



Rui Boaventura

Investigador Principal, LSRE, Faculdade de Engenharia UP; bventura@fe.up.pt

Ramiro Martins - Professor Adjunto Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, IPB; rmartins@ipb.pt

M. Fernanda Campos - Assistente Convidada, Faculdade de Medicina UP; fielos@med.up.pt

Musgos aquáticos como bioindicadores da contaminação por metais pesados: aplicação à bacia hidrográfica do Rio Ave

Num cenário realista, o uso de metais pelo homem começou a afectar seriamente o ambiente durante a Revolução Industrial. Hoje, duzentos anos mais tarde, encontramos-nos na "Idade da Remoção de Metal" e todos nós temos consciência dos riscos associados a uma disseminação não controlada de metais pesados no ambiente e, em particular, nos meios hídricos.

Introdução

A dispersão de metais devida quer a fenómenos naturais (lixiviação e desagregação de rochas ígneas ou metamórficas, águas de drenagem decorrentes de precipitação), quer a actividades humanas (descargas de águas residuais urbanas e industriais, emissões gasosas), ocorre nos diferentes compartimentos ambientais: água, ar e solo.

A presença de metais pesados nas águas superficiais é hoje um facto incontestável. De facto, a monitorização da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, bem como o controlo e a vigilância sanitária das águas de consumo humano têm evidenciado a presença de diversos iões metálicos em concentrações que são muito variáveis no tempo e no espaço. Os iões metálicos são encarados como sérios poluentes do meio aquático devido ao seu carácter persistente, à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações e, ainda, à facilidade com que se in-

corporam nas cadeias alimentares, com a consequente bioacumulação nos organismos. Esta última característica torna-os particularmente perigosos para o ser humano, dado situar-se no topo de uma série de cadeias alimentares. Alguns dos principais riscos para a saúde são apresentados na tabela 1. Os musgos aquáticos têm demonstrado ser um dos mais aptos bioindicadores existentes no ecossistema aquático.

Tem-se verificado (Phillips, 1980; Gonçalves *et al.*, 1994; Martins e Boaventura, 1998) que cumprem todos os critérios de bom indicador da presença de iões metálicos no meio hídrico: fácil colheita, tolerância a elevadas concentrações de metal, fácil manipulação em laboratório, acumulação de quantidade de metal suficiente para uma análise sem pré-concentração e uma correlação simples entre a concentração de metal acumulado e a concentração no meio circundante.

continua na pág. 2



A bacia do Ave localiza-se numa das zonas mais pluviosas do país, apresentando valores médios anuais de 1800 ml/m². Devido a esta região apresentar uma elevada taxa de industrialização, têm sido registados alguns problemas com a qualidade da água.

Possuem, além disso, uma elevada capacidade para acumular metais em solução aquosa, devido à ausência de cutícula nos seus tecidos e à abundância de sítios para permuta de cátions nas paredes das suas células (Ruhling and Tyler, 1970). Têm sido utilizadas com sucesso diversas espécies de musgos como bioindicadores da contaminação por metais pesados em ecossistemas aquáticos (Tyler, 1990; Siebert et al, 1996; Gonçalves et al, 1994).

Retomando o trabalho efectuado por Gonçalves et al, 1994, foram determinados os teores de um grupo de metais em musgos aquáticos colhidos em vários locais da bacia hidrográfica do rio Ave. Foi feita uma classificação e ordenação, em termos de contaminação, dos diversos locais de amostragem com base em factores de contaminação e num Índice de poluição metálica. Os resultados foram ainda comparados com os obtidos anteriormente.

Área de estudo

O rio Ave tem uma extensão de aproximadamente 98 km e a sua bacia de drenagem (Fig. 1), situada no Norte de Portugal, abrange uma área de cerca de 1388 km² (Gonçalves et al, 1992). Os afluentes mais importantes são o

rio Vizela (47 km de comprimento e 342 km² de área de drenagem), na margem esquerda e o rio Este (52 km e 246 km² de área de drenagem), na margem direita.

Os rios Pelhe e Pele correm praticamente lado a lado, tendo ambos uma extensão de cerca de 20 km e áreas de drenagem de 44 e 61 km², respectivamente. Cobrindo uma área de 59 km² e com um comprimento de 20 km, aparece o rio Selho.

A bacia do Ave localiza-se numa das zonas mais pluviosas do país, apresentando valores médios anuais de 1800 ml/m². Devido a esta região apresentar uma elevada taxa de industrialização, têm sido registados alguns problemas com a qualidade da água. O sector com maior implantação é o têxtil, absorvendo cerca de 70% da população que trabalha na indústria. Outras indústrias com significado são os curtumes, manufactura de borracha, produção de plásticos e revestimento metálico (cromagem, niquelagem). Uma percentagem significativa dos efluentes industriais ainda é descarregada directamente nos rios com tratamento inadequado.

Amostragem

Foram seleccionadas 4 estações de amostragem no rio Ave (AV), 3 no rio

Tabela 1 – Riscos de alguns metais pesados para a saúde humana (Campos, 1998)

Cádmio	Efeitos deletérios a nível esquelético, cardiovascular e hepático. DPOC, enfise- ma e doença tubular crónica; relação com tumores pulmonares.
Chumbo	Toxicidade para o sistema nervoso; múltiplos efeitos hematológicos. Nos adultos, neuropatia periférica e/ou nefropatia crónica. Hipertensão arterial. São também órgãos-alvo os aparelhos gastrointestinal e reprodutor.
Cobre	A intoxicação por este elemento pode originar anemia hemolítica. Os sintomas de envenenamento agudo, que pode ser fatal, são vômitos, hematemeses, hipotensão, melenas, coma e icterícia.
Cromo	Lesões tubular e glomerular agudas. Reacções alérgicas da pele. Associado a cancro do aparelho respiratório
Ferro	Letal em doses médias de 200 a 250 mg/kg de peso corporal, mas houve casos fatais (necrose hemorrágica da mucosa dos estômago) com 40 mg/kg.
Mercurio	Os efeitos deletérios principais são de índole neurotóxica.
Niquel	Toxicidade pulmonar. Dermatite. Carcinogéneo do aparelho respiratório (por exposição ocupacional).
Zinco	A intoxicação não é comum. Diarreia e mal-estar gastrointestinal.

Este (ES), 2 no rio Vizela (VZ) e as restantes 3 em pequenos afluentes (rios Pele, PL; Pelhe, PH; Selho, SH). Nesta escolha foram tidos em consideração factores como a existência de dados anteriores, a presença de musgos aquáticos no local, a proximidade de fontes poluidoras conhecidas e de captações de água para abastecimento público e a acessibilidade ao rio para a colheita das amostras. O conjunto de metais seleccionados (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn) pretende ser representativo da contaminação esperada face ao tipo de efluentes industriais conhecidos na área.

Métodos analíticos

Para a análise dos metais, as amostras de musgo (Fig. 2) foram digeridas com HNO₃, em bombas de digestão PARR colocadas dentro de um forno

de micro-ondas, durante um tempo e uma potência previamente determinados como suficientes para a solubilização do metal (Martins e Boaventura 1998). A concentração de metal foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica (EAA). Os metais: Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn foram determinados com chama ar-acetilénica num espectrofotómetro GBC 902. Para a determinação do Hg foi usado um espectrofotómetro PYE UNICAM SP9, com gerador de hidretos UNICAM VP90.

Resultados e discussão

Na tabela 2 são apresentadas as quantidades de metal por unidade de massa de musgo, registadas nas 12 estações de amostragem localizadas na bacia do rio Ave, para as duas campanhas realizadas (Março e Maio de 1998).

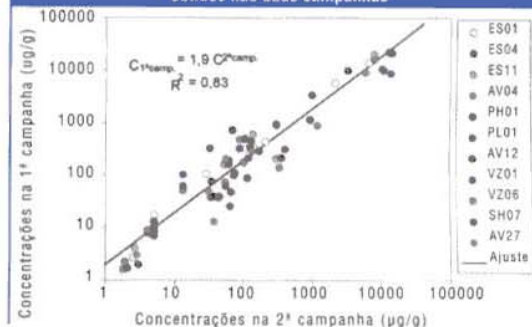
Figura 1- Bacia de drenagem do rio Ave. Estações de amostragem

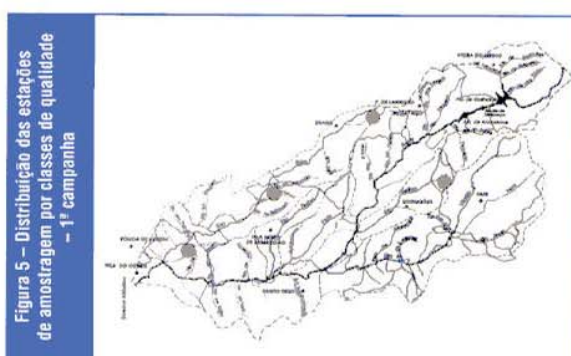
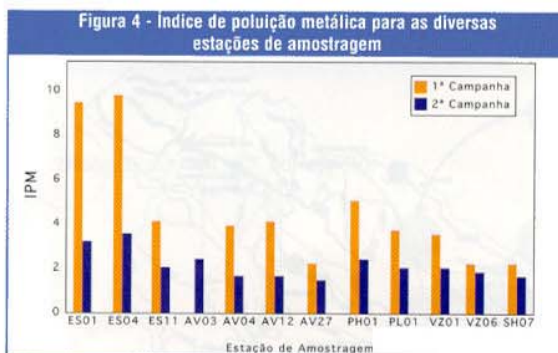


Figura 2 - Musgo aquático (Fontinalis antipyretica)



Figura 3 - Relação linear entre os resultados globais obtidos nas duas campanhas





Tendo em conta os resultados obtidos, a maior acumulação de metal nos musgos verificou-se para o Fe, com 22 424 µg.g-1, e a menor para o Hg, com 1,6 µg.g-1, ambas na primeira campanha. Da análise dos locais mais contaminados por cada um dos metais é possível estabelecer a seguinte ordenação para a acumulação:

$Fe > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd > Hg$

Na primeira campanha, nas estações do rio Este foram obtidos teores relativamente elevados de vários metais, excepção feita ao crómio: estação ES01 (Cd, Cu, Ni e Zn), estação ES04 (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e estação ES11 (Cu, Fe e Hg).

Para o crómio, os valores mais elevados foram registados no rio Av (AV12), a jusante da confluência do rio Selho,

com o Ave e, para o ferro, ocorreram nos rios Pele e Pelhe (PH01 e PL01).

A forte contaminação verificada no rio Este é, muito provavelmente, resultado de descargas de efluentes industriais não tratados, provenientes de unidades de revestimento metálico localizadas na área urbana de Braga. Quanto à elevada contaminação por crómio registada em Santo Tirso (AV12) presume-se que seja consequência de descargas a montante, concretamente para o rio Selho, das

indústrias de curtumes e cromagens aí sedeadas.

A segunda campanha realizou-se no mês de Maio, em que se registou forte pluviosidade, com o conseqüente aumento dos caudais dos rios, que se traduziu numa menor acumulação. Comparando os resultados com os da primeira campanha, é no rio Este que se continuam a registar os valores mais elevados de Cu, Ni e Zn; de salientar ainda, nas estações ES01 e ES04, uma contaminação por Cr. Manteve-se na

confluência dos rios Pele e Pelhe com o Ave a elevada contaminação por Fe, a que se juntou uma nova estação no rio Ave, AV03. Aqui registou-se ainda a concentração mais elevada de Cr. De salientar o aumento de contaminação por Zn no rio Ave, AV04.

Da comparação dos resultados das duas campanhas constata-se que existe uma relação aproximadamente linear, sendo os valores da primeira campanha, em média, 1,9 vezes superiores aos da segunda (Fig. 3).

TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES DE METAL REGISTRADAS NAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM NA BACIA DO AVE.

Estação de Amostragem	Concentração de metal no musgo (mg.g-1) - 1ª / 2ª campanha															
	Cd		Pb		Cu		Cr		Fe		Hg		Ni		Zn	
ES01	18	5	110	28	442	198	326	102	14176	6147	2.7	2.5	344	134	5932	1984
ES04	13	5	194	59	926	277	298	160	16608	7345	2.0	3.0	340	118	3373	907
ES11	8	5	125	<13	602	129	160	50	19956	7290	4.1	2.7	13	36	211	285
AV03	---	4	---	13	---	41	---	370	---	12455	---	---	---	42	---	586
AV04	9	4	104	<13	74	52	483	84	9359	5522	1.6	1.8	39	32	883	1102
AV12	9	5	58	<13	76	33	732	66	10180	3019	---	2.4	40	35	219	338
AV27	7	<4	63	<13	50	30	204	54	16962	7486	3.1	2.8	13	36	294	127
PH01	10	5	162	59	63	54	494	99	21689	13315	---	4.0	89	109	1169	876
PL01	8	4	68	<13	101	70	468	121	22424	12055	---	---	49	63	316	378
VZ01	9	5	104	13	112	72	334	82	8940	12981	---	---	26	62	963	278
VZ06	9	4	53	13	40	43	178	96	10075	10177	2.2	1.9	<13	63	143	316
SH07	7	5	62	13	38	42	330	31	10633	9455	1.7	2.1	<13	50	217	113

quemé quemno
ambiente
2005



Qlabo Equipamentos de Laboratório & Serviços, Lda
URL: www qlabo.pt Email: qlabo@mail.rirepac.pt

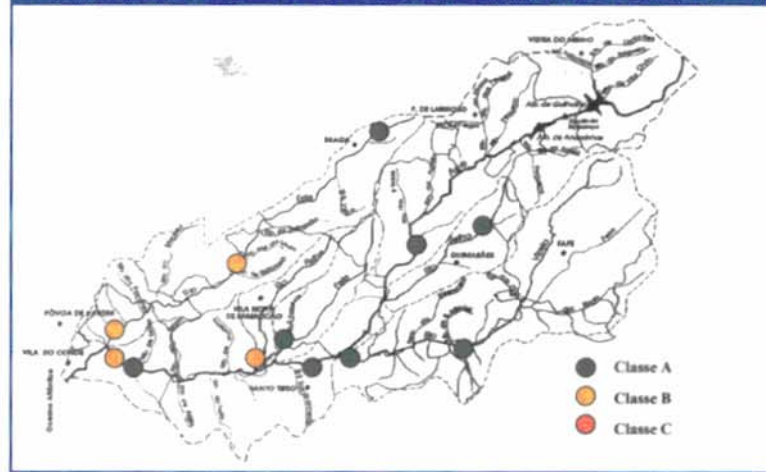
DR LANGE
Análises de Águas por
FOTOMETRIA EM TESTE KIT

BINDER
NE TEMPERATURER CONTROLIER
ESTUFAS, INCUBADORAS
CAMARAS AMBIENTE CONTROLADO

CONTROLO COM
QUALIDADE

CEM
Digestão, Extração, Sólidos,
INCINERAÇÃO POR MICROONDAS
Julabo
Banhos, recirculadores,
crióstatos c/controlé PII

Figura 6 - Distribuição das estações de amostragem por classes de qualidade - 2ª campanha



Como seria de esperar, os musgos aquáticos reflectem a contaminação da água por metais pesados, resultantes da descarga de efluentes industriais. Comparando as estações do rio Este, onde marca forte presença a indústria de revestimento metálico, é a jusante da estação ES11 que o seu efeito mais se faz sentir.

A contaminação da água num dado local pode ser representada, de uma forma simples, por um factor de contaminação, $F_c = CM / CR$ em que CM é a concentração de metal no musgo recolhido nesse local e CR a sua concentração natural ou de referência. Existirá contaminação metálica num dado local para valores de $F_c > 1$, podendo considerar-se que não existe contaminação quando $F_c \leq 1$. Em estudos similares realizados anteriormente na bacia do Ave (Branquinho *et al.*, 1990; Gonçalves *et al.*, 1992), foram estabelecidas concentrações de referência para alguns metais. A conjugação destes valores com as concentrações mínimas detectadas neste trabalho conduziram à fixação das seguintes concentrações de referência ($\mu\text{g.g}^{-1}$): $Cd-4$; $Cr-30$; $Cu-30$; $Fe-3000$; $Hg-1,6$; $Ni-7$; $Pb-13$; $Zn-69$. Saliente-se que todos os valores (excepção feita ao cádmio, crómio e mercúrio) estão próximos dos valores adoptados internacionalmente (Mouvet *et al.*, 1986).

Pode efectuar-se uma classificação global qualitativa, distribuindo os locais por Classes de Qualidade, recorrendo a um novo parâmetro designado por Índice de Poluição Metálica (IPM). O IPM é definido como uma média ponderada dos vários factores de contaminação para um dado local, $IPM = (\sum w_i \times F_{ci}) / \sum w_i$ com: F_{ci} - factor de contaminação do metal i , e w_i - peso do metal i . Recorrendo à legislação nacional que serve de suporte à fixação de normas de qualidade da água (decreto-lei nº 236/98), foram definidos, a partir do valor máximo admissível (VMA) para cada metal, em águas superficiais destinadas a produção de água para consumo humano, os pesos (w_i). Considerou-se que a tox-

icidade de um dado metal varia na razão inversa do respectivo VMA. Assim, foram fixados os seguintes pesos:

$w_{Cd} = 600$; $w_{Cr} = 60$; $w_{Cu} = 60$; $w_{Fe} = 60$; $w_{Hg} = 60$; $w_{Ni} = 10$; $w_{Pb} = 10$; $w_{Zn} = 1$

Na figura 4 estão representados os valores do IPM para as duas campanhas. Com base no IPM podem classificar-se as estações de amostragem em classes de qualidade: classe A ($0 < IPM \leq 2$), classe B ($2 < IPM \leq 6$) ou classe C ($6 < IPM \leq 18$). Nas estações de amostragem da classe A considera-se que a contaminação pelos metais pesados analisados é nula ou insignificante, na classe B é moderada e na classe C é significativa.

Nas figuras 5 e 6 pode observar-se o resultado da classificação das estações de amostragem por classes de qualidade.

Como já havia sido referido anteriormente, verifica-se uma diferença acentuada nos níveis de contaminação entre a primeira e a segunda campanhas.

Na primeira campanha, somente as estações ES01 e ES04 apresentam um nível elevado de poluição (classe C), sendo moderado nas restantes (classe B).

Devido ao efeito da intensa pluviosidade registada na segunda campanha, a maioria das estações baixou de classe. As duas estações do rio Este desceram para a classe B, onde também ficaram colocadas as estações PH01 e AV03. A contaminação detectada nos restantes locais foi insignificante.

Compararam-se os resultados obtidos nas duas campanhas do presente estudo com resultados obtidos na mesma

bacia em Junho/Julho de 1986 (Gonçalves *et al.*, 1992). Foram analisados somente os metais e as estações de amostragem comuns aos dois trabalhos.

Conclui-se que o crómio apresentou neste trabalho valores bastante mais elevados em todas as estações de amostragem. Atendendo somente à primeira campanha, verifica-se também um agravamento da situação no que respeita ao cádmio, chumbo e zinco. Para o cobre não é possível tirar conclusões face aos resultados obtidos.

Referências

- Branquinho, C., Máguas, C., Séneca, A., Sérgio, C., Catarino, F. and Kratz, W. (1990). Heavy metal and chlorophyll analysis in *Sphagnum auriculatum* transplants along the River Ave (Portugal). In: *Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Contamination*, Barcelona.
- Campos, M.F.G.T. (1998). Musgos aquáticos como indicadores da contaminação das águas superficiais por metais pesados. Aplicação à bacia hidrográfica do rio Ave. Dissertação de Mestrado em Biologia Humana, Faculdade de Medicina, Universidade do Porto.
- Gonçalves, E.P.R., Boaventura, R., e Mouvet, C. (1992). *Sediments and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave River basin* (Portugal). *Sci. Total Environ.* 114, 7-24.

Gonçalves, E.P.R., Soares, H.M Boaventura, R.A.R., Machado, e Esteves, J.C.G. (1994). *Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from Cávado River Basin* (Portugal). *Total Environ.* 142, 143-156.

Martins, R.J.E. e Boaventura, R. (1998). Fixação e libertação de por musgos aquáticos (*Fontinalis antipyretica* L. ex Hedw.). In: *Proceedings of CHEMPOR'98, 7ª Conferência Internacional de Engenharia Química*, Lisboa, Vol. II, 1157-1164.

Mouvet, C., Cordebar, P., Galli, C., Poinant, J.F. e Roger, P., (1986). *Mousses aquatiques et métaux lourds. Exploitation des résultats du bassin Rhin-Meuse*. Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Moulins-lès-Metz.

Philips, D.J.H., (1980). *The preliminary selection of an indicator organism. Quantitative Aquatic Biological Indicators*, 16-17. Applied Science Publisher Ltd., London.

Rühling, A. e Tyler, G., (1970). *Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. et Sch.. *Oikos* 21, 92-97.

Siebert, A., Bruns, I., Krauss, G.J., Miersch, J. e Markert, B. (1996). *The use of the aquatic moss Fontinalis antipyretica L. ex Hedw. as bioindicator for heavy metals. 1. Fundamental investigation into heavy metal accumulation in Fontinalis antipyretica L. ex Hedw.* *Sci. Total Environ.* 177, 137-144.

Tyler, G. (1990). *Bryophytes and heavy metals: a literature review*. *Botanical Journal of the Linnean Society* 104, 231-253.