

TEOR DE MERCÚRIO EM ÁGUAS DA BAIXADA SANTISTA SÃO PAULO *

Waldomiro PREGNOLATTO **

Myriam de TOLEDO **

Neusa SANTESSO **

RIALAG/469

PREGNOLATTO, W.; TOLEDO, M. & SANTESSO, N. — Teor de mercúrio em águas da baixada santista, São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1):5-15, 1979.

RESUMO: O problema da poluição por mercúrio foi posto em evidência recentemente devido principalmente a três acontecimentos observados isoladamente: uma epidemia em uma colônia de pescadores japoneses, o brusco aumento na morte de pássaros silvestres na Suécia e a descoberta nos Estados Unidos de peixes com altos níveis de mercúrio. No Brasil, a primeira evidência de poluição por mercúrio foi constatada em 1966 quando os agricultores, especialmente os produtores de tomates, começaram a usar pesticidas mercuriais, principalmente no combate aos fungos. Em 1974, amostras de peixes oriundas do Rio Grande do Sul evidenciaram estar contaminadas com mercúrio o que levou a uma pesquisa da condição dos peixes do litoral paulista, que se mostraram limpos. No início de 1975, foi anunciada uma grande contaminação por mercúrio das águas do litoral baiano, o mesmo acontecendo com relação às águas da baixada santista, em meados do mesmo ano, quando 40 amostras de água foram colhidas em diferentes pontos, tanto na superfície como em locais mais profundos a partir do rio Cubatão, na altura da ponte da Via Anchieta até a Ponte Pênsil, em São Vicente. 38 amostras acusaram teor de mercúrio abaixo de 0,001 ppm e 2, justamente na altura do despejo do esgoto de Cubatão, no rio do mesmo nome, acusaram respectivamente 0,001 e 0,0015 ppm de mercúrio.

DESCRIPTORIOS: mercúrio em água, determinação; água, poluição por mercúrio.

INTRODUÇÃO

O mercúrio, desde há muito, tem despertado a atenção e o interesse de filósofos e cientistas. As escritas mais primitivas indicam que esse elemento químico e seus compostos eram usados como cosméticos e para fins medicinais, além do que suas características interessantes e únicas, como a alta densidade, a volatilidade e a capacidade de dissolver alguns metais o envolveram e ainda envolvem em crenças e folclore de alguns povos ^{6, 7}.

Foi a partir de 1557, quando Bartolomeu de Medina desenvolveu o processo de obtenção da

prata pela amalgamação, que o mercúrio e seus compostos começaram a ser intensamente explorados pelo homem ⁷. Atualmente o mercúrio é usado na forma metálica ou composta, principalmente como agente antifúngico protetor de sementes na agricultura; nos processos que envolvem amálgamas; como catalisador; nas preparações de restaurações odontológicas; na manufatura do papel; nos processos eletrolíticos para a obtenção de cloretos e de soda cáustica; nas instalações elétricas, além de ter largo emprego na indústria farmacêutica e cosmética ^{4, 5, 6, 21, 22, 24}.

* Realizado na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

Esse amplo uso do mercúrio pressupõe sua ocorrência natural e, evidentemente, a poluição ambiental decorrente desse uso. Esse elemento químico é encontrado em jazidas e em outros depósitos geológicos, principalmente sob a forma de cinábrio — HgS. Na natureza, o mercúrio participa de reações químicas e sofre reciclagem: os sais mercuriais, depositados nas áreas de atividade vulcânica, a poucas centenas de metros da superfície da terra, são naturalmente reduzidos a mercúrio metálico que, por ser volátil, aflora à superfície, onde pode reagir com o enxofre e ser fixado sob a forma de sulfeto (cinábrio); ainda, pela pressão de vapor e da temperatura da atmosfera, o mercúrio pode alcançar uma concentração no ar em torno de 10 mg/m³, seja na forma vaporizada ou de partículas metálicas. O mercúrio da atmosfera é depositado sobre a crosta terrestre pela chuva e neve, tanto no solo como na água. Portanto, esse elemento químico pode ser naturalmente disseminado, transportado pelo vento e depositado pelas intempéries. Evidentemente, na atmosfera das áreas de jazidas e das circunvizinhanças, os níveis de concentração desse metal são maiores; em contraposição, no ambiente marinho está em menores quantidades ^{6, 9, 12, 24}.

A concentração média do mercúrio natural sobre a crosta terrestre é de cerca de 0,5 ppm. O uso dos compostos mercuriais pelo homem, entretanto, pode alterar quantitativamente a sua presença no solo e água. Wershaw verificou que 83% dentre 73 amostras de água coletadas de áreas geográficas diferentes dos Estados Unidos apresentaram níveis inferiores a 0,001 ppm de mercúrio e 2, procedentes de áreas com depósitos naturais desse elemento, apresentaram níveis superiores a 0,005 ppm ⁶. KLEIN ¹², em pesquisa semelhante, concluiu que as águas de lagos, represas e rios não poluídos do nordeste norte-americano contêm mercúrio a níveis ao redor de 0,000055 ppm. Na água do mar, BURTON & LEATHERLAND ² encontraram níveis de 0,000014 a 0,000021 ppm na região além da costa inglesa, enquanto LEATHERLAND *et alii* ¹⁰, analisando amostras superficiais coletadas na costa do nordeste inglês, encontraram valores de 0,000013 a 0,000018 ppm e, nas amostras de águas profundas da mesma área, os níveis foram ainda menores. Já na costa do Japão, KLEIN & GOLDBERG ¹³ registraram níveis mais altos: 0,0001 ppm nas amostras coletadas na superfície e de 0,00015 a 0,00027 ppm nas coletadas em profundidade. JOENSUU ⁹, estudando fósseis, calculou que a quantidade de mercúrio levada aos oceanos é da ordem de 20,9 x 10⁴ kg/ano.

A poluição do ambiente pelo mercúrio eleva a muito esses níveis; na baía de Minamata, próximo ao canal de descarga de uma indústria, KITAMURA ^{11, 25} encontrou 2010 ppm (p/p) de mercúrio nos sedimentos de um rio, quantidade essa que diminuía em função da distância deste canal. KONRAD ¹⁴ detectou 684 ppm desse elemento no sedimento de um rio em Wisconsin, também perto de uma indústria de

hidróxido de sódio que usava o mercúrio como catalizador; a 1,5 km, rio abaixo, o nível encontrado foi de 12 ppm. TURNEY ²⁷, em Michigan, pesquisando a causa da mortandade de peixes, concluiu ter sido a descarga industrial de acetato de fenilmercúrio que provocou essa catástrofe. Devastações semelhantes que afetam aves e o homem têm sido discutidas, revelando que o uso irresponsável do mercúrio e de seus compostos oferece risco à saúde dos organismos vivos ^{5, 6, 17, 20, 21, 25, 26}.

Compostos mercuriais são absorvidos pelo organismo, seja por ingestão ou inalação e, por disseminação sanguínea, alcançam todos os tecidos. A toxicidade se manifesta principalmente por disfunções nervosas, pois estes compostos lesam o sistema nervoso periférico, o cérebro, a audição, a visão e os tratos piramidais, de forma irreversível ^{6, 15, 25}.

Dentre os compostos organo-mercuriais utilizados principalmente na agricultura, estão os que pertencem ao grupo alquil, como exemplo os metil e etil mercuriais, ao grupo decoxialquil, que têm o metoxil como exemplo, e os do grupo aril. Os alquílicos são os que oferecem riscos e danos maiores à saúde. Entretanto, WOOD *et alii* ²⁰ verificaram que mesmo o mercúrio inorgânico existente nas águas pode ser biotransformado em metilmercúrio (grupo alquil) pela ação de determinadas bactérias, o que foi confirmado amplamente por JENSEN & JERNELOV ⁸, segundo os quais, independentemente da forma química, o risco de intoxicação está sempre presente por causa desta biotransformação e da cadeia alimentar. Segundo PEAKALL & LOVETT ²², as espécies de organismos vivos terrestres são capazes de assimilar e concentrar o mercúrio em quantidades de 2 a 3 vezes maiores que a do ambiente que as circunda, e as espécies de organismos aquáticos o concentram de 100 a milhares de vezes, em comparação com o ambiente. GOLDWATER ⁴, que estudou o mercúrio e o meio ambiente, resumiu a sua relação com a cadeia alimentar marinha: plantas, como as algas, absorvem-no e concentram-no em altos níveis; peixes que consomem essas algas e vivem nesse mesmo ambiente concentram-no em níveis ainda maiores. Hannerz verificou experimentalmente que o bacalhau, exposto por 2 dias ao ambiente (água e alimentos) contaminado por mercúrio, concentrou-o a nível 388 vezes maior do que o existente na água e que o cação, após 3 dias nas mesmas condições, apresentou nível 783 vezes maior que o encontrado na água e 70 vezes maior que o encontrado no alimento predominante; a forma química do mercúrio, nesses peixes, era a do metoxietilmercúrio ⁶.

As espécies biológicas, pelo exposto, podem ser usadas como sentinelas da existência da poluição mercurial a níveis perigosos. Em 1960, os pesquisadores suecos começaram a preocupar-se com este tipo de poluição ao verificarem que animais selvagens continham mercúrio em níveis considerados letais. Em 1969, JOHNELS & WESTMARK ¹⁰ verificaram que aves silvestres estavam sendo dizimadas por causa do mercúrio; comparando-as com es-

pécimens de museu, concluíram que os níveis de mercúrio nas penas das aves começou a aumentar a partir de 1940, coincidindo com a introdução dos compostos organomercuriais na agricultura na Suécia e que as sementes tratadas estavam sendo consumidas por essas aves. Em 1965, WESTMARK *et alii* já haviam constatado que os peixes de rios e lagos daquele país continham níveis altos de mercúrio, assim como os peixes capturados próximo à costa, o que não acontecia com os do alto mar⁶.

Além das catástrofes já citadas entre os peixes, nos Estados Unidos²⁷ e entre as aves, na Suécia¹⁰, o episódio calamitoso de Minamata, Japão, 1956, que afetou o homem, caracterizou-se pela severidade: de 111 casos registrados, 41 foram fatais e, entre os sobreviventes, as lesões do sistema nervoso apresentaram gravidade, com grande percentagem de indivíduos inválidos fisicamente. Apesar de já ter sido feita a descrição dos sintomas de intoxicação pelos compostos mercuriais, por HUNTER *et alii*, em 1940, neste episódio MCALPINE & ARAKI¹⁷ conseguiram estabelecer, por levantamentos epidemiológicos realizados, a associação consumo de peixe/doença e relacioná-la com o peixe procedente da baía de Minamata; porém, não conseguiram determinar o agente causador. Em 1962, ainda no Japão, 26 pessoas, com 5 casos fatais, foram vitimadas por epidemia semelhante, em Niigata, cidade situada ao longo do rio Agano, que teve como causa reconhecida a intoxicação pelo metilmercúrio, por causa do consumo de peixe. Em ambos os eventos, os agentes poluidores eram indústrias que despejavam resíduos mercuriais nas águas da baía de Minamata e do rio Agano^{11, 15, 17, 19, 20, 25, 26}. Em 1971/72, no Iraque, repetiu-se o episódio de intoxicações por organomercuriais que afetaram o homem, tendo como causa o consumo de sementes de cereais tratados por compostos alquilmercuriais que se destinavam exclusivamente ao plantio²¹.

Na Universidade Estadual de Binghamton, N.Y., em 1970, Bruce McDuffie realizava uma pesquisa sobre dieta de emagrecimento: 42 pessoas, pelo espaço de um ano, deveriam consumir peixe, no caso atum ou peixe espada, pelo menos em 5 dias por semana. Porém, a determinação de mercúrio na urina dessas pessoas demonstrou níveis até 5 vezes maiores que na urina das do grupo testemunha. Procurando a causa, McDuffie verificou que esses peixes, industrializados, apresentavam contaminação mercurial. O fato, denunciado às autoridades, levou o Food and Drug Administration (FDA) à destruição de alguns lotes de peixes enlatados, e quase leva ao pânico e ao caos a população e a indústria^{3, 6, 19}.

Os dados divulgados pelo Comitê FAO/OMS²⁰, reunido em 1972, mostraram que 99% do peixe em todo o mundo contém mercúrio em concentrações menores que 0,5 mg/kg. A tuna, por exemplo, estudada por pesquisadores do FDA, tem níveis que variam entre 0,13 a 0,25 ppm, dependendo do tamanho do peixe. O

incidente de Binghamton perturbou sensivelmente o comércio do peixe espada (espadete), apesar de MILLER *et alii*¹⁸, em 1972, ter demonstrado que os níveis de mercúrio neste peixe não sofreram variações significativas nos últimos 100 anos — estes autores trabalharam com espécimens conservados em museus e com peixes recém-capturados.

Ainda em 1972, no Canadá, cerca de 500 toneladas de peixe de água doce foram destruídas no espaço de 3 a 4 meses; segundo BLIGH¹, os peixes dos lagos St. Clair e Erie, dependendo da espécie, contêm até 2,0 ppm de mercúrio.

NEWBERNE¹⁹, nos Estados Unidos, verificou que uma grande quantidade de peixes, capturados em áreas diferentes do país, contêm acima de 0,5 ppm de mercúrio. CELESTE & SHANE³, pela análise de 900 amostras de 37 espécies diferentes de peixes, procedentes de 28 localidades dos Estados Unidos, verificaram que cerca de 25% das amostras continha níveis de mercúrio acima de 0,5 ppm, limite que foi estabelecido pelo FDA para essa classe de alimentos.

O risco potencial que os compostos mercuriais representam está na dependência da dose ingerida e da forma química consumida. Nos peixes, a maior parte desse elemento se apresenta como metilmercúrio (grupo alquil), apesar de alguns autores discordarem e afirmarem que, nessa espécie animal, esse elemento está na forma inorgânica⁶. Independentemente da forma química, porém, é unânime o reconhecimento da toxicidade do mercúrio e de seus compostos nos alimentos, em especial os de origem aquática, daí a necessidade de se estabelecerem limites de aceitação, para que se exerça controle no meio ambiente e nos alimentos para a salvaguarda da saúde pública. Assim, HUGUNIN & BRADLEY^{6, 7} relataram que o Comitê FAO/OMS, reunido em Roma em 1971, concluiu que o consumo diário de 57 g de peixe que contêm 0,5 mgHg/kg não oferece risco à saúde e que, na Suécia, consomem-se 50 g de peixe por pessoa ao dia; nos Estados Unidos, 18 g e, no Japão, 88 g. O Comitê de Aditivos para Alimentos da FAO/OMS²⁰, na sua 16.^a Reunião, em 1972, avaliou o evento epidêmico de Niigata, e recomendou um limite máximo de 0,3 ppm de mercúrio total no pescado, do qual não mais que 0,2 mg, sob a forma de metilmercúrio²⁰.

WESTÖÖ²⁸, em 1972, na Suécia, relatou que o mercúrio encontrado nos peixes está, na sua maior parte, sob a forma de metilmercúrio. Os limites adotados, porém, se referem ao mercúrio total, do qual se podem obter dados confiáveis e cuja determinação laboratorial é mais simples.

O padrão de tolerância estabelecido pela FAO/OMS²⁰ é de 0,5 ppm de mercúrio total nos peixes, seguido pelo Canadá, Estados Unidos e Brasil. A Itália tolera 0,7 ppm. O Canadá fixou um limite de 0,05 ppm para produtos alimentícios que não o pescado. A Suécia, pelos levantamentos realizados, admitiu

um limite de 1,0 ppm para os peixes, limite esse que considerou ainda seguro pois, se o mesmo fosse mais rígido, mais de 50% do pescado seria retirado do mercado ^{6,7}.

As dificuldades existentes para se estabelecerem limites de aceitação/rejeição, para as águas naturais, se baseiam na ausência de levantamentos mais completos. Apesar disso, o Environment Protection Agency (EPA), dos Estados Unidos, sugeriu o limite de 0,0001 ppm de mercúrio como tolerável, pois o pescado capturado nas águas que apresentam níveis maiores é considerado perigoso para a saúde humana ⁶.

A literatura registra vários dados sobre a incidência quantitativa do mercúrio, nos diferentes alimentos. Por causa da biotransformação e disseminação sanguínea, é de se esperar níveis significativos de mercúrio em ovos e carne, por exemplo. WESTÖÖ ²⁸ foi um dos poucos pesquisadores que relataram dados so-

bre a incidência do metilmercúrio em carnes, ovos, fígado e peixe, conforme demonstra a tabela 1 do presente trabalho. Na tabela 2, encontramos dados sobre a incidência do mercúrio total em alguns produtos alimentícios da Alemanha, Estados Unidos e Japão.

Em São Paulo, 1966, por causa do uso inadequado de pesticidas organomercúriais, estivemos na vigência de evento semelhante ao do Iraque: agricultores, criminosamente orientados, estavam usando a neantina, aplicando esse mercurial diretamente sobre os frutos do tomateiro, no ponto da colheita. As secretarias da Saúde e da Agricultura foram ativadas através do Instituto Adolfo Lutz e Instituto Biológico, e centenas de amostras de tomate foram analisadas. Os lotes contaminados, assim como as plantações de onde provinham, foram destruídos sumariamente. Durante esse período, foi realizado um levantamento sobre níveis de mercúrio em diferentes alimentos, cujos dados estão relacionados na tabela 3.

TABELA 1

Teor de metilmercúrio em alguns alimentos

Alimentos	Mercúrio total µg/g de alimento	Metilmercúrio	
		mg Hg/kg	% sobre Hg total
Carne (boi)	0,074	0,068	92
" (galinha)	0,051	0,037	73
" "	0,023	0,017	74
Fígado (porco)	0,130	0,095	73
" "	0,140	0,095	68
" "	0,096	0,075	78
Ovo, gema	0,010	0,005	50
" "	0,010	0,009	90
Ovo, clara	0,023	0,020	87
" "	0,025	0,019	76
" "	0,012	0,011	92
" "	0,025	0,024	96
" "	0,012	0,011	92
Perca, tecido muscular	0,75	0,70	93
" " "	0,22	0,20	91
" " "	0,30	0,25	83
" " "	0,42	0,38	90
" " "	0,29	0,25	86
" " "	3,25	2,99	92
" " "	3,10	2,81	91
Lúcio, tecido muscular	3,35	3,11	93
" " "	2,67	2,57	96
" " "	0,68	0,60	88
" " "	1,90	1,81	95
" " "	0,56	0,55	98
" " "	0,79	0,72	91
Haddock, tecido muscular	0,052	0,043	83
" " "	0,033	0,025	76
Bacalhau, tecido muscular	0,036	0,028	78
" " "	0,026	0,022	85

Fonte: WESTÖÖ, G.²⁸.

TABELA 2

Concentração de mercúrio em alimentos (ppm)

Alimentos	Alemanha 1934-38	Estados Unidos 1940	Estados Unidos 1964	Japão 1964
Cereais	0,02 — 0,036	0,002 — 0,006	0,002 — 0,025	0,012 — 0,048
Produtos lácteos				
Leite	0,0006 — 0,004	0,003 — 0,007	0,008	0,003 — 0,007
Manteiga	0,07 — 0,28	—	0,14	—
Queijo	0,009 — 0,01	—	0,08	—
Ovos				
Ovo total	0,002	—	—	—
Clara	—	—	0,01	0,08 — 0,125
Gema	—	—	0,062	0,33 — 0,67
Peixes	0,02 — 0,18	0,0016 — 0,014	0 — 0,06	0,035 — 0,54
Frutas	0,005 — 0,035	—	0,004 — 0,03	0,018
Carnes	0,001 — 0,067	0,0008 — 0,044	0,001 — 0,15	0,31 — 0,36
Vegetais	0,002 — 0,044	0,005 — 0,025	0 — 0,02	0,03 — 0,06

Fonte: HUGUNIN, A. J. & BRADLEY JR., R.L.⁷

TABELA 3

Mercúrio em alimentos. Levantamento efetuado em São Paulo, SP, de 1966 a 1967

Alimentos	N.º de amostras analisadas		
	Teor abaixo de 0,05 ppm	Teor acima de 0,05 ppm	Total
Produtos industrializados de tomate	49	49	98
Abobrinha	1	0	1
Alpiste	0	2	2
Batata	23	14	37
Beringela	48	12	60
Cenoura	1	0	1
Chuchu	1	0	1
Cogumelo	5	12	17
Jiló	0	1	1
Pepino	3	2	5
Pimentão	65	12	77
Tomate	495	85	580
Vagem	1	3	4
Total	692	192	884

TABELA 4

Mercúrio em alimentos. Produtos analisados em São Paulo, SP, de 1968 a 1974

Produtos alimentícios	N.º de amostras analisadas														Total
	1968		1969		1970		1971		1972		1973		1974		
	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	
Prod. industrializados de tomate	73	6	24	—	118	—	12	—	4	2	2	—	36	—	277
Abobrinha	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	4
Água	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1
Alface	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	3
Amendoim	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	2
Batata	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
Beringela	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	—	1
Cenoura	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	5
Chuchu	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	4
Cogumelo	3	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12
Couve-flor	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	2
Escarola	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	2
Figo	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1
Jiló	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	4
Laranja	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	1
Peixes	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52	—	6	—	58
Pepino	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	5
Pimentão	—	1	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	6
Repolho	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	2
Tomate	2	—	—	—	8	—	1	—	—	—	—	—	—	—	11
Trigo	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	1
Total	78	16	25	—	126	—	52	—	6	2	54	—	44	1	403

A = teor de mercúrio abaixo de 0,05 ppm.

C = teor de mercúrio igual ou maior que 0,05 ppm.

Em 1974, amostras de peixes provenientes do Estado do Rio Grande do Sul, se mostraram contaminadas pelo mercúrio, o que levou à pesquisa dos níveis desse elemento em peixes de água doce e salgada, realizada em São Paulo²³.

No início de 1975, a imprensa baiana informou que o litoral daquele Estado estava perigosamente poluído pelo mercúrio, porém o fato careceu de confirmação oficial. Em julho do mesmo ano, divulgação semelhante apareceu na imprensa de São Paulo, denunciando a existência de poluição mercurial nas águas da baixada santista. Tal notícia causou-nos estranheza, por causa dos dados por nós obtidos na análise de peixes provenientes dessa região²³, pelos quais concluímos que o problema de contaminação mercurial não existia. Mas tornou-se necessária uma nova verificação; por isso, foram coletadas e analisadas 40 amostras das águas da baixada santista, tanto da superfície como de profundidade que variaram de 20 cm a 1 m, sendo 8 amostras de água doce (ao longo do rio Cubatão) e 32 de água do mar.

MATERIAL E MÉTODO

Material

Foram recolhidas 40 amostras de água, sendo 8 de água doce e 32 de água do mar. A amostragem incluiu águas superficiais retiradas desde um ponto localizado no rio Cubatão, na altura da ponte da via Anchieta, até um ponto localizado nas proximidades da ponte pênsil, em São Vicente. A coleta foi efetuada num período de seca, entre 16 de julho e 25 de agosto de 1975. Na figura 1 estão localizados os pontos de onde as amostras foram retiradas.

Método

Reagentes

Solução de permanganato de potássio a 5%, p/v
Ácido nítrico 5,6 N
Ácido sulfúrico 18 N

Solução de cloridrato de hidroxilamina a 1,5%, p/v

Solução de cloreto de estanho II a 10%, p/v

Nota: todos os reagentes e a água devem estar isentos de mercúrio.

Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica *
Frascos tipo B.O.D.
Sistema para determinação de mercúrio (fig. 2)

Técnica

1. *Preparo dos padrões e do branco* — Prepare uma solução padrão contendo 1000 µg de mercúrio por litro (solução estoque). A partir dessa solução prepare uma solução padrão de trabalho que contenha 1 µg de mercúrio por ml. Em 3 frascos tipo B.O.D., numerados de 1 a 3, coloque 2 gotas da solução de permanganato de potássio. No frasco 1 adicione 100 ml de água (é o branco) e nos frascos 2 e 3 adicione respectivamente 0,5 ml e 1,0 ml (0,5 µg e 1,0 µ) da solução padrão de mercúrio de trabalho, e 100 ml de água. Agite. Em cada um dos 3 frascos adicione 5 ml de ácido nítrico 5,6 N e agite. Espere cerca de 5 segundos. Adicione 5 ml de ácido sulfúrico 18 N e agite. Espere 45 segundos. Adicione 5 ml da solução de hidroxilamina. Agite. A solução deverá ficar incolor em cerca de 15 segundos. Caso isso não aconteça, adicione mais hidroxilamina até que a solução se torne incolor. Acrescente então 5 ml da solução de cloreto de estanho II e conecte os frascos imediatamente um a um ao sistema para determinação de mercúrio. Faça a leitura no espectrofotômetro. Trace a curva de calibração.

2. *Tratamento da amostra* — Transfira 100 ml da amostra para um frasco tipo B.O.D., adicione 2 gotas da solução de permanganato de potássio (se a solução não permanecer levemente rosada, adicione mais permanganato) e continue como no padrão a partir de ... "Adicione 5 ml da solução de hidroxilamina ... até ... leitura no espectrofotômetro". Calcule a quantidade de mercúrio total baseado na curva de calibração.

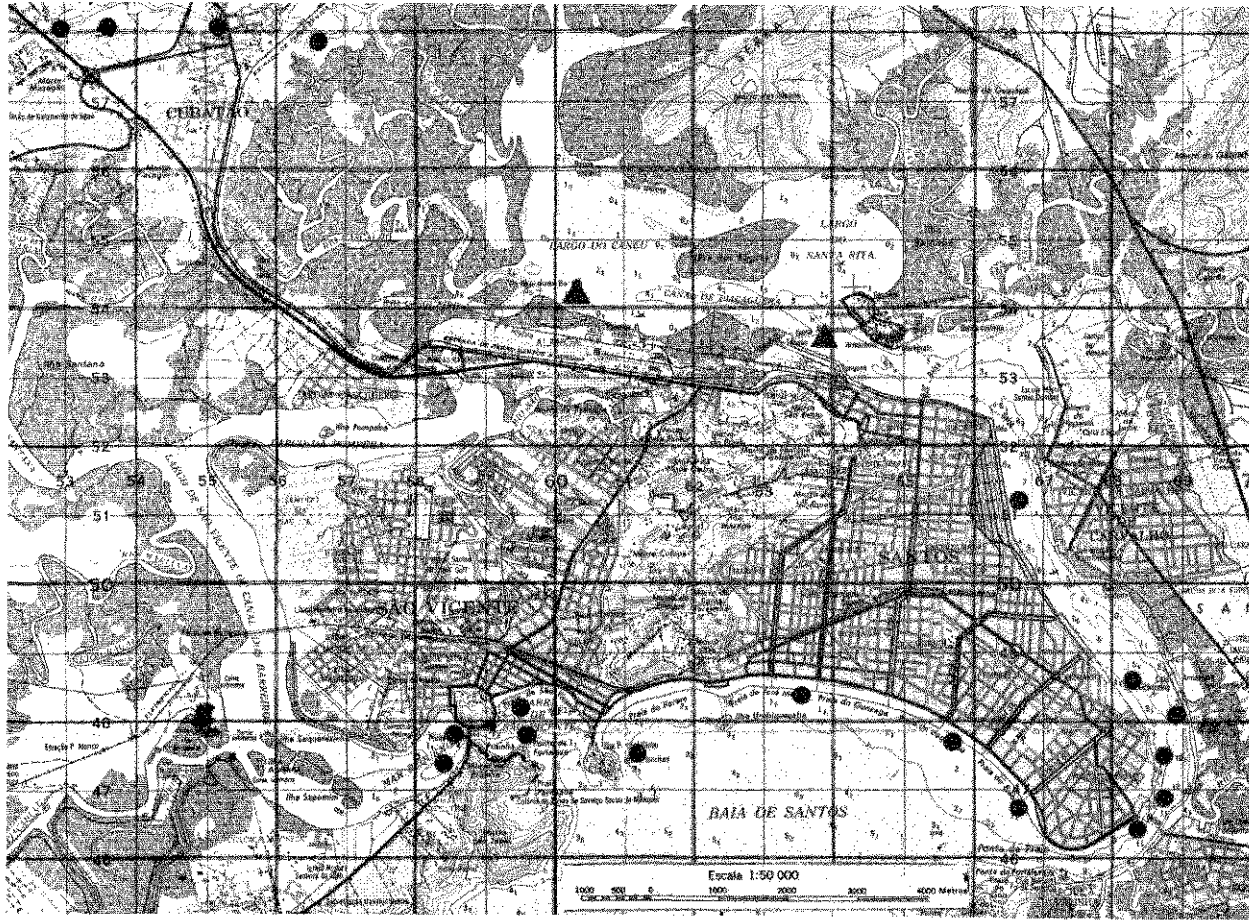
RESULTADOS

A análise de 40 amostras coletadas revelou que todas continham mercúrio porém, em 38 delas, o nível encontrado era inferior a 0,0001 ppm e, nas 2 outras, os níveis foram de 0,0015 a 0,001 ppm. As amostras coletadas na profundidade revelaram os mesmos níveis (abaixo de 0,0001 ppm) que as da superfície, com exceção das daqueles dois pontos onde só amostras da superfície se apresentaram com teor mais elevado de mercúrio.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

As 2 amostras que apresentaram níveis mais altos de mercúrio que as demais 38 foram coletadas na região correspondente à da descarga do esgoto de Cubatão, despejado no rio do mesmo nome (0,0015 ppm) e 500 metros abaixo, na altura da estação de tratamento de água que abastece a cidade de Cubatão (0,001 ppm).

* Perkin-Elmer, 460.



▲ Águas contendo teor de mercúrio acima do limite tolerado. ● Águas contendo teor de mercúrio abaixo do limite tolerado.

Fig. 1 — Mapa cartográfico da baixada santista, indicando os pontos de coleta das amostras. Adaptado e reduzido. (Fonte: INSTITUTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO DE SÃO PAULO — *Região Sul do Brasil: Santos, Estado de São Paulo*. São Paulo, 1972.)

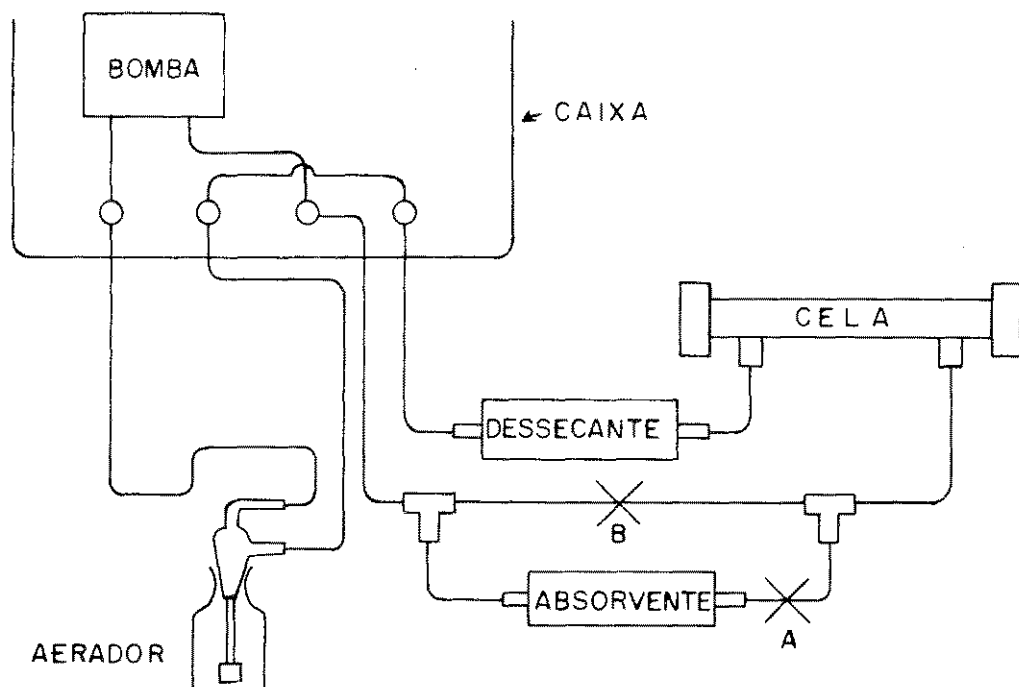


Fig. 2 — Sistema para determinação de mercúrio em alimentos.

(Fonte: PERKIN-ELMER CORPORATION. Instrument Division — *Instructions mercury analysis system*. Norwalk, 1971. p. 24).

Pelos resultados obtidos, consideramos que a poluição pelo mercúrio ainda é inexistente nas águas litorâneas da baixada santista, porém o encontro de dois pontos em níveis acima do recomendado pela EPA deve ser avaliado criteriosamente. A análise sócio-geográfica da área revela que, em linhas gerais, não há horticulturas sedimentadas, com exceção de plantações de banana, e não há informação do uso de pesticidas organomercuriais nestas plantações; porém, a descarga de esgoto diretamente no rio que atravessa a cidade é indício de riscos de poluição de ordem química e/ou microbiológica, além de revelar o estado higiênico-sanitário da região. O problema da po-

lução pelo mercúrio e seus compostos, assim como o das demais poluições, deve ser analisado criteriosamente e a vigilância deve ser constantemente mantida. É necessário o estabelecimento de normas que permitam a preservação do ecossistema, assim como é fundamental a orientação e correção de falhas, seja de descarga de indústrias, seja do uso de pesticidas.

Concluimos, salientando que se deve manter vigilância severa nas águas do rio Cubatão, assim como detectar as fontes poluidoras responsáveis pelos dados encontrados, a fim de orientá-las e preservar as águas do rio.

PREGNOLATTO, W.; TOLEDO, M. & SANTESSO, N. — Mercury content of waters from Baixada Santista, São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1):5-15, 179.

SUMMARY: The first evidence of mercury pollution in Brazil was obtained in 1966 when farmers, specially tomato growers, began to use mercurial pesticides. In 1974, fish samples originating from Rio Grande do Sul were found to contain mercury. A search for mercury in fish samples from São Paulo seashore was unsuccessful at that time. In 1975, a dangerous level of mercury in sea water from Bahia seashore, and Santos seashore, São Paulo, was claimed by periodicals. In the same year, 40 samples of water from Santos seashore were examined and only 2 showed levels of 0.001 and 0.0015 ppm of mercury. The remaining 38 samples showed levels below 0.001 pp.

DESCRIPTORS: mercury in water, determination; water, mercury pollution.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLIGH, E. G. — Mercury in Canadian fish. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 5(1): A6-A14, 1972.
2. BURTON, J. D. & LEATHERLAND, T. M. — Mercury in a coastal marine environment. *Nature*, London, 231:440-2, 1971.
3. CELESTE, A. C. & SHANE, C. G. — Mercury in fish. *FDA papers*, 4(9):27-30, 1970.
4. GOLDWATER, L. J. — Mercury in the environment. *Sci. amer.*, 224(5):15-21, 1971.
5. HAMMOND, A. L. — Mercury in the environment: natural and human factors. *Science*, N. Y., 171:788-9, 1971.
6. HUGUNIN, A. G. & BRADLEY JR., R. L. — Exposure of man to mercury. A review. I. Environmental contamination and biochemical relationships. *J. Milk Food Technol.*, 38(5):285-300, 1975.
7. Ibid. II. Contamination of food and analytical methods. *J. Milk Food Technol.*, 38(6):354-68, 1975.
8. JENSEN, S. & JERNELOV, A. — Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, London, 223: 753-4, 1969.
9. JOENSUU, O. I. — Fossil fuels as a source of mercury pollution. *Science*, N. Y., 172: 1027-8, 1971.
10. JOHNELS, A. G. & WESTMARK, T. — Mercury contamination of the environment in Sweden. In: MILLER, M. W. & BERG, G. G., ed. — *Chemical fallout. Current research on persistent pesticides*. Springfield, Ill., Charles C. Thomas, 1969. p. 221-41.
11. KITAMURA, S. — Determination of mercury content in bodies of inhabitants, cats, fishes, and shells in Minamata District and in the mud of Minamata Bay. In: KUTSUNA, M., ed. — *Minamata disease. Study group of Minamata disease*. Japan, Komamoto University, 1968. p. 257-66.
12. KLEIN, D. H. — Some estimates of natural levels of mercury in the environment. In: HARTUNG, R. & DINMAN, B. D., ed. — *Environmental mercury contamination*. Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science Pub., 1972. p. 25-9.
13. KLEIN, D. H. & GOLDBERG, E. D. — Mercury in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.*, 4: 765-8, 1970.
14. KONRAD, J. G. — Mercury contents of bottom sediments from Wisconsin rivers and lakes. In: HARTUNG, R. & DINMAN, B. D., ed. — *Environmental mercury contamination*. Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science Pub., 1972. p. 52-8.
15. KUTSUNA, M. — Historical perspective of the study on Minamata disease. In: KUTSUNA, M., ed. — *Minamata disease. Study group of Minamata Disease*. Japan, Kumamoto University, 1968. p. 1-4.
16. LEATHERLAND, T. M.; BURTON, J. D.; McCARTNEY, M. J. & CULKIN, F. — Mercury in North Eastern Atlantic Ocean water. *Nature*, London, 232: 112, 1971.
17. McALPINE, D. & ARAKI, S. apud HUGUNIN, A. G. & BRADLEY JR., R. L. 6.
18. MILLER, G. E.; GRANT, P. M.; KISHORE, R.; STEINKRUGER, F. J.; ROWLAND, F. S. & GUINN, V. P. — Mercury concentrations in museum specimens of tuna and swordfish. *Science*, N. Y., 175: 1121-2, 1972.
19. NEWBERNE, P. M. — Mercury in fish: a literature review. *CRC crit. Rev. Food Technol.*, 4: 311-35, 1974.
20. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE — Joint FAO/OMS Expert Committee on Food Additives, Geneva, 1972. *Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranth, diethylpyrocyanate, and octylgallate*. Geneva, WHO, 1972. (WHO food additives series, No. 4)

21. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE — *Les dérivés mercuriels et leurs produits de remplacement dans le traitement des semences. Rapport d'une réunion conjointe FAO/OMS. Genève, 1974. (Série de rapports techniques n.º 555)*
22. PEAKALL, D. B. & LOVETT, R. J. — Mercury: its occurrence and effects in the ecosystem. *Bioscience*, 22: 20-5, 1972.
23. PREGNOLATTO, W.; GARRIDO, N. S. & TOLEDO, M. — Pesquisa e determinação de mercúrio em peixes de água salgada e doce do Brasil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 34: 95-100, 1974.
24. SCHULLER, P. L. & EGAN, H. — *Cadmium lead mercury and methylmercury compounds: a review of methods of trace analysis and sampling with special reference to food.* Rome, FAO, 1976. 97 p.
25. STUDIES on the health effects of alkylmercury in Japan. Japan, Environment Agency, 1975. 215 p.
26. TAKIZAWA, Y. — Studies on the Niigata episode of Minamata disease outbreak; investigation of causative agents of organic mercury poisoning in the district along the river Agano. *Acta med. biol.*, 17(4): 293-7, 1970 apud *Chem. Abstr.*, 74: 109862m, 1971.
27. TURNEY, W. G. — The mercury pollution in Michigan. In: Hartung, R. & DINMAN, B. D., ed. — *Environmental mercury contamination.* Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science Pub., 1972. p. 29-31.
28. WESTÖÖ, G. — Determination of methylmercury compounds in foodstuffs: II. Determination of methylmercury in fish, egg, meat, and liver. *Acta Chem. scand.*, 21: 1790-800, 1967.
29. WOOD, J. M.; KENNEDY, F. S. & ROSEN, C. G. — Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature*, London, 220: 173-4, 1968.

Recebido para publicação em 5 de junho de 1978.

