

Ecotoxicidade e Biodisponibilidade de Mercúrio em Solos Oriundos de Área sob Influência de Rejeitos Industriais e Metalúrgicos em Queimados, RJ

Stephanie Senderowitz

Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ

Ricardo Gonçalves Cesar

Orientador, Geógrafo, M. Sc.

Maria Carla Santos

Co-orientadora, Geógrafa, B. Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O mercúrio é um metal altamente tóxico, possui caráter neurotóxico, teratogênico e é amplamente conhecido pela capacidade de causar sérios danos à saúde humana e ambiental. O presente trabalho propõe a avaliação da biodisponibilidade de Hg em diferentes amostras coletadas em uma área circunvizinha a depósitos de rejeitos industriais (CENTRES), no município de Queimados (RJ). Para tanto, os teores de mercúrio total foram determinados por absorção atômica. Ensaios de toxicidade aguda (14 dias) e comportamento (2 dias) com oligoquetas (*Eisenia andrei*) foram executados para mensuração dos níveis de ecotoxicidade e de biodisponibilidade de metais nos solos. Os resultados revelaram concentrações de Hg no solo acima dos valores estipulados pela CETESB. Os bioensaios agudos indicaram a ausência de mortalidade significativa de organismos para as amostras estudadas, apesar da perda representativa de biomassa (acima de 20% em todas as amostras investigadas). Por outro lado, os testes de comportamento revelaram efeitos comportamentais significativos sobre os organismos, evidenciando a “função de habitat limitada” desses solos.

Introdução

Metais pesados são agentes tóxicos amplamente conhecidos pela variedade de fontes antropogênicas e severos danos potenciais à saúde humana e ambiental. Fontes antrópicas de poluição estão usualmente associadas ao despejo inadequado de rejeitos provenientes de indústrias químicas, petroquímicas, de mineração e aplicação de agroquímicos. Fontes geogênicas de contaminação comumente podem estar relacionadas à presença de depósitos hidrotermais, e ao intemperismo de rochas sulfetadas contendo elementos metálicos. Outra fonte geológica de considerável importância são as erupções vulcânicas, capazes de liberar altas quantidades de metais para a atmosfera.

Dentre os metais pesados, a contaminação por mercúrio (Hg) tem se mostrado preocupante devido aos efeitos negativos que este metal vem causando ao meio ambiente e à saúde humana. Embora não possua qualquer função biológica para nenhum organismo, a forma orgânica do mercúrio (metilmercúrio – MeHg) é facilmente bioacumulada (WHO, 1990). A principal via de exposição humana ao MeHg está associado ao consumo de organismos aquáticos contaminados, causando danos irreversíveis ao sistema neurológico (WHO, 1990). A maior parte do mercúrio lançado ao meio ambiente provém da mineração artesanal de ouro, e tal situação decorre do emprego de técnicas rudimentares de beneficiamento mineral (WHO, 1990). Contudo, seu emprego

na odontologia, fabricação de lâmpadas fluorescentes, baterias recarregáveis, cosméticos e produtos farmacêuticos também representam importantes fontes de poluição.

Para avaliar de maneira sistemática os efeitos tóxicos de contaminantes em ecossistemas aquáticos e terrestres, são utilizados testes de ecotoxicidade, que se baseiam na análise dos efeitos adversos provocados a bioindicadores expostos à contaminação em experimentos controlados de laboratório (Liu et al. 2005). A avaliação da toxicidade e da biodisponibilidade é geralmente realizada através da observação de efeitos letais e sub-letais, tais como mudanças morfológicas, comportamentais, fisiológicas, cito-genéticas e de fertilidade.

Testes ecotoxicológicos estão comumente associados ao entendimento das inter-relações entre concentrações, efeitos tóxicos e possíveis alterações que influenciam a qualidade ambiental dos ecossistemas. No caso dos solos, o emprego de oligoquetas na avaliação da biodisponibilidade de substâncias tóxicas se justifica pelo papel fundamental que desempenham na macro-pedofauna, pela abundante presença em solos tropicais e temperados, e pelo fácil cultivo e reprodução em laboratório. Além de possuírem a capacidade de modificar características físicas (porosidade, permeabilidade e agregabilidade) e químicas (fertilidade) do solo, as oligoquetas servem de alimento para diversas espécies de animais (tornando-se um elo importante da cadeia trófica terrestre), ingerem grande quantidade de solo, representam a maior parte da biomassa do solo (quando existentes) e seu tecido de preenchimento (celoma) possui elevado potencial de acumulação de metais pesados (Nahmani et al. 2007, Luz et al. 2004, Cesar, 2009).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A área de estudo abrange os solos circunvizinhos ao CENTRES (bairro de Santo Expedito, no município de Queimados, RJ), um local destinado à estocagem temporária de lixo industrial químico, de onde deveriam seguir para um destino final adequado. Entretanto, desde a década de 90 resíduos de diversas fontes e empresas vêm sendo acumulados sobre os solos, sem um destino final apropriado. Atualmente, o CENTRES encontra-se interditado, sendo o CETEM e a UFF as primeiras instituições científicas a obterem autorização para investigar o grau de contaminação dos solos.

2.2. Amostragem

A coleta dos solos foi realizada em Novembro/2009, contemplou sete pontos de amostragem e abrangeu os primeiros 20 cm dos perfis. A amostragem foi realizada com o emprego de trado.

Em laboratório as amostras secaram à temperatura ambiente e peneiradas a malhas de 1,700 mm, para remoção de raízes e partículas maiores. Após essa etapa, a amostra foi peneirada a 0,075mm. Dessa forma, foram geradas duas frações granulométricas, além da amostra *in natura* (< 1,700 mm): 1,700-0,075mm e <0,075mm (fração silto-argilosa). Devido à indisponibilidade de material, testes ecotoxicológicos foram realizados somente com as amostras SL-01, SL-02, SL-03 e SL-04.

2.3. Determinação do mercúrio total

A determinação quantitativa de Hg total em amostras bióticas e abióticas foi realizada com o equipamento portátil LUMEX (R A 915 +), uma absorção atômica acoplada a um acessório de pirólise. Antes de serem submetidos a esse procedimento, os oligoquetas foram previamente congelados e liofilizados.

A magnitude da contaminação dos solos foi avaliada, através da comparação com os valores padrões, propostos por CETESB (2005) e CONAMA (2009). A CETESB e o CONAMA estabelecem valores de referência (50ng/g) que devem ser utilizados como parâmetros nas ações de prevenção da poluição do solo e de controle de áreas contaminadas. Esses valores foram determinados com base no *background* pedogeoquímico do estado de São Paulo. Valores de prevenção (500ng/g) também são estabelecidos pela mesma resolução com o objetivo de alertar sobre alterações prejudiciais à qualidade do solo, sendo determinados através da avaliação de risco ecológico. Já os valores de intervenção (iguais ou maiores a 1200ng/g), são subdivididos em agrícola, industrial e residencial e estão baseados nos riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

Ainda no que diz respeito à avaliação da intensidade da contaminação mercurial, foram calculados os índices de geoacumulação (IGEO) (Guerra 2000 *apud* Müller, 1979), descrito pela seguinte equação:

$$\text{IGEO} = \text{Log}_2 \text{Me} / \text{NBN}_{\text{Me}} \quad (1)$$

Onde,

Me: Concentração do metal no solo (fração fina); NBN_{Me} : *Background* no folhelho médio (Hg = 0,04 mg/kg).

O IGEO pode ser agrupado em 7 classes (de 0 a 6), as quais descrevem o incremento do metal em relação ao *background* e os respectivos graus de poluição, sendo o mais severo a classe 6 (IGEO >5) e representando ausência de contaminação, a classe 0 (IGEO <0).

2.4 Testes de toxicidade aguda com *Eisenia andrei*

O bioensaio agudo (14 dias) consistiu na exposição de oligoquetas adultos aos solos coletados, de forma a mensurar os potenciais efeitos adversos à pedofauna e à saúde do ecossistema terrestre (Figura 1A). Para tanto, oligoquetas de pesos semelhantes (populações mais homogêneas) foram expostos a três réplicas dos solos-teste (200 gramas) (ASTM, 2004). Para o controle, foram preparados solos artificiais de acordo com as recomendações de Garcia (1994). Ao final do ensaio, foram avaliados o grau de mortalidade e a perda de biomassa, através da média do peso dos organismos inseridos nas réplicas antes e após a exposição. Os organismos sobreviventes foram enviados para a determinação do mercúrio total. A avaliação da biodisponibilidade do mercúrio foi realizada através do cálculo dos fatores de bioconcentração (FBC), uma razão entre o teor total do metal no organismo pelo teor no solo.

2.5 Teste de comportamento com *Eisenia andrei*

O teste de fuga ou ensaio de comportamento ("*avoidance test*") consistiu na exposição dos organismos (10 em cada réplica) na interface do solo-teste (600g) e do solo controle (600g) (Figura 2B). Durante as 48 horas de teste, os oligoquetas foram mantidos sob temperatura de 22°C em incubadora, com ciclos de luz e escuridão de

12 horas. Após as 48h de exposição, foi avaliada a porcentagem de organismos em cada compartimento de solo. Quando menos de 20% não estão presentes no solo-teste, considera-se que o material possui “função de habitat limitada” e que o solo-teste foi capaz de provocar efeitos comportamentais significativos (ISO, 2008).

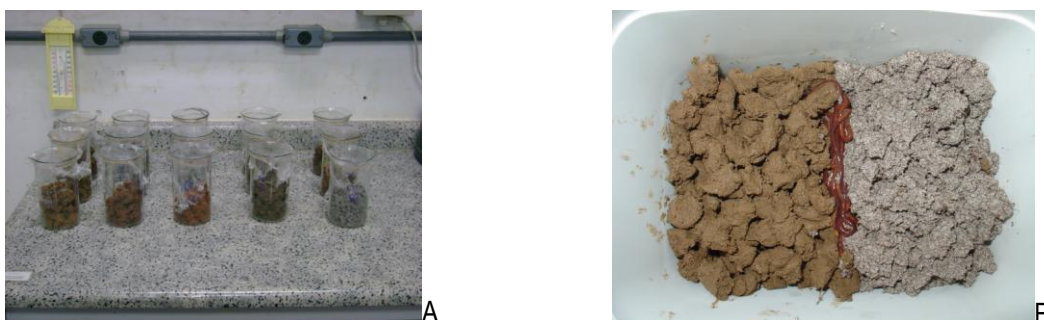


Figura 1 – Teste de toxicidade aguda (A) e teste de comportamento (B) executados com oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do mercúrio total em distintas frações granulométricas

Os resultados revelaram que os solos são de textura predominantemente arenosa, com a fração silto-argilosa (< 0.075 mm) correspondendo, em média, a 7% da distribuição granulométrica das amostras. A concentração média de mercúrio nesta fração fina foi de $894,36 \pm 596,60$ ng/g. A referida fração foi ainda capaz de fixar, em média, cerca de $66,9 \pm 5,38$ % do Hg total. Por outro lado, a fração arenosa correspondeu, em média, a 93% da distribuição granulométrica das amostras, porém fixou apenas $33,1 \pm 5,4$ % do Hg total. A concentração preferencial do Hg na fração silto-argilosa possivelmente está associada ao aumento da superfície específica de contato entre a amostra e o metal, e que depende diretamente da textura do solo. Outros atributos que podem afetar este comportamento estão associados à formação de complexos estáveis com a matéria orgânica, adsorção por argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. No entanto, somente a quantificação desses suportes geoquímicos poderá elucidar de maneira mais efetiva tais mecanismos.

A comparação das concentrações de Hg com os valores estipulados pela CETESB (2005) demonstrou que todas amostras apresentavam alguma não-conformidade. Neste sentido, mais da metade das amostras estavam acima do limite de prevenção ambiental, indicando a ocorrência potencial de efeitos adversos à biota edáfica. Das sete amostras analisadas, três estavam acima do valor de referência, indicando valores acima do *background* pedogeoquímico determinado para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005). O cálculo dos IGEOs indicou valores iguais ou maiores do que a classe 3 (com máximo de classe 6, que corresponde ao maior nível de contaminação), indicando a ocorrência de anomalias geoquímicas significativas nestes materiais.

Tabela 1 – pH, mercúrio total em distintas frações granulométricas, índices de geoacumulação de mercúrio (IGEO) em amostras de solos coletadas no CENTRES. DI = dado indisponível.

Amostras	pH	Fração < 0,075mm		Fração 0,075-1,700mm		Classe de IGEO	In natura (ng/g)
		Hg (ng/g)	% de Hg	Hg (ng/g)	% de Hg		
SL-01	3,9	376	73,3	137,0	26,7	4	147,95*
SL-02	7,67	1370	64,7	749,0	35,3	6	782,86**
SL-03	7,24	1420	62,7	843,0	37,3	6	884,75**
SL-04	7,88	196,5	62,0	120,5	38,0	3	125,59*
SL-05	4,2	1185	65,9	614,5	34,1	5	688,36**
SL-06	3,6	228	75,7	73,0	24,3	3	80,84*
SL-07	DI	1485	64,3	826,0	35,7	6	880,87**

Notas: *Valores acima da referência (50ng/g) (CETESB, 2005); **Valores acima da prevenção (500ng/g) (CETESB, 2005; CONAMA, 2009).

3.2 Testes de toxicidade aguda com *Eisenia andrei*

Os bioensaios agudos revelaram a ausência de mortalidade de organismos para as amostras estudadas. Por outro lado, foram detectadas perdas representativas de biomassa (acima de 20%) para todas as amostras investigadas, indicando a ocorrência de efeitos adversos aos organismos testados. Em geral, os FBCs de mercúrio apresentaram valores menores do que 1, sugerindo que os organismos absorveram Hg, mas não bioacumularam (Liu et al. 2005). De fato, os FBCs para Hg total são usualmente menores do que uma unidade, sendo poucos os casos na literatura que reportam valores maiores (Burton et al. 2006). Somente uma amostra (SL-01), com pH extremamente ácido, indicou FBC acima de 1, demonstrando que os animais absorveram e bioacumularam o contaminante (Liu et al. 2005). O baixo valor de pH determinado para essa amostra pode ter aumentado a concentração de Hg na solução do solo, estimulando a incorporação do metal pelos oligoquetas, os quais possuem a epiderme como uma das principais via de exposição.

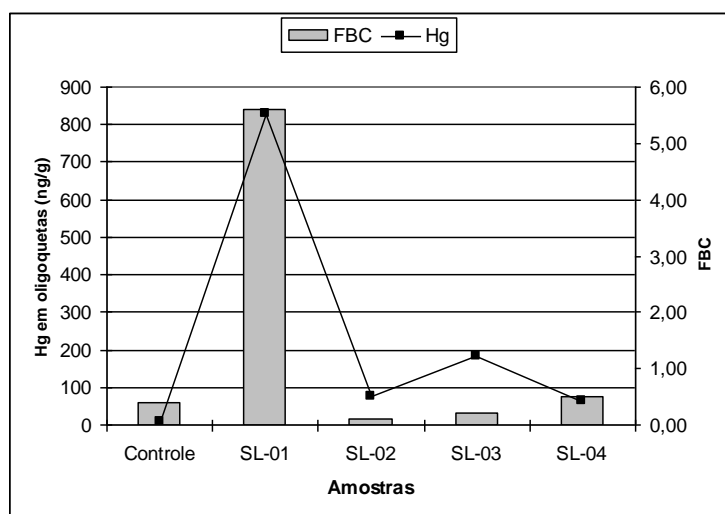


Figura 2 – Mercúrio total em tecidos de oligoquetas e fatores de bioconcentração de mercúrio (FBC).

3.3. Testes de comportamento **com *Eisenia andrei***

Os testes de fuga indicaram que, em todas as amostras investigadas, mais de 80% dos organismos tiveram preferência pelo solo-controle, evidenciando a “função de habitat limitada” dos solos testados. É importante ressaltar que estes solos não causaram quaisquer efeitos letais sob uma exposição aguda (idem 3.2), contudo foram capazes de provocar ocorrência de efeitos comportamentais bastante significativos sobre os oligoquetas. Outro aspecto importante a ser considerado é a influência das propriedades do solo (textura, pH, condutividade elétrica, teor de matéria orgânica, mineralogia das argilas, etc.) sobre o comportamento de fuga dos oligoquetas, sendo extremamente importante a execução de estudos relacionados ao tema (Luz et al. 2004, Kuperman et al. 2009).

4. CONCLUSÕES

Níveis significativos de Hg total foram quantificados nos solos do CENTRES, com valores acima daqueles propostos pela CETESB. Os bioensaios indicaram a ocorrência de efeitos adversos aos oligoquetas testados, embora qualquer efeito letal tenha sido observado em exposição aguda. A detecção de níveis representativos de toxicidade possivelmente está associada à presença de metais pesados (incluindo o mercúrio) nesses solos, e a mecanismos sinérgicos de atuação sobre os organismos. Por fim, os oligoquetas foram capazes de absorver o Hg presente no solo, podendo ser utilizados como bioindicadores de poluição mercurial em ecossistemas terrestres.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa concedida; às equipes do LEMA e LECOMIN, especialmente ao BIC Juan Colonese; aos meus orientadores pela oportunidade.

6. BIBLIOGRAFIA

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2004. Standard Guide For Conducting Laboratory Soil Toxicity Or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia fetida* and the enchytraeid potworm *enchytraeus albidus*.

BURTON, D. T., TURLEY, S. D., FISHER, D. J. U., GREEN, D. J., SHEDD, T. R. Bioaccumulation of total mercury and monomethylmercury in the earthworm *Eisenia fetida*. **Journal of Water, Air and Soil Pollution**, v.170, p.37-54, 2006.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2001. [Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf). Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2010.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução nº 420** de 28 de Dezembro de 2009. 12p., 2009.

CESAR, R. G. **Metais Pesados em Solos e Sedimentos Fluviais em uma Antiga Área de Garimpo de Ouro em Descoberto (Minas Gerais): uma Abordagem Biogeoquímica e Ecotoxicológica**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ).

GARCIA, M. (004) Effects of pesticides on soil fauna: Development of ecotoxicological test methods for tropical regions. In: P.L.G Vlek,. et al. (Eds.). Ecology and Development Series, v. 19, Cuvillier Verlag Göttingen, 282p.

GUERRA, T. **Estudo da Contaminação Hidrogeoquímica Fluvial e sua Inserção na Avaliação Econômico-ambiental da Mineração de Carvão na Região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil.** 2000.Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental), Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói (RJ).

ISO. (2008). Soil Quality - Avoidance Test for Determining the Quality of Soils and Effects of Chemicals on Behaviour – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). Geneva, ISO 17512-1.

KUPERMAN, R. G., CHECAI, R. T., GARCIA, M. V. B., RÖMBKE, J., STEPHENSON, G. L., SOUSA, J. P. State of the science and the way forward for the ecotoxicological assessment of contaminated land. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.8, p.811-824, 2009.

LIU, X.; CHENGXIAO, H.; ZHANG, S. Effects on earthworm activity on fertility and heavy metals bioavailability in sewage sludge. **Environment International**, v.31, p.874-879, 2005.

LUZ, T.; RIBEIRO, R.; SOUSA, J. Avoidance tests with collembola and earthworms as early screening tool for site-specific assessment of polluted soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.23(9), p.2188-2193, 2004.

NAHMANI, J., HODSON, M. E., BLACK, S. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. **Environmental Pollution**, 145, 402-424, 2007.

WHO (World Health Organization). 1990. Environmental Health Criteria for Methylmercury. Geneva, p. 34.