

MERCÚRIO E SELÊNIO EM VÍSCERAS DE PIRAMBEBÁ (SERRASALMUS SPILOPLEURA) DAS REPRESAS DE BARRA BONITA E BARIRI (MÉDIO RIO TIETÊ), SP, BRASIL.

Autores

Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho

Orientador

Jose Roberto Ferreira

1. Introdução

Em regiões de intensa piscicultura é necessário implementar políticas de monitoramento biológico, a fim de se controlar a presença de metais tóxicos como mercúrio, chumbo, arsênio, etc, no tecido muscular dos espécimes consumidos. No caso específico do Hg, uma forma de se efetivar essa avaliação é examinando seus teores em peixes carnívoros. Nesse aspecto é também importante monitorar os níveis de selênio, pois é um elemento que atua em antagonismo ao Hg, promovendo sua eliminação e diminuindo seu potencial tóxico. A prática dessa política é essencial para garantir a saúde da população consumidora de peixes, pois esses elementos são tóxicos e acumulam-se no organismo humano, podendo causar seqüelas, em função da concentração encontrada.

A toxicidade e a biodisponibilidade do Hg no ambiente depende de sua forma química. O mercúrio orgânico, principalmente na forma de metilmercúrio (MeHg), possui toxicidade maior do que as formas inorgânicas (Storelli, et al., 2001), pois atravessa facilmente as membranas biológicas, característica que lhe confere eficiente bioacumulação tecidual (Cabañero, et al., 2005).

O efeito antagônico do Se favorece a desmetilação do Hg no fígado (Cabañero, et al., 2006), e um subseqüente acúmulo de Hg^{2+} nos rins (Frisk, 2001). A formação de selenito de mercúrio (HgSe) através da desmetilação do MeHg promovida pelo Se, é um eficiente mecanismo para neutralizar as ações do Hg (Storelli, et al., 2002). O complexo HgSe não possui atividade, ou seja, é inerte, e é encontrado em altas concentrações no tecido hepático de animais expostos ao Hg e ao Se (Ikemoto, et al., 2004).

Testes *in vivo* utilizando-se ratos foram realizados por Parizek, et al. (1967), onde selenito de sódio foi administrado juntamente com Hg^{2+} , indicando menor ação tóxica do mercúrio. Observou-se efeito protetor contra necrose renal, diminuição do índice de mortalidade (Parizek, et al., 1967) e da retenção global do Hg em todos os tecidos (Cabañero, et al., 2005), exceto no hepático, onde havia uma elevada concentração de Hg (Hansen, et al., 1981). A presença de selenito neutraliza os impactos negativos da exposição ao Hg inorgânico, principalmente aqueles relacionados à neurotoxicidade (Raymond and Ralston, 2004).

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi o de verificar as concentrações de mercúrio e selênio totais em vísceras de

Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*), coletadas nas represas de Barra Bonita e Bariri, Médio-Tietê, SP. Pretendeu-se ainda avaliar a ação antagonista do Se em relação ao Hg, na promoção de sua eliminação e minimização de seus efeitos tóxicos.

3. Desenvolvimento

Como parte de um Projeto de Pesquisa sobre a ocorrência de Hg e Se desenvolvido nas represas de Barra Bonita e Bariri, Médio-Tietê, SP, amostras de Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*) foram coletadas durante o período de 01 ano, a cada 02 meses em cada uma das represas mencionadas, em um total de 62 exemplares. Destes, 36 foram provenientes da represa de Barra Bonita, sendo 12 do gênero masculino, 15 do gênero feminino e 09 não-identificados. Na represa de Bariri foram coletados 26 animais, sendo 07 do gênero masculino, 14 do gênero feminino e 05 não-identificados.

As amostras de junho do ano de 2001, fevereiro e abril do ano de 2002 correspondem à represa de Bariri, e as coletadas em maio, julho, setembro de 2001, e janeiro e março de 2002, correspondem à represa de Barra Bonita. Os substratos submetidos aos procedimentos analíticos foram o fígado e o trato digestório.

3.1. Decomposição das amostras

O procedimento utilizado foi adaptado do preconizado por Akagi, et al. (1995). Para análise de Hg total, foram utilizados aproximadamente 0,1 g de tecido visceral úmido. Adicionou-se em seguida, mistura ácida H_2SO_4/HNO_3 (2,5:1), deixando-se reagir por um período de 12 horas. Essas amostras foram aquecidas em tubos de digestão abertos, utilizando-se bloco digestor por um período de 2 horas e 30 minutos, a $180^\circ C$. Após resfriamento, adicionou-se 1,0 mL de $HClO_4$ e elevou-se a temperatura até $210^\circ C$, durante um período de 3 horas. Em ambos os procedimentos, os tubos foram cobertos com “dedo frio” para permitir a condensação do solvente volatilizado e evitar possíveis perdas do analito. Diluiu-se o volume com água Milli-Q a 50,0 mL.

Para análise de Se total, retirou-se uma alíquota de 7,5 mL do extrato e adicionou-se 7,5 mL de HCl concentrado. Elevou-se a temperatura da solução a $100^\circ C$ durante uma hora, reduzindo-se o Se^{6+} para Se^{4+} . Completou-se o volume da solução a 25,0 mL, obtendo-se uma acidez final de 30% (v/v) em HCl (Quevauviller, et al., 1993), necessária para garantir a estequiometria da chama no detector de fluorescência atômica empregado na determinação.

3.2. Determinação dos elementos

A determinação de ambos os metais foi feita através de geração de hidretos para o Se e vapor frio para o Hg, reduzindo-se os analitos com solução 2% (m/v) SnCl_2 para Hg, e de 1,3% (m/v) NaBH_4 para Se. A leitura das concentrações de Hg e de Se foi feita por espectrometria de fluorescência atômica (PS Analytical), utilizando-se o detector *Merlin* para o Hg e o *Excalibur* para o Se.

Para validação do método utilizou-se como material de referência certificado, o DORM-2, constituído de tecido muscular de peixe liofilizado, produzido pelo National Research Council Canada, cuja concentração de Hg é $4,64 \text{ mg kg}^{-1}$, e $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de Se.

4. Resultados

Os valores mínimos e máximos de Hg total encontrados em fígado de Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*) coletadas na represa de Barra Bonita, Médio-Tietê, SP foram respectivamente $9,59$ e $462,85 \text{ ng.g}^{-1}$, e $6,69$ e $438,87 \text{ ng.g}^{-1}$ para trato digestório. Já para aqueles oriundos da represa de Bariri, Médio-Tietê, SP, estes valores relativos ao fígado encontraram-se entre $22,04$ e $673,12 \text{ ng.g}^{-1}$, e $6,01$ e $1128,31 \text{ ng.g}^{-1}$ para trato digestório. Os teores de Se totais em fígado de Pirambeba provenientes da represa de Barra Bonita encontraram-se em um intervalo de concentração de $501,39$ a $1818,21 \text{ ng.g}^{-1}$, e os de trato digestório entre $102,56$ a $1400,35 \text{ ng.g}^{-1}$. Nos exemplares de Bariri, esses valores referentes ao fígado permaneceram entre $34,83$ e $3462,71 \text{ ng.g}^{-1}$ e $111,73$ a $6517,86 \text{ ng.g}^{-1}$ para trato digestório.

De acordo com a Tabela I, observou-se maior amplitude dos resultados de Hg total no mês de Julho ($\pm 59,3$) e Maio ($\pm 84,9$) de 2001, respectivamente para fígado e trato digestório, nos exemplares provenientes da represa de Barra Bonita. Em relação ao Se total, essa mesma observação indicou os meses de Setembro de 2001 ($\pm 520,7$) e Março de 2002 ($\pm 322,3$), respectivamente para fígado e trato digestório. Para aquelas oriundas da represa de Bariri, verificou-se maior amplitude nos teores de Hg ($\pm 311,5$) e Se ($\pm 1985,5$) totais nas amostras de trato digestório de Pirambeba no mês de Fevereiro de 2002. Em fígado, essa mesma evidência foi observada no mês de Fevereiro de 2002 para Hg ($\pm 159,1$) e Junho de 2001 para Se ($\pm 991,9$).

Tabela I. Níveis máximos e mínimos de Hg e Se em fígado e trato digestório de Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*), referentes às coletas efetuada na Represa de Barra Bonita e Bariri, Médio – Tietê, SP.

Calculou-se a média dos resultados das concentrações médias de Hg e Se totais em fígado e trato digestório $[(F+TD)/2]$ para cada período de coleta. Esses valores ficaram compreendidos entre 27,97 e 339,7 ng.g^{-1} de Hg e 742,9 e 1090 ng.g^{-1} de Se para as amostras provenientes da represa de Barra Bonita. Verificou-se valores máximos referentes ao mês de Maio de 2001, conforme ilustra a Figura I. Para aqueles provindos da represa de Bariri, esses valores encontraram-se inseridos em um intervalo de concentração de 52,36 a 393,9 ng.g^{-1} de Hg e 819,6 a 1631 ng.g^{-1} de Se. Observou-se quantidades superiores de ambos metais nos exemplares coletados no mês de Fevereiro de 2002, de acordo com a Figura II.

Pode-se observar na Figura I pequena diminuição dos teores de Hg e Se totais nos peixes provenientes da represa de Barra Bonita durante o período de maio de 2001 e março de 2002. Por outro lado, nos exemplares coletados na represa de Bariri, a situação é oposta. De acordo com a Figura II, houve um acréscimo nas quantidades de Hg e Se no período correspondido entre junho de 2001 e abril de 2002.

Figura I. Concentrações médias de Hg e Se totais em Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*) em função dos meses de coleta, represa de Barra Bonita, Médio-Tietê, SP.

Figura II. Concentrações médias de Hg e Se totais em Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*) em função dos meses de coleta, represa de Bariri, Médio-Tietê, SP.

Neste trabalho não foi possível estabelecer uma correlação entre gênero, e dados biométricos, com as concentrações de Hg e Se totais viscerais. Esse fato já pôde ser observado em traíra (*Hoplias malabaricus*), outra espécie de topo de cadeia trófica, nestes mesmos reservatórios de água, quando levou-se em conta as concentrações das espécies químicas Hg e Se em tecido muscular (Moura et al., 2004).

Pode-se observar que as concentrações de Se foram superiores às de Hg em ambos os substratos analisados, o que pode ser indicativo de um mecanismo de defesa interma do organismo para evitar a toxicidade potencial do Hg.

5. Considerações Finais

Neste trabalho, pudemos concluir que todos os exemplares de Pirambeba (*Serrasalmus spilopleura*) apresentaram concentrações de Se superiores às de Hg. Por outro lado, de acordo com a posição ocupada pelo peixe em questão na cadeia alimentar, é de se supor que a presença de Se favoreça a eliminação de Hg do organismo, bem como a proteção contra sua intoxicação.

Pela importância toxicológica do Hg, seria prudente que fossem efetuados programas de monitoramento do elemento nas principais espécies de peixes comercializadas no país. O peixe constitui-se na principal forma de contaminação para o homem, o que se verifica através de seu consumo. No peixe o Hg é encontrado em sua forma mais tóxica, metil mercúrio. Esta via sendo ainda mais sensível para mulheres, quando grávidas pelo transporte do metal ao feto.

Referências Bibliográficas

AKAGI, H.; MALM, O.; BRANCHES, F. J. P. Human exposure to mercury due to gold mining in the Tapajós river basin, Amazon, Brazil: Speciation of mercury in human hair, blood and urine. **Water air and soil pollution**, v. 80, p. 85-94, 1995.

CABAÑERO, A. I.; MADRID, Y.; CÂMARA, C. Effect of Animal Feed Enriched with Se and Clays on Hg Bioaccumulation in Chickens: In Vivo Experimental Study. **J. Agric. Food Chem**, v. 53, p. 2125-2132, 2005.

CABAÑERO, A. I.; MADRID, Y.; CÂMARA, C. Selenium Long-Term Administration and Its Effect on Mercury Toxicity. **J. Agric. Food Chem**, v. 54, p. 4461-4468, 2006.

FRISK, P. Expressions of mercury-selenium interaction in vitro. Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of medicine, Uppsala, Sweden. **Acta Univ. Ups**, v. 988, 2001.

HANSEN, J. C.; KRISTENSEN, P.; AL-MASRI, S. N. Mercury/selenium interaction. **Nord. Vet-Med**, v. 33, p. 57-64, 1981.

IKEMOTO, T.; KUNITO, T.; TANAKA, H.; BABA, N.; MIYAZAKI, N.; TANABE, S. Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc and cadmium in liver. **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, v. 47, p. 402-413, 2004.

MOURA, M.A.M.; ROSA, D.S.; MORATO, D.F.; VIEIRA, M.S.; BARBIERI, G.; FERREIRA, J.R. 2004, Mercury and selenium in traíra (*Hoplias malabaricus*) from medium Tiete river, São Paulo, Brasil. *In: 7th. International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. Cd-Rom. Ljubljana, Slovenia. 4 p., 161.pdf.

PARIZEK, J.; OSTADALOVA, I. The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication. **Experientia**, v. 23, p. 142-143, 1967.

QUEVAUVILLER, P., VERCOUTERE, K., MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Certified reference material (CRM414) for the quality control of trace element analysis in plankton. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 345, n.1, p. 12-7, 1993.

RAYMOND, L. J.; RALSTON, N. V. C. Observations on the level of total Hg and Se in species common to the fisheries of Seychelles. **J. Seychelles Med. Dent**, v. 7, p. 56-60, 2004.

STORELLI, M. M.; GIACOMINELLI, S. R.; MARCOTRIGIANO, G. O. Total mercury and methylmercury in tuna fish and sharks from the south Adriatic Sea. **Italian Journal of Food Science**, v. 1, n.13, p. 101–106, 2001.

STORELLI, M. M.; MARCOTRIGIANO, G. O. Mercury speciation and relationship between mercury and selenium in liver of *Galeus melastomus* from the Mediterranean Sea. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, p. 516–522, 2002.

Anexos

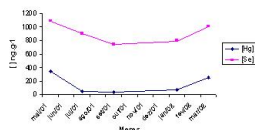


Figura I. Concentrações médias de Hg e Se totais em Pirambéba (*Serrasalbus spilopleura*) em função dos meses de coleta, represa de Barra Bonita, Médio-Tietê, SP.

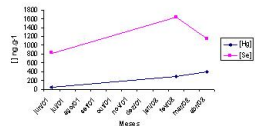


Figura II. Concentrações médias de Hg e Se totais em Pirambéba (*Serrasalbus spilopleura*) em função dos meses de coleta, represa de Barra, Médio-Tietê, SP.

Tabela I. Níveis máximos e mínimos de Hg e Se em fígado e trato digestório de Pirambóia (*Serravalinus spilotus*), referentes às coletas efetuadas na Represa de Barra Bonita e Bariri, Médio - Tietê, SP.

REPRESA DE BARRA BONITA								
Meses	Fígado				Trato Digestório			
	[Hg] ngg-1	Å ±s	[Se] ngg-1	Å ±s	[Hg] ngg-1	Å ±s	[Se] ngg-1	Å ±s
		365,9		1470,4		312,4		710,0
mai/01	462,8 - 158,8	±17,7	1790,4 - 1125,6	±213,0	438,8 - 162,9	±84,9	1089,5 - 490,2	±214,1
jul/01	117,0 - 9,5	±59,3	1499,8 - 768,3	±419,2	69,8 - 33,8	±14,9	841,5 - 102,5	±312,7
set/01	69,3 - 10,2	±34,2	1818,2 - 501,3	±520,7	27,3 - 6,6	±8,3	719,8 - 192,8	±229,8
jan/02	161,0 - 26,6	±49,5	1205,4 - 957,9	±125,4	89,2 - 35,0	±20,2	656,5 - 376,3	±115,7
mar/02	340,9 - 190,7	±55,3	1556,0 - 1040,0	±171,3	326,9 - 120,8	±75,0	1400,3 - 416,0	±322,3

REPRESA DE BARIRI								
Meses	Fígado				Trato Digestório			
	[Hg] ngg-1	Å ±s	[Se] ngg-1	Å ±s	[Hg] ngg-1	Å ±s	[Se] ngg-1	Å ±s
		81,9		1009,3		22,7		629,9
jun/01	143,3 - 22,0	±43,9	3226,3 - 34,8	±991,9	78,5 - 6,0	±22,5	968,7 - 317,0	±215,7
fev/02	544,5 - 75,1	±159,1	3462,7 - 866,0	±919,3	1128,3 - 175,0	±311,5	6517,8 - 921,0	±1995,5
abr/02	673,8 - 366,0	±105,3	1896,7 - 1156,0	±289,0	815,2 - 93,0	±240,3	1256,9 - 406,0	±364,1

Å = Concentração média (ng g-1)

±s = Desvio padrão de todos os valores