

TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO E BIOACUMULAÇÃO EM *CRASSOSTREA RHIZOPHORAE* EM MANGUEZAL PERNAMBUCANO

Paula Renata Muniz Araújo¹
Fernando Bruno Vieira da Silva²
William Ramos da Silva³
Franklone Lima da Silva⁴
Caroline Miranda Biondi⁵

INTRODUÇÃO

Solos de manguezais podem ser enriquecidos por metais pesados por meio da disposição indiscriminada de efluentes urbanos e industriais nos rios que pode resultar na perda de biodiversidade e na biomagnificação de metais na cadeia trófica com consequente risco à saúde humana (JAISHANKAR et al., 2014; KEHRIG et al., 2011).

Considerando os efeitos deletérios dos metais em organismos vivos do ecossistema manguezal, muitos estudos são direcionados à avaliação de matrizes biológicas para identificar e monitorar impactos ocasionados por estes contaminantes (AHMED et al., 2011; BANCI et al., 2017; KURANCHIE-MENSAH et al., 2016). Organismos capazes de acumular metais em seu interior refletem uma resposta à contaminação do local, bem como o potencial de serem adotados como indicadores biológicos da qualidade do ambiente. Podem ser utilizados com o objetivo de verificar os impactos da presença do contaminante durante um período ou na comparação de locais sob suspeita de contaminação (MARKERT et al., 2003).

Os bivalves, por exemplo, são bastante utilizados no monitoramento de locais contaminados por metal (BRIANT et al., 2017; BURIOLI et al., 2017) por serem amplamente distribuídos geograficamente, apresentarem disponibilidade de informações sobre o ciclo de vida e reprodução, apresentarem sensibilidade às alterações do ambiente, serem fáceis de coletar, estarem presentes continuamente no local contaminado, apresentarem valor social para a população local (USEPA, 1990).

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivos avaliar os teores de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em solos, bem como a bioacumulação de metais em ostras no manguezal do Rio Botafogo, presente na Região Metropolitana do Recife – PE.

Foram selecionados seis locais de amostragem na extensão do manguezal. Em cada local, foram coletadas três amostras de solos (0,00 – 0,04 m) e 20 indivíduos de ostra (*Crassostrea rhizophorae*). As ostras foram lavadas; o tecido mole foi retirado, liofilizado e macerado para posterior análise. Subamostras de solo foram secas em estufa a 40°C e, posteriormente, maceradas em almofariz de ágata. As matrizes ambientais foram submetidas à

¹Doutora em Ciência do Solo, Engenheira Agrônoma da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, paula.cienciasolo@gmail.com;

²Bolsista de Pós – doutorado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), no departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, ferbruno01@yahoo.com.br;

³Doutorando em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, williamramos_17@hotmail.com;

⁴Mestrando em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, franklone@hotmail.com;

⁵Professora adjunta do Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco – PE, carolinebiondi@yahoo.com.

digestão ácida em forno de micro-ondas. Os teores dos metais foram determinados em ICP-OES. A partir dos resultados, foram calculados os fatores de bioacumulação solo-biota (FBSB) para cada metal.

Os metais no solo apresentaram, em ordem decrescente, a seguinte tendência: $Fe > Cr > Zn > Cu > Pb > Ni$, com teores médios de 36445,0; 74,5; 63,0; 30,5; 27,5 e 19,1 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. Com relação à ostra, os teores médios (\pm desvio padrão) foram $225,1 \pm 91,0$ (Zn); $63,6 \pm 25,9$ (Fe); $2,4 \pm 0,8$ (Cu); $0,13 \pm 0,01$ (Ni); $0,11 \pm 0,03$ (Cr) $mg\ kg^{-1}$. Dentre os metais avaliados, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) preconiza limites máximos apenas para o Pb em bivalves e, neste caso, os teores de Pb nas ostras avaliadas foram menores do que o limite de quantificação. Os fatores de acumulação solo – biota (FASB) para os metais foram inferiores a 1, exceto para o Zn. Os FASBs para o Zn variaram de 6,3 – 13,8, indicando que a espécie *C. rhizophorae* poderia ser utilizada no biomonitoramento da contaminação por Zn. Desta forma, conclui-se que os solos de manguezal do Rio Botafogo podem ser fonte de contaminação para a macrobiota e que a transferência de Zn do solo para *C. rhizophorae* pode estar associada à dinâmica deste metal no solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar os teores de metais em solos de manguezal do Rio Botafogo, bem como a bioacumulação em ostras coletadas do local, foram coletadas amostras de solo (0-4 cm) em 6 áreas sob as espécies vegetais *Rhizophora mangle* (E1, E2 e E3) e *Laguncularia racemosa* (E4, E5 e E6). Em cada área de coleta, 4 amostras simples de solo e 20 indivíduos de *C. Rhizophorae* (4 a 5 cm de comprimento) com 3 repetições biológicas foram coletadas. Os materiais coletados foram transportados em caixas térmicas para evitar alterações químicas.

Em laboratório, as amostras de solo foram secas em estufa a 35°C até peso constante e, posteriormente, destorroadas, maceradas em almofariz de ágata, peneiradas em peneira de malha de 0,15 mm e armazenadas para análise. As ostras foram lavadas e, em seguida, abertas com o auxílio de espátula e o tecido comestível foi retirado e liofilizado por 48 h, homogeneizado, macerado e armazenado até o momento da análise.

Amostras de solo secas e peneiradas foram pesadas (0,500 g) e submetidas à digestão total utilizando ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico ($HClO_4$) na proporção de 1:2:1 em sistema aberto a temperatura de 250°C. Posteriormente, foi realizada dissolução dos resíduos com 5 mL de ácido clorídrico concentrado (ALVAREZ et al., 2001). O extrato foi filtrado e diluído em balões certificados de 25 mL com água ultrapura.

O controle de qualidade da análise foi realizado pelo uso de amostras em branco e de sedimento estuarino certificado (NIST - New York/New Jersey Waterway Sediment) com teores conhecidos de todos os metais em estudo. As recuperações obtidas foram: Cr (66,80%), Cu (94,25%), Fe (93,82%), Ni (70,47%), Pb (80,95%) e Zn (72,01%). As análises foram realizadas em duplicata.

Amostras de tecido comestível de *C. rhizophorae* de cada área foram pesadas (0,500 g) e digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (35%) em forno de micro-ondas a 180°C por 10 minutos. Os extratos foram filtrados e diluídos em balões de 25 mL. Para fins de avaliação dos riscos de consumo de ostras contaminadas, os teores de metais encontrados na matriz biológica foram comparados com os valores preconizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), com base em massa úmida. Portanto, os teores encontrados foram divididos por um fator de 5,88. Este fator foi calculado, considerando a umidade média de 83%.

Os teores de Cr, Cu, Fe, Pb e Zn nos extratos foram dosados por espectroscopia de emissão ótica com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com

sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os limites de quantificação das análises (LQ) foram determinados utilizando método preconizado pelo INMETRO (2010).

Para avaliar o acúmulo de metais pelas ostras, foram calculados os fatores de acumulação solo-biota (FASB), de acordo com a equação abaixo:

$$FASB = \frac{M (ostra)}{M (solo)}$$

Onde FASB corresponde ao Fator de Acumulação Solo-Biota, M (ostra) é o teor do metal m encontrado no tecido mole dos bivalves (mg kg^{-1} em base de massa úmida) e M (solo) é o teor médio do metal m no solo (mg kg^{-1} em base de massa úmida) na profundidade de 0-4 cm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os metais no solo apresentaram, em ordem decrescente, a seguinte tendência: $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$, com teores médios de 36445,0; 74,5; 63,0; 30,5; 27,5 e 19,1 mg kg^{-1} , respectivamente. Os teores médios encontrados para todos os metais avaliados no manguezal Botafogo ultrapassaram em até 2,6 vezes as concentrações de metais em solos de manguezal próximos, situados sob contexto geológico semelhante e com mínima interferência antrópica, indicando que há aporte antrópico de metais no local. Não foi observada tendência de acúmulo de metais nos solos em função da espécie vegetal. Em contrapartida, verificou-se um gradiente de concentração de metais em função da posição da área de coleta no estuário. Áreas com menor acúmulo estão próximas da foz do rio (0-2,5 km), ao passo que as áreas com maior concentração de metais estão situadas a 8 km da foz.

Os valores de metais em ostras variaram, em mg kg^{-1} (em base de massa úmida), de 163,3 a 363,8 para Zn; de 43,83 a 104,76 para Fe; de 1,35 a 3,30 para Cu; 0,12 a 0,14 para Ni; 0,08 a 0,14 para Cr; e abaixo do limite de quantificação ($< 0,046 \text{ mg kg}^{-1}$) para Pb. Além disso, não apresentaram um padrão definido em função da posição fisiográfica e vegetação, o que indica que o acúmulo é condicionado por outros fatores, a exemplo da disponibilidade do metal no solo. Os teores de Pb encontrados em tecido comestível de *Crassostrea rhizophorae* não oferecem riscos à saúde humana, podendo ser consumidos sem restrições, de acordo com o limite máximo preconizado pela ANVISA (1,5 mg kg^{-1} em base de massa úmida).

Os Fatores de Acumulação Solo-Biota (FASB) para os metais foram menores que 1, exceto para o Zn. Este resultado indica que, de maneira geral, a bioacumulação de metais nos bivalves é baixa. Isto pode ser decorrente da baixa disponibilidade de metais no solo, minimizando a transferência do metal para a água, de onde as ostras absorvem metais diretamente. Para o Zn, o FASB variou de 6,3 a 13,8, indicando que *Crassostrea rhizophorae* constitui-se um bioacumulador do elemento, como verificado em outros estudos envolvendo espécimes do gênero (JONATHAN et al., 2017; RIZO et al., 2010). O alto potencial de bioacumulação de Zn pela ostra pode estar associado à maior disponibilidade do elemento no solo em detrimento de outros.

Apesar da ANVISA não indicar um limite máximo para Zn, órgãos de segurança alimentar de outros países estipularam um teor máximo de ingestão tolerável (TIT), que não oferece risco de efeito adverso. No caso dos Estados Unidos, o valor para Zn é de 300 mg dia^{-1} , considerando um adulto acima de 20 anos (TRUMBO et al., 2001). A comparação com esta referência indica que o consumo de ostras provenientes do manguezal do Rio Botafogo não

oferece risco à saúde humana já que seria necessário o consumo de 73 ostras ao dia para exceder o TIT.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os solos de manguezal do Rio Botafogo podem ser fonte de contaminação para os bivalves. O teor médio de Pb encontrado no tecido comestível de ostras foi abaixo do valor preconizado pela ANVISA. Verificou-se o potencial de bioacumulação de Zn pela espécie *C. rhizophorae* que, possivelmente, está associado à dinâmica e alta disponibilidade deste metal no solo.

Palavras-chave: Ambiente costeiro; Contaminação; Metal-traço; Estuário, Mangue

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013: dispõe sobre o regulamento técnico sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos.** Brasília, 2013.

AHMED, K.; MEHEDI, Y.; HAQUE, R.; MONDOL, P. Heavy metal concentrations in some macrobenthic fauna of the Sundarbans mangrove forest, south west coast of Bangladesh. **Environmental Monitoring Assessment**, Dordrecht, v. 177, p. 505-514, 2011.

ALVAREZ, J. R. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILHA, A. R.; MOLINA, R. J.; VERA, S. Q. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

BANCI, K. R. S; MORI, G. M.; OLIVEIRA, M. A.; PAGANELLI, F. L.; PEREIRA, M. R.; PINHEIRO, M. A. A. Can environmental pollution by metals change genetic diversity? *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) as a study case in Southeastern Brazilian mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 116, n. 1-2, p. 440-447, 2017.

BRIANT, N.; CHOUVELON, T.; MARTINEZ, L.; BRACH-PAPA, C.; CHIFFOLEAU, J. F.; SAVOYE, N.; SONKE, J.; KNOERY, J. Spatial and temporal distribution of mercury and methylmercury in bivalves from the French coastline. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 114, n. 2, p. 1096-1102, 2017.

BURIOLI, E. A. V.; SQUADRONE, S.; STELLA, C.; FOGLINI, C.; ABETE, M. C.; PREARO, M. Trace element occurrence in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* from coastal marine ecosystems in Italy. **Chemosphere**, Oxford, v. 187, p. 248-260, 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008).** Brasília, 2010. 20p. (revisão 3).

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, Bratislava, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

JONATHAN, M. P.; MUNÓZ-SEVILLA, N. P.; GÓNGORA-GÓMES, A. M.; VARELA, R. G. L.; SUJITHA, S. B.; ESCOBEDO-URÍAS, D. C.; RODRÍGUEZ-ESPINOSA, P. F.; VILLEGAS, L. E. C. Bioaccumulation of trace metals in farmed pacific oysters *Crassostrea gigas* from SW Gulf of California coast, Mexico. **Chemosphere**, Oxford, v. 187, p. 311-319, 2017.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAETA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 377-384, 2011.

KURANCHIE-MENSAH, H.; TEYSSIE, J.; OBERHÄNSLI, F.; TUMNOI, Y.; POUIL, S.; WARNAU, M.; METIA, M. Bioconcentration of Ag, Cd, Co, Mn and Zn in the mangrove oyster (*Crassostrea gasar*) and preliminary human health risk assessment: a radiotracer study. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 97, p. 413-417.

MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. (Ed.). **Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications**, Amsterdam: Elsevier, 2003. 1017 p.

RIZO, O. D.; REUMONT, S. O.; FUENTE, J. V.; ARADO, O. D.; PINO, N. L.; RODRÍGUEZ, K. D.; MEDERO, D. R.; RUDNIKAS, A. G.; CARBALLO, G. A. Copper, Zinc and Lead Enrichments in Sediments from Guacanayabo Gulf, Cuba, and Its Bioaccumulation in Oysters, *Crassostrea rhizophorae*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Nova York, v. 84, p. 136-140, 2010.

TRUMBO, P.; YATES, A. A.; SCHLICKER, S.; POOS, M. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 101, n. 3, p. 294-301, 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1990. **Criteria for choosing indicator species for ecological risk assessment at Superfund sites**. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em 10 de dezembro de 2017.