COT). As moléculas de matéria orgânica presentes no meio são responsáveis pela fixação de cátions metálicos em soluções, fazendo com que haja a formação de complexos estáveis (BOTERO et al., 2014; SANTOS et al., 2011). É importante destacar que a distribuição geográfica da matéria orgânica em solos e sedimentos, por exemplo, é estreitamente condicionada pela textura, uma vez que partículas finas se associam preferencialmente a detritos orgânicos (RABELLO et al., 2018; VEZZONE et al., 2019).

A quantidade de sais existentes em amostras ambientais (solos, sedimentos, água, etc.) é outro atributo de extrema importância no entendimento de distribuição espacial de metais-traço no ambiente. A salinidade dos sedimentos é obtida a partir da razão massa de sais presente na massa total de sedimento. Neste contexto, Monte et al. (2018) destacam que os sais presentes em ambientes salobros (por exemplo, os cloretos e carbonatos) possuem forte afinidade com metais. Esses autores avaliaram a sazonalidade das concentrações de metais-traço na Baía de Guanabara (RJ) e perceberam que, durante a estação de inverno (que conta com um déficit hídrico), havia uma forte correlação entre os teores de sais e metais. A determinação da condutividade elétrica é uma boa maneira de se obter dados sobre a presença destes elementos (por exemplo, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ e CO₃²⁻) no meio. De fato, a literatura aponta que variações na condutividade elétrica podem alterar os mecanismos de precipitação, solubilidade e disponibilidade de metais (FILHO; MADDOCK, 1997).

O comportamento dos metais no ambiente também pode ser influenciado pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) (HYLANDER et al.,

2000). Neste sentido, alguns autores apontam que a existência de goethita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) pode reduzir significativamente a toxicidade de metais e que uma forma indireta de indicar a presença dessas assembleias minerais é a partir da quantificação do Fe total em amostras de solos ou sedimentos (CESAR et al., 2011; ROULET; LUCOTTE, 1995). Além disso, a gibbsita (um hidróxido de alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$) também possui uma grande importância no sequestro de metais. Neste sentido, Cesar et al. (2011) apontam para correlações positivas entre as concentrações totais de alumínio e cobre em sedimentos fluviais oriundos de em uma área degradada por antigas atividades de garimpagem de ouro. Especificamente sobre o Hg, Wasserman et al. (2003) indicam que a redução da mobilidade e biodisponibilidade deste metal na região amazônica está fortemente associada à presença de oxi-hidróxidos de ferro.

A mineralogia da fração argila é outra propriedade fundamental para a interpretação da disponibilidade de contaminantes. A capacidade de troca catiônica (CTC) e, conseqüentemente, a adsorção de contaminantes, está diretamente condicionada às assembleias minerais presentes nos solos ou sedimentos (DE ALAMINO et al., 2007). Por exemplo, o grupo dos argilominerais do tipo 2:1 (esmectita, vermiculita e illita) possui maior potencial de fixação de metais quando comparada às aquelas do tipo 1:1 (caulinita) (CESAR et al., 2015). O grau de intemperismo do material (solo ou sedimento) é um importante indicativo da presença de determinado tipo de argilomineral, uma vez que a presença de caulinita (1:1) está condicionada a graus de intemperismo mais avançados (como é o caso dos solos e sedimentos tropicais).

1.4 TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO

A toxicologia do Hg é função direta de sua forma química. Este metal pode ser encontrado em formas inorgânicas (Hg^0 e Hg^{2+}) e em formas orgânicas (por exemplo, metilmercúrio – MeHg). Neste sentido, é importante destacar que as formas inorgânicas do Hg, ao atingirem sedimentos de fundo de ecossistemas aquáticos, podem ser biotransformadas em MeHg, especialmente sob condições de anaerobiose (PARKS et al., 2013). O processo de metilação mercurial baseia-se através da biodegradação do Hg inorgânico a partir da ação de bactérias redutoras de sulfato

(KING et al., 2000). Uma vez que as formas inorgânicas deste metal são tóxicas a estes organismos, as bactérias sulforedutoras são capazes de adicionar o grupamento metila (CH_3^-) ao elemento químico, fazendo com que haja a excreção sob a forma orgânica (MeHg) (GILMOUR; RIEDEL, 2009).

O MeHg é facilmente bioconcentrado (processo pelo qual compostos químicos são absorvidos pelo organismo) pela fauna aquática, principalmente por conta de sua característica lipofílica, que se liga fortemente às proteínas, facilitando sua passagem através dos tecidos (BANERJEE et al., 2015). Além disso, o mercúrio é o único metal tóxico que, reconhecidamente, pode ser transferido e incrementado pela cadeia trófica – processo chamado de biomagnificação (BISI et al., 2012; XU et al., 2018). A biomagnificação é baseada na transferência do MeHg acumulado nos produtores (primeiro nível trófico) para os consumidores (com níveis tróficos maiores) (Figura 1). A cada mudança de nível trófico, há uma maior dissipação de energia e, para adquirir mais energia, é preciso que o organismo obtenha maiores quantidades de alimento. Nesse sentido, consumidores terciários assimilam maiores concentrações de MeHg do que consumidores secundários e, com isso, quanto mais longa for a cadeia trófica, maior será a concentração acumulada pelo consumidor final (de maior nível trófico) (ODUM, 1988).

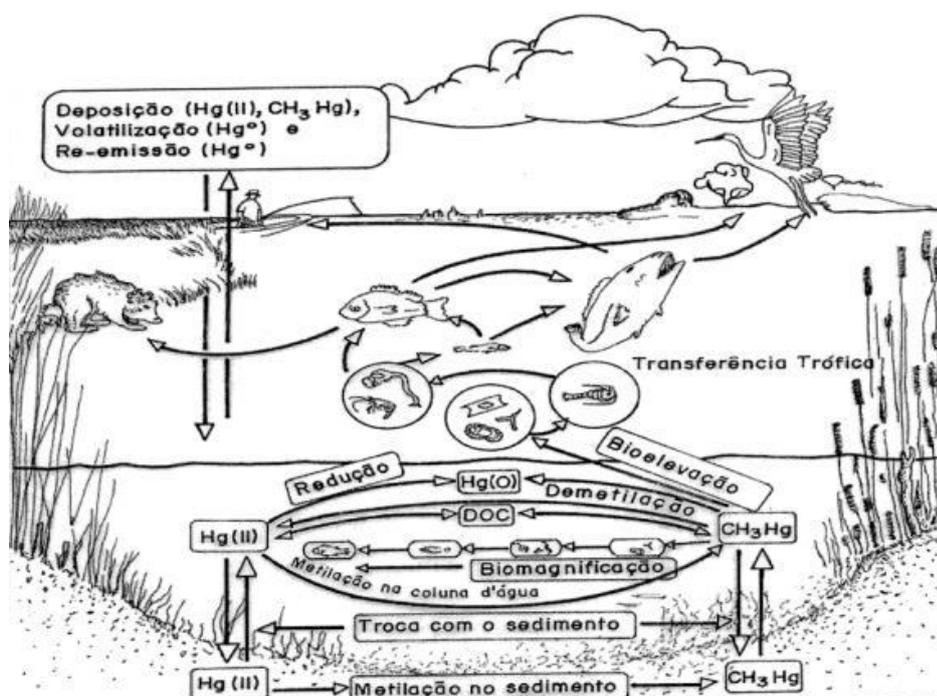


Figura 1 - Processo de biomagnificação do mercúrio em ecossistemas aquáticos.
Fonte: Souto (2004).

Neste contexto, vale ressaltar que a forma orgânica do Hg (por exemplo – metilmercúrio, MeHg) é mais tóxica aos humanos quando comparadas às suas formas inorgânicas. A principal via de intoxicação humana por MeHg é através da ingestão de alimentos (peixes, principalmente) contaminados. O MeHg é capaz de causar danos neurológicos irreversíveis (SWEET; ZELIKOFF, 2010) e também possui a capacidade de atravessar a barreira placentária, podendo atingir o feto (WHO, 1990), induzindo má formações nas extremidades dos membros inferiores e superiores. Além disso, outra característica importante de se destacar é a meia vida das diferentes formas desse metal no organismo humano. O MeHg permanece no corpo entre 30 e 120 dias (WHO, 1990), e é preferencialmente excretado pelo cabelo ((CASTILHOS et al., 2006). Por outro lado, a meia vida das formas inorgânicas é muito menor (mantendo-se no organismo humano por volta de 3 a 7 dias), sendo estas excretadas via urina. Dessa forma, diversos autores destacam que a contaminação por mercúrio pode colocar em risco a saúde da biota aquática como também a de populações humanas (DÓREA; MARQUES, 2016; VEGA et al., 2018),

No âmbito da intoxicação de MeHg, o caso da cidade de Minamata (Japão) é emblemático e amplamente discutido, principalmente em virtude no grande número de vítimas humanas. No final da década de 1950, pesquisadores japoneses (da Universidade de Kunamoto) identificaram complicações médicas oriundas a partir do consumo de organismos aquáticos contaminados por metilmercúrio na Baía de Minamata. A fonte de contaminação estava atrelada a partir do lançamento (sem tratamento) de efluentes industriais (que consistia basicamente de óxido de mercúrio – HgO) sobre a referida baía. Uma vez que a principal fonte de proteína da população da cidade de Minamata era organismos aquáticos oriundos deste estuário, os moradores locais foram intensamente intoxicados e gerações subsequentes de crianças nasceram com complicações neurológicas e motoras.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho trata da avaliação dos níveis de poluição mercurial em sedimentos superficiais de fundo e em duas espécies de peixes (*Mugil liza* e

Geophagus brasiliensis) da Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF, RJ), como subsídio à avaliação preliminar dos riscos à saúde humana associada ao consumo de pescado contaminado por Hg.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações de Hg em sedimentos de fundo, de forma a mapear as áreas críticas de contaminação na LRF;
- Avaliar o potencial de aplicação de um modelo matemático para estimativa da concentração de Hg em peixe, a partir da concentração do metal em sedimentos e características físico-químicas da LRF;
- Determinar as concentrações de Hg em peixes e o risco à saúde humana associada ao seu consumo humano;
- Estimar as concentrações de mercúrio em sangue e cabelo de populações humanas tendo em vista a ingestão de pescado contaminado.

As principais hipóteses de trabalho são: (i) a distribuição espacial da matéria orgânica e de sedimentos de granulometria fina desempenham papel importante na fixação do Hg em sedimentos de fundo; e (ii) existe risco associado ao consumo de pescado contaminado da LRF.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A LRF (22° 58' S, 43° 12' O) é uma laguna urbana (Figura 2) localizada em uma área de elevado IDH no litoral sul da cidade do Rio de Janeiro. Segundo Vezzoni (2019), a LRF possui aproximadamente 7,5 km de perímetro e uma área de espelho d'água de 2,2 km². Ainda, de acordo a referida autora, a área da bacia de drenagem é por volta de 24km², com destaque para as bacias dos rios Cabeça (1,9 km²), Macacos (7,9 km²) e Rainha (4,3 km²) (Figura 3) – que abrigam as comunidades de Modesto Brocos, Rocinha, Parque da Cidade e Chácara do Céu. Além disso, fazem parte da bacia os bairros de Ipanema, Leblon, Gávea, Jardim Botânico, Humaitá e

Lagoa, sendo essa elevada densidade urbana responsável pelo despejo de efluentes domésticos sem pré-tratamento adequado (VEZZONE et al., 2019).



Figura 2 – Visão da Lagoa Rodrigo de Freitas a partir da vertente Sul da Serra da Carioca (Rio de Janeiro, RJ).
Fonte: Acervo pessoal.



Figura 3 – Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas. Linha em vermelho: limite da bacia da LRF. Linhas em azul: cursos d'água. Área em vermelho: sub-bacia do rio Cabeça; em verde: sub bacia do rio Macacos; em azul: sub bacia do rio Rainha.
Fonte: Vezzone (2019).

O Canal do Jardim do Alah é a única conexão da LRF com o oceano. Este canal foi construído na década de 1920 (VEZZONE, 2019) e está localizado próximo a uma ilha artificial que fica na parte sul da Lagoa. No entanto, esta não foi a única modificação na morfologia da Lagoa empreendida pela ação antrópica: ocorreram também sucessivos aterros nas margens dessa laguna e estima-se que 1/3 da área original tenha sido modificada (ANDREATA et al., 1997).

A bacia hidrográfica da LRF está localizada no maciço da Tijuca e faz parte do Parque Nacional da Tijuca. Esta região é caracterizada pelo clima tropical de altitude (Cf, Koppen) e está inserida no bioma da Mata Atlântica (DIAS; COELHO NETTO, 2011). A fitofisionomia da vegetação encontrada nas encostas do setor sul da Serra da Carioca é caracterizada como floresta ombrófila densa. Este tipo de formação vegetal é condicionado pela influência da elevada pluviosidade e, segundo Dias & Netto (2011), a pluviosidade média anual do maciço da Tijuca varia entre 2.000 e 2.500mm.

No âmbito da geologia regional, a LRF está inserida no compartimento tectônico da Faixa Ribeira – sendo intensamente marcada pela presença de rochas graníticas e gnaisses, que foram geradas no ciclo brasileiro (VEZZONE, 2019). Valeriano (2012) destaca a ampla ocorrência de granada-biotita gnaisses, assim como paragneisses pelíticos ricos em intercalações de quartzitos. Neste sentido, é esperado que a mineralogia dos sedimentos encontrados no interior da laguna (a partir do material de origem circunvizinho) seja constituída basicamente de minerais félsicos (ricos em sílica), com destaque para o quartzo, feldspato, biotita, muscovita e plagioclásio.

A acumulação de sedimentos de origem terrestre e marinha, como também o despejo de efluentes domésticos, de postos de combustível, *runoff* urbano, clínicas odontológicas, entre outros vêm alterando significativamente a qualidade ambiental deste estuário. Todos esses processos de degradação ambiental contribuem enormemente para o aumento de riscos à saúde da biota aquática. Neste sentido, Vezzone et al. (2019), ao avaliarem a toxicidade dos sedimentos de fundo da LRF utilizando microcrustáceos bentônicos (*Tiburionella viscana*) e embriões de ouriço do mar (*Echinometra lucunter*), demonstraram que, de fato, a poluição por metais pesados na LRF pode causar efeitos extremamente tóxicos à biota.

As grandes (e frequentes) mortandades peixes estão atreladas à deterioração da qualidade das águas e, principalmente, ao acentuado aporte de matéria orgânica associada ao consumo de oxigênio dissolvido nas águas. A matéria orgânica presente no fundo da LRF é oriunda de algas que proliferam na lagoa, esgotos clandestinos e da descarga fluvial (VEZZONE, 2019). Nesse sentido, é importante ressaltar que em condições anaeróbicas (sem a presença de oxigênio) a degradação da matéria orgânica pode gerar gases tóxicos como o metano (CH_4), amônia (NH_3) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Estes gases escapam para coluna d'água e provocam tanto o odor pútrido, bem como induzem a redução do oxigênio dissolvido, dificultando a respiração dos peixes e outros organismos aeróbicos. Além disso, é importante destacar que eventos como a entrada de frentes frias e também ações de dragagem podem intensificar os episódios de mortandade, uma vez que são responsáveis pela mobilização e ressuspensão de sedimentos que aprisionam tais gases tóxicos (CAUMETTE et al., 1996).

Por fim, mas não menos importante, é fundamental salientar que práticas de esportes aquáticos são comuns na LRF. Durante os Jogos Olímpicos de 2016, a LRF foi usada para competições aquáticas, cujas raias foram instaladas em seu setor norte. Além disso, existe uma colônia permanente de pescadores e, com isso, a prática de pesca é cotidiana. Os peixes são consumidos pelos próprios pescadores, bem como são vendidos para restaurantes da zona sul da cidade do Rio de Janeiro ou para pessoas físicas que compram diretamente com os pescadores.

3.2 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS DE FUNDO E PEIXES

As amostras de sedimento ($n = 17$) foram coletadas em julho de 2017, a 10 cm de profundidade e com o auxílio de uma draga inox do tipo Van Veen (Figura 4 e 5). Em campo, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente enviadas para o laboratório. Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas e homogeneizadas.

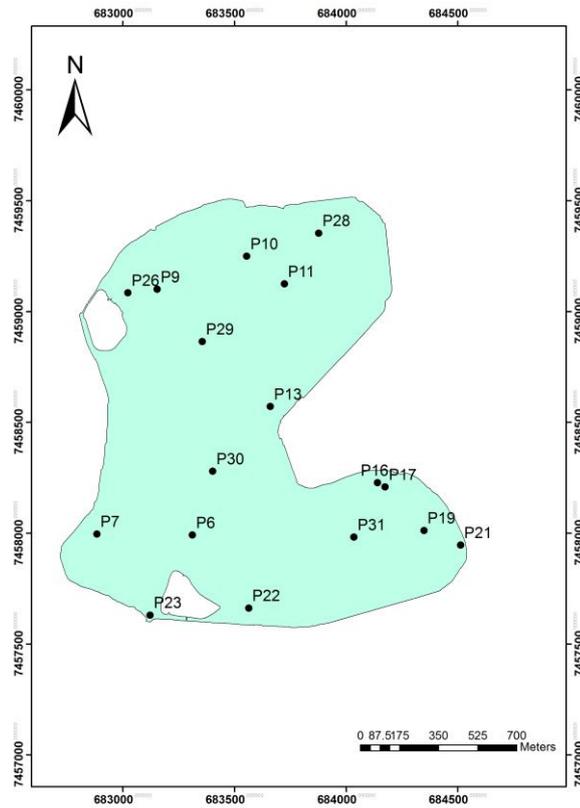


Figura 4 – Distribuição espacial dos pontos de coleta de sedimentos superficiais na Lagoa Rodrigo de Freitas (Rio de Janeiro, RJ).



Figura 5 – Draga do tipo Van Veen utilizada na coleta dos sedimentos.

Os espécimes de acará (*Geophagus brasiliensis*, n = 31) e de tainha (*Mugil liza*, n = 30) foram obtidos juntos à colônia de pescadores da LRF, sendo que os peixes foram coletados por arraste. A escolha pelas referidas espécies decorre de sua ampla ocorrência na LRF e pelo fato de serem frequentemente comercializadas para restaurantes da zona sul do Rio de Janeiro. Além disso, os próprios pescadores também consomem estas espécies. Em laboratório, os espécimes foram pesados, medidos seus comprimentos e amostras de tecido muscular foram retiradas para determinação da concentração do Hg total (Figura 6).



Figura 6 – Extração do tecido muscular (filé) dos espécimes coletados.

G. brasiliensis é amplamente distribuído pelos ecossistemas lênticos brasileiros e é especializado em águas paradas, sendo endêmico da América do Sul (NOMURA, 1984). É uma espécie onívora que se alimenta de uma ampla variedade de materiais de fundo (por exemplo, zoobentos e fitobentos), os quais são triturados por sua boca protáctil (VONO, 1995). A espécie não apresenta caráter migratório, e durante a época reprodutiva revolve o fundo arenoso para construção de ninhos protegidos contra predadores (GARCIA & VIEIRA, 2000). A maturidade sexual dessa espécie ocorre entre 8 e 9 cm e seu comprimento máximo é de cerca de 28 cm (KULLANDER, 2003).

M. liza é uma espécie que se alimenta e cresce em ecossistemas lagunares e estuarinos, mas migra para o mar para a desova. A espécie é, portanto, uma fonte pesqueira sazonal em diversas lagunas e estuários brasileiros (ALBIERI; ARAÚJO, 2010; ESPER; DE MENEZES; ESPER, 2001; PAES VIEIRA; GARCIA; GRIMM, 2008). Trata-se de uma espécie tolerante e bem adaptada a distintas condições de temperatura, salinidade e precipitação, fatores que também exercem influência sobre seu comportamento reprodutivo (HERBST; HANAZAKI, 2014). Alimentam-se de fitoplânctons (especialmente algas) e detritos orgânicos associados a sedimentos de textura fina (OLIVEIRA; SOARES, 1996). O comprimento relacionado à maturidade sexual geralmente varia entre 35 e 40 cm, e seu tamanho máximo é de cerca de 80 cm (ROBINS & RAY, 1986).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

A determinação da granulometria dos sedimentos foi realizada com base no método da sedimentação (ou pipetagem), conforme EMBRAPA (1997) (Figura 7). Em algumas amostras foi necessário realizar a remoção da matéria orgânica por adição de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio – água oxigenada), antes de iniciar a análise granulométrica. A fração areia foi obtida por peneiramento, enquanto que a determinação da argila foi realizada através da pipetagem do volume da suspensão (50ml dos primeiros 5cm da proveta de 1L) que após seca em estufa, é pesada. A fração silte é dada pela diferença das outras frações em relação à amostra original. Neste trabalho, os dados referentes à argila e silte foram reunidos a fim de representar a distribuição espacial de sedimentos finos (silte + argila) e grosseiros (fração areia).



Figura 7 – Determinação das frações granulométricas dos sedimentos coletados.

Os valores de pH dos sedimentos foram determinados com intuito de estimar a acidez ou basicidade dos materiais. As análises foram conduzidas com um eletrodo combinado imerso em uma solução de 1:2,5 (sedimento:água), de acordo com método recomendado por EMBRAPA (1997) (Figura 8).

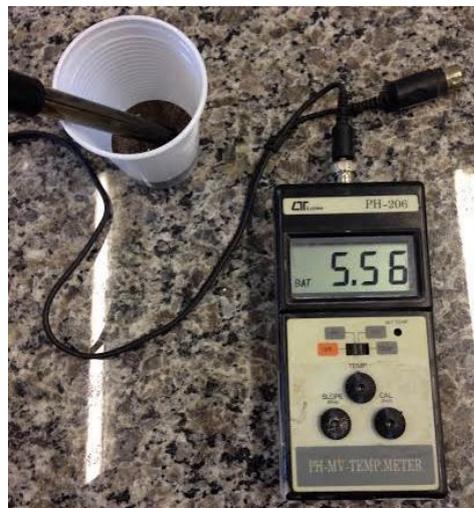


Figura 8 – Determinação do pH dos sedimentos coletados.

Para a quantificação do carbono orgânico total (COT) e do nitrogênio total (NT), as amostras foram previamente secas a 40°C, pesadas e acondicionadas em cápsulas de estanho. A concentração do NT e do COT foi determinada em um Analisador Elemental Flash 2000 (*Thermo Fisher*) do Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais (LARA) do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF) (Figura 9). Para a análise do COT, as amostras foram previamente descarboxatadas

com o emprego de ácido clorídrico (HCl), para eliminação do carbono não orgânico (oriundo, sobretudo, dos carbonatos).



Figura 9 – Analisador elementar (Flash 2000 - Thermo Fisher) do LARA – UFF.
Fonte: Vezzone (2019).

3.4 DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO TOTAL

As concentrações do Hg total em sedimentos e tecido muscular de peixes foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com correção Zeeman no equipamento LUMEX (Figura 10), do Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O limite de detecção do equipamento é 0,005 mg/kg. A significância das correlações entre as concentrações de Hg e características físicas e químicas dos sedimentos foi avaliada com base no teste de correlação de Pearson (para $p < 0,05$), utilizando o Software Statística para Windows 10.0.



Figura 10 – Equipamento LUMEX utilizado para as análises de mercúrio total.

3.5 AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO

O grau de contaminação dos sedimentos foi avaliado com base (i) na comparação com os valores orientadores definidos pela legislação brasileira para qualidade de sedimentos dragados - Resolução 454 do CONAMA (2012); e (ii) no cálculo do Índice de Geoacumulação (IGEO), proposto por Müller (1979). O IGEO consiste uma escala logarítmica baseada na razão entre o teor do metal obtido em campo pela concentração encontrada no *background* local (nível de base), e permite a hierarquização dos níveis de poluição em sete (7) classes (Tabela 1) (MÜLLER, 1979; CESAR et al., 2011b). Na ausência de um *background* local, Müller (1979) recomenda a utilização de valores do folhelho médio – uma rocha de granulometria fina e alto teor de matéria orgânica que, portanto, reúne características que favorecem a retenção de metais-traços. No entanto, Loureiro et al. (2012), ao estudarem a variação temporal das concentrações de Hg em testemunhos sedimentares da LRF, sugerem que o *background* de Hg é de 0,07 mg/kg. Dessa forma, para este trabalho foi utilizado o *background* proposto pelos referidos autores. O IGEO é calculado conforme a equação 1:

$$\text{IGEO} = \log_2 \left(\frac{M_{\text{amostra}}}{M_{\text{background}}} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde, M_{amostra} = concentração do metal em campo e;

$M_{\text{background}}$ = concentração do metal em um *background* regional

Tabela 1 – Classes do Índice de Geoacumulação (IGEO).

Classe IGEO	Valor do IGEO	Nível de Poluição
0	$IGEO \leq 0$	Praticamente não poluído
1	$0 < IGEO < 1$	Pouco a Moderadamente poluído
2	$1 < IGEO < 2$	Moderadamente poluído
3	$2 < IGEO < 3$	Moderadamente a Fortemente poluído
4	$3 < IGEO < 4$	Fortemente poluído
5	$4 < IGEO < 5$	Fortemente a Extremamente poluído
6	$5 < IGEO$	Extremamente poluído

Fonte: Müller (1979)

Um modelo matemático para estimativa da concentração de Hg em peixes, concebido por Håkanson (1980), foi aplicado neste trabalho. A concentração de Hg estimada ($F(Hg)$) foi comparada ao teor médio do metal obtido em peixes utilizando o LUMEX, visando avaliar a exequibilidade da aplicação do modelo na LRF. O modelo supracitado foi idealizado para peixes de topo de cadeia trófica de ecossistemas lacustres suecos, e leva em consideração o pH da água, a concentração média de Hg total em sedimentos (Hg_{50}) e um fator de bioprodutividade (BPI), conforme a Equação 2. O BPI, por sua vez, é a concentração de N em sedimentos obtida a partir da equação da reta de regressão linear entre os teores de COT (em %) e N (em mg/g), para $COT = 10$ (HÅKANSON, 1980). Neste sentido, o modelo preconiza que o aumento da produtividade primária (representada na forma do BPI) tende a reduzir a biodisponibilidade do Hg em sedimentos devido aos fenômenos de complexação do metal pela matéria orgânica, bem como pela diluição biológica do Hg (FIORI et al., 2013).

$$F(Hg) = \frac{4,8 \times \log \left(1 + \frac{Hg_{50}}{200}\right)}{(pH-2) \times \log BPI}$$

Equação 2

3.6 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A avaliação de risco à saúde humana foi dividida em duas etapas: (i) estimativa dos coeficientes de perigo associados ao consumo humano de pescado contaminado por Hg, utilizando a metodologia proposta por USEPA (1989); e (ii) estimativa da concentração de Hg em sangue e cabelo de populações humanas tendo em vista o consumo de peixe contaminado, com base no Modelo de Compartimento Único (MCU) proposto pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1990).

A metodologia de avaliação de risco à saúde humana proposta por USEPA (1989) consiste em uma estimativa numérica do risco com base em uma dose administrada diária (DA; em mg/kg/dia) e uma dose de referência toxicológica (DRef). Para avaliações preliminares do risco (abordagem de *screening*), a DA é calculada conforme a Equação 2 e leva em consideração (i) a concentração média de Hg em tecido muscular de peixes acrescida do dobro do desvio padrão (C); (ii) a frequência diária de exposição (F); e (iii) o peso corporal médio (P) (70kg para adultos).

$$DA = \frac{C \times F}{P} \quad \text{Equação 2}$$

Para a frequência diária de exposição (F), foram assumidos dois cenários: (i) exposição de pescadores, para os quais foi considerado o consumo diário de 100g de filé de peixe. Esta frequência foi baseada na taxa de ingestão para pescadores do Estado do Rio de Janeiro, de 200g/dia (CORREIA et al., 2014). Como os pescadores da LRF são urbanos, assumiu-se que estes têm acesso mais fácil a outras fontes de proteína, além do pescado. Portanto, uma frequência de 100g/dia foi considerada razoável; e (ii) exposição de consumidores de mercado. Este cenário contempla a venda de peixe para os restaurantes, peixarias e pessoas físicas que compram peixe diretamente com a colônia de pescadores da LRF. Correia et al. (2014) apontam uma frequência diária de 30g de filé de peixe para populações humanas compradoras em mercados de peixe na região amazônica. Uma vez que em grandes centros urbanos (como o Rio de Janeiro) a disponibilidade de outras fontes de proteínas é alta, para este cenário considerou-se uma frequência de 15g/dia.

A DRef para metilmercúrio (MeHg) estabelecida por IRIS (2003) é de 0,0001 mg/kg/dia. Visto que diversos autores apontam que a forma química predominante do

Hg em peixes é MeHg (CASTILHOS et al., 2015; CORREIA et al., 2014; KEHRIG et al., 2002), optou-se por utilizar a DRef para a referida forma orgânica. Além disso, o MeHg é mais tóxico que as formas inorgânicas do Hg, caracterizando dessa forma o pior cenário de exposição. A razão entre a DA e a DRef é chamada de coeficiente de perigo (CP), e é somente aplicada para efeitos não cancerígenos (USEPA, 1989). Quando o CP excede o valor de um (1), considera-se que existe risco à saúde humana para efeitos não cancerígenos.

Um Modelo de Compartimento Único (MCU) proposto por WHO (1990) foi empregado para estimar as concentrações de Hg em sangue e cabelo de populações humanas expostas ao consumo de pescado contaminado da LRF. Para esta estimativa, foram considerados novamente dois cenários de exposição: pescadores & consumidores de mercado. O MCU calcula o *steady-state* da concentração de Hg em sangue (HgS; em µg/L) tendo em vista a incorporação diária de Hg (Hg *intake* ou d) baseada no consumo de filé de peixe contaminado ($d = C \times F$; em µg de Hg/dia), conforme a Equação 3. As concentrações de Hg em cabelo são diretamente proporcionais às concentrações no sangue no momento da formação do bulbo capilar. A razão natural sangue:cabelo para humanos é de cerca de 250 (WHO, 1990), embora possam existir grandes variações individuais. Dessa forma, WHO (1990) alerta que concentrações de 200µg/L em sangue, equivalentes a cerca de 50µg/g em cabelo, estão associadas à probabilidade de 5% de danos neurológicos. Assim, o MCU recomenda um fator de quatro (4) para estimativa das concentrações em Hg em cabelo, a partir do teor do metal no sangue.

$$HgS = 0,95 \times d$$

Equação 3

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE FUNDO

A distribuição espacial das concentrações de Hg, dos teores de finos (silte + argila), de COT, N e dos valores de pH em sedimentos superficiais está demonstrada na Figura 11. Os valores absolutos e médios desses parâmetros estão demonstrados na Tabela 2. O setor norte da LRF apresentou teores maiores de Hg, de finos, de COT, de N, Classes maiores de IGEO e valores mais ácidos de pH se comparados ao

setor sul (Tabela 2). De fato, a Tabela 3 aponta que, com exceção do pH, os parâmetros supracitados estão positivamente correlacionados entre si. Vezzoni et al. (2018), ao estudarem a distribuição de Hg, de COT, finos e pH em sedimentos da LRF coletados em 2015, também verificaram fenômeno semelhante. A maior Classe de IGEO encontrada na LRF foi 2 (moderadamente poluído - MÜLLER, 1979), indicando um grau de poluição moderada (Tabela 2). Ainda, dez (10) das 17 amostras analisadas excedem a concentração média mundial de Hg em sedimentos fluviais (0,073 mg/kg – JONASSON & BOYLE, 1979). Contudo, nenhuma das amostras analisadas ultrapassou o valor orientador de 0,3 mg/kg preconizado pela Resolução 454 do CONAMA (2012) para qualidade de sedimentos de dragagem (Tabela 2). É importante destacar que a Resolução supracitada está baseada em valores idealizados para o hemisfério norte e, portanto, não refletem de forma efetiva as especificidades da região tropical.

Tabela 2 – Teores de mercúrio, de carbono orgânico total (COT), areia, finos (argila + silte), Classes de IGEO e valores de pH encontrados para os sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas (Rio de Janeiro, RJ).

	Amostra	Hg (mg/kg)	IGEO	COT (%)	N (%)	Areia (%)	Finos (%)	pH
SETOR NORTE	P9	0,230	2	5,5	0,51	9,3	90,7	6,2
	P10	0,219	2	10,2	0,64	4,0	96,1	5,0
	P11	0,213	2	5,4	0,53	8,3	91,7	4,0
	P13	0,131	1	5,9	1,26	6,9	93,2	5,4
	P26	0,192	2	6,6	0,55	8,7	91,3	7,0
	P28	0,198	2	7,1	0,48	8,7	91,4	5,0
	P29	0,196	2	6,9	1,23	2,8	97,3	3,9
SETOR SUL	P6	0,120	1	3,7	0,43	61,5	38,6	7,0
	P7	0,056	0	0,6	0,08	15,8	84,2	6,0
	P16	0,068	0	3,9	0,47	49,3	50,7	6,7
	P17	0,099	1	3,4	0,31	23,9	76,1	6,7
	P19	0,065	0	2,3	0,30	62,5	37,6	6,0
	P21	0,041	0	3,6	0,53	86,2	13,8	6,0
	P22	0,013	0	2,5	0,12	85,8	14,3	6,5
	P23	0,011	0	1,8	0,05	96,4	3,6	7,0
	P30	0,190	2	9,9	1,39	27,9	72,1	6,1
	P31	0,032	0	1,5	0,12	72,0	28,1	5,9
	Média		0,122 ±		4,8 ±	0,53 ±	37,1 ±	63,0 ±
		0,079	-	2,8	0,41	33,6	33,6	1,0
Mínimo		0,011	0	0,6	0,05	2,8	3,6	3,9
Máximo		0,230	2	10,2	1,39	96,4	97,3	7,0

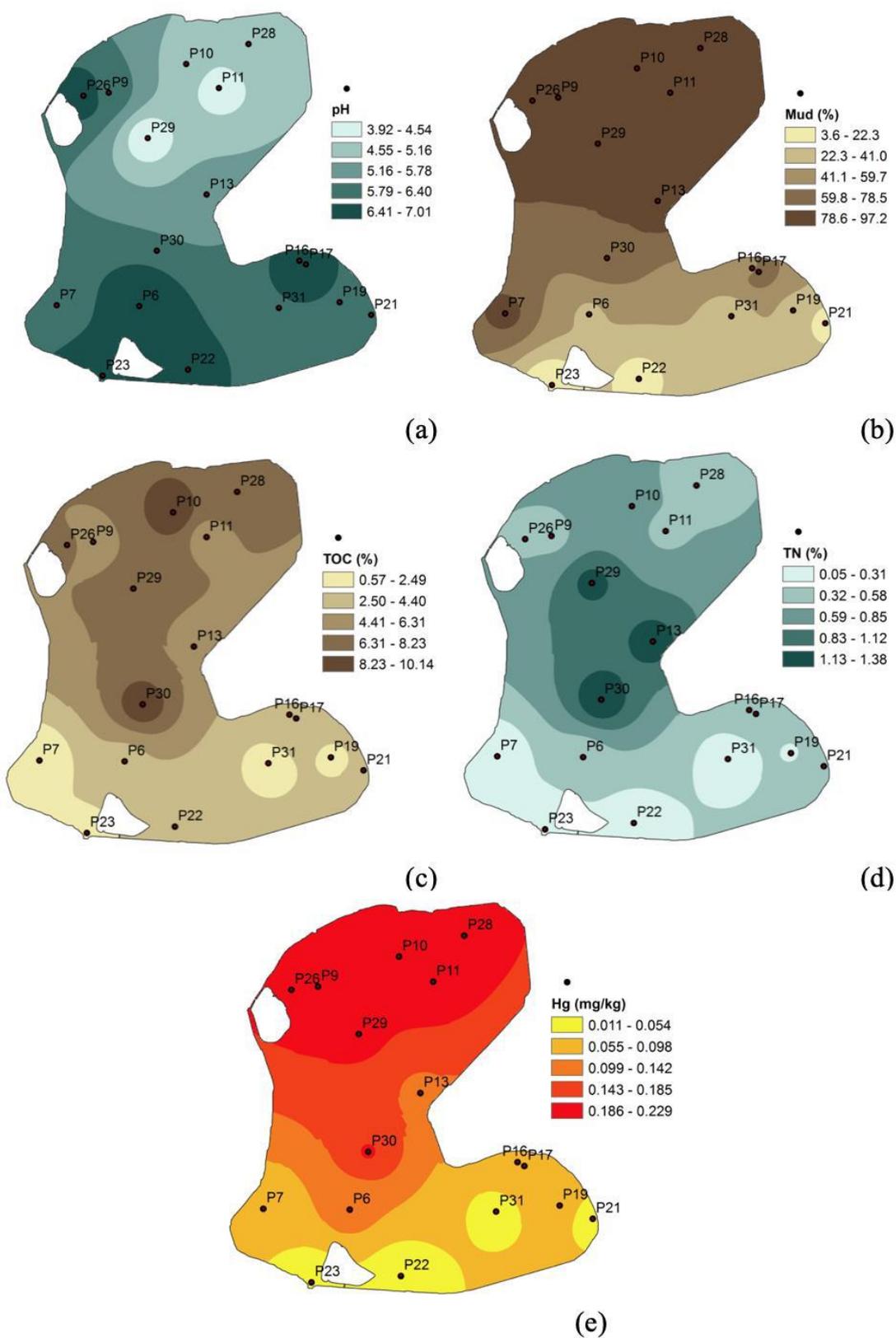


Figura 11 – Distribuição espacial do pH (a), de finos (silte + argila) (b), carbono orgânico total (TOC) (c), de nitrogênio total (d) e das concentrações de mercúrio (e) em sedimentos superficiais de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).

Tabela 3 – Matriz de correlação de Pearson para mercúrio (Hg), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), areia, finos (silte + argila) e pH em sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas. Em negrito = estatisticamente significativo ($p < 0,05$).

	<i>Hg</i>	<i>COT</i>	<i>NT</i>	<i>Areia</i>	<i>Finos</i>	<i>pH</i>
<i>Hg</i>	1,00					
<i>COT</i>	0,82	1,00				
<i>N</i>	0,70	0,88	1,00			
<i>Areia</i>	-0,84	-0,70	-0,66	1,00		
<i>Finos</i>	0,84	0,71	0,66	-1,00	1,00	
<i>pH</i>	-0,41	-0,33	-0,40	0,57	-0,59	1,00

A LRF possui uma única conexão com o mar: o Canal do Jardim do Alah (no setor sul – próximo ao ponto 23 – Figura 11). O Canal do Jardim do Alah aumenta a hidrodinâmica do setor sul da LRF e contribui para o incremento das concentrações de oxigênio dissolvido nas águas, reduzindo as concentrações de COT e N (por oxidação da matéria orgânica). Assim, é importante destacar que a manutenção do Canal do Jardim de Alah é fundamental à minimização dos impactos oriundos do despejo indiscriminado de esgoto doméstico e eutrofização na LRF. Outro aspecto importante é que o processo de metilação mercurial ocorre, por excelência, em sedimentos mal oxigenados (ROULET et al., 2000), ou seja, condições de anaerobiose típicas de ambientes eutrofizados, como é o caso da LRF (especialmente seu setor norte).

O Canal do Jardim do Alah é também fonte importante de sedimentos arenosos de origem marinha, os quais possuem baixa superfície específica de contato e, portanto, tem baixa afinidade com metais e matéria orgânica. A afinidade do Hg com a matéria orgânica é amplamente apontada pela literatura (CESAR et al., 2011; CHAKRABORTY et al., 2015; COVELLI et al., 2012) e, portanto, sedimentos com teores maiores de COT e N tendem a fixar mais eficientemente o Hg. Estas constatações justificam as correlações positivas envolvendo Hg, COT e N (Tabela 3), bem como corrobora a ocorrência de teores maiores de Hg no setor norte da LRF, em concordância com a ocorrência de Classes maiores de IGEO.

Em comparação às concentrações de Hg em sedimentos encontradas por Vezzone et al. (2018) em 2015 ($0,82 \pm 0,55$ mg/kg), os teores encontrados neste trabalho podem ser considerados baixos ($0,122 \pm 0,079$ mg/kg) (Tabela 4). Estas

concentrações mais baixas podem ser estar atreladas às intervenções urbanas realizadas na LRF visando atender as demandas dos Jogos Olímpicos de 2016, o que incluiu a dragagem dos sedimentos de fundo no setor norte. Loureiro et al. (2012) sugerem que a dragagem de sedimentos de fundo pode alterar a distribuição espacial de Hg em sedimentos de fundo da LRF. Neste cenário, sedimentos subsuperficiais poderiam ser suspensos e, após certo de tempo de decantação gradativa de sedimentos, uma nova camada de sedimento superficial poderia ser formada.

A Tabela 4 mostra uma comparação entre os teores de Hg obtidos em sedimentos com valores encontrados para outros sistemas aquáticos do Estado do Rio de Janeiro. O teor médio obtido neste estudo é sete (7) vezes menor do que a concentração média encontrada no setor noroeste da Baía de Guanabara, onde os efluentes de uma indústria cloro-soda (instalada na bacia do Rio São João de Meriti) foram despejados de forma indiscriminada. Além disso, as concentrações encontradas neste trabalho se aproximam daquelas quantificadas para a Baía de Sepetiba, porém ainda são menores do que os teores determinados na represa de Juturnaíba (noroeste do RJ). Por fim, a concentração média encontrada neste trabalho é relativamente semelhante àquela determinada na Lagoa Feia (a maior lagoa do Brasil, entre os municípios de Campos de Goytacazes e Quissamã, no RJ).

Tabela 4 – Comparação entre as concentrações médias de mercúrio total em sedimento determinadas neste trabalho versus concentrações médias obtidas por outros autores na Lagoa Rodrigo de Freitas e sistemas aquáticos diversos do Estado do Rio de Janeiro.

Área de Estudo	Hg (mg/kg)	Autores
Lagoa Rodrigo de Freitas	0,122 ± 0,079	Este estudo
	0,82 ± 0,55	Vezzone et al. (2018)
Estuário dos Rios Acari & São João de Meriti (Baía de Guanabara)	0,87 ± 0,80	Covelli et al. (2012)
Baía de Sepetiba	Entre 0,017 – 0,163	Marins et al. (1998)
Lago (represa) de Juturnaíba	0,211 ± 0,058	Souza & Wasserman (2014)
Lagoa Feia	0,092	Sousa et al.(2004)

4.2 MERCÚRIO EM PEIXES E AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A Tabela 5 mostra as concentrações de Hg e dados biométricos dos espécimes de peixes coletados. As concentrações de Hg nos peixes não excederam o limite de 0,5 mg/kg recomendado por WHO (1990) para consumo humano. A concentração média de Hg em *M. liza* foi cerca de 10 (dez) vezes menor que a encontrada em *G. brasiliensis*, embora *G. brasiliensis* apresente menor comprimento e menores níveis de biomassa quando comparada a *M. liza*. Ainda, os elevados desvios padrões associados à concentração média de Hg em ambas as espécies denotam a variabilidade dos teores de Hg em função do comprimento.

Considerando o comprimento total médio de *M. liza* ($33,3 \pm 1,6$ cm), é provável que esses espécimes sejam juvenis, pois sua maturidade sexual ocorre entre 35-40cm (ROBINS & RAY 1986). Por outro lado, o comprimento médio de *G. brasiliensis* ($20,6 \pm 1,9$ cm) sugere que esses espécimes são adultos, pois sua maturidade sexual ocorre em torno de 8 a 9 cm (KULLANDER, 2003). Essas observações indicam que o período de exposição de *M. liza* no ambiente é menor se comparado ao *G. brasiliensis*, ocasionando a ocorrência de maiores teores de Hg em *G. brasiliensis*. Além disso, *G. brasiliensis* se alimenta de zoobentos, insetos e detritos (VONO, 1995), enquanto *M. liza* se alimenta basicamente de fitoplâncton e principalmente de detritos orgânicos (CERVIGÓN, 1993), que são tipicamente abundantes em ecossistemas hipereutróficos, como a LRF (VEZZONE et al., 2018). Portanto, é razoável supor que *G. brasiliensis* esteja em um nível trófico mais alto quando comparado a *M. liza*, resultando em maiores concentrações de Hg em *G. brasiliensis*.

Tabela 5 – Comprimento total (CT), biomassa e concentração média de mercúrio (média \pm desvio padrão) dos espécimes de Tainha (*Mugil liza*) e de Acará (*Geophagus brasiliensis*) oriundos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ)

	<i>M. liza</i> (n=30)			<i>G. brasiliensis</i> (n=31)		
	CT (cm)	Biomassa (g)	Hg (mg/kg)	CT (cm)	Biomassa (g)	Hg (mg/kg)
Média	33,3 \pm 1,6	337,48 \pm 54,93	0,0065 \pm 0,0050	20,6 \pm 1,9	166,21 \pm 31,53	0,0580 \pm 0,0745
Mínimo	29,0	222,89	0,0013	17,0	94,19	0,0189
Máximo	35,8	448,62	0,0280	27,7	235,61	0,4300

A estimativa da concentração média de Hg em peixes, utilizando o modelo numérico proposto por Håkanson (1980), resultou em 0,156 mg/kg. Este valor é cerca de 24 vezes maior do que o teor médio obtido para *M. Liza* (0,0065 mg/kg), e três (3) vezes maior do que a concentração média determinada para *G. Brasiliensis* (0,0580 mg/kg). O modelo de Håkanson (1980) foi idealizado para um peixe carnívoro (*pike fish*) de topo de cadeia trófica, que é capaz de biomagnificar o Hg e, por conseguinte, tende a apresentar as mais elevadas concentrações do metal (pior cenário). Portanto, era de se esperar que o modelo de Håkanson (1980) resultasse em um valor maior do que as concentrações médias encontradas para *M. liza* e *G. brasiliensis*, tendo em vista que estas espécies não são exclusivamente carnívoras.

Castilhos & Bidone (2000), ao estudarem a biomagnificação do Hg em peixes oriundos de áreas afetadas pela garimpagem de ouro na Amazônia brasileira (região do rio Tapajós), verificaram a que a razão (envolvendo o teor médio de Hg) entre peixes carnívoros e não carnívoros resultava em torno de seis (6) unidades. Castilhos et al. (2015), ao determinarem os teores de Hg em peixes amazônicos carnívoros e não carnívoros oriundos de sítio de mineração de São Chico (Pará), encontraram uma razão em torno de três (3) unidades. Este último valor está muito próximo da razão observada entre o modelo (0,156 mg/kg) e a concentração média em *G. brasiliensis* (0,0580 mg/kg), cujo valor também é próximo de três (3) unidades. Portanto, o modelo de Håkanson (1980) pareceu ser razoável para a estimativa do teor de Hg em *G. brasiliensis*. Trabalhos posteriores ainda são necessários visando à adaptação do modelo para outras espécies (por exemplo, *M. liza*, cuja razão com o modelo resultou em torno de 24 unidades). Neste sentido, vale ressaltar que o modelo de Håkanson

(1980) foi idealizado para ecossistemas lacustres suecos e, de fato, adaptações são ainda requeridas visando atender a biogeoquímica de ecossistemas lagunares tropicais. Neste sentido, tais adaptações devem levar em consideração que ecossistemas contaminados por esgoto doméstico são de biodiversidade reduzida e cadeia trófica mais curta (poucos consumidores terciários e quaternários), sendo que boa parte dos organismos são onívoros e se alimentam basicamente de detritos orgânicos em excesso (típico de ecossistemas eutrofizados).

A Tabela 6 mostra os valores de CP referentes à avaliação de risco à saúde humana associada ao consumo de *M. liza* e *G. brasiliensis* oriundos da LRF. A referida tabela apresenta os CPs considerando todos os espécimes de peixes, conforme recomenda USEPA (1989). Porém, a fim de compreender a contribuição de cada uma das espécies estudadas no acréscimo de risco, foram calculados também os CPs separadamente para *M. liza* e *G. brasiliensis*. Para o cenário de consumidores de mercado, não foi constatado risco ($CP < 1$). No entanto, para o cenário de exposição de pescadores, detectou-se risco potencial considerando todos os espécimes ($CP > 1$) e, neste contexto, *G. Brasiliensis* contribuiu com boa parte do acréscimo de risco. Portanto, o consumo de *G. brasiliensis* por pescadores da LRF não é recomendável. Contudo, é importante salientar que a abordagem de avaliação de risco empregada neste trabalho é preliminar e se baseia no *screening* de risco. Dessa forma, recomenda-se a execução de estudos futuros visando ao detalhamento dos riscos, sobretudo no que se refere à frequência de consumo de *G. brasiliensis* por pescadores da LRF.

Tabela 6 – Avaliação de risco à saúde humana em cenário de exposição de pescadores e consumidores de mercado: concentração média de mercúrio (média ± desvio padrão) em peixes, dose administrada (DA) e coeficientes de perigo (CP).

	Hg em peixes (mg/kg)	Pescadores		Consumidores de Mercado	
		DA (mg/kg/dia)	CP	DA (mg/kg/dia)	CP
<i>M. Liza</i> (n = 30)	0,0065 ± 0,0050	2,37 x 10 ⁻⁵	0,24	6,03 x 10 ⁻⁶	0,06
<i>G. Brasiliensis</i> (n = 31)	0,0580 ± 0,0745	2,96 x 10 ⁻⁴	2,96	4,44 x 10 ⁻⁵	0,44
Todos os espécimes (n = 61)	0,0319 ± 0,0581	2,11 x 10 ⁻⁴	2,11	3,17 x 10 ⁻⁵	0,32

A Tabela 7 apresenta os resultados da estimativa das concentrações de Hg em sangue e cabelo em cenário de exposição de consumidores de mercado e pescadores, com base no MCU. Como esperado, as concentrações estimadas para pescadores foram maiores do que aquelas obtidas para consumidores de mercado, já que a frequência de exposição destes últimos é menor. WHO (1990) sugere que a concentração natural de Hg em cabelo humano (valor de *background*) está na faixa de 1 – 2 µg/g, bem como reporta que 50µg/g é um limiar compatível à manifestação de efeitos clínicos. Leino & Lodcninus (1995), ao determinarem o valor de *background* de Hg em cabelos de populações humanas na região amazônica (na Reserva Indígena de Paracaná), encontraram um valor de 8,5 µg/g. Tais autores destacam que esse valor (8,5µg/g) pode ser criticado, pois é difícil encontrar populações ribeirinhas da Amazônia que não comem peixe ou que não tiveram contato com o Hg. O MeHg é reconhecidamente teratogênico para humanos e, segundo Krenkel (1971), concentrações ≥ 20µg/g em cabelo de mulheres grávidas estão associadas a afeitos adversos ao feto. Ainda no que refere à teratogenicidade do Hg, WHO (1990) sugere que concentrações ≥ 70µg/g em cabelo de gestantes estão significativamente relacionadas à ocorrência de distúrbios neurológicos às crianças que tiveram exposição intrauterina. O valor estimado de Hg em cabelo para exposição de pescadores (3,52µg/g) ultrapassa o valor de *background* sugerido por WHO (1990),

mas fica muito abaixo das concentrações para as quais se esperam a manifestação de efeitos clínicos, teratogênicos e neurológicos. No caso dos consumidores de mercado, a concentração estimada (0,53µg/g) é ainda menor do que a faixa de *background* sugerida por WHO (1990).

Em relação ao conteúdo de Hg no sangue humano, WHO (1990) recomenda o valor de 10µg/L como limiar de danos neurológicos para gestantes, e que 6µg/g é um limite seguro para a população em geral. Entretanto, outros estudos sugerem que 5µg/L seria de fato um valor seguro para gestantes (YAGEV, 2002). Kuntz et al. (1982), ao determinarem as concentrações de Hg no sangue de gestantes e pacientes hospitalizadas pós-parto sem exposição conhecida a Hg, indicaram 1,15 µg/L como um valor médio que poderia ser considerado um *background*. A Comissão Alemã de Biomonitoramento Humano (German Human Biomonitoring Commission – GHBC) estabelece dois valores orientadores (HBM I = 5µg/L; HBM II = 15µg/L) para Hg em sangue na população em geral (SCHULZ et al., 2007). Valores abaixo de HBM I sugerem ausência de risco à saúde humana. Valores entre HBM I e HBM II servem de alerta. Valores maiores do que HBM II indicam a ocorrência de risco potencial à saúde. Para o cenário de exposição de pescadores, a concentração estimada de Hg em sangue (14,06µg/L) se aproxima muito do HBM II, servindo de alerta para futuras investigações envolvendo a saúde deste grupo. Para os consumidores do mercado, a concentração estimada de Hg (2,11 µg/L) é superior ao *background* determinado por Kuntz et al. (1982), mas ainda é muito inferior aos valores aceitáveis recomendados por WHO (1990) e Yagev (2002), indicando que este grupo não está em risco.

Tabela 7 – Modelo de compartimento único para exposição de pescadores e de consumidores de mercado: mercúrio em peixes (HgP), incorporação diária de mercúrio (Hg intake) e estimativas das concentrações de Hg em sangue (HgS) e em cabelo (HgC). * = Para este cálculo, considerou-se a abordagem de *screening*, ou seja, a concentração média de mercúrio (nos 61 espécimes de peixes) acrescida do dobro desvio padrão.

HgP (µg/g)*	Pescadores			Consumidores de Mercado		
	Hg intake (µg/dia)	HgS (µg/L)	HgC (µg/g)	Hg intake (µg/dia)	HgS (µg/L)	HgC (µg/g)
0,148	14,80	14,06	3,52	2,22	2,11	0,53

5. CONCLUSÕES

A distribuição espacial da contaminação por Hg em sedimentos de fundo está positivamente condicionada ao aumento do teor de matéria orgânica e ocorrência de sedimentos de granulometria fina. Tais condições são preferencialmente encontradas na porção norte da LRF, onde a hidrodinâmica é mais baixa e o acúmulo de matéria orgânica e de sedimentos finos é maior. A concentração média de Hg encontrada em *G. brasiliensis* foi superior àquela determinada em *M. liza*, provavelmente devido ao maior período de exposição de *G. brasiliensis* no ambiente (os espécimes de *G. brasiliensis* são mais antigos que os de *M. liza*) e seus níveis tróficos na cadeia alimentar. O modelo numérico de Håkanson (1980), para estimativa do Hg em peixes, foi considerado razoável para *G. Brasiliensis* ou em uma possível espécie de peixe carnívoro (não coletada neste estudo) da LRF. No entanto, esse modelo ainda exige que algumas adaptações sejam aplicadas a outras espécies de peixes (por exemplo, *M. liza*) de estuários urbanos tropicais, cujas condições ambientais frequentemente envolvem a redução dos níveis de biodiversidade (cadeia trófica mais curta) e a ocorrência de espécies predominantemente onívoras devido a processos extremos de eutrofização.

Para o cenário de exposição de pescadores, a avaliação de risco à saúde humana associada ao consumo de pescado contaminado revelou que este grupo está sob risco potencial ($CP > 1$). Neste contexto, a ingestão de *G. Brasiliensis* por pescadores não é recomendável tendo em vista a frequência de consumo adotada neste trabalho (100g/dia). Além disso, o emprego do MCU demonstrou que a concentração estimada de Hg em cabelo de pescadores excede os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelo GHBC. Por outro lado, não foi constatada a existência de risco para o cenário de exposição de consumidores de mercado. Em trabalhos futuros, recomenda-se o detalhamento da frequência de consumo de pescado pelos pescadores da LRF, visando à caracterização mais efetiva do risco potencial.

REFERÊNCIAS

- ALBIERI, R. J.; ARAÚJO, F. G. Reproductive biology of the mullet *Mugil liza* (teleostei: Mugilidae) in a tropical Brazilian bay. **Zoologia**, v. 27, n. 3, p. 331–340, 2010.
- ANDREATA, J. V et al. Distribuição mensal dos peixes mais representativos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 14, n. 1, p. 121–134, 1997.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. da M. **Metais - Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu; *Intertox*, 2003.
- BANERJEE, M. et al. Chemical Detoxification of Organomercurials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 32, p. 9323–9327, 2015.
- BAPTISTA NETO, J. A. et al. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: A preliminary study. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 4, p. 1317–1327, 2013.
- BISI, T. L. et al. Trophic relationships and mercury biomagnification in Brazilian tropical coastal food webs. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 291–302, 2012.
- BOTERO, W. G. et al. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 943–949, 2014.
- CASTILHOS, Z. et al. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 11255–11264, 2015.
- CASTILHOS, Z. C. et al. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 1, p. 320–325, 2006.
- CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D. Hg biomagnification in the ichthyofauna of the Tapajos River Region, Amazonia, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, n. 5, p. 693–700, 2000.
- CAUMETTE, P.; CASTEL, J. & HERBERT, R.A. 1996. **Coastal Lagoon Eutrophication and Anaerobic Processes: nitrogen and sulfur cycles and population dynamics in coastal lagoons**, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 239p.
- CERVIGÓN, F., 1993. **Los peces marinos de Venezuela**. Volume 2. *Fundación Científica Los Roques*, Caracas, Venezuela. 497 p.
- CESAR, R. G. **Disposição de sedimentos de dragagem em solos tropicais: avaliação de risco ecológico com base em indicadores pedogeoquímicos e ecotoxicológicos**. 2014. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Geociências (Geoquímica), Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

CESAR, J. et al. Avaliação da ecotoxicidade de mercúrio em três tipos de solos utilizando ensaios ecotoxicológicos de oligoquetas. v. 24, n. 1, p. 3–12, 2010.

CESAR, R. et al. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 1, p. 211–222, 2011.

CESAR, R. et al. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological evaluation based on bioassays with springtails and enchytraeids. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2916–2924, 2015.

CHAKRABORTY, P. et al. Organic matter - A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 302–309, 2015.

Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). 2012. **Resolução 454**. Acesso em: 28 de maio de 2020, <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>

CORREIA, J. et al. Mercury contamination in alligators (*Melanosuchus niger*) from Mamirauá Reservoir (Brazilian Amazon) and human health risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 23, p. 13522–13527, 2014.

COVELLI, S. et al. Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). **Continental Shelf Research**, v. 35, p. 29–42, 2012.

DA SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. D. A.; NETO, F. R. D. A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 628–637, 2007.

DE ALAMINO, R. C. J. et al. Bioavailability of cadmium on a latosol increased of sewage sludge | Biodisponibilidade de Cd em latossolo acrescido de lodo de esgoto. **Anuario do Instituto de Geociencias**, v. 30, n. 2, p. 45–54, 2007.

DE CASTRO RODRIGUES, A. P. et al. Relationship between mercury concentrations in the blood with that in the muscle of four estuarine tropical fish species, Rio de Janeiro state, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 86, n. 3, p. 357–362, 2011.

DE SOUSA, W. P. et al. Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the North of Rio de Janeiro State. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 1, p. 139–145, 2004.

DIAS, M. A.; COELHO NETTO, A. L. a Influência Da Topografia Na Distribuição De Gramíneas Em Um Fragmento De Floresta Atlântica Urbana Montanhosa – Maciço Da Tijuca/Rj. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 12, n. 2, p. 3–14, 2011.

DÓREA, J. G.; MARQUES, R. C. Mercury levels and human health in the Amazon Basin. **Annals of Human Biology**, v. 43, n. 4, p. 349–359, 2016.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Manual de Métodos de Análises de Solo**. Rio de Janeiro, RJ, p. 212.

ESPER, M. D. L. P.; DE MENEZES, M. S.; ESPER, W. Época reprodutiva de *Mugil platanus* (Günther , 1880), Pisces Mugilidae da Baía de Paranaguá (Paraná , Brasil) Reproductive epoch of *Mugil platanus* (Günther , 1880), (Pisces , Mugilidae) from the Baía de Paranaguá (Paraná , Brazil). **Acta Biol. Par. Curitiba**, v. 30, p. 5–17, 2001.

FILHO, R. S.; MADDOCK, J. E. L. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, n. 2–3, p. 231–240, 1997.

FIORI, C. DA S. et al. Ecological risk index for aquatic pollution control: a case study of coastal water bodies from the Rio de Janeiro State, southeastern Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 24–36, 2013.

GARCIA A.M.E.; VIEIRA, P.J. 2000. **Abundância e diversidade da assembleia de peixes dentro e fora de uma pradaria *Ruppia* marítima no estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande RS**. *Atlântica*, 18: 161-182.

GILMOUR, C.; RIEDEL, G. Biogeochemistry of Trace Metals and Metalloids. **Encyclopedia of Inland Waters**, p. 7–15, 2009.

GRIGAL, D. F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review. **Environmental Reviews**, v. 10, n. 1, p. 1–39, 2002.

HÅKANSON, LARS. The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg-contamination on the Hg-content of fish (pike). v. 1, p. 285–304, 1980.

HERBST, D. F.; HANAZAKI, N. Local ecological knowledge of fishers about the life cycle and temporal patterns in the migration of mullet (*Mugil liza*) in Southern Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 12, n. 4, p. 879–890, 2014.

HOBOHM, J. et al. Recycling oriented comparison of mercury distribution in new and spent fluorescent lamps and their potential risk. **Chemosphere**, v. 169, p. 618–626, 2017.

HYLANDER, L. D. et al. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 260, n. 1–3, p. 97–107, 2000.

Integrated Risk Information System (IRIS). 2003. **Methylmercury (MeHg)**; CASRN 22967-92-6. Disponível em: <https://www.epa.gov/iris>. Acesso em 30.04.2020.

JONASSON, I.; BOYLE, R.W. 1979. **The biogeochemistry of mercury**. In: *Effects of Mercury in the Canadian Environment*. p.28-49. National Research Council of Canada, Ottawa. 290p.

KEHRIG, H. A. et al. Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro.

Marine Pollution Bulletin, v. 44, n. 10, p. 1018–1023, 2002.

KENNISH, M.J., PAERL, H.W., 2010. **Coastal lagoons critical habitats of environmental change**. in: Kennish, M.J., Paerl, H.W. (Eds.), *Coastal Lagoons*. CRC Press, Boca Raton, pp. 1–15.

KHWAJA, M. A.; ABBASI, M. S. Mercury poisoning dentistry: High-level indoor air mercury contamination at selected dental sites. **Reviews on Environmental Health**, v. 29, n. 1–2, p. 29–31, 2014.

KING, J. K. et al. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 6, p. 2430–2437, 2000.

KRENKEL, P.A. 1971. **Report on International Conference on environmental Mercury Contamination**. *Water Research*: 1121–1222.

KULLANDER, S.O., 2003. **Cichlidae** (Cichlids). p. 605-654. In R.E. Reis, S.O. Kullander and C.J. Ferraris, Jr. (eds.) *Checklist of the Freshwater Fishes of South and Central America*. Porto Alegre: EDIPUCRS, Brasil.

KUNTZ, W. D. et al. Maternal and cord blood background mercury levels: A longitudinal surveillance. **American Journal of Obstetrics and Gynecology**, v. 143, n. 4, p. 440–443, 1982.

LEINO, T.; LODENIUS, M. Human hair mercury levels in Tucuruí area, State of Pará, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 175, n. 2, p. 119–125, 1995.

LOUREIRO, D. D. et al. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 159, n. 1–4, p. 577–588, 2009.

LOUREIRO, D. D. et al. Balanço do mercúrio numa lagoa costeira hipertrófica (lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro). **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 365–390, 2012.

MARINS, R. V. et al. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba bay, southeastern Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, n. 1, p. 57–64, 1998.

MARUMOTO, K.; SUDO, Y.; NAGAMATSU, Y. Collateral variations between the concentrations of mercury and other water soluble ions in volcanic ash samples and volcanic activity during the 2014–2016 eruptive episodes at Aso volcano, Japan. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 341, p. 149–157, 2017.

MONTE, C. et al. Spatial variability and seasonal toxicity of dredged sediments from Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil): acute effects on earthworms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 34, p. 34496–34509, 2018.

- MÜLLER, G. 1979. **Schwermetalle in den sediments des Rheins**. *Umschau*, 78: 778-783.
- NOMURA, H. **Dicionário dos Peixes do Brasil**. Brasília, Ed. Terra, 1984, 23p.
- ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. 434p.
- OLIVEIRA, I. R.; SOARES, L. S. H. **Alimentação da Tainha *Mugil platanus* GÜNTHER, 1880 (Pisces: Mugilidae) da região estuarino-lagunar de Cananéia, São Paulo, Brazil**. *Boletim do Instituto de Pesca*, 1996.
- PAES VIEIRA, J.; GARCIA, A. M.; GRIMM, A. M. Evidences of El Niño effects on the mullet fishery of the Patos Lagoon estuary. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 2, p. 433–440, 2008.
- PARKS, J. et al. Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium [20]. **Nature**, v. 220, n. 5163, p. 173–174, 2013.
- PEREIRA, A. J. 2001. **Investigação da Estratigrafia da Região Costeira de Maricá – Praia de Itaipuaçú (RJ) – Através do Ground Penetration Radar (GPR)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Geologia e Geofísica Marinha da Universidade Federal Fluminense. p. 93.
- PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. **Biologia Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002, 382p.
- RABELLO, M. V. T. et al. Potential ecological risk assessment in sediments from the Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro (RJ). **Anuario do Instituto de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 363–374, 2018.
- ROBINS, C.R.; RAY G. C. 1986. **A field guide to Atlantic coast fishes of North America**. *Houghton Mifflin Company*, Boston, U.S.A. 354 p.
- ROULET, M. et al. Methylmercury in water, seston, and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajos River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 261, n. 1–3, p. 43–59, 2000.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 80, n. 1–4, p. 1079–1088, 1995.
- SANTIAGO, R. B.; DESLANDES, R.; RICA, C. Políticas Públicas E Ordenamento Territorial Em Áreas De Preservação Ambiental Na Região Dos Lagos, Rio De Janeiro. **Revista Geográfica de América Central**, v. 2, p. 1–8, 2011.
- SANTOS, A. C. et al. Characterization of interactions between natural organic matter and metals by tangential-flow ultrafiltration and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 98–103, 2011.
- SCHULZ, C. et al. The German Human Biomonitoring Commission. **International**

Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 210, n. 3–4, p. 373–382, 2007.

SILVA, A. P.; ET AL. **Emissões de mercúrio na queima de amálgama: estudo da contaminação de ar, solos e poeira em domicílios de Poconé, MT**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1996. (Série Tecnologia Ambiental, 13).

SILVA, T., AZEVEDO, D., AQUINO-NETO, F. **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 18. n.3, p. 628-637, 2007.

SOUSA, W.P.; CARVALHO, C.E.V.; CARVALHO, C.C.V.; SUZUKI, M.S. 2004. **Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the North of Rio de Janeiro State**. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47(1): 139-145.

SOUTO, P. S. dos S. **Risco ecológico associado a contaminação mercurial em ecossistemas aquáticos da Amazônia: Região do rio Tapajós, estado do Pará, Brasil. Caracterização através de biomarcadores no gênero Cichla (tucunarés)**. Tese (Doutorado) Geociências-Geoquímica ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

SOUZA, V. A.; WASSERMAN, J. C. Mercury distribution in sediments of a shallow tropical reservoir in Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 28, n. 2, p. 149–160, 2014.

SWEET, L.; ZELIKOFF, J. T. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part B: Critical Reviews TOXICOLOGY AND IMMUNOTOXICOLOGY OF MERCURY: A COMPARATIVE REVIEW IN FISH AND HUMANS. n. October 2012, p. 37–41, 2010.

U.S.EPA - United States Environmental Protection Agency. (1989). United States **Environmental Protection Agency: Risk Assessment Guidance for Superfund**. Vol I: Human Health Evaluation Manual. Washington DC.

VALERIANO, C.M. ET AL. 2012. **Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B-IV, estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000**, Belo Horizonte, 156p.

VEGA, C. M. et al. Human mercury exposure in yanomami indigenous villages from the Brazilian Amazon. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 6, p. 1–13, 2018.

VEIGA, M. M. ET AL. **Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1991. (Série Tecnologia Ambiental, 01).

VEZZONE, M, T, R. **Indicadores geoquímicos e biológicos na avaliação da qualidade dos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ): risco ecológico aos ecossistemas aquático e de solo**. 2019. Tese (Doutorado em Geologia) – Programa de pós graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VEZZONE, M. et al. Ecotoxicological evaluation of dredged sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro State, Brazil) using bioassays with earthworms and collembolans. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 21, 2018.

VEZZONE, M. et al. Metal pollution in surface sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon (Rio de Janeiro, Brazil): Toxic effects on marine organisms. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 270–280, 2019.

VONO, V. 1995. **Estrutura da comunidade de peixes e de seus habitats na região litorânea de dois lagos no médio Rio Doce, MG**. Dissertação de Mestrado (Ecologia, Conservação e Manejo de Vida Silvestre). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S.; WASSERMAN, M. A. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian environment. **Ambio**, v. 32, n. 5, p. 336–342, 2003.

WASSERMAN, J.; HACON, S. O Ciclo do Mercúrio no Ambiente Amazônico. **Mundo e Vida**, v. 2, p. 46–53, 2001.

WINDMÖLLER, C. C.; SANTOS, R.; ATHAYDE, M.; PALMIERI, H. **Distribuição e Especiação de Mercúrio em Sedimentos de Áreas de Garimpo de Ouro no Quadrilátero Ferrífero**. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1088-1094, 2007.

World Health Organization (WHO). 1990. **Environmental Health Criteria 101: Methylmercury**. Geneva: World Health Organization; 142 p.

XU, Q. et al. Bioaccumulation characteristics of mercury in fish in the Three Gorges Reservoir, China. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 115–126, 2018.

YAGEV, Y. Eating fish during pregnancy. **Current Psychiatry**, v. 13, n. 12, p. 33, 2002.
YALLOUZ, A. V.; CESAR, R. G.; EGLER, S. G. Potential application of a semi-quantitative method for mercury determination in soils, sediments and gold mining residues. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 3, p. 429–433, 2008.