



Biodisponibilidade de Metilmercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Frações Granulométricas de Solo Contaminado Utilizando Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*
Bioavailability of Mercury, Zinc and Copper in Distinct Grain Sizes of a Contaminated Soil Using Earthworms *Eisenia andrei*

Ricardo Gonçalves Cesar^{1,2}; Silvia Gonçalves Egler¹; Helena Polivanov²; Zuleica Carmen Castilhos¹; Ana Paula de Castro Rodrigues¹ & Patricia Correa Araujo¹

¹Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT. Serviço de Desenvolvimento Sustentável, Laboratório de Ecotoxicologia Aplicada à Indústria Minerometalúrgica. Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. CCMN – Instituto de Geociências. Depto. de Geologia, Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental. Av. Brigadeiro Trompowski s/n Prédio do CCMN Bloco G Sala G1-31 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ.

E-mails: geo_ricardocesar@yahoo.com.br; segler@cetem.gov.br; hpolivanov@gmail.com,

zcastilhos@cetem.gov.br; tantufaz17@gmail.com, paraujo@cetem.gov.br

Recebido em: 30/09/2008 Aprovado em: 20/11/2008

Resumo

A contaminação ambiental por metais pesados tem despertado a atenção da comunidade científica devido aos severos danos provocados ao meio ambiente e à saúde humana. As zonas rurais de Descoberto, sul de Minas Gerais, foram submetidas à extração de ouro, utilizando técnicas rudimentares de beneficiamento mineral. Em dezembro de 2002, moradores locais constataram a presença de mercúrio metálico sobre a superfície dos solos, e em 2005 o perímetro crítico de contaminação, de apenas 8.000 m², foi delimitado pela Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM). O presente trabalho propõe a avaliação da biodisponibilidade de mercúrio, zinco e cobre em distintas frações granulométricas de uma amostra de solo coletada na área crítica de contaminação identificada pela FEAM. Para tanto, foi realizada análise granulométrica a seco do solo utilizando-se peneiras de nylon de 200 # (75 µm), 100 # (150 µm), 80 # (180 µm), 42 # (350 µm) e 10 # (1700 µm). A caracterização mineralógica foi executada por difratometria de Raios-X. Os testes de toxicidade aguda com oligoquetas seguiram as recomendações de ASTM (2004). A determinação dos metais no solo e nos oligoquetas foi efetuada por Absorção Atômica. A quantificação de metilmercúrio (MeHg) foi realizada por Cromatografia a Gás. A análise granulométrica indicou que o material possui textura extremamente arenosa. A análise química total de mercúrio (Hg), zinco (Zn) e cobre (Cu) revelaram elevadas concentrações no solo estudado, confirmando estudo previamente executado pela FEAM. Foi constatada a existência de uma afinidade entre o tamanho de partícula e o teor de metais, associada ao aumento da superfície específica de contato. Os testes de toxicidade revelaram que os oligoquetas somente absorveram Hg e Cu, e que a transposição de Zn envolveu absorção e bioacumulação para as frações granulométricas mais finas. A análise química de metais nas oligoquetas revelou que os intervalos granulométricos mais finos demonstraram maior potencial de biodisponibilidade de metais para os oligoquetas. A quantificação de MeHg denotou concentrações correspondentes a cerca de 21 a 33% do Hg total. Por fim, espera-se que os resultados possam servir como subsídio à tomada de decisão em programas de controle ambiental e de geologia médica junto à FEAM.

Palavras-chave: Biodisponibilidade; Oligoquetas; Mercúrio; Zinco; Cobre

Abstract

The scientific community has been concerned about heavy metals contamination and their effects on human health and the environment. Rural areas of Descoberto municipality, southern Minas Gerais State, were submitted to gold extraction using rudimentary techniques of mineral processing. In 2002, local population detected metallic mercury presence on soil surface, and in 2005 Environmental Foundation of Minas Gerais State (FEAM) delimited a critical contamination area. This work proposes bioavailability assessment of mercury (Hg), zinc (Zn) and copper (Cu) in distinct grain sizes of a soil sample collected into the critical area delimited by FEAM. Granulometric analysis was done using nylon sieves of 200 # (75 µm), 100 # (150 µm), 80 # (180 µm), 42 # (350 µm) and 10 # (1700 µm). Mineralogical characterization was executed using X-ray diffractometry. Earthworms acute toxicity test follows ASTM (2004) procedures. Metals determination in soil and earthworms was performed using Atomic Absorption technique. Methylmercury (MeHg) quantification was made using Gas Chromatography. Grain sizes analysis showed sand predominance. Total chemical analysis demonstrated a very high level of contamination of Hg, Zn and Cu, confirming previous studies executed by FEAM. It was observed an affinity between grain size and metals concentrations, which is related to increasing specific surface. Acute toxicity test denoted that earthworms absorbed Hg and Cu from the soil, and Zn uptake involved absorption and bioaccumulation for smaller grain sizes. Total chemical analysis of metals in earthworms revealed that finer granulometric intervals showed higher levels of heavy metals bioavailability. MeHg quantification denoted concentrations about 21 a 33% of total Hg. In conclusion, it is expected that these results can give an important support for future decisions in medical geology programs and in environmental control actions.

Keywords: Bioavailability; Earthworms; Mercury; Zinc; Copper

1 Introdução

Desde a década de 1970, a contaminação ambiental por metais pesados tem despertado a atenção da comunidade científica devido aos severos danos provocados à saúde humana e ao ambiente. Em áreas de mineração artesanal de ouro, as emissões antropogênicas de mercúrio decorrem principalmente do emprego de técnicas rudimentares de beneficiamento mineral (amalgamação e concentração gravítica). O mercúrio liberado durante esses processos é lançado para a atmosfera, e posteriormente depositado sobre a superfície dos solos ou sedimentos continentais (Kim *et al.*, 1995). O mercúrio armazenado nestes compartimentos pode ser mobilizado para os ecossistemas aquáticos, de acordo com as condições físico-químicas do ambiente, através de lixiviação química promovida pela ação de água pluvial (Wasserman *et al.*, 2001).

O mercúrio que atinge os ecossistemas aquáticos possui uma importância particular devido ao seu elevado potencial de biotransformação para metilmercúrio (MeHg), forma química muito mais tóxica quando comparada às demais espécies inorgânicas de mercúrio (Hg^0 , Hg^{+2}) (Newberne, 1974). O processo de metilação mercurial parece decorrer dos efeitos tóxicos provocados pela sua espécie inorgânica a algumas bactérias sulforedutoras, capazes de biotransformá-la para a forma metilada (Newberne, 1974).

Em áreas de garimpo de ouro, durante o processo de concentração gravítica, outros elementos químicos de elevada densidade (além do minério) podem ser concentrados, como zinco, cobre e chumbo. Sendo assim, a mineração de ouro, quando realizada de maneira inadequada, pode gerar anomalias geoquímicas dos referidos elementos, como já verificado em áreas com histórico de contaminação (Rodrigues-Filho & Maddock, 1997).

A biodisponibilidade de metais pesados em solos, em geral, encontra-se associada às suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. No que se refere aos aspectos físicos, a granulometria desempenha papel fundamental, embora a maior parte dos trabalhos até então realizados desconsiderem a influência do tamanho dos grãos na fixação do metal, como indicaram Lacerda & Solomons (1992). Segundo Lanno *et al.* (2003), a

granulometria, o conteúdo de carbono orgânico e o pH são as propriedades do solo que determinam a biodisponibilidade de substâncias tóxicas para organismos terrestres, juntamente com os elementos fisiológicos e comportamentais da biota estudada.

Durante as últimas décadas vem crescendo o interesse pelo uso de bioindicadores (biomonitores e/ou bioensaios) na avaliação do potencial tóxico de substâncias e/ou elementos químicos presentes em materiais geológicos, sobretudo metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo (Svendsen & Weeks, 1996). Para avaliar de maneira sistemática os efeitos adversos de contaminantes em ecossistemas aquáticos e terrestres, são utilizados testes de toxicidade, que consistem na avaliação da disponibilidade da substância tóxica à biota (Lanno *et al.*, 2003). 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, citogenéticas e de fertilidade.

No caso dos solos, o emprego de oligoquetas na avaliação da biodisponibilidade de substâncias tóxicas se justifica pelo fato destes organismos desempenharem papel fundamental na macro-pedofauna, e pela abundante presença de oligoquetas em solos tropicais e temperados (Nahmani *et al.*, 2007). Ademais, além de possuírem a capacidade de modificar características físicas (porosidade, permeabilidade e agregabilidade) e químicas (fertilidade) do solo, os oligoquetas servem de alimento para diversas espécies de animais (tornando-se um elo importante da cadeia trófica terrestre), ingerem grande quantidade de solo e seu tecido de preenchimento (celoma) possui elevado potencial de acumulação de metais pesados (Liu *et al.*, 2005).

A análise química do contaminante, no compartimento abiótico, fornece apenas a concentração total do elemento ou espécie química, e não traduz necessariamente a sua real disponibilidade à biota (Neuhauser *et al.*, 1985). A abordagem ecotoxicológica, acoplada ao entendimento dos atributos geoquímicos que determinam o comportamento do contaminante no ambiente, pode constituir uma alternativa inovadora na individualização da componente biodisponível da contaminação em estudos de geologia médica, bem como subsidiar a tomada de decisão em medidas de controle ambiental.

O presente trabalho propõe a avaliação da biodisponibilidade de mercúrio, zinco e cobre nas distintas faixas granulométricas de solo proveniente de uma área contaminada por garimpo de ouro abandonado, com o emprego de oligoquetas da espécie *Eisenia andrei*.

2 Área de Estudo

A área de estudo está situada no município de Descoberto, sul do Estado de Minas Gerais. Durante o século XIX áreas da zona rural da cidade foram submetidas à extração de ouro, utilizando técnicas inadequadas de beneficiamento mineral (FEAM *et al.*, 2005). Em dezembro de 2002, moradores locais constataram o aparecimento de mercúrio metálico sobre a superfície dos solos, e no ano de 2005 o perímetro crítico de contaminação (de 8.000 m²) foi delimitado pela Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM), em associação com o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) (FEAM *et al.*, 2005). Desde então, diversas instituições de pesquisa e universidades vêm efetuando diagnósticos ambientais e ecotoxicológicos nas áreas afetadas pela contaminação mercurial (Branco *et al.*, 2005; Carvalho-Filho *et al.*, 2005; Alexandre, 2006; Cesar *et al.*, 2007).

FEAM *et al.* (2005) indicaram que os solos que compreendem a área crítica de contaminação são extremamente arenosos e contêm baixos teores de matéria orgânica. Segundo esses autores, a região de Descoberto encontra-se em uma área de transição entre duas unidades geológicas bem definidas: o Complexo Juiz de Fora e a Megassequência Andrelândia. A área crítica está localizada sobre as rochas gnáissicas da Megassequência Andrelândia que, segundo FEAM *et al.* (2005), apresentam sinais de intenso intemperismo. A mineralogia essencial dessas rochas são os plagioclásio, feldspato potássico, granada, quartzo, biotita, silimanita e ortopiroxênio (Noce *et al.*, 2002 *apud* FEAM *et al.*, 2005). Essas rochas consistem no material parental para os solos da área, os quais freqüentemente são transportados ao longo das encostas.

A região de Descoberto conta ainda com generosas jazidas de bauxita, atualmente exploradas pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA).

FEAM *et al.* (2005) ainda reportam a existência de ouro de gênese primária, associada aos eventos tectônicos resultantes do cisalhamento Cataguases-Miraí. Durante o século XIX e início do século passado, de acordo com estudo histórico realizado por FEAM *et al.* (2005), a atual zona rural de Descoberto dispunha de expressivos depósitos de ouro eluvionar e aluvionar, intensamente explorados no passado. O mercúrio somente passou a ser empregado na mineração artesanal quando as pepitas de ouro tornaram-se escassas.

3 Materiais e Métodos

3.1 Coleta e Preparação da Amostra

A amostra de solo foi coletada durante campanha de campo realizada em Junho/2007. O critério para a escolha do ponto coletado foi baseado no mapa de iso-linhas de concentração de mercúrio total confeccionado por FEAM *et al.* (2005). A amostragem foi efetuada com o auxílio de trado e compôs um total de aproximadamente 30 kg de solo. Após a remoção cuidadosa de vegetais e outros detritos presentes na superfície, a amostra foi coletada a 20 cm de profundidade, acondicionada em saco plástico e armazenada em câmara fria até processamento.

Após secagem à temperatura ambiente e desagregação com o auxílio de graal e pistilo de porcelana, o fracionamento granulométrico a seco foi realizado utilizando-se peneiras de nylon de 200 # (75 µm), 100 # (150 µm), 80 # (180 µm) e 42 # (350 µm) e 10 # (1700 µm). Para a realização do peneiramento, foi utilizado o agitador vibratório orbital ROTAP, marca PRODUTEST.

Para a realização deste estudo, os seguintes intervalos granulométricos (sub-amostras) foram investigados: <1700 µm (*in Natura*), 1700-350 µm, 1700-180 µm e 1700-75 µm. A razão da escolha pelos referidos intervalos granulométricos decorreu da massa disponível para a realização dos ensaios químicos e toxicológicos e, dessa forma, algumas frações granulométricas foram misturadas. Posteriormente, visando estudar a influência de intervalos granulométricos mais finos e com massa suficiente para a realização dos experimentos, realizou-se uma nova sub-amostragem de faixas granulométricas: 350-150 µm, 350-75 µm e < 75 µm.

3.2 Teste de Toxicidade Aguda com Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*

O procedimento laboratorial adotado para o teste de toxicidade segue a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2004). Sendo assim, foram utilizadas 600 g de cada sub-amostra e de solo artificial para o controle (massa suficiente para a execução do ensaio em triplicata), sendo a umidade e pH ajustados para 45% e 7, com a adição de água destilada e de carbonato de cálcio (CaCO_3), respectivamente. A constituição do solo artificial seguiu as recomendações de OECD (1984) (70% de areia, 20% de caulim e 10% do musgo *Sphagnum*).

Antes de introduzir o total de 10 oligoquetas adultos em cada réplica, os organismos foram deixados sem alimentação sobre papel de filtro umedecido com água destilada em um recipiente de polietileno, durante 24 horas, para o purgamento do conteúdo intestinal (ASMT, 2004). Durante os 14 dias de teste em laboratório, os oligoquetas foram mantidos à temperatura de 22°C, sem alimentação e com iluminação constante. Ao final do ensaio, os oligoquetas sobreviventes foram novamente deixados para o esvaziamento do conteúdo intestinal por 24 horas (conforme o procedimento anteriormente descrito), e posteriormente enviados para a análise química.

A determinação do pH foi executada de acordo com EMBRAPA (1997), e com o emprego de equipamento da marca DIGIMED. O monitoramento da umidade foi efetuado por gravimetria (24 horas em estufa a 105 °C).

Em virtude da pouca massa disponível na fração < 75 µm, esse intervalo granulométrico não foi utilizado para a realização dos testes de toxicidade com os oligoquetas.

Os fatores de bioconcentração (FBCs) foram calculados através da razão entre a concentração total do metal nos organismos e a concentração total do metal no solo (Liu *et al.*, 2005).

Os valores de FBC para MeHg foram estimados considerando-se que 0,5% do mercúrio total (HgT) presente no solo corresponde a MeHg (Boudou & Ribeyre, 1997 *apud* Burton *et al.*, 2006). Embora os referidos autores sugiram que a

faixa de variação de MeHg naturalmente presente no solo seja de 0,5 a 1,5%, optou-se por estimar a concentração utilizando valor de 0,5% uma vez que este retrataria um ambiente de menor toxicidade para a pedofauna e um cenário menos crítico sob o viés da qualidade ambiental.

3.3 Análise Química Total

A determinação de HgT em solos e em oligoquetas foi baseada na pirólise de 0,5 gramas da amostra, sendo a determinação analítica efetuada com o analisador portátil de mercúrio LUMEX. A análise de MeHg em oligoquetas foi efetuada por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (marca Yanaco, modelo G6800), com base na metodologia proposta por Akagi *et al.* (1995). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) do Serviço de Desenvolvimento Sustentável do CETEM.

A quantificação de ferro e alumínio total (FeT e AlT) em solos, e cobre e zinco total (CuT e ZnT) em solos e oligoquetas foi realizada com a pesagem de 1 grama de amostra em béquer de vidro, e posterior solubilização com 40 mL de uma solução composta de ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e ácido perclórico (HClO_4) (2:1:1) (Mann & Ritchie, 1993). A solução obtida foi então aquecida até secar em chapa a 120°C, sendo retomada com ácido nítrico 5% (HNO_3) para medição na Absorção Atômica (marca Varian, modelo Spectra 55b). Antes de serem submetidos aos referidos procedimentos, os oligoquetas foram congelados e liofilizados. Estas análises foram realizadas nas instalações do Laboratório de Química Analítica da Coordenação de Análises Mineralis do CETEM.

3.4 Caracterização Mineralógica

A identificação dos grupos de minerais foi executada utilizando a técnica de difração de Raios-X. Os difratogramas, obtidos pelo método do pó na amostra total, foram adquiridos em um equipamento Bruker-D4endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . Foram geradas fotos em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a fração <75 µm, utilizando equipamento da marca Leica, modelo S440.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização Química e Mineralógica das Frações Granulométricas Estudadas

A caracterização mineralógica revelou que todos os intervalos granulométricos estudados acusaram as mesmas fases minerais: caulinita, quartzo e gibbsita; a exceção da fração <75 µm que acusou, além dos referidos minerais, a presença de microclina.

A presença de caulinita (Figura 1A) constitui o principal elemento que justifica a adsorção preferencial dos metais à fração silto-argilosa (< 75 µm) (Figura 1B e Tabela 1). A presença de microclina remete à mineralogia das rochas gnáissicas que compõem a Megasequência Andrelândia (Noce *et al.*, 2005 *apud* FEAM *et al.*, 2005), e que constituem o material parental para os solos da área. A presença de gibbsita também era esperada devido a ocorrência de depósitos de bauxita na região (Noce *et al.*, 2002 *apud* FEAM *et al.*, 2005), o que também explica os elevados valores obtidos para AIT (Figura 1B).

4.2 Geoquímica de Mercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Faixas Granulométricas

De acordo com o padrão de qualidade de solos proposto por CETESB (2001), o valor obtido na amostra *in natura* para HgT (Tabela 1) está enquadrado no limite de intervenção agrícola (0,5-2,5 mg/kg). O teor obtido para ZnT (Tabela 1) se encontra no intervalo de alerta ambiental (60-300 mg/kg), e o de CuT também está próximo deste intervalo (35 mg/kg). Estes dados denotam a elevada magnitude da contaminação do solo estudado, confirmando estudos previamente executados na área (Branco *et al.*, 2005; Carvalho-Filho *et al.*, 2005; Alexandre, 2006).

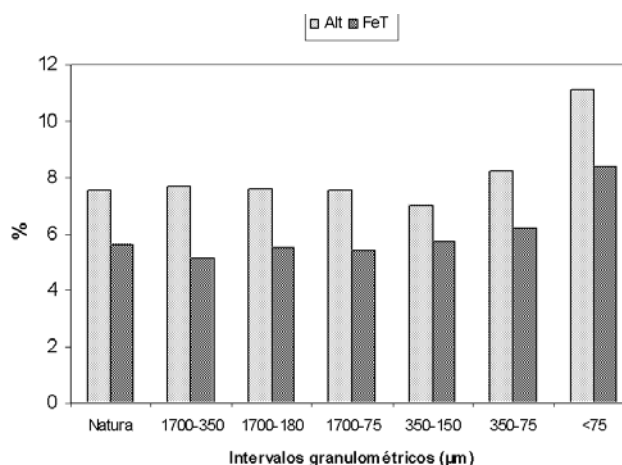
A determinação de HgT, CuT e ZnT nos distintos intervalos granulométricos revelou a existência de uma afinidade entre o tamanho de partícula e a concentração dos metais, o que está associado ao aumento da superfície específica de contato entre a amostra e o metal (Tabela 1).

A fração <75 µm, embora represente apenas 5,3 % da distribuição granulométrica (Tabela 1), fixou a maior parte do HgT (cerca de 35%). Comportamento bastante semelhante foi observado para o Cu (33%) e para o Zn (32%). A fração 1700-180 µm, apesar de

corresponder a 80,72 % da textura do solo (Tabela 1), fixou somente 21, 22 e 23%, do HgT, ZnT e CuT, respectivamente. Estas constatações podem ser justificadas pelo fato das frações mais finas possuírem elevado potencial de retenção de metais pelo fenômeno da adsorção.



A



B

Figura 1 Aspecto de argila caulinitica presente na fração < 75 µm ao MEV (A); Teor de AIT e FeT em distintos intervalos granulométricos (B).

| Intervalos Granulométricos (µm) | HgT (mg/kg) | ZnT (mg/kg) | CuT (mg/kg) | Distribuição Granulométrica (%) |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| <i>In Natura</i> | 1,155 | 65,3 | 31,3 | - |
| 1700-180 | 1,255 | 66,9 | 30,4 | 80,72 |
| 1700-350 | 1,095 | 66,9 | 30,3 | 58,91 |
| 1700-75 | 1,360 | 70,9 | 30,8 | 94,69 |
| 350-150 | 1,325 | 71,1 | 31,4 | 25,95 |
| 350-75 | 1,340 | 80,6 | 33,4 | 35,78 |
| <75 | 1,845 | 116 | 46,4 | 5,30 |

Tabela 1 Concentração de HgT, ZnT e CuT nos distintos intervalos granulométricos, incluindo a distribuição granulométrica da amostra estudada.

Biodisponibilidade de Mercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Frações Granulométricas de Solo Contaminado Utilizando Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*

Ricardo Gonçalves Cesar; Sílvia Gonçalves Egler; Helena Polivanov; Zuleica Carmen Castilhos; Ana Paula de Castro Rodrigues & Patricia Correa Araujo

4.3 Testes de Toxicidade e Transposição de Metais para Oligoquetas

Durante o teste de toxicidade, não foi observada mortalidade representativa entre as frações testadas. No entanto, foi observada transposição de metais para os organismos, sugerindo um efeito subletal de exposição ao contaminante. Os teores de HgT obtidos nos oligoquetas (Figura 2), submetidos às diferentes faixas granulométricas, revelaram concentrações que variaram de 0,36 a 0,65 mg/kg. As frações mais finas (1700-75 µm, 350-150 µm e 350-75 µm) apresentaram teores maiores quando comparados aos demais intervalos granulométricos (Figura 2). No entanto, a faixa de variação da concentração de HgT nestes intervalos finos foi de apenas 0,61 a 0,65, sugerindo teores biodisponíveis do material entre os intervalos.

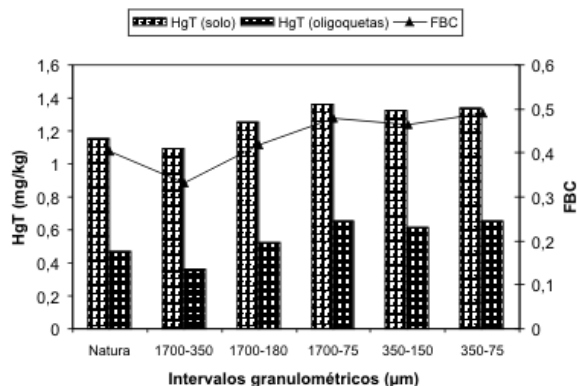


Figura 2 Mercúrio total em distintos intervalos granulométricos, em oligoquetas e Fatores de Bioconcentração (FBCs).

Liu *et al.* (2005) sugerem que valores de FBCs < 1 indicam que os indivíduos testados absorveram contaminante, mas não acumularam. FBCs ≥ 1 indicam que, além de absorção, ocorreu bioacumulação. A análise de HgT em oligoquetas (Figura 2) revelou que os organismos testados absorveram o contaminante do solo, mas não bioacumularam, visto que os FBCs não ultrapassaram o valor de 0,5. Cocking *et al.* (1991 *apud* Burton *et al.*, 2006) apontam para o fato de que os FBCs obtidos para HgT em oligoquetas são usualmente menores do que 1, e que são poucos os casos na literatura que reportam valores maiores.

A determinação de MeHg em oligoquetas (Tabela 2) revelou que a fração mais grosseira (1700-350 µm) apresentou a menor concentração da substância. Os teores de MeHg nas frações 1700-75 µm,

350-150 µm e 350-75 µm revelaram diferenças que variaram entre 0,038 e 0,042 mg/kg. A fração 1700-180 µm, apresentou teor maior que a amostra *in natura*, e as três frações mais finas (1700-75 µm, 350-150 µm e 350-75 µm) revelaram concentrações maiores do que as demais frações grossas e *in natura*.

| Intervalos Granulométricos (µm) | HgT em Oligoquetas (mg/kg) | MeHg em Oligoquetas (mg/kg) | MeHg no Solo (mg/kg) | FBC para MeHg |
|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|---------------|
| <i>In Natura</i> | 0,4660 | 0,0997 | 0,0058 | 17,19 |
| 1700-180 | 0,3630 | 0,1201 | 0,0055 | 21,84 |
| 1700-350 | 0,5240 | 0,1363 | 0,0063 | 21,63 |
| 1700-75 | 0,6530 | 0,1583 | 0,0068 | 23,28 |
| 350-150 | 0,6150 | 0,1443 | 0,0066 | 21,86 |
| 350-75 | 0,6570 | 0,1807 | 0,0067 | 26,97 |

Tabela 2 Concentração de mercúrio total em oligoquetas, metilmercúrio em oligoquetas, estimativa de metilmercúrio no solo e Fatores de Bioconcentração (FBCs) para MeHg.

Veiga & Hinton (2001) sugerem que os oligoquetas teriam a capacidade de metilar espécies divalentes de mercúrio em seu sistema digestivo, por meio da ação de bactérias redutoras de sulfato. Boudou & Ribeyre (1997 *apud* Burton *et al.*, 2006) indicam que os valores de MeHg em solos compõem cerca de 0,5 a 1,5% do HgT e que o potencial de transposição de MeHg, presente naturalmente no solo, para invertebrados terrestres é, em geral, baixo. Os valores de FBC estimados para MeHg variaram entre 17,19 e 26,97 (Tabela 2), e denotam elevadas concentrações da substância nos oligoquetas (em comparação ao percentual de MeHg disponível no solo).

Os valores obtidos neste trabalho para MeHg em oligoquetas (Tabela 2) representam cerca de 21 a 33% do HgT, e podem estar associados à metilação de formas inorgânicas do metal no trato intestinal dos organismos testados. Beyer *et al.* (1985) de fato detectaram, em condições de campo, valores de MeHg em oligoquetas muito maiores do que aqueles quantificados nos solos habitados por elas (FBCs entre 175 e 249), o que poderia ser explicado pela existência de um processo de metilação interna. Uma vez absorvido pelo intestino, o MeHg pode causar efeitos adversos à fertilidade dos oligoquetas, ao sistema imunológico, mudanças morfológicas nos casulos, e efeitos neurotóxicos capazes de inibir a regeneração de alguns tecidos (Sauvé & Fournier, 2005 e Beyer *et al.*, 1985).

Os resultados obtidos para ZnT em oligoquetas (Figura 3A) denotaram diferenças de apenas 4 a

Biodisponibilidade de Mercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Frações Granulométricas de Solo Contaminado Utilizando Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*

Ricardo Gonçalves Cesar; Sílvia Gonçalves Egler; Helena Polivanov; Zuleica Carmen Castilhos; Ana Paula de Castro Rodrigues & Patricia Correa Araujo

9 mg/kg para as frações 1700-75 µm, 350-150 µm e 350-75 µm, e que estas apresentaram teores maiores que as demais frações. Entre as frações 1700-350 µm, 1700-180 µm e *in natura* foram constatadas diferenças que variaram entre 0,1 e 3,1 mg/kg. Os indivíduos submetidos às frações mais grossas (*in natura*, 1700-350 µm e 1700-180 µm) somente absorveram Zn, mas não bioacumularam (FBCs < 1). As demais frações indicaram que a transposição do contaminante envolveu absorção e bioacumulação (FBCs > 1).

A determinação de CuT em oligoquetas (Figura 3B) demonstrou teores muito menores (na ordem de 100 vezes menos) do que as concentrações de ZnT, e os FBCs revelaram que os organismos testados somente absorveram o contaminante do solo (FBCs < 1). Lukkari *et al.* (2005) de fato constataram uma transposição de Zn muito mais efetiva em relação ao Cu em experimentos realizados com três espécies de oligoquetas submetidos a solos simultaneamente contaminados por estes metais.

A determinação de ZnT e CuT em oligoquetas (Figura 3A e 3B) revelou valores acima de 125 mg/kg para ZnT e mais de 10 mg/kg para CuT, porém sem constatação de mortalidade. Hopkin (1989 *apud* Lukkari *et al.*, 2005) atentam para a existência de um balanço cinético (transposição *versus* excreção) de metais traços essenciais (como Zn e Cu) para o metabolismo destes organismos. De acordo com esses autores, elevadas concentrações de ZnT e CuT em oligoquetas poderiam ser explicadas por um mecanismo de estocagem de reserva metabólica para

futuras demandas fisiológicas. De fato Neuhauser *et al.* (1995 *apud* Beyer *et al.*, 2006) e Spurgeon & Hopkin (2000) sugerem um aumento das taxas de excreção de Cu e Zn em solos com elevadas concentrações destes metais, seguida de um equilíbrio entre as taxas de excreção e transposição. Conforme Lukkari *et al.* (2005), o Zn desempenha papel importante no metabolismo celular, no desenvolvimento, crescimento e regeneração dos tecidos dos oligoquetas, enquanto o Cu participa no transporte de substâncias nas células e nos tecidos.

5 Conclusão

A determinação de HgT e ZnT revelou valores acima dos valores de intervenção agrícola e de alerta ambiental, respectivamente. O teor de CuT está próximo ao limite de alerta ambiental. A caracterização mineralógica revelou a presença de caulinita, quartzo e gibbsita para todas as frações granulométricas estudadas.

O teste de toxicidade indicou que o Zn foi o metal que demonstrou maior potencial de transposição para oligoquetas, seguido do Cu e Hg. O Hg não possui função metabólica para nenhum organismo vivo e, por conseguinte, apresentou o menor grau de transposição. As concentrações de MeHg em oligoquetas revelaram teores representativos de 21 a 33% do HgT, e podem estar associados à metilação de espécies inorgânicas do metal no sistema digestivo destes organismos.

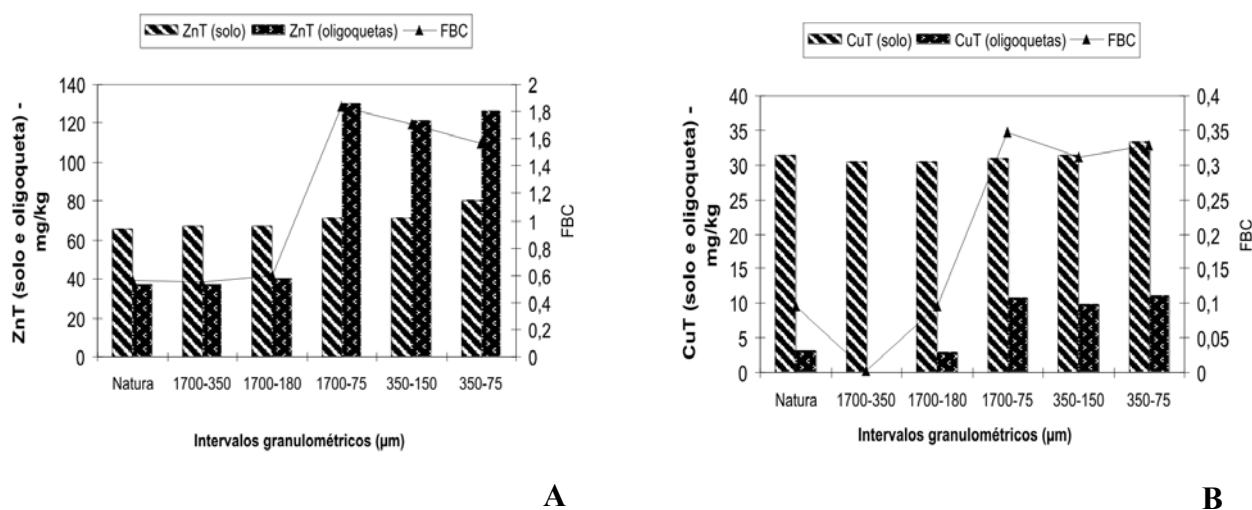


Figura 3 Zinco total (A) e Cobre total (B) em distintas frações granulométricas, em oligoquetas e Fatores de Bioconcentração (FBCs).

Biodisponibilidade de Mercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Frações Granulométricas de Solo Contaminado Utilizando Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*

Ricardo Gonçalves Cesar; Sílvia Gonçalves Egler; Helena Polivanov; Zuleica Carmen Castilhos; Ana Paula de Castro Rodrigues & Patrícia Correa Araujo

Os intervalos granulométricos mais finos (1700-75 µm, 350-150 µm e 350-75 µm) foram os que apresentaram maior potencial de biodisponibilidade de metais pesados para os oligoquetas. No entanto, os teores biodisponíveis entre os referidos intervalos não apresentaram diferenças significativas para todos os metais estudados. O Zn foi o único metal que apresentou FBCs > 1 para estas faixas granulométricas mais finas.

Em trabalhos futuros, além da quantificação de MeHg em solos, será investigada a influência de outros parâmetros físicos (porosidade, permeabilidade e umidade) e químicos (mineralogia das argilas, troca catiônica, teor de matéria orgânica e pH) do solo na toxicidade e biodisponibilidade de metais pesados para a pedofauna.

6 Referências

- Akagi, H.; Malm, O.; Kinjo, Y.; Harada, M.; Branches, F.G.P.; Pfeiffer, W.C. & Kato, H. 1995. Methylmercury Pollution in the Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 175: 85-95.
- Alexandre, S.C. 2006. *Avaliação de Área Contaminada por Mercúrio Total em Descoberto, Minas Gerais*. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Dissertação de Mestrado, p.50.
- 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*.
- Beyer, W.N.; Cromartie, E. & Moment, G.B. 1985. Accumulation of Methylmercury in the Earthworm, *Eisenia foetida*, and its Effect on Regeneration. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 35: 157-162.
- Branco, O.E.A.; Carvalho-Filho, C.A. & Trindade, M.C. 2005. Evaluation of Mercury Contamination in Soils: the Case of the Rural Area of the Municipality of Descoberto, State of Minas Gerais, Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 8, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. *Book of Abstracts*, 35p.
- Burton, D.T.; Turley, S.D.; Fisher, D.J.U.; Green, D.J. & Shedd, T.R. 2006. Bioaccumulation of Total Mercury and Methylmercury in the Earthworm *Eisenia fetida*. *Journal of Water, Air and Soil Pollution*, 170: 37-54.
- Carvalho-Filho, C.A.; Trindade, M.C. & Branco, O.E.A. 2005. Contamination by Mercury from Past Gold Mining Activities at Descoberto, State of Minas Gerais, Brazil: Historical Reconstitution. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 8, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, *Book of Abstracts*, 74p.
- Cesar, R.G.; Egler, S.G.; Ramos, A.S.; Polivanov, H.; Rodrigues, A.P.C. & Castilhos, Z.C. 2007. Teor de Mercúrio em Distintas Frações Granulométricas em Solos de Área Contaminada em Descoberto, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11, Atibaia, SP. *Resumos Expandidos*, CD-ROM.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2001. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acessado em: Março/2008.
- EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISES DE SOLO. Rio de Janeiro, RJ, 212p.
- FEAM (Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais); CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear) & CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). 2005. *Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em Decorrencia do Afloramento de Mercúrio em Dezembro de 2002*. Relatório de Progresso, Belo Horizonte, MG, 166p.
- Kim, K.; Lindberg, S.E. & Meyers, T.P. 1995. Micrometeorological Measurements of Mercury Vapor Fluxes over Background Forest Soils in Eastern Tennessee. *Atmospheric Environment*, 29: 267-282.
- Lacerda, L.D. & Solomons, W. 1992. *Mercúrio na Amazônia, Uma Bomba Relógio Química?* Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, 78p.
- Lanno, R.; Wells, J.; Conder, J.; Bradham, K. & Basta, N. 2003. The Bioavailability of Chemicals

Biodisponibilidade de Mercúrio, Zinco e Cobre em Distintas Frações Granulométricas de Solo Contaminado Utilizando Oligoquetas da Espécie *Eisenia andrei*

Ricardo Gonçalves Cesar; Silvia Gonçalves Egler; Helena Polivanov; Zuleica Carmen Castilhos; Ana Paula de Castro Rodrigues & Patricia Correa Araujo

- in Soil for Earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57: 39-47.
- Liu, X.; Chengxiao, H. & Zhang, S. 2005. Effects of Earthworm Activity on Fertility and Heavy Metal Bioavailability in Sewage Sludge. *Environment International*, 31: 874-879.
- Lukkari, T.; Astsinki, M.; Väisänen, A & Haimi, J. 2005. Toxicity of Copper and Zinc Assessed with Three Different Earthworms Tests. *Applied Soil Ecology*, 30: 133-146.
- Mann, S.S. & Ritchie, G.S.P. 1993. The Influence of pH on the Forms of Cadmium in Four West Australian Soils. *Australian Journal of Soil Research*, 31: 255-270.
- Nahmani, J.; Hodson, M.E. & Black, S. 2007. A Review of Studies Performed to Assess Metal Uptake by Earthworms. *Environmental Pollution*, 145: 402-424.
- Neuhauser, E.F.; Loehr, R.C.; Milligan, D. L. & Malecki, M.R. 1985. Toxicity of Metals to the Earthworms *Eisenia foetida*. *Biology and Fertility of Soils*. Springer-Verlag, 1: 149-152
- Newberne, P. 1974. Mercury in Fish: a Literature Review. In: CRITICAL REVIEWS IN FOOD TECHNOLOGY, p. 311-335.
- OECD (Organization for Economic Development). 1984. Guideline for Testing of Chemicals No. 207. Earthworm Acute Toxicity Test. Paris.
- Rodrigues-Filho, S. & Maddock, J.E.L., 1997. Mercury Pollution in Two Gold Mining Areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 231-240.
- Sauvè, S. & Fournier, M. 2005. Age-specific Immunocompetence of the Earthworm *Eisenia andrei*: Exposure to Methylmercury Chloride. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60: 67-72.
- Spurgeon, D.J. & Hopkin, S.P. 2000. The Development of Genetically Inherited Resistance to Zinc in Laboratory-selected Generations of the Earthworm *Eisenia fetida*. *Environmental Pollution*, 109: 193-201.
- Svendsen, C. & Weeks, J.M. 1996. Relevance and Applicability of a Simple Earthworm Biomarker of Copper Exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36: 72-79.
- Veiga, M.M. & Hinton, J. J. 2001. Methylation of Mercury-Organic Compounds by Earthworms. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, 6, Minamata, Japan, *Book of Abstracts*, 117p.
- Wasserman, J.C.; Hacon, S.S. & Wasserman, M.A. 2001. Ciclo do Mercúrio no Meio Ambiente Amazônico. *Revista Mundo e Vida*, 2: 46-53.