

686 - AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO COMPORTAMENTO DE METIL-MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BAIXADA SANTISTA, SÃO PAULO, BRASIL

GONÇALVES, C., PEREIRA, F. B. P., MASUTTI, M. B., CONSULIM, C. E., FIGUEIRA, R. C. L., SILVÉRIO, P. F.

cristina.goncalves@cpeanet.com, flavia.belloni@cpeanet.com, mariana.masutti@cpeanet.com,
carlos.consulim@cpeanet.com, rfigueira@usp.br, patricia.silverio@cpeanet.com

Palavras-chave: Baixada Santista, sedimento, mercúrio, Metil-Mercúrio, biodisponibilidade

INTRODUÇÃO

Mercúrio (Hg) está amplamente distribuído no meio ambiente e sua origem pode estar associada a processos naturais e antrópicos. A sua forma orgânica, como metil-Hg, é de relevância ambiental uma vez que bioacumula mais eficientemente na cadeia trófica e representa risco a saúde humana. São diversos os fatores envolvidos no processo de metilação do elemento em ambientes aquáticos. Tendo a Baixada Santista como objeto de trabalho, devido à importância ambiental e econômica, pois nessa região localiza-se um extenso manguezal e o principal porto brasileiro, este trabalho pretende avaliar, a partir da coleta em 30 pontos de sedimento, a correlação entre os níveis de Hg encontrados com metil-Hg e outros parâmetros relevantes, visando compreender o comportamento e os processos de disponibilidade deste elemento na região.

METODOLOGIA

Amostras de sedimento superficiais e em profundidade foram coletadas entre março e abril de 2013, no estuário Santista. As superficiais foram obtidas com pegador de fundo Van Veen, sendo que, cada amostra foi constituída por três subamostras distando entre si aproximadamente 10m. Amostras de sedimento em profundidade foram coletadas com equipamentos de sondagem em água, utilizando tubos de alumínio de três polegadas associado a sistema de bate-estaca. A amostragem foi realizada em 30 pontos, contemplando 30 amostras de sedimento superficial e 36 de sedimento em profundidade (até 5 metros). As amostras foram homogeneizadas em bandeja de aço inox, com o auxílio de uma espátula do mesmo material e acondicionadas em frascos adequados, conforme o parâmetro a ser analisado. Os frascos foram mantidos em caixas térmicas com gelo, em uma temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$ desde a coleta até o envio aos laboratórios envolvidos para análise. Os procedimentos de amostragem seguiram os métodos ISO 5667-12 e Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, descritos por ISO (1995) e ANA, CETESB (2011), respectivamente.

Durante a amostragem foi feita medição, em triplicata, de pH. Todas as amostras foram analisadas para mercúrio total segundo método US EPA 7471. Foram selecionadas 14 amostras, a

partir de gradientes de Hg total, para determinação de metil-Hg, de acordo com método proposto por Bisinoti et al (2006). Visando melhor interpretação dos resultados, nestas amostras selecionadas, também foi determinado carbono orgânico total, enxofre total e sulfeto, seguindo métodos SW 846 US EPA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentrações de Hg total variaram de 0,34 a 1,90 mg/kg. Foram selecionadas quatorze amostras com os seguintes gradientes de concentração de Hg total para análise de metil-Hg: 0,30-0,50 mg/kg (3 amostras), 0,50-0,70 mg/kg (4 amostras), 0,70-1,0 mg/kg (2 amostras) e 1,0-2,0 mg/kg (5 amostras).

Não foi encontrada correlação entre Hg total e orgânico nas amostras. Concentração de metil-Hg nas amostras analisadas variou entre $<1,2 \mu\text{g/kg}$ (na amostra com 1,61 mg/kg de Hg total) a 29,34 $\mu\text{g/kg}$ (em amostra com 0,79 mg/kg de Hg total); os valores obtidos corresponderam de 0 a 4% do teor de Hg total. Resultados similares foram observados por outros pesquisadores em diferentes regiões costeiras do planeta (Bayens et al, 1998, Point et al, 2003, Gagnon et al, 1997).

A ausência de correlação entre a fração total e orgânica do elemento ocorre porque o ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos é bastante complexo; não existem interações termodinamicamente previsíveis entre Hg inorgânico e orgânico. Diversos estudos apontam que metil-Hg é primariamente produzido pela reação entre bactérias sulfato redutoras e Hg^{2+} em ambientes costeiros (Compeau e Bartha, 1985; King et al, 1999; King et al, 2000). De acordo com King et al (2001), dentre os principais fatores que afetam a atividade bacteriana e consequentemente a metilação de mercúrio, levantados em diferentes pesquisas (Choe e Bartha, 1994; King et al, 1999; King et al, 2000; Gasper et al, 2007; Merrit e Amirbahman, 2008), destacam-se:

- Sulfato – maior a concentração, maior a atividade bacteriana e maior a taxa de metilação de Hg;
- Sulfeto – sulfetos de mercúrio são altamente estáveis; não estão prontamente disponíveis para metilação;

- Matéria orgânica e sua composição – pode ser responsável pelo aumento da atividade bacteriana, liberando $-CH_3$; se houver matéria orgânica rica em grupos funcionais $-S$, há forte correlação com Hg ($K \sim 10EXP30$), reduzindo a biodisponibilidade do Hg;
- pH – Ambientes com menor pH tendem a favorecer a mobilização de metais do sedimento;
- Salinidade – maior a salinidade, menor a taxa de metilação.

Dentre os fatores que podem afetar a taxa de metilação, foram determinados, neste trabalho: sulfeto, carbono orgânico total, enxofre (inclui sulfeto, sulfato e matéria orgânica tiolada) e pH, sendo que este último variou entre 6,27 e 7,16, não favorecendo, portanto, a metilação. Destaca-se que foram encontradas concentrações subtraço nas amostras de sedimento analisadas para metil-Hg (ng/kg ou ppt) e que as amostras que apresentaram concentrações as maiores concentrações de Hg total (acima de 1,0 mg/kg) não foram as que apresentaram as maiores concentrações de metil-Hg orgânico; ao contrário, houve uma amostra apresentou um resultado abaixo do limite de quantificação do laboratório para metil-Hg, indicando uma reduzida labilidade do mercúrio.

Não se observou uma correlação direta entre os teores de Hg total e Hg orgânico com sulfeto, carbono orgânico total ou enxofre, provavelmente devido à complexidade dos mecanismos envolvidos com a metilação do Hg. A baixa taxa de metilação observada pode ter sido favorecida pela salinidade do local e pelos elevados teores de sulfeto e enxofre, este último podendo ser indicativo de compostos orgânicos tiolados.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nas amostras de sedimento analisadas, é possível inferir que o sedimento não é uma fonte significativa de metil-mercúrio para a biota aquática no estuário Santista, considerando-se:

- Não houve correlação entre a concentração de Hg total e metil-Hg nas amostras analisadas. A concentração de metil-mercúrio não foi superior a 4% do Hg total, estando abaixo do limite de quantificação até mesmo em amostra com um dos maiores teores de Hg total observado entre as amostras analisadas;
- A geoquímica do sedimento, com elevados teores de matéria orgânica, enxofre e sulfeto, que conferem baixa labilidade do Hg;
- A salinidade do local – conforme estudos apontados, a taxa de metilação é reduzida em ambientes estuarinos e marinhos.