



ESTUDO DE BIOACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMOSTRAS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS FLUTUANTES DO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, SÃO PAULO

Suellen N. Coutinho¹ (M), Ana Maria G. Figueiredo¹, Gilson A. Quináglia²

1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, suellen.n.coutinho@hotmail.com

2 – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, São Paulo, SP

Resumo: Foram avaliados os teores dos elementos potencialmente tóxicos As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em quatro espécies de macrófitas flutuantes em três pontos do Reservatório Guarapiranga, com o objetivo de estimar a extensão da contaminação neste ambiente. Os resultados obtidos foram comparados a valores de referência para plantas aquáticas e a maioria dos elementos apresentou valores acima dos valores de referência. A ANOVA mostrou diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta, para a maioria dos elementos, indicando maior concentração dos elementos analisados no ponto localizado no braço do rio Embu Guaçu, um dos principais afluentes do reservatório. A análise estatística não indicou, em geral, diferenças em relação ao acúmulo dos elementos analisados entre as espécies de plantas. A análise de Componentes Principais (CP) sugere que os elementos As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, inclusos na CP1, podem ser uma indicação de uma possível origem comum dos mesmos. A CP2 incluiu os elementos Cd, Cu e Zn. Deve-se ressaltar que o Cu tem sido aplicado frequentemente como algicida (sulfato de cobre) no reservatório e a CP3 incluiu apenas o Mn, sugerindo um comportamento diferenciado desse elemento.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos, macrófitas flutuantes, reservatório Guarapiranga.

Bioaccumulation of potentially toxic elements in floating aquatic macrophytes of Guarapiranga reservoir, São Paulo.

Abstract: The present study aims to assess the contamination of potentially toxic elements in floating aquatic macrophytes of the Guarapiranga reservoir, to provide a more current diagnosis of this important and strategic environment.

Keywords: Potentially toxic elements, floating macrophytes, Guarapiranga reservoir

Introdução

A contaminação em ambientes aquáticos por elementos traço oriundos de atividades antrópicas tem sido motivo de grande preocupação neste tipo de ecossistema. Além do aumento de concentração de elementos metálicos, a eutrofização é certamente um outro grande problema, uma vez que favorece a floração de algas. No Brasil, o esgoto doméstico consiste na principal fonte de entrada de nutrientes, o que por sua vez agrava o processo de eutrofização, tendo como consequência o crescimento excessivo de macrófitas aquáticas (Pompêo 2008b; Xing et al. 2013). Os nutrientes mais importantes para as macrófitas são o nitrogênio e o fósforo, os quais são encontrados em grande quantidade no esgoto doméstico e nos resíduos das cidades. Dessa forma, em ambientes onde há abundância de nutrientes e luz, sua proliferação pode ocorrer de forma descontrolada, como já aconteceu e como ocorre atualmente na represa Guarapiranga (Pompêo 2008a).

As macrófitas são definidas como plantas superiores de tamanho macroscópico presentes em ambientes aquáticos e podem ser classificadas de acordo com a forma em que se encontram no ambiente: macrófitas aquáticas emersas, com folhas flutuantes, submersas enraizadas, submersas livres e flutuantes. Esse grupo de vegetais desempenha funções essenciais para a manutenção da vida. São responsáveis pela oxigenação da água, são refúgio e fonte de alimento para muitas

espécies, atuam como filtros e podem proteger as margens dos corpos d'água contra a erosão. Seu crescimento varia de acordo com as condições climáticas, com as concentrações de nutrientes e o espaço livre entre as plantas, entre outros fatores (Cetesb 2011; Esteves 1988; Pompêo 2008a). Essas plantas aquáticas são largamente utilizadas como bioindicadoras da qualidade da água de ambientes lênticos e lóticos e desempenham um papel muito importante na acumulação de elementos metálicos, ao lado dos sedimentos. A presença de macrófitas pode fornecer algumas informações sobre o ambiente no qual estão inseridas. As espécies popularmente conhecidas como aguapé, alface d'água e orelha-de-rato são indicadoras de ambientes aquáticos impactados e se desenvolvem melhor em locais com alta concentração de matéria orgânica (Cetesb 2011; Núñez et al. 2011; Pompêo 2008a). Em virtude dessas características, as macrófitas são utilizadas para monitoramento de ambientes aquáticos pela utilização de ensaios químicos da matriz vegetal para determinar a bioacumulação de contaminantes (Cetesb 2011). No presente estudo, foram avaliados os teores de metais potencialmente tóxicos e elementos traço em quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes de três pontos da represa Guarapiranga, visando estimar a extensão da contaminação no reservatório, para fornecer um diagnóstico mais atual deste importante e estratégico ambiente.

Experimental

Local de Estudo e Amostragem

O Reservatório Guarapiranga está localizado a sudoeste da Região Metropolitana de São Paulo, pertencendo à UGRHI 6 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo). A amostragem foi realizada em três pontos de coleta ao longo da represa, em três semanas consecutivas e em duas campanhas de coleta para os mesmos pontos: março e abril de 2016 (campanha 1) e setembro de 2016 (campanha 2), permitindo uma melhor avaliação da área de estudo. Nas duas campanhas, foram coletadas quatro espécies de macrófitas aquáticas flutuantes: *Eichhornia crassipes* (Aguapé), *Pistia stratiotes* (Alface d'água), *Salvinia herzogii* (Salvinia, Orelha-de-rato) e *Salvinia molesta* (Salvinia, Orelha-de-rato). Essas espécies foram observadas nos três locais de coleta, com exceção da *S. molesta*, que foi encontrada somente no Ponto 01.

Coleta, Preparo das Amostras e Análise Química

As amostras de macrófitas foram coletadas manualmente, armazenadas em sacos plásticos de polímero inerte e mantidas sob refrigeração. No laboratório, as macrófitas foram colocadas em sacos de papel para secar em estufa à $40 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingir massa constante, foram pulverizadas por moinho de facas e armazenadas em sacos de polietileno. O preparo das amostras foi realizado conforme o método recomendado pela Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*) denominado EPA Method 3052 (US EPA 1996). As técnicas analíticas utilizadas foram a Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES e ICP MS, respectivamente), Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) e Análise Direta de Mercúrio (DMA). O controle de qualidade analítico foi realizado por meio de análise dos materiais de referência certificados *Peach Leaves* (NIST SRM 1547) e *Tomato Leaves* (NIST SRM 1573a). Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados e o erro relativo variou entre 1 e 28%, para todas as técnicas analíticas utilizadas.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Tabela 1) foram comparados com valores de referência estabelecidos por Outridge e Noller para Plantas Vasculares Aquáticas (do inglês, *Freshwater Vascular Plants – FVPs*). Esses valores de referência são concentrações de elementos traço em plantas aquáticas

provenientes de ambientes não contaminados e valores máximos em plantas aquáticas de ambientes impactados (Outridge e Noller 1991). Os resultados que excederam os valores de referência para FVPs estão destacados em negrito na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Comparação dos resultados de elementos traço em macrófitas (mg kg⁻¹, n = 3) com valores de referência para Plantas Vasculares Aquáticas (FVPs)

Ponto 01	² As	² Cd	¹ Co	¹ Cr	³ Cu	⁴ Hg	³ Mn	² Ni	² Pb	² Se	¹ Zn
<i>Eichhornia crassipes</i>	3,52	0,22	2,7	5,9	19	0,03	1130	6,76	3,24	0,46	80
<i>Pistia stratiotes</i>	2,07	0,13	1,6	3,8	13	0,02	788	2,81	2,14	0,44	66
<i>Salvínia herzogii</i>	4,53	0,12	2,7	7,9	13	0,03	1071	4,57	4,16	0,51	36
<i>Salvínia molesta</i>	3,68	0,19	2,8	6,4	10	0,03	1180	3,15	3,61	0,45	63
Ponto 02	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>Eichhornia crassipes</i>	1,93	0,22	1,9	4,3	48	0,02	1419	2,32	2,95	0,40	49
<i>Pistia stratiotes</i>	1,62	0,10	1,3	2,7	21	0,02	1467	1,57	2,07	0,43	32
<i>Salvínia herzogii</i>	1,80	0,15	1,1	3,8	34	0,02	1576	1,58	2,38	0,30	32
Ponto 03	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
<i>Eichhornia crassipes</i>	1,26	0,30	1,0	3,0	251	0,02	1309	1,81	2,50	0,34	63
<i>Pistia stratiotes</i>	1,03	0,58	0,9	2,7	256	0,02	1048	1,84	4,60	0,49	54
<i>Salvínia herzogii</i>	1,03	0,25	0,9	3,7	359	0,02	890	1,51	2,23	0,29	36
*Valores de referência (FVPs)	2,7	1,0	0,32	4,0	7,9	0,5	370	4,2	6,1	1,0	52
*Valores máximos (FVPs)	1200	90	350	65	190	19	8730	290	1200	21	7030

1 – INAA; 2 – ICP MS; 3 – ICP OES; 4 – Análise Direta de Mercúrio.

*(Outridge e Noller 1991).

O ponto 1 apresentou uma quantidade maior de valores acima dos valores de referência para FVPs, em comparação com os demais pontos. Este ponto está localizado no braço do rio Embu Guaçu, um dos principais afluentes do reservatório. As concentrações encontradas para Cd, Hg, Pb e Se não excederam os valores de referência para FVPs nos três pontos e para todas as espécies de plantas analisadas. O ponto 3 apresentou valores de Cu acima dos valores máximos para FVPs em ambientes impactados para todas as espécies analisadas. A *E. crassipes* foi a espécie que apresentou mais valores acima dos valores de referência para FVPs em todos os pontos analisados.

Comparação entre as concentrações médias de elementos traço em macrófitas por ponto de coleta e por espécie de planta

A Análise de Variância (*One-Way ANOVA*) foi aplicada para comparar as médias das concentrações de 11 elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) entre os três pontos de coleta e entre as quatro espécies de macrófitas flutuantes. O teste *a posteriori* de Bonferroni foi utilizado para verificar quais pares de médias mostraram-se estatisticamente diferentes. As médias das concentrações dos elementos Cd, Mn, Ni, Pb e Se não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os três locais de coleta analisados. Para os elementos As, Co, Cr e Hg foram observadas diferenças estatisticamente significativas para as médias das concentrações entre o ponto 1 e os demais pontos. O elemento Zn apresentou diferença estatisticamente significativa para as médias das concentrações entre os pontos 1 e 2. Para o elemento Cu, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre o ponto 3 e os demais pontos. Para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Se não foram observadas diferenças estatisticamente significativas para as médias das concentrações entre as quatro espécies de macrófitas analisadas. O elemento Co apresentou diferença estatisticamente significativa para as

médias das concentrações entre as espécies *P. stratiotes* e *S. molesta*. O elemento Zn apresentou diferença estatisticamente significativa para as médias das concentrações entre as espécies *E. crassipes* e *S. herzogii*.

Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais reduziu a dimensão do conjunto de dados referentes às concentrações dos elementos determinados em macrófitas aquáticas, projetando as variáveis originais em um número menor de variáveis, chamadas de Componentes Principais (CP). A partir desta análise foram extraídas as três primeiras componentes, que representam cerca de 75,0 % da variância total dos dados.

Na Fig. 1, está apresentado o gráfico tridimensional das três primeiras componentes extraídas. Conforme indicado no gráfico, a CP1 é representada por As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, a CP2 é representada por Cd, Cu e Zn e Mn representando a CP3. O grupo representado pela CP1 apresentou fortes correlações positivas na análise de correlação de Pearson e para o grupo representado pela CP2, o par Cd-Cu apresentou forte correlação positiva na análise citada.

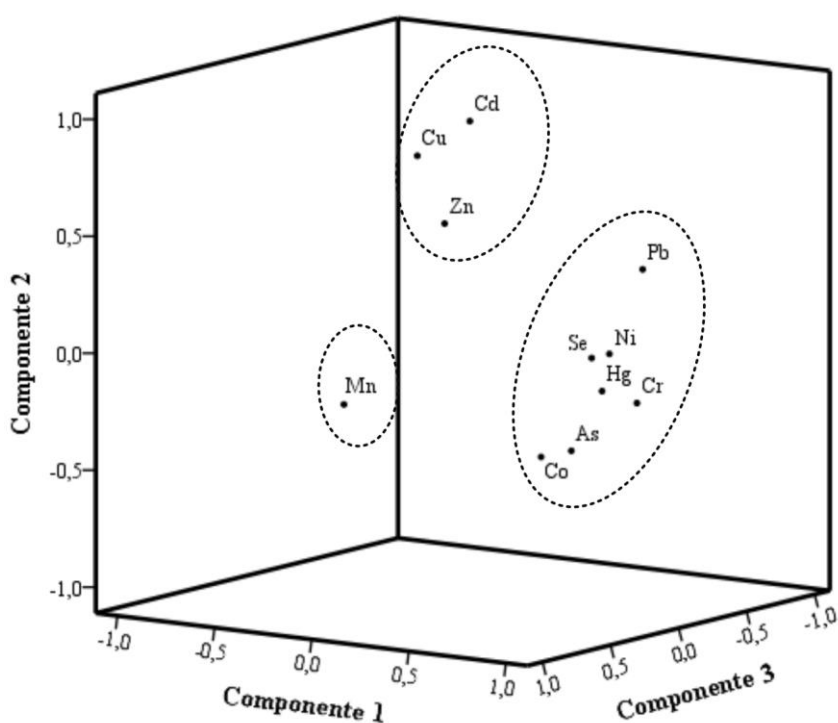


Figura – 2 Gráfico tridimensional das três Componentes Principais extraídas para os dados de macrófitas nos três pontos de coleta

As fortes correlações para As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se sugerem a possibilidade de uma fonte em comum desses elementos no local de estudo. Esses elementos apresentaram cargas fatoriais mais elevadas na CP1, que sozinha representa cerca de 46,0% da variância total existente. O segundo grupo (CP2) representa alguns nutrientes essenciais para as plantas (Cu e Zn), com exceção do Cd. No entanto, as concentrações encontradas para Cu e Zn nas macrófitas ultrapassaram os valores de referência para plantas aquáticas em ambientes não impactados, e para o elemento Cu no ponto 3, as concentrações excederam os valores máximos para ambientes impactados. Deve-se ressaltar que o Cu tem sido aplicado frequentemente como algicida (sulfato de cobre) no reservatório. O terceiro grupo (CP3) é composto apenas pelo Mn, o que sugere um comportamento diferenciado para este elemento, indicando uma origem distinta dos demais elementos.

Conclusões

Os resultados mostraram que a maioria dos elementos analisados nas macrófitas apresentou valores acima dos valores de referência para plantas vasculares aquáticas em ambientes não impactados. A Análise de Variância mostrou diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta, para a maioria dos elementos, indicando maior concentração dos elementos analisados no ponto localizado no braço do rio Embu-Guaçu (Ponto 1). No geral, a análise estatística não indicou diferenças estatisticamente significativas em relação ao acúmulo dos elementos analisados entre as espécies de macrófitas flutuantes. A Análise de Componentes Principais apresentou fortes correlações para os elementos As, Co, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, que compõe a CP1, sugerindo uma possível origem em comum desses elementos. A CP2 incluiu os elementos Cd, Cu e Zn. A CP3 incluiu apenas o Mn, sugerindo um comportamento diferenciado desse elemento e uma origem diferente dos demais elementos. As altas concentrações de Cu encontradas nas macrófitas, em especial no ponto 3, podem ser explicadas pela frequente aplicação do algicida sulfato de cobre na região onde a SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) realiza a captação de água no reservatório.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao CNPq pelo apoio financeiro e à CETESB pelo suporte na coleta e análise das macrófitas.

Referências Bibliográficas

- Cetesb. 2011. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. Companhia Ambiental Do Estado de São Paulo.* São Paulo: CETESB; Brasília: ANA.
- Esteves, Francisco de Assis. 1988. *Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência.*
- Núñez, S. E Romero, J. L Marrugo Negrete, J. E Arias Rios, Hernan R. Hadad, e M. A. Maine. 2011. "Hg, Cu, Pb, Cd, and Zn Accumulation in Macrophytes Growing in Tropical Wetlands." *Water, Air, & Soil Pollution* 216 (1–4): 361–73. doi:10.1007/s11270-010-0538-2.
- Outridge, P. M., and B. N. Noller. 1991. "Accumulation of Toxic Trace Elements by Freshwater Vascular Plants." In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 121:1–63. doi:10.1007/978-1-4612-3196-7_1.
- Pompêo, M. 2008a. "Macrófitas: As Plantas Aquáticas da Guarapiranga e a Qualidade de Nossas Águas." *Revista do projeto Yporã: Proliferação de plantas aquáticas na represa do Guarapiranga*, maio. Acessado em 10 janeiro, 2017. http://ecologia.ib.usp.br/portal/dmdocuments/Revista_Projeto_Ypora_macrofitas.pdf.
- . 2008b. "Monitoramento E Manejo de Macrófitas Aquáticas." *Oecologia Brasiliensis* 12 (3): 406–24. Acessado em 12 fevereiro, 2016. <https://revistas.ufrj.br/index.php/oa/article/view/5734/4320>.
- US EPA. 1996. "Method 3052 - Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices." *US EPA - United States Environmental Protection Agency.*
- Xing, Wei, Haoping Wu, Beibei Hao, Wenmin Huang, and Guihua Liu. 2013. "Bioaccumulation of Heavy Metals by Submerged Macrophytes: Looking for Hyperaccumulator in Eutrophic Lakes." *Environmental Science & Technology* 47: 4695–4703. doi:10.1021/es303923w.