

1. INTRODUÇÃO

O Reservatório Rio Grande, localizado na Região Metropolitana de São Paulo, é um manancial de abastecimento de água dessa região, que fornece água a cerca de 1,7 milhões de pessoas. Ao longo dos anos, passou a ser detectado mercúrio em seu sedimento, oriundo de contribuição antrópica, principalmente em sua parte leste, próximo às cidades de Rio Grande da Serra e Ribeirão Pires.

Além de efeitos prejudiciais à biota, as altas concentrações de Hg reportadas levaram à preocupação quanto à presença de compostos organomercuriais no sedimento. O termo organomercurial engloba todos os compostos nos quais o átomo de Hg está ligado a radicais orgânicos. Os mais encontrados neste compartimento ambiental são o Metilmercúrio (H₃C-Hg-X, onde X pode ser Cl-, S-2, OH- ou outro ligante) e o dimetilmercúrio (H₃C-Hg-CH₃), existindo ainda outras formas orgânicas. Dentre os compostos orgânicos, o metilmercúrio corresponde à cerca de 90% da forma orgânica de Hg em sedimentos, dependendo das características locais, e os organomercuriais correspondem de 0,1 a 1,5% do Hg total em sedimentos. Sabe-se que os organomercuriais são potencialmente muito mais tóxicos do que as formas metálicas e inorgânicas do Hg. Devido a estes fatos surgiu a necessidade de se avaliar as concentrações de Hg total e orgânico no sedimento superficial deste reservatório.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas amostras de sedimento coletadas em 4 pontos, em 4 campanhas, de setembro de 2008 a janeiro de 2010. Os pontos 1 e 2 estão localizados, conforme indicado na Fig. 1 e descritos em Franklin et al. (2011a). As amostras de sedimento coletadas foram quantificadas em relação à concentração de Hg total pela técnica de CV AAS sendo as amostras previamente digeridas de acordo com a metodologia 3051A da EPA.



Figura 1. Localização dos pontos de amostragem

O termo mercúrio orgânico (Hg orgânico) neste trabalho engloba todos os organomercuriais presente na amostra. Uma grande vantagem deste método reside na possibilidade de quantificação de todos os organomercuriais disponíveis, e não somente o metilmercúrio, além de permitir a quantificação deste grupo com técnicas mais simples, como CV AAS ou CV AFS, dispensando os métodos cromatográficos geralmente necessários para a quantificação de metilmercúrio.

O Hg orgânico é separado da amostra conforme adaptação de BISINOTI et al. (2006) e determinado por CV AAS. A amostra é tratada com HCl 2 mol L⁻¹ e diclorometano. Após separar a fase orgânica, adiciona-se água desionizada com 1 ml de HNO₃ e elimina-se o diclorometano pela passagem de N₂. Adiciona-se BrCl para destruição do Hg orgânico, oxidando este para Hg inorgânico (bivalente), e posteriormente adiciona-se cloridrato de hidroxilamina para eliminação do excesso de cloro. O Hg é determinado por CV AAS, utilizando-se o SnCl₂ para posterior redução do Hg bivalente em Hg metálico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

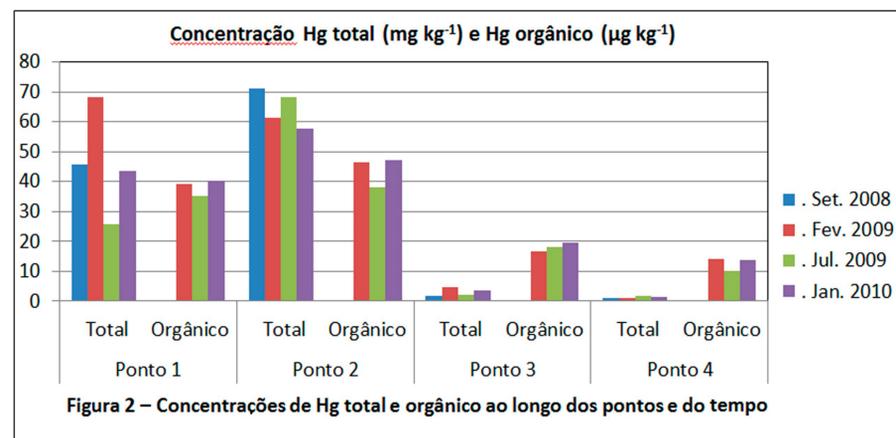
A validação das metodologias, em termos de precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência BCR CRM 580 e IAEA 405, com valores certificados para Hg total e metilmercúrio. Tais materiais apresentaram recuperações médias de suas concentrações de Hg total e metilmercúrio (determinado como Hg orgânico) de 96,3% e 106,6% respectivamente para o IAEA 405, e 96,2% e 84,8% respectivamente para o BCR CRM 580.

Em relação às quantificações de Hg total e orgânico, os resultados estão apresentados na Tabela 1, com suas respectivas incertezas. Verifica-se que nos pontos 1 e 2 o sedimento apresenta uma concentração de Hg total alta, diminuindo-se gradativamente nos pontos 3 e 4. Tais valores decrescem ao longo do eixo do reservatório, ou seja, do ponto 1 para o ponto 4, mas ainda assim algumas vezes superior ao valor estabelecido para PEL pelo Ministério de Meio Ambiente do Canadá e resolução CONAMA 344/2004 que estabelecem o valor de 0,486 mg kg⁻¹ de Hg como limite para prováveis efeitos tóxicos para a biota. Em relação às concentrações de Hg orgânico, estas também decrescem ao longo do eixo do reservatório, com comportamento similar ao Hg total. A figura 2 ilustra melhor o comportamento da concentração de Hg no reservatório.

TABELA 1 – Concentrações de Hg total e orgânico no reservatório do Rio Grande

Pontos	Parâmetros	Campanhas			
		Set. 2008	Fev. 2009	Jul. 2009	Jan. 2010
Ponto 1	Hg total (mg kg ⁻¹)	45,7 ± 1,0	68,3 ± 0,9	25,9 ± 1,0	43,4 ± 1,5
	Hg orgânico (µg kg ⁻¹)	-----*	39,3 ± 3,8	35,2 ± 2,9	40,1 ± 3,5
Ponto 2	Hg total (mg kg ⁻¹)	71,3 ± 1,2	61,5 ± 0,9	68,1 ± 0,9	57,6 ± 0,8
	Hg orgânico (µg kg ⁻¹)	-----*	46,3 ± 3,2	38,0 ± 3,9	47,2 ± 3,9
Ponto 3	Hg total (mg kg ⁻¹)	1,9 ± 0,4	4,5 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3,7 ± 0,2
	Hg orgânico (µg kg ⁻¹)	-----*	16,7 ± 2,0	18,0 ± 2,1	19,4 ± 2,9
Ponto 4	Hg total (mg kg ⁻¹)	-----*	1,02 ± 0,09	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1
	Hg orgânico (µg kg ⁻¹)	-----*	14,2 ± 2,1	< 10,0	13,8 ± 12,3

-----* = Não determinado



4. CONCLUSÕES

As altas concentrações tanto de Hg total quanto de Hg orgânico levam a preocupações no sentido destes compostos estarem bioacumulando e/ou biomagnificando no ambiente, principalmente na região dos pontos 1 e 2, onde são maiores. É necessário dar continuidade ao monitoramento do reservatório, principalmente em relação aos organomercuriais, visto este trabalho ser pioneiro na quantificação destes compostos neste local, além de avaliar a tendência de ocorrer metilação de Hg, analisando os fatores que possam provocar tanto a metilação do Hg como a desmetilação dos organomercuriais.

