

## TRANSFERÊNCIA TRÓFICA DE MERCÚRIO E SELÊNIO NA COSTA NORTE DO RIO DE JANEIRO

**Helena A. Kehrig\*, Kelly W. G. Fernandes e Olaf Malm**

Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-902 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

**Tércia G. Seixas**

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22543-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

**Ana Paula M. Di Benedetto e Cristina M. M. de Souza**

Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biologia Básica, Universidade Estadual Norte Fluminense, 28013-602 Campos de Goytacazes - RJ, Brasil

Recebido em 26/9/08; aceito em 27/3/09; publicado na web em 10/8/09

TROPHIC TRANSFERENCE OF MERCURY AND SELENIUM IN THE NORTHERN COAST OF RIO DE JANEIRO. Trophic transfer of trace elements along marine food chains has been recognized as an important process influencing metal and metalloids bioaccumulation. The trophic transfer of mercury was observed between trophic levels from prey (considering fish with different feeding habits and squid) to top predator (dolphin) in a Northern coastal food chain of Rio de Janeiro. Selenium showed some evidence of trophic transfer between lower trophic levels. Dolphin presented the highest mercury concentrations whereas the benthic carnivorous fish showed the highest selenium concentrations. Mercury is biomagnified through the food chain while selenium does not present the same behavior.

Keywords: biomagnification; biotransference of trace elements; marine organisms.

## INTRODUÇÃO

É importante se estudar os problemas relacionados com a contaminação das áreas costeiras, uma vez que destas áreas provêm as principais fontes de proteína animal de origem marinha para uma parcela significativa da população. Em caso de contaminação, a produção pesqueira dos ecossistemas costeiros pode se tornar a principal via de transferência dos diversos poluentes, incluindo-se os elementos-traço, para a população humana.<sup>1,2</sup>

Os organismos aquáticos são capazes de concentrar os elementos-traço em várias ordens de grandeza acima das concentrações encontradas na coluna d' água sendo, por isso, responsáveis por grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente. Além disso, os organismos aquáticos também respondem por grande parte da reciclagem dos elementos-traço retidos nos compartimentos abióticos do sistema (sedimento e material particulado em suspensão) e, conseqüentemente, constituem a principal via de exportação desses elementos do ambiente aquático para o terrestre, via cadeia alimentar, podendo chegar até o homem.<sup>3</sup>

Os elementos-traço podem ser classificados como essenciais e não essenciais, onde o mercúrio é classificado como não essencial e o selênio como essencial. O mercúrio é um metal que bioacumula e biomagnifica ao longo da cadeia alimentar aquática, onde os organismos de topo de cadeia (mamíferos marinhos e peixes predadores) apresentam as maiores concentrações em seus tecidos.<sup>4</sup> Já o selênio é um metalóide de grande importância fisiológica e ecotoxicológica, uma vez que é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos.<sup>5</sup> Porém, dentre os elementos essenciais o selênio é considerado o mais tóxico, pois a diferença existente entre a dose essencial e a tóxica é muito pequena.<sup>5</sup> Este elemento também desempenha uma importante função protetora e antagonica contra a ação tóxica de certos elementos como, por exemplo, mercúrio, cádmio e prata. Entretanto, o mecanismo é complexo e ainda não foi

totalmente elucidado. Somente para o mercúrio esta interação parece já estar mais esclarecida.

Os mamíferos marinhos, por possuírem vida longa e ocuparem os mais elevados níveis tróficos da cadeia alimentar aquática, acumulam altas concentrações de contaminantes em seus tecidos,<sup>6,7</sup> assemelhando-se em alguns aspectos ao homem. Os mamíferos marinhos representam o último "repositório" para muitos poluentes persistentes<sup>8</sup> sendo, portanto, muito sensíveis às variações ambientais.<sup>9</sup>

O mercúrio, como metilmercúrio, e o selênio são incorporados e bioacumulados ao longo da vida dos peixes e mamíferos marinhos, principalmente através do alimento, via dieta alimentar.<sup>9-12</sup> Entretanto não somente a idade e a dieta alimentar dos peixes e mamíferos marinhos influem na bioacumulação do mercúrio e selênio nos seus tecidos, mas também vários outros parâmetros ecológicos e biológicos (área geográfica, população, comprimento, sexo, maturidade sexual) também interferem neste processo.<sup>11-15</sup>

A transferência trófica dos elementos-traço ao longo da cadeia alimentar é, reconhecidamente, um importante processo que influi na bioacumulação e nos ciclos geoquímicos dos metais e dos metalóides.<sup>16</sup> A transferência trófica pode ser considerada como um dos meios mais importantes de exposição aos contaminantes para os animais predadores,<sup>17</sup> sendo definida como a transferência de um elemento da fonte através do alimento para o consumidor, isto é, da presa para o predador.<sup>18</sup> Reconhecidamente, a transferência trófica é o principal meio para a incorporação e bioacumulação dos elementos-traço pelos animais aquáticos.<sup>10,16</sup>

No Brasil, trabalhos a respeito da biotransferência dos elementos-traço ao longo da cadeia alimentar aquática ainda são escassos.<sup>12,19</sup> Além de poucos trabalhos abordarem os aspectos ecológicos e biológicos que estão relacionados com os elementos-traço e as espécies de mamíferos marinhos como, por exemplo, os cetáceos.<sup>7,13,19-23</sup>

No presente estudo, as concentrações de mercúrio total ( $Hg_{tot}$ ) e selênio (Se) foram determinadas no tecido muscular do golfinho costeiro, *Sotalia guianensis*, coletado acidentalmente em redes de pesca na costa norte do Rio de Janeiro. Também foram determinadas as concentrações

\*e-mail: kehrig@biof.ufrj.br

de  $Hg_{tot}$  e Se no tecido muscular de algumas espécies de peixe, *Trichiurus lepturus*, *Anchoa filifera* e *Paralonchurus brasiliensis* e, também, no manto do cefalópode (*Loligo sanpaulensis*) que são presas dominantes na dieta alimentar da *Sotalia guianensis*.<sup>24</sup> As concentrações de  $Hg_{tot}$  e Se foram determinadas no tecido muscular dos peixes, *Pellona harroweri*, *Isopisthus parvipinnis* e *Cynoscion jamaicensis* que são presas dominantes na dieta alimentar do *Trichiurus lepturus*.<sup>25</sup> Assim sendo, este trabalho apresenta novos dados a respeito da bioacumulação e biotransferência de mercúrio e selênio ao longo da cadeia alimentar da costa norte do Rio de Janeiro; além de fazer comparações e complementar os resultados já existentes na literatura.<sup>12,19</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

Principais espécies de organismos aquáticos empregadas neste trabalho:

- *Sotalia guianensis* (van Bénédén, 1864; Cetácea: Delphinidae) conhecida como boto-cinza habita a costa do Brasil, desde o extremo norte (estado do Amapá) até a região sul (estado de Santa Catarina).<sup>26</sup> Este cetáceo que possui uma vida longa, de cerca de 30 anos,<sup>24</sup> e apresenta alto grau de fidelidade ao habitat da costa do Rio de Janeiro,<sup>24,27,28</sup> pode ser considerado como um bom bioindicador do fluxo dos poluentes,  $Hg_{tot}$  e Se, nesta região. Entretanto, segundo Siciliano *et al.*,<sup>22</sup> a principal ameaça para o boto-cinza vem da interação desses animais com a atividade de pesca, seguida pela questão da degradação do meio ambiente. Mas a principal causa de morte destes indivíduos está ligada às operações de pesca artesanal, com a chamada rede de emalhe.

Os peixes, com comprimento entre 32 até 107 cm, são as principais presas da *Sotalia guianensis* com importância relativa muito superior às demais espécies de peixes e cefalópodes que habitam a costa norte do Rio de Janeiro.<sup>24</sup> As espécies de peixe, *Trichiurus lepturus* (peixe-espada; piscívoro voraz), *Paralonchurus brasiliensis* (maria-luiza; carnívoro de fundo, que se alimenta de pequenos peixes, crustáceos e moluscos) e *Anchoa filifera* (manjubinha: alimenta-se de animais planc-tônicos) são as presas preferenciais da espécie *Sotalia guianensis*.

- *Loligo sanpaulensis* (Brakoniecki, 1984; Mollusca: Cephalopoda) é uma espécie de cefalópode, denominada de lula, que se alimenta de pequenos peixes. Foi a única espécie de cefalópode estudada, uma vez que é a espécie dominante de cefalópode encontrada no conteúdo estomacal do boto-cinza da costa norte do estado do Rio de Janeiro.<sup>24</sup>

- *Trichiurus lepturus* (Linnaeus, 1758; Pisces: Trichiuridae) é uma espécie de peixe cosmopolita denominada de peixe-espada. Está amplamente distribuído no mundo, associado às águas quentes e temperadas, entre 60° N e 45° S. Apresenta hábito demerso-pelágico e é considerado oportunista e voraz quanto à alimentação. É predominantemente piscívoro, inclusive pratica o canibalismo, mas crustáceos peneídeos também fazem parte dos itens mais representativos na sua dieta.<sup>25</sup> Esta espécie de peixe foi identificada como indicadora dos níveis de poluição química para a região costeira brasileira, em função das suas características biológicas e ecológicas.<sup>29</sup> O peixe-espada pode ser considerado como uma das espécies chave na manutenção da estrutura e do funcionamento da cadeia trófica marinha do norte do Rio de Janeiro.<sup>25</sup> Este predador de topo de cadeia consome as espécies de peixe: *Isopisthus parvipinnis* (pescada-faneta; carnívoro de fundo, que se alimenta de crustáceo e outros organismos associados ao fundo), *Cynoscion jamaicensis* (goete; carnívoro de fundo, que se alimenta de pequenos peixes, crustáceo) e *Pellona harroweri* (sardinha-piaba, que se alimenta de animais planc-tônicos).

### Área de estudo

A região costeira do estado do Rio de Janeiro apresenta grandes centros urbanos e industriais, os quais geralmente lançam nos sistemas

aquáticos dejetos resultantes de suas atividades, tais como esgotos domésticos, efluentes industriais, agrotóxicos etc., sem o devido tratamento prévio.

O norte do estado do Rio de Janeiro (Figura 1), com cerca de 200 km de extensão de costa, é limitado pela localidade de Barra do Itabapoana (21° 18'S) e o município de Macaé (22° 25'S). Nela está localizada a desembocadura do Rio Paraíba do Sul que é o mais importante aporte fluvial do Rio de Janeiro, devido ao seu volume de água. O Rio Paraíba do Sul é um rio altamente impactado, que recebe aportes de atividades industriais, agrícolas e esgoto doméstico não tratado. A costa norte do Rio de Janeiro encontra-se localizada numa zona de transição faunística (18° - 23°S), onde há uma grande diversidade de organismos estuarinos e marinhos.<sup>30</sup>



Figura 1. Área de captura no litoral Norte do Estado do Rio de Janeiro

A região da desembocadura (estuário) do Rio Paraíba do Sul é uma das áreas mais importantes do estado do Rio de Janeiro em termos de produtividade pesqueira. Esta região representa uma fonte de recursos tróficos para a biota aquática que ali vive,<sup>26</sup> sendo uma área muito favorável para o desenvolvimento de muitos estudos sobre a acumulação e os impactos dos elementos-traço ao longo da cadeia alimentar (desde o plâncton até os mamíferos marinhos).

### Coleta e preparo das amostras

Neste estudo foram empregados 21 indivíduos do cetáceo *Sotalia guianensis* obtidos a partir de capturas acidentais em redes de pesca na costa norte do Rio de Janeiro, no período compreendido entre 1998 e 2005. Alíquotas do tecido muscular, com massa em torno de 100 g, foram coletadas no campo com posterior armazenagem em sacos de PVC e mantidas a -18 °C. Na amostragem foi utilizada a porção do músculo dorsal esquerdo abaixo da nadadeira dorsal.<sup>31</sup> Os exemplares do boto-cinza fazem parte do banco de amostras do Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

As amostras das espécies de peixe (*Trichiurus lepturus*, *Anchoa filifera*, *Paralonchurus brasiliensis*, *Pellona harroweri*, *Cynoscion jamaicensis* e *Isopisthus parvipinnis*) e cefalópode (*Loligo sanpaulensis*) empregadas foram obtidas junto aos pescadores da colônia de pesca de Atafona, localizada na costa norte do Rio de Janeiro. Na Tabela 1, encontra-se listado o número de indivíduos de cada espécie de peixe e cefalópode, o nome científico e vulgar das espécies empregadas. Após a coleta, cada indivíduo foi identificado, lavado com água local e posteriormente determinados o seu peso corporal e o comprimento padrão. No laboratório com auxílio de um bisturi de aço, subamostras da região muscular dorso lateral esquerda do peixe e o manto do cefalópode foram retiradas e, posteriormente, guardadas em sacos de PVC e armazenadas a -18 °C. Todas as amostras dos

tecidos, tanto do boto-cinza, quanto dos peixes e cefalópode, foram secas através de um processo de liofilização, onde perderam cerca de 70% do seu conteúdo de água.

## Instrumental

A determinação de mercúrio total ( $Hg_{tot}$ ) no tecido seco das amostras foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com vapor frio, acoplado a um sistema de injeção em fluxo Perkin Elmer, modelo FIAS 400 (Perkin Elmer), equipado com um sistema automático de amostragem líquida Perkin Elmer (modelo AS 90). O argônio (Ar), com uma pureza de 99,998 % (Aga, Rio de Janeiro, Brasil), foi utilizado como gás carreador com uma vazão de 75 mL min<sup>-1</sup>.<sup>32,33</sup> O selênio (Se) no tecido seco das amostras foi determinado através de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite Analytik Jena (Jena, Alemanha), modelo AAS ZEE nit 60 equipado com atomizador de grafite aquecido transversalmente e efeito Zeeman como sistema de correção de fundo. Um sistema automático de amostragem líquida Analytik Jena (modelo MPE 52) e tubos de grafite revestidos piroliticamente com plataformas de grafite (PIN, Analytik Jena, part n° 407-152.011) também foram utilizados. Como gás de proteção interna, e externa e, também, como carreador do vapor atômico do forno de grafite foi utilizado o argônio (Ar) com 99,96% de pureza (Aga, Rio de Janeiro, Brasil) com uma vazão de 2 L h<sup>-1</sup>. Esta vazão foi aplicada em todas as etapas do programa de temperatura utilizado, com exceção da etapa de atomização, onde esta foi cessada.

## Procedimentos analíticos

### Análise de mercúrio total ( $Hg_{tot}$ )

Uma subamostra de tecido seco das amostras biológicas (100 mg) foi digerida com uma solução ácida de 3 mL de 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:65% HNO<sub>3</sub> (1:1 v/v) (Merck p.a.) e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conc. (Merck p.a.) por 45 min em banho-maria a 60 °C, empregando-se tubos Pirex<sup>®</sup> abertos. Após a adição da solução de 5 mL de 5% KMnO<sub>4</sub> (Merck p.a.), a amostra digerida permaneceu em repouso durante uma noite. O excesso de permanganato de potássio foi eliminado pela adição de 1 mL de 12% NH<sub>2</sub>OH.HCl e o volume final da solução foi ajustado para 12 mL. A concentração de  $Hg_{tot}$  na solução ácida foi determinada por FI-CV-AAS (sistema FIMS) empregando como agente redutor uma solução 0,2% (m/v) de NaBH<sub>4</sub> em NaOH 0,05% (m/v) (Merck p.a.).<sup>32</sup> Empregou-se sempre uma curva analítica preparada a partir de diluições convenientes de uma solução padrão de 1000 µg mL<sup>-1</sup> de Hg (Merck), com as soluções de 5% (v/v) de HNO<sub>3</sub> (Merck p.a.) e 0,01% (v/v) de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck), que precedeu a cada dia de análise. Brancos foram analisados juntamente com as amostras. As amostras foram analisadas em triplicata.

### Análise de selênio (Se)

Uma subalíquota de tecido seco das amostras biológicas (100 mg) foi digerida com uma solução ácida de 2 mL de 65% HNO<sub>3</sub> (Merck p.a.) por 2 h em banho-maria a 60 °C, utilizando tubos Pirex<sup>®</sup> fechados. Após o resfriamento, uma alíquota de 200 µL da solução da amostra digerida foi completada a um volume de 1,0 mL com água desionizada. Uma alíquota de 20 µL desta solução diluída foi retirada e analisada pela técnica da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS). Empregou-se sempre uma curva analítica preparada a partir de diluições convenientes de uma solução padrão de 1000 µg mL<sup>-1</sup> de selênio inorgânico (SeO<sub>2</sub>) (Titrisol<sup>®</sup>, Merck), com uma solução 0,2% (v/v) de HNO<sub>3</sub> (Merck p.a.), que precedeu a cada dia de análise. Uma solução de 1.500 µg mL<sup>-1</sup> de nitrato de paládio foi utilizada como modificador químico, que foi preparada a partir da diluição de uma solução estoque de 10.000 µg mL<sup>-1</sup> de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Merck), em água desionizada.<sup>34</sup> As etapas do programa estão na Tabela 1. Brancos foram analisados juntamente com as amostras. As amostras foram analisadas em triplicata.

**Tabela 1.** Programa de temperatura usado para a determinação de selênio nas amostras<sup>34</sup>

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Hold (s)	Vazão de Ar (L h <sup>-1</sup> )
Secagem 1	90	10	15	2
Secagem 2	120	15	25	2
Pirólise 1	500	7	20	2
Pirólise 2	1200	30	30	2
Atomização	2200	2500	6	0
Limpeza	2500	1000	5	2

O controle de qualidade analítica dos métodos empregados foi determinado, empregando-se a cada batelada de análise a amostra de material certificado de referência fornecida pelo *National Research Council - Canadá - NRCC, DORM-2* (tecido muscular de *Dogfish*). As metodologias de digestão e de determinação de  $Hg_{tot}$  e Se, descritas anteriormente, foram aplicadas a duplicatas da amostra certificada em cada batelada de análise.

## Análise estatística dos dados

Foi realizada com o auxílio do pacote estatístico Statistica<sup>®</sup> 7.0 para o sistema operacional Windows<sup>®</sup> (StatSoft, Inc. 1984-2004, USA).

A estatística descritiva foi empregada na determinação dos valores médios para as duplicatas de cada amostra (branco analítico, CRM, tecido da biota aquática), assim como para a determinação do desvio padrão e o coeficiente de variação para cada batelada de análise. Neste estudo, só foram considerados resultados cujo coeficiente de variação foi inferior a 10 %.

O teste de Shapiro-Wilk (teste W) foi utilizado para se analisar a distribuição dos dados. Estes apresentaram uma distribuição não-normal e, testes não-paramétricos foram então aplicados.

A diferença entre as concentrações dos elementos-traço nos tecidos foi testada através da análise de variância não-paramétrica de Kruskal-Wallis (ANOVA) para k amostras independentes. A seguir, testou-se a significância das diferenças das concentrações de mercúrio e selênio entre as diferentes espécies de biota, aplicando-se o teste U, de Mann - Whitey. Em todos os testes estatísticos, considerou-se p < 0,05 como estatisticamente significativo. As concentrações foram apresentadas como média ± desvio padrão em peso seco.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Limite de detecção e controle de qualidade analítica

O limite de detecção (LD) foi calculado, baseando-se no desvio padrão de 20 leituras do branco do método e na inclinação da curva analítica (LD = 3σ/inclinação). Os valores de LD encontrados foram de 0,07 µg L<sup>-1</sup> para o  $Hg_{tot}$  e 0,96 µg L<sup>-1</sup> para o Se. Com base nos resultados obtidos para LD, calculou-se a quantidade mínima possível de ser determinada de  $Hg_{tot}$  e Se, para 100 mg de tecido analisado, pelo emprego dos métodos em questão, obtendo-se os valores de 0,0084 µg  $Hg_{tot}$  g<sup>-1</sup> e 0,0192 µg Se g<sup>-1</sup>.

Os resultados das análises de  $Hg_{tot}$  e Se na amostra do material certificado de referência (DORM-2), fornecido pelo NRCC, mostraram que houve uma boa concordância entre o valor de concentração obtido

experimentalmente e o valor de concentração certificado do material de referência (Tabela 2). Os desvios padrão obtidos também foram baixos, mostrando a boa reprodutibilidade dos métodos analíticos empregados (Tabela 2). O coeficiente de variação (C.V.) encontrado para cada amostra foi sempre inferior a  $\pm 10\%$ , significando que o procedimento analítico aplicado foi plenamente satisfatório.

**Tabela 2.** Concentração de  $Hg_{tot}$  e Se no material certificado de referência (DORM-2)

DORM-2	$Hg_{tot}$ ( $\mu g g^{-1}$ )	Se ( $\mu g g^{-1}$ )
Valor certificado	$4,64 \pm 0,26$	$1,40 \pm 0,09$
Média $\pm$ d.p.		
Valor obtido	$4,46 \pm 0,15$	$1,37 \pm 0,09$
Média $\pm$ d.p.		
Nº de vezes analisado	12	10

Os resultados permitem afirmar que os métodos analíticos empregados se mostraram eficientes e reprodutíveis para a análise de  $Hg_{tot}$  e Se em tecidos de organismos, conforme se verificou através da análise do material certificado de referência.

### Transferência trófica

Neste estudo, a transferência trófica do  $Hg_{tot}$  e Se ao longo da cadeia alimentar da região em estudo foi avaliada através da transferência destes elementos, que estavam acumulados nos tecidos das presas (peixes e lulas) para o predador de topo de cadeia (boto-cinza). Essas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado à biotransferência desses elementos aos outros elos da cadeia alimentar, podendo alcançar o homem, uma vez que as espécies de peixes e lulas empregadas neste estudo frequentemente fazem parte da dieta alimentar de muitas famílias da costa norte do Rio de Janeiro.

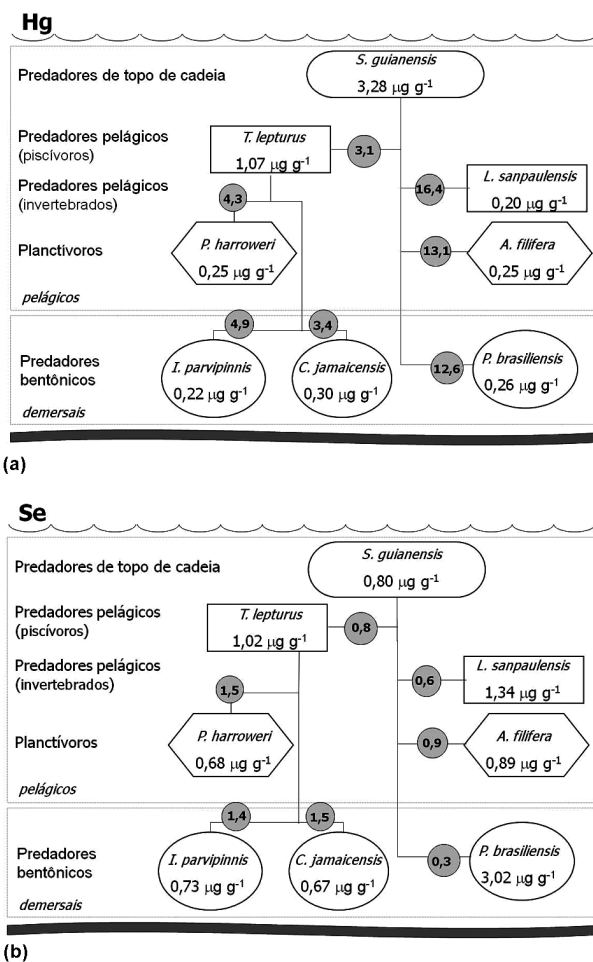
Na Tabela 3 e nas Figuras 2a e 2b são apresentadas as concentrações médias de  $Hg_{tot}$  e Se, em peso seco, no tecido muscular do boto-cinza e peixes e, no manto das lulas, bem como o posicionamento trófico de cada espécie empregada na cadeia alimentar. Nas Figuras 2a e 2b, os números nos símbolos correspondem à concentração média dos elementos e, no círculo cinza o fator de biotransferência ( $[\text{elemento}]_{\text{predador}}/[\text{elemento}]_{\text{presa}}$ ).

### Mercúrio total

O teste de Kruskal-Wallis-ANOVA mostrou que há diferença altamente significativa ( $H=39,3; p < 0,0001$ ) entre as concentrações

**Tabela 3.** Concentração média de mercúrio total ( $Hg_{tot}$ ) e selênio (Se), em peso seco, nos tecidos das espécies estudadas

Espécie	Classe	Nome comum	Tecido	Número	$[Hg_{tot}] \mu g g^{-1}$	$[Se] \mu g g^{-1}$
<i>Sotalia guianensis</i>	Cetáceo	Boto-cinza	músculo	21	$3,28 \pm 1,69$	$0,80 \pm 0,55$
<i>Trichiurus lepturus</i>	Peixe	Peixe espada	músculo	17	$1,07 \pm 1,06$	$1,02 \pm 0,17$
<i>Paralanchurus brasiliensis</i>	Peixe	Maria-luisa	músculo	11	$0,26 \pm 0,13$	$3,02 \pm 1,25$
<i>Anchoa filifera</i>	Peixe	Manjubinha	músculo	2	$0,25 \pm 0,17$	$0,89 \pm 0,20$
<i>Pellona harroweri</i>	Peixe	Sardinha-piaba	músculo	8	$0,25 \pm 0,11$	$0,68 \pm 0,14$
<i>Isopisthus parvipinnis</i>	Peixe	Pescada-faneca	músculo	12	$0,22 \pm 0,13$	$0,73 \pm 0,15$
<i>Cynoscion jamaicensis</i>	Peixe	Goete	músculo	9	$0,30 \pm 0,11$	$0,67 \pm 0,26$
<i>Loligo sanpaulensis</i>	Cefalópode	Lula	manto	5	$0,20 \pm 0,09$	$1,34 \pm 0,28$



**Figura 2.** Concentração média, em peso seco, de  $Hg_{tot}$  (a) e Se (b) nos tecidos das espécies coletadas no Norte do Rio de Janeiro. Os números nos símbolos correspondem à concentração média dos elementos e, no círculo cinza o fator de biotransferência ( $[\text{elemento}]_{\text{predador}}/[\text{elemento}]_{\text{presa}}$ )

de  $Hg_{tot}$  nos tecidos do predador, *Sotalia guianensis*, e de suas presas, *Trichiurus lepturus*, *Paralanchurus brasiliensis*, *Loligo sanpaulensis* e *Anchoa filifera*.

Observando-se a Tabela 3 e a Figura 2a, verifica-se que o tecido muscular do predador de topo de cadeia, *S. guianensis* (boto-cinza), apresentou a maior concentração de  $Hg_{tot}$ , que foi seguida pelo peixe piscívoro mais voraz, *T. lepturus*, que corresponde ao item alimentar dominante do boto-cinza.<sup>24</sup> Segundo o teste *U*, a concentração de  $Hg_{tot}$  encontrada no tecido muscular das espécies *S. guianensis* e *T. lepturus*

apresentou diferença significativa ( $Z=3,8; p < 0,001$ ). A concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular da *S. guianensis* é aproximadamente 3,1 vezes maior do que no mesmo tecido do *T. lepturus*.

A concentração média de  $Hg_{tot}$ ,  $0,30 \pm 0,29 \mu g g^{-1}$  em peso úmido, no tecido muscular dos indivíduos de peixe-espada, coletados no norte do Rio de Janeiro, foi inferior ao limite permitido para consumo humano pela legislação brasileira para peixes predadores ( $1,00 \mu g g^{-1}$ ) e pela recomendada pela Organização Mundial de Saúde ( $0,50 \mu g g^{-1}$ ).

A espécie de peixe, *Paralanchurus brasiliensis*, e o cefalópode, *Loligo sanpaulensis*, que também são presas dominantes na dieta alimentar do boto-cinza,<sup>24</sup> são espécies carnívoras, porém menos predadoras que o *T. lepturus*. Segundo o teste *U*, as concentrações de  $Hg_{tot}$  encontradas nos tecidos do *P. brasiliensis*, e da *L. sanpaulensis* não apresentaram diferença significativa ( $Z=0,6; p > 0,5$ ). Estas espécies, que se alimentam principalmente de pequenos peixes e crustáceos, apresentaram a concentração de  $Hg_{tot}$  semelhante (Tabela 3 e Figura 2a). Entretanto, vale notar que o *P. brasiliensis* é um peixe predador bentônico, isto é, se alimenta de organismos de fundo; já a *L. sanpaulensis* é um cefalópode que se alimenta de organismos da coluna d' água.

A concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular da *S. guianensis* é aproximadamente 12,6 vezes maior do que no mesmo tecido da *P. brasiliensis*, e 16,4 vezes maior do que no manto da *L. sanpaulensis* (Figura 2a).

Segundo o teste *U*, as concentrações de  $Hg_{tot}$  encontradas no tecido muscular da *Anchoa filifera* e do *P. brasiliensis* não apresentaram diferença significativa ( $Z=0,8; p > 0,50$ ). *A. filifera*, que é um peixe que se alimenta principalmente de organismos planctônicos, também apresentou a concentração de  $Hg_{tot}$  no músculo semelhante à apresentada pelo peixe carnívoro de fundo, *P. brasiliensis*. Assim sendo, a concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular da *S. guianensis* é aproximadamente 13,1 vezes maior do que no mesmo tecido da *A. filifera*.

Observando-se a Figura 2a, verifica-se que todas as quatro presas, que são itens alimentares predominantes na dieta do boto-cinza, apresentaram transferência trófica positiva. Isto significa que a razão [elemento]<sub>predador</sub> / [elemento]<sub>presa</sub> foi maior do que a unidade (1) ou seja, a concentração de  $Hg_{tot}$  no músculo do predador, *S. guianensis*, sempre foi maior do que a encontrada nos tecidos das suas presas, peixes e lulas.

Observando-se a Figura 2a, verifica-se que os fatores de biotransferência de  $Hg_{tot}$  acumulado nos tecidos das presas, *L. sanpaulensis*, *A. filifera* e *P. brasiliensis*, e o predador *S. guianensis*, sempre foram maiores do que o valor encontrado para o fator de biotransferência de  $Hg_{tot}$  entre o *T. lepturus* e o predador de topo de cadeia. Biologicamente, isso significa que o mercúrio disponível nos organismos carnívoros menos vorazes (*P. brasiliensis* e *L. sanpaulensis*) foi mais incorporado no tecido do predador (*S. guianensis*) do que o mercúrio disponível no *T. lepturus* (peixe piscívoro mais voraz).

Para poder verificar se a biomagnificação do  $Hg_{tot}$  está ocorrendo ao longo da cadeia alimentar da região em estudo, também se analisou o tecido muscular das espécies de peixe *Pellona harroweri*, *Isopisthus parvipinnis* e *Cynoscion jamaicensis*, que são presas dominantes na dieta, com importância relativa muito superior as demais espécies de peixe para o *Trichiurus lepturus*.<sup>25</sup> Entretanto, estas espécies de peixe não são muito consumidas pelo predador, *Sotalia guianensis*, que habitam a costa norte do Rio de Janeiro.<sup>24</sup>

O teste de Kruskal-Wallis-ANOVA mostrou que há diferença significativa ( $H=16,7; p < 0,001$ ) entre as concentrações de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular dos peixes, *T. lepturus*, *P. harroweri*, *I. parvipinnis* e *C. jamaicensis*.

Entretanto, este mesmo teste mostrou que não há diferença significativa ( $H=2,6; p > 0,10$ ) entre a concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular dos peixes que são presas do *T. lepturus*, i.e. entre *P. harroweri*, *I. parvipinnis* e *C. jamaicensis*.

As espécies de peixe, *P. harroweri*, *I. parvipinnis* e *C. jamaicensis* apresentaram a concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular semelhante (Tabela 3 e Figura 2a), apesar destes três peixes apresentarem dieta alimentar diferente. *P. harroweri* alimenta-se de organismos planctônicos, e *I. parvipinnis* e *C. jamaicensis* são carnívoros de fundo. No entanto, a dieta alimentar é considerada como um dos fatores mais importantes que pode influir na eficiência com a qual os organismos aquáticos acumulam os metais e metalóides em seus tecidos.<sup>35</sup>

A concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular do peixe *T. lepturus* é aproximadamente 4,3 vezes maior do que no mesmo tecido da espécie de peixe *P. harroweri*, 4,9 vezes maior do que na espécie *I. parvipinnis* e 3,4 vezes maior do que na espécie *C. jamaicensis* (Figura 2a).

Observando-se a Figura 2a, verifica-se que todas estas três presas, que são itens predominantes na alimentação do *T. lepturus*, apresentaram transferência trófica positiva, uma vez que a concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular do predador, *T. lepturus*, foi sempre maior do que a apresentada pelas suas presas.

Com os resultados encontrados, pode-se verificar que a concentração de  $Hg_{tot}$  no tecido muscular do *T. lepturus* é aproximadamente 4 vezes superior ao valor encontrado no mesmo tecido das suas presas e, também, é aproximadamente 3 vezes menor do que o valor encontrado no tecido do seu predador, *Sotalia guianensis* (Figura 2a). Este fato indica que o mercúrio está sofrendo o processo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar da região estudada, uma vez que a biomagnificação de um elemento-traço ocorre quando se verifica que há um aumento na concentração deste elemento em pelo menos dois níveis tróficos consecutivos da cadeia alimentar.<sup>18</sup>

Este fato corrobora com estudos anteriores desenvolvidos em outras cadeias alimentares costeiras estudadas no Brasil, principalmente na Baía de Guanabara,<sup>12,36</sup> no Rio de Janeiro, e no mundo.<sup>37,38</sup>

## Selênio

O teste de Kruskal-Wallis-ANOVA mostrou que há diferença altamente significativa ( $H=28,3; p < 0,0001$ ) entre as concentrações de Se nos tecidos das espécies estudadas, *Sotalia guianensis*, *Trichiurus lepturus*, *Paralanchurus brasiliensis*, *Loligo sanpaulensis* e *Anchoa filifera*.

Observando-se a Tabela 3 e a Figura 2b, verifica-se que o tecido muscular do predador de topo de cadeia, *S. guianensis* (boto-cinza) apresentou a concentração média de Se no tecido muscular menor do que a encontrada nos tecidos de todos os seus itens alimentares dominantes, peixes e lulas.

Entretanto, o teste de Kruskal-Wallis-ANOVA mostrou que há diferença altamente significativa ( $H=24,0; p < 0,0001$ ) entre as concentrações de Se nos tecidos das espécies de peixe e lula, que são presas dominantes na dieta alimentar da *S. guianensis*, isto é, entre *T. lepturus*, *P. brasiliensis*, *L. sanpaulensis* e *A. filifera*.

Neste trabalho, dentre todas as espécies de presas da *S. guianensis* analisadas, o peixe carnívoro bentônico, *P. brasiliensis*, que se alimenta e tem mais contato com os detritos e a macrofauna bentônica ou macroinvertebrados bentônicos do estuário do Rio Paraíba do Sul, apresentou a concentração de Se no tecido muscular muito superior, quando comparada às demais espécies de peixes, lula e mamífero marinho, proveniente da mesma área (Tabela 3 e Figura 2b). A concentração de Se encontrada no tecido muscular do *P. brasiliensis* ( $3,02 \pm 1,25 \mu g g^{-1}$  peso seco) foi semelhante à reportada na literatura para organismos aquáticos de ambientes considerados não contaminados, que se encontra na faixa entre  $0,5-4,0 \mu g g^{-1}$  peso seco.<sup>39</sup>

Os macroinvertebrados bentônicos e os detritos são as principais fontes de selênio para a biota aquática e a principal rota para a bioacumulação deste elemento é via cadeia alimentar.<sup>40</sup> Trabalhos preliminares verificaram a influência do hábito alimentar e da posição trófica na acumulação de selênio.<sup>13,18,41</sup>

Segundo o teste *U*, a concentração de Se encontrada no tecido muscular do *T. lepturus* e no manto da *L. sanpaulensis* apresentou diferença significativa ( $Z=2,2; p < 0,05$ ).

Neste trabalho, a outra espécie de presa dominante na dieta alimentar da *S. guianensis*, que apresentou a segunda maior concentração de Se, foi o cefalópode *Loligo sanpaulensis* e esta foi seguida pela encontrada no peixe *T. lepturus* (Tabela 3 e Figura 2b).

Assim sendo, a concentração de Se no tecido muscular da *S. guianensis* é aproximadamente 0,3 vezes menor do que no mesmo tecido da *P. brasiliensis*, aproximadamente 0,6 vezes menor do que no manto da *L. sanpaulensis* e, 0,8 vezes menor do que no músculo do *T. lepturus* (Figura 2b).

Observando-se a Figura 2b, verifica-se que todas as quatro presas analisadas neste estudo, que são itens predominantes na alimentação do boto-cinza, não apresentaram transferência trófica positiva, uma vez que a concentração de Se no músculo do predador de topo de cadeia, *S. guianensis*, sempre foi inferior ao valor encontrado nos tecidos de nas suas presas, peixes e lulas.

O teste de Kruskal-Wallis-ANOVA mostrou que há diferença altamente significativa ( $H=19,8; p < 0,0001$ ) entre as concentrações de Se nos tecidos das espécies de peixe estudadas, *T. lepturus*, *Pellona harroweri*, *Isopisthus parvipinnis* e *Cynoscion jamaicensis*.

As espécies de peixe, *P. harroweri*, *I. parvipinnis* e *C. jamaicensis*, que são presas dominantes na dieta alimentar, com importância relativa muito superior às demais espécies de peixe para o *T. lepturus*,<sup>25</sup> apresentaram a concentração média de Se no tecido muscular semelhante e inferior à encontrada no mesmo tecido do seu predador, peixe-espada.

A concentração de Se no tecido muscular do peixe-espada é aproximadamente 1,5 vezes maior do que no mesmo tecido da espécie de peixe *P. harroweri*; 1,4 vezes maior do que na espécie *I. parvipinnis* e 1,5 vezes maior do que na espécie *C. jamaicensis* (Figura 2b).

Observando-se a Figura 2b, verifica-se que todas as três presas, que são itens predominantes na alimentação do *T. lepturus*, apresentaram transferência trófica positiva, uma vez que a concentração de Se no tecido muscular do predador, peixe-espada, foi sempre maior do que a apresentada pelas suas presas.

Com os resultados encontrados, pode-se verificar que a concentração de Se no tecido muscular do *T. lepturus* é aproximadamente 1,5 vezes superior ao valor encontrado no mesmo tecido das suas presas e, também, é superior ao valor encontrado no tecido do seu predador, *S. guianensis* (Figura 2b). Este fato indica que o selênio não está sofrendo o processo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar da região estudada.

De acordo com os dados observados neste estudo, a concentração de Se somente aumentou ao longo da cadeia alimentar entre os níveis trófico inferiores ao ocupado pelo predador de topo de cadeia, *S. guianensis*.

Ao contrário do que foi observado neste trabalho, o selênio sofreu o processo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar da Baía de Guanabara<sup>12</sup> e também em um ecossistema temperado na Austrália.<sup>18</sup> Entretanto, os estudos a respeito da biomagnificação do selênio ao longo das cadeias alimentares são contraditórios.

Neste estudo, deve-se observar que as espécies de peixe, *P. brasiliensis* e *I. parvipinnis*, ambas carnívoras de fundo, apresentaram diferença altamente significativa (teste *U*;  $Z = 4,1; p < 0,0001$ ) entre as concentrações de Se no tecido muscular. A espécie de peixe que se alimenta com a boca próximo aos detritos, *P. brasiliensis*, apresentou a concentração média de Se aproximadamente quatro vezes maior do que a encontrada na espécie que se alimenta com a boca voltada para a coluna d'água (Tabela 3).

## CONCLUSÕES

As concentrações de  $Hg_{tot}$  e Se encontradas no tecido muscular dos peixes e no manto da lula podem ser consideradas semelhantes

com as que foram reportadas para ambientes não contaminados; assim sendo, não apresentando risco à biota aquática e, conseqüentemente, para a população humana que as consome.

O hábito alimentar foi um fator importante que influenciou na acumulação dos elementos traço,  $Hg_{tot}$  e Se, em todas as espécies de biota marinha estudada. Provavelmente, as diferenças encontradas nas concentrações desses elementos entre todas as espécies de biota, cetáceo, peixes e lula, devem estar relacionadas com os itens alimentares predominantes para cada uma das espécies de predador, bem como a biodisponibilidade do  $Hg_{tot}$  e do Se no meio ambiente marinho.

Verificou-se que todas as presas, que são itens alimentares predominantes para o boto-cinza, apresentaram transferência trófica positiva de  $Hg_{tot}$ , isto é, um valor maior do que a unidade (1), uma vez que a concentração de  $Hg_{tot}$  no músculo do predador, *S. guianensis*, sempre foi maior do que a encontrada nas suas presas, peixes e lulas; o que corresponde à transferência de  $Hg_{tot}$  desde os organismos do início da cadeia alimentar até o predador topo de cadeia, cetáceo. Entretanto, com relação ao selênio, nem todos os elos estudados da cadeia alimentar da costa norte do Rio de Janeiro apresentaram transferência trófica positiva, principalmente com relação à *Sotalia guianensis*; uma vez que se observou que a concentração de Se aumentou sucessivamente ao longo da cadeia alimentar, desde os organismos do início da cadeia alimentar até o peixe predador *Trichiurus lepturus*, que é a presa dominante do boto-cinza. Assim sendo, ao contrário do  $Hg_{tot}$ , não há evidência de que o Se esteja sofrendo o processo de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar na costa norte do Rio de Janeiro.

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro concedido pela Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ # 171.352/2006) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq # 471434/2006-0). H. A. Kehrig e A. P. M. di Benedetto receberam apoio financeiro do CNPq (processos 151634/2006-8 e 305160/2006-0, respectivamente).

## REFERÊNCIAS

- Boening, D. W.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 1335.
- Förstner, U.; Wittmann, G. T. W.; *Metal pollution in aquatic environment*, 1<sup>st</sup> ed., Springer-Verlag: Berlin, 1979.
- Fowler, S. W. Em *Biological transfer and transport processes*; Kullenberg, G., ed.; CRC Press: Boca Raton, 1982.
- Kehrig, H. A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *44*, 1018.
- Seixas, T. G.; Kehrig, H. A.; *Oecol. Bras.* **2007**, *11*, 264.
- Woshner, V. M.; O'Hara, T. M.; Bratton, G. R.; Suydam, R. S.; Beasley, V. R.; *J. Wildlife Dis.* **2001**, *37*, 693.
- Kunito, T.; Nakamura, S.; Ikemoto, T.; Anan, Y.; Kubota, R.; Tanabe, S.; Rosas, F. C. W.; Fillmann, G.; Readman, J. W.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 574.
- Thompson, B.; Adelsbach, T.; Brown, C.; Hunt, J.; Kuwabara, J.; Neale, J.; Ohlendorf, H.; Schwarzbach, S.; Spies, R.; Taberski, K.; *Environ. Res.* **2007**, *105*, 156.
- Capelli, R.; Drava, G.; De Pellegrini, R.; Minganti, V.; Poggi, R.; *Adv. Environ. Res.* **2000**, *4*, 31.
- Bustamante, P.; Caurant, F.; Fowler, S. W.; Miramand, P.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *220*, 71.
- Mason, R. P.; Laporte, J. M.; Andres, S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *38*, 283.
- Kehrig, H. A.; Seixas, T. G.; Palermo, E. A.; Baêta, A. P.; Branco, C. W. C.; Malm O.; Moreira, I.; *Environ. Sci. Poll. Res.* **2009**, *16*, 10.

13. Seixas, T. G.; Kehrig, H. A.; Fillmann, G.; Di Benedetto, A. P. M.; Souza, C. M. M.; Secchi, E. R.; Moreira, I.; Malm, O.; *Sci. Total Environ.* **2007**, *385*, 208.
14. Kehrig, H. A.; Malm, O.; Moreira, I.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *213*, 263.
15. Frodello, J. P.; Romeo, M.; Viale, D.; *Environ. Poll.* **2000**, *108*, 447.
16. Fisher, N. S.; Reinfelder, J. R. Em *The trophic transfer of metals in marine system*; Tessier, A.; Turner, D. R, eds.; Jonh Wiley & Sons: Chichester, 1995.
17. Hopkins, W.A.; Staub, B. P.; Baionno, J. A.; Jackson, B. P.; Talent, L. G.; *Environ. Poll.* **2005**, *134*, 447.
18. Barwick, M.; Maher, W.; *Mar Environ. Res.* **2003**, *56*, 471.
19. Kehrig, H. A.; Seixas, T. G.; Baêta, A. P.; Lailson-Brito, J.; Moreira, I.; Malm, O.; *RMZ-M&G.* **2004**, *51*, 1111.
20. Seixas, T. G.; Kehrig, H. A.; Costa, M.; Fillmann, G.; Di Benedetto, A. P. M.; Secchi, E. R.; Souza, C. M. M.; Malm, O.; Moreira, I.; *Environ. Poll.* **2008**, *154*, 98.
21. Monteiro-Neto, C.; Itavo, R. V.; Moraes, L. E. S.; *Environ. Pollut.* **2003**, *123*, 319.
22. Siciliano, S.; Alves, V. C.; Hacon, S.; *Cad. Saúde Colet.* **2005**, *13*, 927.
23. Dorneles, P. R.; Lailson-Brito, J.; Secchi, E. R.; Bassoi, M.; Pereira, C.; Lozinsky, C.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Braz. J. Oceanogr.* **2007**, *55*, 179.
24. Di Benedetto, A. P. M.; Ramos, R. M. A.; *J. Mar. Biol. Ass. UK.* **2004**, *84*, 1245.
25. Bittar, V. T.; Castello, B. F.L.; Di Benedetto, A. P. M.; *Biotemas* **2008**, *21*, 83.
26. Borboria, M.; Siciliano, S.; Lodi, L.; Hock, W.; *Can. J. Zool.* **1991**, *69*, 1025.
27. Azevedo, A. F.; Lailson-Brito, Jr. J.; Cunha, H. A.; Van Sluys, M.; *J. Cet. Res. Manag.* **2004**, *6*, 265.
28. Di Benedetto, A. P. M.; Siciliano, S.; *J. Mar. Biol. Ass. UK.* **2007**, *87*, 253.
29. Costa, M. F.; Barletta, M.; Silva, O. C. A.; *Anais do IV International Congress on the Biology of Fish*, Manaus, Brasil, 2004.
30. Valentin, J. L.; Monteiro-Ribas, W. M.; *Cont. Shelf Res.* **1993**, *13*, 407.
31. Honda, K.; Tatsukawa, R.; Fujiyama, T.; *Agric. Biol. Chem.* **1982**, *46*, 3011.
32. Kehrig, H. A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1409.
33. Kehrig, H. A.; Seixas, T. G.; Palermo, E. A.; Di Benedetto, A. P. M.; Souza, C. M. M.; Malm, O.; *Anal. Lett.* **2008**, *41*, 1691.
34. Seixas, T. G.; Kehrig, H. A.; Moreira, I.; Malm, O.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 554.
35. Reinfelder, J. R.; Fisher, N. S.; Luoma, S. N.; Nichols, J. W.; Wang, W-X.; *Sci Total Environ.* **1998**, *219*, 117.
36. Kehrig, H. A.; Brito Jr, J. L.; Malm, O.; Moreira, I.; *RMZ-M&G* **2004**, *51*, 1099.
37. De Marco, S.G.; Botté, S.; Marcovecchio, J. E.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 213.
38. Al-Reasi, H. A.; Ababneh, F. A.; Lean, D. R.; *Environ. Toxicol Chem* **2007**, *26*, 1572.
39. Maher, W.; Baldwin, S.; Deaker, M.; Irving, M.; *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 103.
40. Peters, G. M.; Maher, W. A.; Krikova, F.; Roach, A. C.; Jeswani, H. K.; Barford, J. P.; Gomes, V. G.; Reible, D. D.; *Mar. Environ. Res.* **1999**, *47*, 491.
41. Bhattacharya, B.; Sarkar, S. K.; Das, R.; *Ecol. Indic.* **2003**, *2*, 367.