

BIOACUMULAÇÃO DE METAIS PESADOS EM ESPÉCIES DE MANGUE NO LITORAL DE PERNAMBUCO, BRASIL

Paula Renata Muniz Araújo¹
Djennyfer Karolaine de Melo Ferreira²
Diogo Henrique de Sá Ximenes³
Fernando Bruno Vieira da Silva⁴
Caroline Miranda Biondi⁵

INTRODUÇÃO

Solos de manguezais são reconhecidos por seu papel como dreno de metais pesados limitando a difusão destes contaminantes para outros compartimentos ambientais, como recursos hídricos e biota (LIU et al., 2014). O potencial do solo de manguezal em reter metais depende, principalmente, do potencial de oxirredução, pH, fração granulométrica, influência da maré, condições hidrodinâmicas, salinidade, aporte e labilidade da matéria orgânica do solo e posição na paisagem. Variações destes atributos podem conduzir o solo a ser uma fonte secundária de metais, liberando-os no ambiente (BODIN et. al., 2013; BASTAMI et. al., 2014; HARBISON et al., 1986).

A depender dos compartimentos geoquímicos aos quais os metais estão associados (livres no sistema, associados a carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, complexados pela matéria orgânica ou precipitados na forma de sulfetos) pode haver transferência de elementos do solo para plantas de mangue (ANALUDDIN et al., 2017; MACHADO et al., 2002), trazendo risco de toxidez às plantas. No entanto, a exposição aos contaminantes não implica, necessariamente, em contaminação, visto que podem existir mecanismos de tolerância específicos ou formas químicas do elemento não absorvidas pelos organismos (CAÇADOR et al., 2012). Em situações em que ocorre absorção, as plantas podem funcionar como indicadores biológicos por acumularem os contaminantes proporcionalmente à biodisponibilidade ambiental dos metais no tempo (SILVA et al., 2006). A capacidade de absorção de metais tóxicos por plantas de mangue vem sendo amplamente investigada, indicando seu potencial como fitoextratora (PAZ-ALBERTO et al., 2014) e fitoestabilizadora de metais (BERNINI et al., 2010), além de do seu potencial como indicadora biológica de áreas sob suspeita de poluição.

Os objetivos deste estudo foram: (I) Determinar os teores totais de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em perfis de solo (0,0-0,30 cm) sob *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*; (II) Investigar a transferência de metais pesados do solo para a parte aérea de espécies de mangue. Foram realizadas coletas de perfis de solo, 0-30 cm, em 6 áreas, sendo três sob o domínio de *R. mangle* e três sob *L. racemosa*. Amostras de folhas também foram coletadas. Subamostras de

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

²Mestranda em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, jennyfer.ferreira@ymail.com;

³Graduando em Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural de Pernambuco, diogohenriqueximenes@gmail.com;

⁴Bolsista 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;

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

solo e folha foram submetidas a digestão ácida e os teores totais de metais determinados nos extratos por espectrometria de emissão ótica (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Hg). O Coeficiente de Acumulação Biológica (CAB) foi calculado para avaliar o potencial de bioacumulação de metais por espécies de mangue.

Nos solos, verificou-se teores médios de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn de 69,5; 29,0; 4,0; 18,0; 26,5 e 63,0 mg kg⁻¹ para áreas sob *R. mangle* e 73,0; 32,0; 5,0; 19,0; 29,0 e 66,0 mg kg⁻¹, para áreas sob *L. racemosa*, respectivamente. Metais nas folhas foram, de maneira geral, superiores em *L. racemosa* quando comparados a *R. mangle*. Apenas *L. racemosa* apresentou potencial como bioindicadora de Hg. Os Coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) foram inferiores a 1, o que demonstra baixa transferência dos metais do solo para o tecido foliar. Portanto, nenhuma das espécies vegetais avaliadas apresenta potencial de bioacumulação de metais. Isto pode ser decorrente tanto da baixa disponibilidade de metais pesados nos solos, limitando a absorção pela planta como de mecanismos de exclusão utilizados pela espécies vegetais avaliadas, ocorrendo acúmulo de metais na raiz.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de manguezal avaliada, adjacente aos limites do estuário do Rio Botafogo, está situada na costa do nordeste do Brasil, em Pernambuco. O rio, com extensão de 51 km e recurso hídrico mais importante dentre os rios litorâneos da região, contém o principal reservatório de água para o abastecimento da população local.

Para avaliar a bioacumulação de metais em espécies de mangue, foram coletadas amostras de solo (0-30 cm) em diferentes posições em relação à foz, contemplando 2 espécies vegetais predominantes: *R. mangle* (R1, R2 e R3) e *L. racemosa* (L1, L2 e L3).

Em cada área foram coletadas quatro amostras simples, utilizando tubos PVC acoplados a um amostrador específico para solos inundados. As amostras foram transportadas nos tubos de coleta na posição vertical e em caixa térmica com gelo. Em laboratório, as amostras de solo foram homogeneizadas, secas em estufa (35°C), pulverizadas e peneiradas (Ø 0,15 mm). Subamostras (0,500 g) foram submetidas à digestão total por meio de ataque triácido: ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) e ácido perclórico (HClO₄) em sistema aberto com chapa aquecedora a 250°C, e dissolução dos resíduos com 5 mL de ácido clorídrico concentrado (ALVAREZ et al., 2001). 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 variaram de 72 a 94%.

Cerca de 50 a 60 folhas do terceiro ramo de três árvores adultas (*R. mangle* ou *L. racemosa*) foram selecionadas em campo, considerando três repetições por área. Em laboratório, as folhas foram submetidas à lavagem e, posteriormente, secas em estufa a 35°C até apresentar peso constante. O material vegetal foi triturado em moinho de facas Willey. Subamostras de folhas (0,500 g) foram digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (35%) em forno de micro-ondas durante 10 minutos a 180°C. Os extratos foram filtrados e diluídos em balões de 25 mL. A qualidade da análise foi verificada utilizando-se amostras em branco e de planta (NIST - Spinach Leaves 1570a) com valores certificados dos elementos, exceto Cr. As análises foram realizadas em duplicata.

Os teores de Cr, Cu, Ni, 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. Os teores de Hg foram determinados por espectrômetro de absorção atômica com geração de vapor frio utilizando o borohidreto de sódio a 0,2% como agente redutor. Os limites de detecção das análises (LD) foram determinados utilizando método preconizado pelo INMETRO (2010).

O potencial de bioacumulação de metais por *R. mangle* e *L. racemosa*, foi verificado por meio do cálculo do Coeficiente de Acumulação Biológica (CAB) em cada área, conforme equação abaixo:

$$CAB = \frac{M (\text{folhas})}{M (\text{solo})}$$

Onde M (folhas) é referente à concentração média de metal nas folhas de planta (mg kg^{-1}) e M (solo) diz respeito ao teor médio de metal (mg kg^{-1}) encontrado nos solos avaliados (0-30 cm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos solos, verificou-se teores médios de Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn de 69,5; 29,0; 4,0; 18,0; 26,5 e 63,0 mg kg^{-1} para áreas sob *R. mangle* e 73,0; 32,0; 5,0; 19,0; 29,0 e 66,0 mg kg^{-1} , para áreas sob *L. racemosa*, respectivamente. Observou-se também um gradiente de concentração para Hg, Pb e Zn nos solos sob em função da posição das áreas de coleta no estuário. As áreas R1 e L1, próximas à foz do Rio Botafogo, apresentaram os valores mais baixos desses metais, ao passo que nas áreas R3 e L3, foram encontrados os teores mais elevados. Para Ni, Pb e Zn, o gradiente de concentração foi verificado, apenas, em solos sob *R. mangle*.

Os teores de metais nas folhas de *R. mangle* e *L. racemosa* seguiram a seguinte ordem decrescente, em mg kg^{-1} : Zn > Cu > Ni > Cr > Hg. Os teores variaram, em mg kg^{-1} , de 2,9 a 7,1 para Zn; 0,6 a 2,1 para Cu; 0,09 a 1,7 para Ni, 0,05 a 0,7 para Cr e 0,024 a 0,073 para Hg. Os valores para Pb foram abaixo do limite de detecção, exceto para a área L2, com valor médio de 2,78 mg kg^{-1} . De maneira geral, foram verificados teores de metais mais elevados em folhas de *L. racemosa* em relação às de *R. mangle*, considerando que a comparação foi realizada entre vegetações na mesma posição em relação à foz (R1 e L1; R2 e L2; R3 e L3). Esta tendência foi observada por Bernini et al. (2010) ao comparar teores de macro e micronutrientes nestas duas espécies e verificar maior capacidade de bioacumulação de metais pela espécie *L. racemosa*. Os teores de Cu e Zn nas folhas foram próximos aos encontrados por Bernini et al. (2006), ao investigar a composição de macro e micronutrientes em espécies de mangue.

Dentre os metais avaliados, apenas o Hg apresentou relação entre os teores encontrados no solo e na planta. Em áreas sob *L. racemosa*, houve uma tendência direta e positiva entre os teores de Hg no solo e na planta, indicando que à medida que a concentração de Hg aumenta no solo, há incremento na absorção do elemento pela planta. Em áreas sob *R. mangle*, esta relação não foi verificada. Este resultado indica que a *L. racemosa* tem potencial para ser utilizada como indicadora da contaminação por Hg em áreas de manguezal.

Os coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) para os metais avaliados foram abaixo de 1,0, valor mínimo para considerar as espécies como bioacumuladoras. Portanto, nenhuma das espécies vegetais avaliadas apresenta potencial de bioacumulação de metais. Estes resultados são justificados pelo baixo potencial de translocação de metais para a parte aérea destas espécies de mangue devido, possivelmente, à baixa disponibilidade dos elementos no solo e ao acúmulo de metais nas raízes (ZHOU et al., 2011). Um dos mecanismos responsáveis pela transferência limitada dos metais contidos no solo e/ou raízes para a parte aérea diz respeito à alterações na anatomia de raízes em resposta à contaminação por metais (SOUZA et al., 2014a, b). A formação de placas de ferro na superfície das raízes também pode condicionar o transporte de metais para as folhas (DU et al., 2013; LI et al., 2017; PI et al., 2011), ora aumentando a absorção pela planta, ora imobilizando os metais em sua estrutura. A formação destas placas de ferro ocorre na superfície de raízes adaptadas à ambientes encharcados (a exemplo de

Rhizophora e *Laguncularia*) (DU et al., 2013; TRIPATHI et al., 2014) e estas podem agir como barreira ao transporte de metais para as folhas devido a afinidade dos oxi-hidróxidos de ferro por diversos metais como o Cr, Pb e Zn, como observado por Machado et al. (2005). Os autores verificaram a ocorrência de placas de ferro em raízes de mudas de *Avicennia schaueriana*, *L. racemosa* e *R. mangle*, sendo sugerido que as placas são o principal mecanismo de exclusão de metais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Metais nas folhas foram, de maneira geral, superiores em *L. racemosa* quando comparados a *R. mangle*. Apenas *L. racemosa* apresentou potencial como bioindicadora de Hg. Os Coeficientes de Acumulação Biológica (CAB) inferiores a 1 indicam que nenhuma das espécies vegetais avaliadas apresenta potencial de bioacumulação de metais. A baixa transferência dos metais do solo para o tecido foliar é devido, possivelmente, à baixa disponibilidade de metais pesados nos solos, limitando a absorção pela planta, e aos mecanismos de exclusão utilizados pela espécies vegetais, ocorrendo acúmulo de metais na raiz.

Palavras-chave: *Rhizophora mangle*; Metal-traço; Bioindicador, Contaminação; *Laguncularia racemosa*.

REFERÊNCIAS

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.

ANALUDDIN, K.; SHARMA, S.; JAMILI; SEPTIANA, A.; SAHIDIN, I. Heavy metal bioaccumulation in mangrove ecosystem at the coral triangle ecoregion, Southeast Sulawesi, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 125, n. 1-2, p. 472-480, 2017.

BASTAMI, K. D.; BAGHERI, H.; KHEIRABADI, V.; ZAFERANI, G. G.; TEYMORI, M. B.; HAMZEHPOOR, A.; SOLTANI, F.; HAGHPARAST, S.; HARAMI, S. R. M.; GHORGHANI, N. F.; GANJI, S. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 262-267, 2014.

BERNINI, E.; DA SILVA, M. A. B.; CARMO, T. M. S.; CUZZUOL, G. R. F. Chemical composition of sediments and leaves of mangrove species at the São Mateus river estuary, Espírito Santo State, Brazil. **Brazilian Journal of Botany**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 689-699, 2006.

BERNINI, E.; DA SILVA, M. A. B.; CARMO, T. M. S.; CUZZUOL, G. R. F. Spatial and temporal variation of the nutrients in the sediment and leaves of two Brazilian mangrove species and their role in the retention of environmental heavy metals. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 22, n. 3, p. 177-187, 2010.

BODIN, N.; N'GOM-KÂ, R.; KÂ, S.; THIAW, O. T.; TITO DE MORAIS, L.; LE LOC'H, F.; ROZUEL-CHARTIER, E.; AUGER, D.; CHIFFOLEAU, J. F. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 2, p. 150-157, 2013.

CAÇADOR, I. COSTA, J. L.; DUARTE, B.; SILVA, G.; MEDEIROS, J. P.; AZEDA, C.; CASTRO, N.; FREITAS, J.; PEDRO, S.; ALMEIDA, P. R.; CABRAL, H.; COSTA, M. J. Macroinvertebrates and fishes as biomonitors of heavy metal concentration in the Seixal Bay (Tagus estuary): Which species perform better?. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 19, p. 184-190, 2012.

DU, J.; YAN, C.; LI, Z. Formation of iron plaque on mangrove Kandalar. *Obovata* (SL) root surfaces and its role in cadmium uptake and translocation. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 74, n. 1, p. 105-109, 2013.

HARBISON, P. A. T. Mangrove muds—a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 17, n. 6, p. 246-250, 1986.

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

LI, R.; XU, H.; CHAI, M.; QIU, G. Y. Distribution and accumulation of mercury and copper in mangrove sediments in Shenzhen, the world's most rapid urbanized city. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 188, n. 2, p. 87, 2016.

LIU, J.; WU, H.; FENG, J.; LI, Z.; LIN, G. Heavy metal contamination and ecological risk assessments in the sediments and zoobenthos of selected mangrove ecosystems, South China. **Catena**, Amsterdam, v. 119, p. 136-142, 2014.

MACHADO, W.; GUEIROS, B. B.; LISBOA-FILHO, S. D.; LACERDA, L. D. Trace metals in mangrove seedlings: role of iron plaque formation. **Wetlands Ecology and Management**, Dordrecht, v. 13, n. 2, p. 199-206, 2005.

MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E. V.; OLIVEIRA, R. R.; LACERDA, L. D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 44, n. 11, p. 1277-1280, 2002.

PAZ-ALBERTO, A. M.; CELESTINO, A. B.; SIGUA, G. C. Phytoremediation of Pb in the sediment of a mangrove ecosystem. **Journal of soils and sediments**, Heidelberg, v. 14, n. 1, p. 251-258, 2014.

PI, N.; TAM, N. F. Y.; WONG, M. H. Formation of iron plaque on mangrove roots receiving wastewater and its role in immobilization of wastewater-borne pollutants. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 63, n. 5-12, p. 402-411, 2011.

SILVA, C. A. R.; SMITH, B. D.; RAINBOW, P. S. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). **Marine Environmental Research**, Oxford, v. 61, n. 4, p. 439-455, 2006.

SOUZA, I.; BONOMO, M. M.; MOROZESK, M.; ROCHA, L. D.; DUARTE, I. D.; FURLAN, L. M.; ARRIYABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Adaptive plasticity of *Laguncularia racemosa* in response to different environmental conditions: integrating chemical and biological data by chemometrics. **Ecotoxicology**, Dordrecht, v. 23, n. 3, p. 335-348, 2014a.

SOUZA, I.; MOROZESK, M.; DUARTE, I. D.; BONOMO, M. M.; ROCHA, L. D.; FURLAN, L. M.; ARRIVABENE, H. P.; MONFERRÁN, M. V.; MATSUMOTO, S. T.; MILANEZ, C. R. D.; WUNDERLIN, D. A.; FERNANDES, M. N. Matching pollution with adaptive changes in mangrove plants by multivariate statistics. A case study, *Rhizophora mangle* from four neotropical mangroves in Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 108, p. 115-124, 2014b.

TRIPATHI, R. D.; TRIPATHI, P.; DWIVEDI, S.; KUMAR, A.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; NORTON, G. J.; NAUTIYAL, C. S. Roles for root iron plaque in sequestration and uptake of heavy metals and metalloids in aquatic and wetland plants. **Metallomics**, Cambridge, v. 6, n. 10, p. 1789-1800, 2014.

ZHOU, Y. W.; PENG, Y. S.; LI, X. L.; CHEN, G. Z. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments. **Environmental Earth Sciences**, Nova York, v. 64, n. 3, p. 799-807, 2011.