

# Variação espaço-temporal de metais em aguapé [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms)], material particulado aderido às raízes de aguapé e no sedimento em dois rios do sudeste brasileiro

Leonardo Bernardo Campaneli<sup>1\*</sup>

Cristina Maria Magalhães Souza<sup>1</sup>

Thiago Souza Ribeiro<sup>1</sup>

Carlos Eduardo Rezende<sup>1</sup>

Ricardo Antunes Azevedo<sup>2</sup>

Marcelo Gomes de Almeida<sup>1</sup>

Angela Pierre Vitória<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Centro de Biociência e Biotecnologia Laboratório de Ciências Ambientais  
Avenida Alberto Lamego, 2000, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Departamento de Genética, Piracicaba-SP, Brasil

\*Autor para correspondência  
leocampaneli@yahoo.com.br

Submetido em 30/11/2009  
Aceito para publicação em 13/07/2010

## Resumo

Este trabalho avaliou as variações espaciais e temporais na concentração de metais (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) em aguapé [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms)] (raiz e parte aérea), no material particulado aderido às raízes do aguapé e no sedimento na região do baixo, médio e alto rio Paraíba do Sul (RPS) e rio Imbé, ambos no sudeste brasileiro. As amostras foram coletadas no período chuvoso e seco de 2006. Ferro e Mn foram os elementos encontrados em maiores concentrações em todos os compartimentos de ambos os rios. Nas plantas, o sítio preferencial de acúmulo de todos os metais foram as raízes. As concentrações de metais em aguapé sugerem que os metais na forma bioassimilável tendem a estar mais disponíveis na estação seca no baixo e médio RPS, provavelmente devido à menor concentração de material particulado em suspensão. Entretanto, nos demais locais analisados não houve variação temporal. As diferentes matrizes analisadas mostraram uma variação espacial de metais no RPS, provavelmente devido a particularidades geoquímicas e antropogênicas de cada região. O RPS apresentou altas concentrações de Cu, Zn, Ni, Cr e Pb quando comparado com o rio Imbé, em especial a região do médio RPS, mas menores concentrações do que outros rios reconhecidamente poluídos do mundo.

**Unitermos:** aguapé (*Eichhornia crassipes*), biogeoquímica, rio Paraíba do Sul

## Abstract

**Spatial and temporal variation of metals in water hyacinth, seston and sediment in two rivers of south-west Brazil.** This work evaluated the spatial and temporal variations for metal concentrations (Fe, Mn,

Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) in water hyacinths [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms] (root and leaves), the particulate material adhering to their roots and the sediment along the Paraíba do Sul River (PSR – high, medium and low) and Imbé River, both in southeastern Brazil. Samples were collected in 2006 at the rainy and dry seasons. Iron and Mn showed the highest concentrations in all samples for both rivers. Roots presented the highest concentrations for all metals. Metal concentrations in the water hyacinths suggest that in the dry season, particularly in the low and medium PSR, metals were more easily bioassimilated, probably due to geochemical and anthropogenic particularities of each region. Overall, PSR presented high contents of metals Cu, Zn, Ni, Cr and Pb compared to the Imbé River, but lower concentrations than those admittedly polluted rivers around the world.

**Key words:** biogeochemistry, Paraíba do Sul River, water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)

## Introdução

Em ecossistemas aquáticos fluviais vários são os compartimentos bióticos e abióticos envolvidos na ciclagem de metais: sedimento (Azcue et al., 1994; Molisani et al., 1999), material particulado em suspensão (MPS) (Salomão et al., 2001; Carvalho et al., 2002), material dissolvido na coluna d'água (Malm et al., 1988; Salomão et al., 2001; Almeida et al., 2007), plantas (Fritioff e Greger, 2006; Campaneli, 2008) e animais (Rodrigues, 2003; Couto, 2006). As condições físico-químicas influenciam na ciclagem de metais entre estes compartimentos, principalmente através de processos de sorção, solubilização, precipitação e absorção (Molisani et al., 1999; Salomão et al., 2001; Almeida et al., 2007).

Normalmente os metais não estão em níveis detectáveis no material dissolvido. Desta forma, organismos que os bioacumulam auxiliam no estudo das condições ambientais de rios. Determinadas espécies de vegetais são reconhecidamente excelentes bioacumuladores de metais (Gratão et al., 2005) principalmente por tolerar altas concentrações deles (Gratão et al., 2008; 2009; Arruda e Azevedo, 2009). O aguapé [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms] tem sido uma importante espécie vegetal no estudo de metais por ser hiper-acumuladora e possibilitar a detecção destes elementos pelas metodologias atualmente disponíveis (Vesk e Allaway, 1997; Campaneli, 2008; Paiva et al., 2009).

No Brasil, o rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma bacia de drenagem de aproximadamente 55.400km<sup>2</sup> e 1.445km de comprimento, situando-se entre três estados populosos e industrializados (SP, MG e RJ). Por esta razão, este rio tem recebido considerável carga de

efluentes tratados e não-tratados de origem industrial e doméstica, causando alterações ecológicas nas últimas décadas (Azcue et al., 1994; Carvalho et al., 2002) geomorfologicamente. O RPS pode ser dividido em três partes quanto à altitude de seu leito: alto, médio e baixo. Estudos no RPS mostraram haver diferenças espaciais e temporais na concentração de metais no MPS e no sedimento deste ecossistema (Malm et al., 1988; Salomão et al., 2001; Carvalho et al., 2002). Estes estudos sugerem que geralmente no período chuvoso ocorre maior aporte, transporte e exportação de metais para o estuário, sendo o período seco caracterizado pela sua deposição no leito fluvial (Salomão, 1999). Contudo, a maioria das pesquisas neste rio está focada em componentes do compartimento abiótico e na região do baixo RPS (Molisani et al., 1999; Salomão et al., 2001; Carvalho et al., 2002; Almeida et al., 2007). Assim, apesar dos estudos geoquímicos, pouco se sabe sobre a participação de componentes do compartimento biótico, como as plantas, na dinâmica dos metais neste ecossistema.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição espaço-temporal e biogeoquímica de metais nas três regiões supracitadas do RPS e no rio Imbé (cujo aporte antropogênico é menor) utilizando-se diferentes componentes destes ecossistemas (sedimento, aguapé e material particulado aderido às raízes do aguapé) como indicadores ecológicos de poluição.

## Material e Métodos

Sedimentos e plantas de aguapé [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms] foram coletados em locais de remanso em quatro pontos: rio Imbé (S21°47'750"; W041°33'375");

baixo RPS (S21°45'288"; W041°19'348"); médio RPS (S22°28'937"; W044°04'702") e alto RPS (S23°11'229"; W045°55'495"). Estas regiões possuem diferenças quanto ao grau e tipo de influências antrópicas, sendo as regiões do alto e médio RPS as mais industrializadas e com cidades de médio e grande porte. O baixo RPS caracteriza-se pela agricultura, tendo na monocultura da cana-de-açúcar sua principal atividade. Os municípios de coleta foram: rio Imbé e baixo RPS – Campos dos Goytacazes (RJ); médio RPS – Volta Redonda (RJ) e alto RPS – São José dos Campos (SP) (Figura 1). As amostras foram coletadas no final do período chuvoso (março) e final do período seco (setembro) do ano de 2006.

O rio Imbé nasce na serra do Imbé no município de Santa Maria Madalena (RJ), desenvolvendo um percurso total de 70km até sua desembocadura na Lagoa de Cima, situada no município de Campos dos Goytacazes (RJ). Esta lagoa faz parte da bacia hidrográfica da lagoa Feia. Esta bacia se originou da deposição de sedimentos do RPS durante o período Quaternário e ainda hoje se comunica com o RPS por meio de cinco canais subterrâneos. A região drenada pelo rio Imbé situa-se no

município de Santa Maria Madalena (cerca de 10.500 habitantes), dentro de uma porção rural (pouco habitada) do município de Campos dos Goytacazes, resultando em aporte reduzido de dejetos antropogênicos às águas deste corpo hídrico e de seus afluentes (Rezende et al., 2006). Assim, bases geológicas semelhantes e diferentes graus de impacto permitiram considerar o rio Imbé como o sistema aquático de referência.

O sedimento foi coletado com auxílio de busca-fundo (camada superficial de aproximadamente 10cm de profundidade) e transportado para o laboratório acondicionado em gelo. Aproximadamente 20 plantas de *Eichhornia crassipes* foram coletadas em cada ponto e levadas para o laboratório para separação entre raízes e folhas com posterior lavagem (três vezes com água deionizada) destes materiais. A água resultante da lavagem das raízes foi peneirada a úmido ( $\phi = 63\mu\text{m}$ ) e permaneceu em repouso por 24h a 4°C para sedimentação do material particulado aderido às raízes do aguapé. O sedimento também foi peneirado a úmido ( $\phi = 63\mu\text{m}$ ) para normalização das partículas a serem analisadas. Após estas etapas, todos os materiais foram

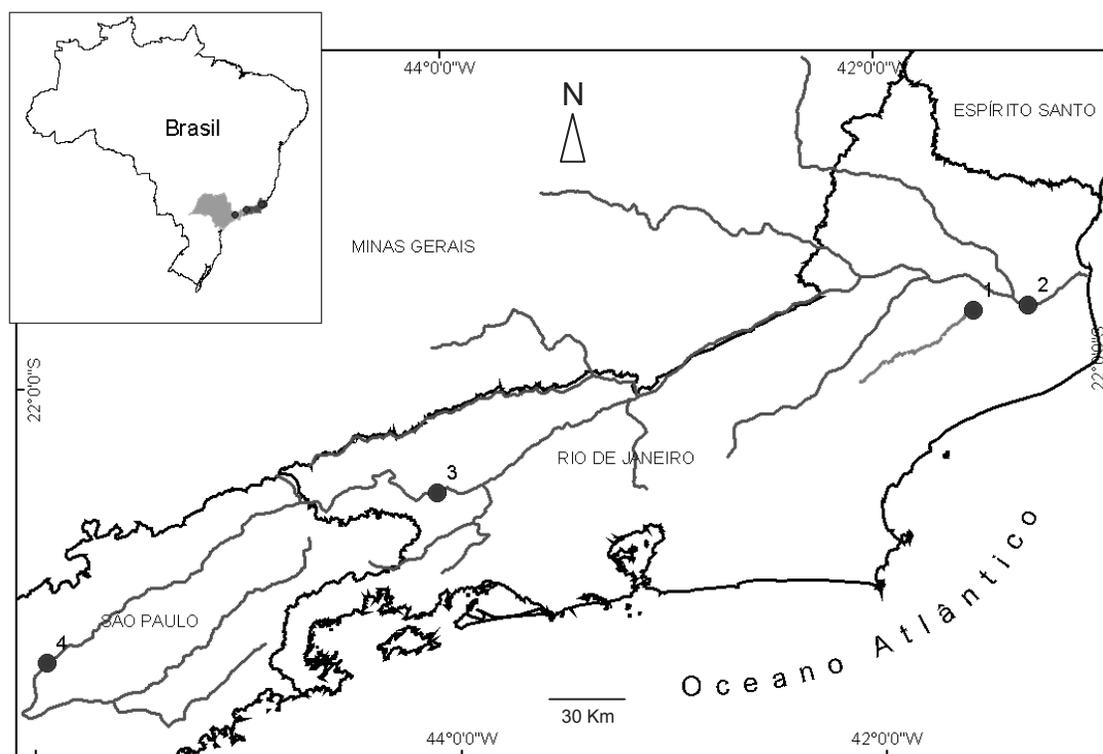


FIGURA 1: Localização dos quatro pontos de coleta: 1 – Rio Imbé (Campos dos Goytacazes, RJ); 2 – baixo RPS (Campos dos Goytacazes, RJ); 3 – médio RPS (Volta Redonda, RJ); 4 – alto RPS (São José dos Campos, RJ). Fonte: Lage-Pinto et al. (2008).

desidratados através de liofilização por 48h (Freeze Dry System, LABCONCO, modelo Freezezone 12).

Os seguintes parâmetros físicos, químicos e físico-químicos foram determinados na água nos pontos de coleta: pH (Digimed model DM-PV), condutividade elétrica (WTW model LF 96), oxigênio dissolvido (Horiba model OM14) e temperatura (atmosférica e da água) (Horiba model OM14). A concentração de MPS, matéria orgânica no MPS e alcalinidade da água foram determinadas em laboratório. A concentração de MPS foi determinada pela diferença de massa de triplicatas de amostras de água filtrada em filtro Millipore® de acetato de celulose ( $\phi = 0,45\mu\text{m}$ ). A matéria orgânica no material particulado aderido às raízes do aguapé foi quantificada pela diferença de massa destas amostras quando submetidas a  $550^\circ\text{C}$  por 1h conforme adaptações do método descrito por Anne-Laure e colaboradores (Anne-Laure et al., 2003). A alcalinidade foi mensurada com titulador automático (Tritator model DL 21) utilizando-se HCl a  $0,1\text{mol.L}^{-1}$ .

As amostras vegetais foram digeridas em meio ácido ( $\text{HF}$  e  $\text{HNO}_3$ ), adaptando-se à metodologia de Krause et al. (1995), enquanto o material particulado aderido às raízes do aguapé e sedimento foi submetido à digestão ácida, de acordo com Salomons e Förstner (1984). A solução de  $\text{HNO}_3$   $0,5\text{mol.L}^{-1}$  foi utilizada como meio reacional de análise para os dois protocolos.

Materiais certificados (folhas de maçã: material 1515; sedimento fluvial: material 2704) do National Institute of Standards and Technology (EUA) foram analisados para verificar a acurácia da metodologia utilizada, observando-se percentuais de recuperação acima de 70% para todos os metais nas duas matrizes de análises (Tabela 1).

As concentrações dos metais Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb de todas as amostras foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica (ICP-AES, Varian modelo Liberty Series II). Os valores são expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$  de peso seco, exceto para Fe em sedimento e no material particulado aderido às raízes do aguapé, expresso em percentual (%) de peso seco.

TABELA 1: Limite de detecção e percentagem (%) de recuperação de metais totais em dois materiais padrão: sedimento fluvial (SRM 2704) e folha de maçã (SRM 1515) do National Institute of Standards and Technology. n.d. = não detectado.

|  | Mn  | Fe  | Cu  | Zn  | Ni   | Cr   | Pb   |
|--|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| Recuperação do sedimento fluvial (%)       | 80  | 86  | 103 | 90  | n.d. | 93   | n.d. |
| Recuperação de folha de maçã (%)           | 72  | 103 | 80  | 78  | n.d. | n.d. | n.d. |
| limite de detecção ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) | 0,2 | 0,2 | 0,7 | 0,3 | 0,8  | 0,7  | 0,3  |

A concentração média de metais na planta ( $C_p$ ) foi obtida somando-se os produtos da concentração foliar ( $C_f$ ) pela percentagem de massa seca da folha em relação à massa seca da planta (61,3%) e a concentração radicular ( $C_r$ ) multiplicada pela percentagem de massa seca da raiz em relação à massa seca da planta (38,7%), conforme mostra a equação a seguir:

$$C_p = \frac{(C_f \times 61,3) + (C_r \times 38,7)}{100}$$

A percentagem de massa seca da planta, raiz e folha foram obtidas pesando-se raiz e parte aérea de cem indivíduos secos a  $60^\circ\text{C}$  por sete dias.

Todas as amostras de cada material, local e período de coleta foram analisadas em triplicata. O valor do coeficiente de variação obtido entre as triplicatas para cada material (planta, material particulado aderido às raízes do aguapé e sedimento) foi sempre menor que 20%. As variáveis foram submetidas à análise de variância (ANOVA one-way) seguida de teste Tukey ( $p \leq 0,05$ ). A correlação entre as concentrações de metais nos três materiais supra-citados foi feita utilizando-se o coeficiente de correlação de Spearman ( $p \leq 0,05$ ).

## Resultados e Discussão

As variáveis físicas, químicas e físico-químicas são apresentadas na Tabela 2. Todos estes parâmetros do

RPS estiveram dentro da faixa de variação normalmente encontrada neste ecossistema (Malm et al., 1988; Carvalho et al., 1999; Salomão et al., 2001; Almeida et al., 2007). As temperaturas da água e da atmosfera foram sempre maiores no período chuvoso para todos os locais de coleta. Entretanto, a condutividade elétrica, o oxigênio dissolvido e o pH não mostraram este padrão temporal, tendo sido maiores no rio Imbé e baixo RPS no período seco enquanto no médio e alto RPS foram maiores no período chuvoso. A concentração de MPS foi maior no período chuvoso no baixo e médio RPS, enquanto no rio Imbé e alto RPS houve pequena diferença temporal para este parâmetro. A diferença temporal na concentração de matéria orgânica no material particulado aderido às raízes do aguapé foi significativamente diferente ( $p < 0,05$ ) e maior durante o período seco para todos os locais amostrados, exceto no médio RPS (Tabela 2).

A Tabela 3 mostra a razão entre a concentração de metais em raízes e folhas de aguapé. Esta razão variou entre os metais, pontos de coleta e período do ano. Valores desta razão maiores que 1 indicam a importância das raízes como órgão preferencial de acúmulo de metais, corroborando os dados da literatura (Vesk e Allaway, 1997; Soltan e Rashed, 2003; Olivares-Rieumont et al., 2007; Campaneli, 2008; Jayaweera et al., 2008; Paiva et al., 2009). Quando a concentração de metais se aproxima

do limite de retenção da raiz, a planta tende a transportar ativamente metais para a folha fazendo com que a razão raiz/folha diminua, podendo chegar a valores iguais ou menores que 1 (Mazen e El Marghraby, 1997/1998; Lytle et al., 1998; Odjegba e Fasidi, 2007; Jayaweera et al., 2008). Isto não ocorreu para nenhuma das amostras analisadas, indicando que, neste estudo, apesar das plantas apresentarem altas concentrações de metais, estas não excederam a capacidade de retenção preferencial nas raízes. A estratégia de manutenção de metais nas raízes é amplamente difundida entre diferentes espécies e tem uma implicação direta na manutenção do processo fotossintético, crucial para ganho de biomassa (Verkleij e Prast, 1989; Vitória et al., 2001; Soltan e Rashed, 2003). O metal que apresentou uma das maiores relações raiz/parte área foi o Fe (Tabela 3). Apesar dos solos das bacias hidrográficas destes rios serem ricos em Fe, as altas concentrações observadas nas raízes podem ser atribuídas a limitações metodológicas, mais especificamente a dificuldade de se proceder a completa retirada do material adsorvido às raízes. Trabalhando com a mesma espécie, Vesk et al. (1999) mostraram que há depósitos de Fe sobre a epiderme radicular de aguapé, o que ajuda a explicar a dificuldade da retirada completa destes metais da parede externa das raízes desta espécie antes da digestão ácida.

TABELA 2: Parâmetros físicos, químicos e físico-químicos da coluna d'água mensurados ao final do período chuvoso (março 2006) (PC) e ao final do período seco (setembro 2006) (PS), em quatro locais de coleta (rio Imbé, baixo, médio e alto RPS). RPS – rio Paraíba do Sul. Letras maiúsculas: comparação entre os períodos no mesmo ponto de coleta ( $p < 0,05$ ).

| Parâmetros físico-químicos   | Rio Imbé |       | Baixo RPS |       | Médio RPS |       | Alto RPS |       |
|--|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|----------|-------|
|  | PC       | PS    | PC        | PS    | PC        | PS    | PC       | PS    |
| Temperatura ambiente (°C)  | 28,1     | 24,8  | 31,5      | 26,0  | 30,0      | 23,0  | 31,2     | 21,0  |
| Temperatura da água (°C)   | 26,1     | 22,5  | 29,6      | 24,0  | 27,7      | 23,0  | 27,6     | 21,8  |
| Condutividade da água ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )                           | 21,5     | 28,5  | 53,4      | 86,3  | 126,4     | 81,0  | 120,3    | 98,0  |
| pH da água   | 5,59     | 6,30  | 7,00      | 7,10  | 6,84      | 6,41  | 6,47     | 6,32  |
| Oxigênio Dissolvido ( $\text{mgL}^{-1}$ )                                | 4,82     | 6,50  | 5,53      | 6,55  | 11,8      | 4,60  | 11,6     | 4,50  |
| Concentração de MPS ( $\text{mgL}^{-1}$ )                                | 22,0     | 26,6  | 38,0      | 8,5   | 50,0      | 32,2  | 29,0     | 30,9  |
| Matéria orgânica no material particulado aderido às raízes do aguapé (%) | 19,0B    | 22,0A | 19,5B     | 21,0A | 21,5A     | 19,0B | 23,0B    | 29,0A |

TABELA 3: Razão raiz/folha de plantas coletadas no rio Paraíba do Sul (RPS) e rio Imbé. PC = final do período chuvoso (março 2006). PS = final do período seco (setembro 2006). – razão raiz/folha indisponível devido a valores abaixo do limite de detecção do metal na parte aérea.

| Metal | Rio Imbé |      | Baixo RPS |      | Médio RPS |      | Alto RPS |      |
|-------|----------|------|-----------|------|-----------|------|----------|------|
|       | PC       | PS   | PC        | PS   | PC        | PS   | PC       | PS   |
| Mn    | 2,63     | 5,05 | 4,96      | 3,31 | 3,28      | 3,96 | 6,48     | 7,31 |
| Fe    | 209      | 20,8 | 40,4      | 52,8 | 43,1      | 35,3 | 86,0     | 51,9 |
| Cu    | 1,81     | 1,23 | 1,22      | 3,57 | 1,41      | 1,80 | 1,37     | 2,93 |
| Zn    | 2,53     | 2,19 | 2,27      | 2,29 | 1,99      | 4,32 | 3,13     | 2,97 |
| Ni    | 17,2     | 11,5 | 3,75      | 12,2 | 4,01      | -    | 3,85     | 8,41 |
| Cr    | -        | 3,52 | 97,2      | 63,0 | 259       | 34,1 | -        | -    |
| Pb    | 1,76     | -    | 1,67      | -    | 12,2      | -    | -        | 5,28 |

O Cr também aparece em elevados valores nas plantas do baixo e médio RPS (período chuvoso). Diferente do Fe, este elemento não é essencial ao funcionamento da planta e sua presença, mesmo em pequenas concentrações, gera uma condição de estresse para a planta. Entretanto, apesar da presença de Cr nas raízes, as plantas não mostraram sintomas de estresse, tais como necrose, perda de pêlos radiculares ou crescimento anômalo (imagens não mostradas). Paiva et al. (2009) fizeram análises de fotossíntese em aguapé (*Eichhornia crassipes*) exposto a concentrações iguais de Cr<sup>+3</sup> e Cr<sup>+6</sup>. Neste trabalho, as plantas expostas a Cr<sup>+6</sup> mostraram alterações visuais claras (necrose e perda de pêlos radiculares) e diminuição do rendimento fotossintético quando a razão raiz/parte aérea para este metal estava em 2,2. Quando estes autores avaliaram as plantas expostas a Cr<sup>+3</sup> encontraram razões que variavam entre 24 e 139, sem, contudo, apresentaram alterações visuais e/ou fotossintéticas que sugerissem condição de estresse. À luz do que foi demonstrado por Paiva et al. (2009), as razões de Cr em nosso trabalho que variam de 3,52 (rio Imbé no período seco) até 259 (médio RPS no período chuvoso), associadas a ausência de sintoma de estresse visuais, sugerem que há predominância da forma reduzida (Cr<sup>+3</sup>). Outra possibilidade é a de

que o Cr se apresente adsorvido à epiderme radicular nas placas de óxido-hidróxido de Fe ou ainda que esteja preso em cristais no apoplasto radicular, que são estratégias conhecidas para diminuir a toxicidade de Cr em organismos vegetais (Vesk et al., 1999; Mangabeira et al., 2004).

Em experimento realizado por Soltan e Rashed (2003) sob condições controladas, *Eichhornia crassipes* foi submetida à concentração de metais (Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Cd e Pb) dissolvidos em água que variavam de 1 a 100mg.L<sup>-1</sup>. Após 240h as plantas foram coletadas, analisadas e a razão raiz/parte aérea calculada. Comparando os resultados destes autores com o presente trabalho observamos que, em geral, as razões raiz/parte aérea obtidas no presente estudo são superiores as encontradas por Soltan e Rashed (2003), o que sugere que as concentrações de metais na fração dissolvida do RPS estiveram abaixo de 1mg.L<sup>-1</sup> para a maioria dos elementos determinados. Devido a estas baixas concentrações de metais dissolvidos no RPS a maior parte do que o aguapé absorve fica retido na raiz. Esta afirmativa corrobora com os dados obtidos por Salomão (1999) que determinou metais na fase dissolvida das águas do RPS e encontrou valores abaixo de 1mg.L<sup>-1</sup> para todos os metais determinados no presente estudo, com exceção do Fe, cuja concentração foi de 2,5mg.L<sup>-1</sup>.

A Tabela 4 mostra a distribuição de metais em diferentes compartimentos (planta, material particulado aderido às raízes do aguapé e sedimento) ao longo do RPS e no rio Imbé nos períodos seco e chuvoso. Em geral, o baixo e o médio RPS mostraram variação temporal para todos os metais no aguapé com maiores concentrações no período seco; exceto Mn nas plantas do baixo RPS (maior valor no período chuvoso) e Ni no médio RPS (sem diferença temporal). O rio Imbé e alto RPS não mostraram uma tendência clara nas variações temporais de metais. Os resultados da quantificação de metais no aguapé sugerem que as concentrações no RPS na forma biodisponível sejam mais elevadas neste rio do que no rio Imbé, uma vez que as concentrações de metais nas plantas do RPS são superiores na maioria dos casos, às encontradas nas plantas no rio Imbé. Porém, a maioria destes valores é menor que os encontrados em outros rios reconhecidamente poluídos por metais como o Nilo (Mazen e El Marghraby,

1997/1998; Soltan e Rashed, 2003), o Cachoeira/BA-BR (Mangabeira et al., 2004) e o Almendares, Havana/Cuba (Olivares-Rieumont et al., 2007).

Os metais tornam-se menos disponíveis para assimilação por plantas aquáticas quando se associam à fração particulada, quando se precipitam ou co-precipitam no sedimento sob a forma de óxidos, hidróxidos e outros complexos inorgânicos ou orgânicos (Salomons e Föstner, 1984; Vesik e Allaway, 1997). No baixo RPS, a concentração de MPS aumentou significativamente (aproximadamente 4,5 vezes com  $p < 0,05$ ) no período chuvoso (Tabela 2), reforçando o observado em trabalhos anteriores (Carvalho et al., 1999; Salomão et al., 2001). Almeida et al. (2007) mostraram que o aumento da área superficial do MPS no baixo RPS no período chuvoso promoveu uma maior adsorção de metais ao MPS. Salomão (1999) mostrou que há influência do MPS na dinâmica temporal de metais na região do baixo RPS. Nesse trabalho o autor relata que durante o período chuvoso há transporte significativo de metais para o estuário do RPS, e, durante o período seco, alguns locais do baixo RPS mostram-se como zona

de deposição destes elementos. Carvalho et al. (2002) em trabalho de dois anos de monitoramento mostraram que nos meses de janeiro e fevereiro (período chuvoso) ocorreu o máximo de transporte de metais pelo MPS. Logo, apesar de haver maior carga de metais no período chuvoso (devido à maior capacidade de transporte do rio), também é maior a interação de metais com o MPS neste período. Já no período seco, apesar de haver menores concentrações de metais na coluna d'água, possivelmente há menor interação dos metais com o MPS, e conseqüentemente maior disponibilidade para a biota. Assim, presume-se que o MPS seja um importante modulador de concentração de metais disponíveis na coluna d'água para a incorporação destes na biota.

A Tabela 4 mostra ainda que o material particulado aderido às raízes do aguapé e o sedimento apresentaram maiores concentrações de metais que o aguapé, exceto para Mn. Isto sugere uma maior mobilidade deste elemento no ecossistema. Entretanto, como discutido acima, deve ser considerada a possibilidade de limitação metodológica na lavagem das raízes de aguapé para retirada de metais adsorvidos (Vesik et al., 1999).

TABELA 4: Concentração de metais ( $\text{mg.kg}^{-1}$  ou % de peso seco) em aguapé (*Eichhornia crassipes*) (média da planta), material particulado aderido às raízes do aguapé (MPAR) e sedimento do rio Paraíba do Sul (RPS) e rio Imbé. Letras maiúsculas: comparação entre os pontos de coleta no mesmo período. Letras minúsculas: comparação entre os períodos no mesmo ponto de coleta ( $p < 0,05$ ). PC = final período chuvoso (março 2006). PS = final período seco (setembro 2006).

| Metal | Compartimento | Período do ano | rio Imbé | Baixo RPS | Médio RPS | Alto RPS |
|-------|---------------|----------------|----------|-----------|-----------|----------|
| Mn    | Aguapé        | PC             | 2025 Ab  | 1255 Ba   | 1001 Cb   | 2154 Aa  |
|       |               | PS             | 3155 Aa  | 680 Db    | 1430 Ca   | 1818 Bb  |
|       | MPAR          | PC             | 983 Bb   | 700 Bb    | 663 Ba    | 2474 Aa  |
|       |               | PS             | 2507 Aa  | 880 BCa   | 443 Ca    | 1679 Ba  |
|       | Sedimento     | PC             | 463 Ba   | 901 Aa    | 634 Ba    | 505 Ba   |
|       |               | PS             | 276 Bb   | 762 Aa    | 573 Aa    | 288 Bb   |
| Fe    | Aguapé        | PC             | 3148 Ba  | 2714 Cb   | 5539 Ab   | 1997 Db  |
|       |               | PS             | 1696 Db  | 7963 Aa   | 6116 Ba   | 2775 Ca  |
|       | MPAR *        | PC             | 4,60 BCa | 6,30 Aa   | 5,20 ABa  | 3,81 Ca  |
|       |               | PS             | 4,73 Ba  | 6,05 Aa   | 5,24 Ba   | 3,38 Ca  |
|       | Sedimento*    | PC             | 4,66 Aa  | 5,48 Ab   | 4,99 Aa   | 3,49 Ba  |
|       |               | PS             | 4,64 Ba  | 6,62 Aa   | 5,81 Aa   | 4,03 Ba  |
| Cu    | Aguapé        | PC             | 9,78 Bb  | 12,6 Ab   | 14,1 Ab   | 14,5 Aa  |
|       |               | PS             | 11,5 Ba  | 26,5 Aa   | 23,2 Aa   | 12,6 Ba  |
|       | MPAR          | PC             | 18,5 Ca  | 35,8 Aa   | 29,7 ABb  | 25,6 Ba  |
|       |               | PS             | 18,2 Ba  | 37,8 Aa   | 41,7 Aa   | 21,1 Ba  |
|       | Sedimento     | PC             | 13,2 Db  | 26,5 Bb   | 33,3 Ab   | 18,9 Cb  |
|       |               | PS             | 21,6 Ca  | 43,6 Aa   | 40,6 ABa  | 37,4 Ba  |

|    |           |    |          |          |         |          |
|----|-----------|----|----------|----------|---------|----------|
| Zn | Aguapé    | PC | 41,1 Db  | 49,7 Cb  | 80,9 Bb | 128 Aa   |
|    |           | PS | 57,3 Ba  | 74,1 Ba  | 470 Aa  | 76,7 Bb  |
|    | MPAR      | PC | 98,5 Ca  | 132 Ba   | 120 Bb  | 191 Aa   |
|    |           | PS | 96,5 Ba  | 119 Bb   | 241 Aa  | 123 Bb   |
|    | Sedimento | PC | 98,2 Ba  | 105 Ba   | 113 Bb  | 172 Ab   |
|    |           | PS | 99,2 Da  | 112 Ca   | 209 Ba  | 238 Aa   |
| Ni | Aguapé    | PC | 0,87 Ba  | 2,48 ABb | 3,70 Aa | 2,50 ABa |
|    |           | PS | 2,87 Ba  | 14,9 Aa  | 4,96 Ba | 5,12 Ba  |
|    | MPAR      | PC | 28,0 Ba  | 37,8 Aa  | 25,2 Ba | 21,4 Bb  |
|    |           | PS | 31,3 Aa  | 37,4 Aa  | 31,5 Aa | 33,2 Aa  |
|    | Sedimento | PC | 18,4 Bb  | 28,3 Aa  | 16,5 Ba | 20,4 Ba  |
|    |           | PS | 27,1 Aa  | 35,6 Aa  | 23,8 Aa | 29,0 Aa  |
| Cr | Aguapé    | PC | 3,53 Ba  | 3,44 Bb  | 7,05 Ab | 2,66 Bb  |
|    |           | PS | 2,51 Ca  | 11,7 Ba  | 22,4 Aa | 4,70 Ca  |
|    | MPAR      | PC | 53,5 Ba  | 77,5 Aa  | 74,7 Ab | 50,8 Bb  |
|    |           | PS | 47,3 Ca  | 69,9 Ba  | 164 Aa  | 64,3 Ba  |
|    | Sedimento | PC | 38,1 Bb  | 55,4 Ab  | 54,8 Ab | 31,2 Cb  |
|    |           | PS | 56,2 Ca  | 78,6 Ba  | 192 Aa  | 58,2 BCa |
| Pb | Aguapé    | PC | 2,64 ABa | 1,25 Bb  | 3,41 Ab | 2,00 ABb |
|    |           | PS | 1,46 Ca  | 3,88 Ba  | 7,15 Aa | 4,99 Ba  |
|    | MPAR      | PC | 21,3 Ba  | 89,8 Aa  | 29,3 Ba | 27,3 Ba  |
|    |           | PS | 19,4 Aa  | 24,9 Ab  | 23,0 Aa | 20,8 Aa  |
|    | Sedimento | PC | 15,4 Ba  | 19,3 Aba | 20,7 Aa | 23,8 Aa  |
|    |           | PS | 2,63 Bb  | 8,78 ABb | 14,7 Aa | 14,4 Ab  |

\*Resultados em % de matéria seca

A Tabela 5 mostra as correlações entre as diferentes componentes dos compartimentos bióticos e abióticos dos rios estudados. Ni e Pb foram os únicos metais a apresentarem correlação apenas entre os compartimentos abióticos. Houve correlação positiva entre aguapé e material particulado aderido às suas raízes (Mn, Cu, Zn e Cr), entre aguapé e sedimento (Mn, Fe, Cu, Zn e Cr) e entre material particulado aderido às raízes do aguapé e sedimento (Mn, Fe, Cu, Zn, Ni e Pb). O único metal a apresentar correlação negativa entre o aguapé e o sedimento foi o Mn. A presença de correlação positiva entre as concentrações de metais na planta, no material particulado aderido às raízes do aguapé e sedimento apontam para a presença de metais na forma dissolvida, já que é nesta forma que os metais podem interagir com estes três compartimentos do ecossistema (Salomons e Föstner, 1984; Soltan e Rashed, 2003). Uma outra possibilidade seria um outro mecanismo de absorção do metal além da absorção direta do metal na forma dissolvida: uma camada de MPS depositada sobre a raiz sofreria a ação de microbiota e a decomposição de matéria orgânica

poderia gerar mudanças de parâmetros como pH, Eh e força iônica em microrregiões que favoreceriam a desorção de metais mais fracamente ligados ao MPS os quais poderiam ser absorvidos pelas plantas.

Segundo estudos anteriores no RPS, os metais transportados na forma particulada de uma região pouco influenciam as demais a jusante, (Malm et al., 1988; Carvalho et al., 1999; Salomão et al., 2001; Carvalho et al., 2002) possivelmente devido a sedimentação que ocorre do MPS nos ambientes lênticos, fruto de barragens que existem entre as regiões do RPS. Esta sedimentação resulta na diminuição de cerca de 80% da concentração dos metais da coluna d'água (Carvalho et al., 1999). Assim, já que a correlação positiva entre os compartimentos analisados do RPS aponta para a entrada principalmente de metais na forma dissolvida, e é pequena a contribuição por transporte entre as três regiões do RPS, sugerimos que as variações na concentração de metais em cada região são devidas à participação das contribuições hídricas locais (chuva e afluentes).

TABELA 5: Correlação entre as partes vegetais (aguapé = *Eichhornia crassipes*), material particulado aderido às raízes do aguapé (MPAR) e sedimento para Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. O coeficiente de correlação de Spearman foi calculado a partir dos oito valores médios de cada parte vegetal (quatro locais de coleta, dois períodos do ano e um ano de coleta – 2006). Negrito:  $p < 0,05$ .

|    | Folha     | Raiz         | MPAR          | Sedimento     |
|----|-----------|--------------|---------------|---------------|
| Mn | Folha     | 1            | 0,690         | -0,690        |
|    | Raiz      | 0,690        | 1             | <b>0,786</b>  |
|    | MPAR      | 0,405        | <b>0,786</b>  | 1             |
|    | Sedimento | -0,690       | <b>-0,857</b> | <b>-0,714</b> |
| Fe | Folha     | 1            | 0,571         | 0,643         |
|    | Raiz      | 0,571        | 1             | 0,405         |
|    | MPAR      | 0,643        | 0,405         | 1             |
|    | Sedimento | <b>0,738</b> | <b>0,762</b>  | <b>0,881</b>  |
| Cu | Folha     | 1            | 0,595         | 0,476         |
|    | Raiz      | 0,595        | 1             | 0,738         |
|    | MPAR      | <b>0,810</b> | <b>0,738</b>  | 1             |
|    | Sedimento | 0,476        | <b>0,810</b>  | <b>0,714</b>  |
| Zn | Folha     | 1            | 0,929         | 0,643         |
|    | Raiz      | <b>0,929</b> | 1             | 0,714         |
|    | MPAR      | 0,643        | <b>0,714</b>  | 1             |
|    | Sedimento | <b>0,738</b> | <b>0,905</b>  | <b>0,714</b>  |
| Ni | Folha     | 1            | 0,381         | 0,262         |
|    | Raiz      | 0,381        | 1             | 0,310         |
|    | MPAR      | 0,262        | 0,310         | 1             |
|    | Sedimento | 0,381        | 0,476         | <b>0,833</b>  |
| Cr | Folha     | 1            | 0,293         | 0,390         |
|    | Raiz      | 0,293        | 1             | <b>0,738</b>  |
|    | MPAR      | 0,390        | <b>0,738</b>  | 1             |
|    | Sedimento | <b>0,708</b> | 0,619         | 0,476         |
| Pb | Folha     | 1            | -0,457        | -0,025        |
|    | Raiz      | -0,457       | 1             | -0,167        |
|    | MPAR      | -0,025       | -0,167        | 1             |
|    | Sedimento | 0,190        | -0,286        | <b>0,738</b>  |

Tendo em vista o que foi discutido neste artigo podemos concluir que:

1) As três regiões analisadas do RPS comportam-se independentemente quanto às variações espaço-temporais na concentração de metais no aguapé, material particulado aderido às raízes e sedimento. Provavelmente isto se deve às fontes pontuais de poluição e características geoquímicas regionais.

2) As variações espaço-temporais nas concentrações de metais no aguapé sugerem que os mesmos tendem a estar mais disponíveis na estação seca no baixo e médio RPS, não apresentando uma variação temporal clara nos outros locais analisados.

3) O RPS apresenta níveis consideráveis de metais, contudo abaixo dos valores encontrados em áreas reconhecidamente contaminadas do mundo. Sob este aspecto a região do médio RPS pode ser considerada a região com maior interferência antrópica devido às maiores concentrações de metais em suas amostras.

## Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Grant nº 04/15012-5), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Brazil – Grant number 471091/2004-9) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (CNPq Grant number 573.601/2008-9). Os autores agradecem ao técnico Arizolli Antônio Rosa pelo auxílio nas análises de metais.

## Referências

- Almeida, M. G.; Rezende, C. E.; Souza, C. M. N. 2007. Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da Bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliense*, **21**: 111-129.
- Anne-Laure, B.; Laurent, B.; Henri, M.; Daniel, R.; Maurice, H. 2003. Correction for particulate organic matter as estimated by loss on ignition in estuarine ecosystems. *Estuarine Coast Shelf Science*, **58**: 147.
- Arruda, M. A. Z.; Azevedo, R. A. 2009. Metallomics and chemical speciation: towards a better understanding of metal-induced stress in plants. *Annals of Applied Biology*, **155**: 301-307.
- Azcue, M. J.; Malm, O.; Pfeiffer, W. C. 1994. Environmental effects of aluminum used in water treatment plants of Rio de Janeiro state, Brazil. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **29**: 571-579.
- Campanelli, L. B. 2008. *Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do Sul e rio Imbé por meio de plantas de Eichhornia crassipes (Mart.) Solms (aguapé), séston e sedimento*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 100pp.
- Carvalho, C. E. V.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Molisani, M. M.; Salomão, M. S. M. B.; Lacerda, L. D. 1999. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, RJ. *Journal of Brazilian Environmental Geology*, **37**: 297-302.
- Carvalho, C. E. V.; Salomão, M. S. M. B.; Molisani, M. M.; Rezende,

- C. E.; Lacerda, L. D. 2002. Contribution of a middle-sized tropical River to the particulate heavy-metals load for the South Atlantic. **Ocean Science of Total Environmental** **284**: 85-93.
- Couto, G. R. M. 2006. **Efeito do acidente da indústria Cataguazes de papel sobre os níveis de metais pesados na ictiofauna dos rios Pomba e Paraíba do Sul**. Monografia de Bacharelado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 33pp.
- Fritioff, A.; Greger, M. 2006. Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd, and Pb in an aquatic plant *Potamogeton natans*. **Chemosphere**, **63**: 220-227.
- Gratão, P. L.; Monteiro, C. C.; Antunes, A. M.; Peres, L. E. P.; Azevedo, R. A. 2008. Acquired tolerance of tomato (*Lycopersicon esculentum* cv. Micro-Tom) plants to cadmium-induced stress. **Annals of Applied Biology**, **153**: 321-333.
- Gratão, P. L.; Monteiro, C. C.; Rossi, M. L.; Martinelli, A. P.; Peres, L. E. P.; Medici, L. O.; Lea, P. J.; Azevedo, R. A. 2009. Differential ultrastructural changes in tomato hormonal mutants exposed to cadmium. **Environmental and Experimental Botany**, **67**: 387-394.
- Gratão, P. L.; Pole, A. P. J.; Azevedo, A. A. 2005. Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. **Functional Plant Biology**, **32**: 481-494.
- Jayaweera, M. W.; Kasturiarachchi, J. C.; Kularatne, R. K. A.; Wijeyekoon, S. L. J. 2008. Contribution of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient condition to Fe-removal mechanism in constructed wetlands. **Journal of Environmental Management**, **87**: 450-560.
- Krause, P.; Erbsloh, B.; Niedergesab, R.; Pepelnik, R.; Prange, A. 1995. Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, **353**: 3-11.
- Lage-Pinto, F.; Oliveira, J. G.; Cunha, M.; Souza, C. M. M.; Rezende, C. E.; Azevedo, R. A.; Vitória, A. P. 2008. Chlorophyll *a* fluorescence and ultrastructural changes in chloroplast of water hyacinth as indicators of environmental stress. **Environmental Experimental Botany**, **64**: 307-313.
- Lytle, C. M.; Lytle, F. W.; Yan, G. N.; Qian, J. H.; Hansen, D.; Zayed, A.; Terry, N. 1998. Reduction of Cr (VI) to Cr (III) by wetland plants: Potential for *in situ* heavy metal detoxification. **Environment Science Technology**, **32**: 3087-3093.
- Malm, O.; Pfeiffer, W. C.; Fiszman, M.; Azcue, J. M. 1988. Transport and availability of heavy metals in the Paraíba do Sul – Gandu River system, Rio de Janeiro State, Brazil. **Science of the Total Environmental**, **75**: 201-209.
- Mangabeira, P. A. O.; Labejof, L.; Lamperti, A.; de Almeida, A-A. F.; Oliveira, A. H.; Escaig, F.; Severo, M. I. G.; Silva, D. da C.; Slaoes, M.; Mielke, M. S.; Lucena, E. R.; Martins, M. C.; Santana, K. B.; Graviolov, K. L.; Galle, P.; Levi-Setti, R. 2004. Accumulation of chromium in root tissues of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. in Cachoeira River-Brazil. **Applied Surface Science**, **231-232**: 497-501.
- Mazen, A. M. A.; El Maghraby, O. M. O. 1997/1998. Accumulation of cadmium, lead and strontium, and a role of calcium oxalate in water hyacinth tolerance. **Biologia Plantarum**, **40** (3): 411-417.
- Molisani, M. M.; Salomão, M. S. M. B.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V. 1999. Heavy metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **63**: 682-690.
- Odjegba, V. J.; Fasidi, O. I. 2007. Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. **Environmentalist**, **27**: 349-355.
- Olivares-Rieumont, S.; Lima, L.; de Le Rosa, D.; Gram, D. W.; Columbie, I.; Santana, J. L.; Sanchez, M. J. 2007. Water Hyacinths (*Eichhornia crassipes*) as Indicators of Heavy Metal Impact of a Large Landfill on the Almendares River near Havana, Cuba. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **79**: 583-587.
- Paiva, L. B.; Oliveira, J. B.; Azevedo, R. A.; Ribeiro, D. R.; Silva, M. G.; Vitória, A. P. 2009. Ecophysiological responses of water hyacinth exposed to Cr<sup>+3</sup> e Cr<sup>+6</sup>. **Environmental Experimental Botany**, **65**: 403-409.
- Rezende, C. E.; Monteiro, L. R.; Di Beneditto, A. P. M. 2006. **Diagnóstico ambiental da Área de Proteção Ambiental da Lagoa de Cima**. 1ª ed. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes, Brasil, 144pp.
- Rodrigues, M. T. 2003. **Distribuição de mercúrio em Hoplias malabaricus na porção inferior do rio Paraíba do Sul**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 31pp.
- Salomão, M. S. M. B. 1999. **Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 82pp.
- Salomão, M. S. M. B.; Molisani, M. M.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V. 2001. Particulate heavy metal transport in the lower Paraíba do Sul River basin, southeastern, Brazil. **Hydrology Proceedings**, **15**: 587-593.
- Salomons, W.; Förstner, U. 1984. **Metals in the hydrocycles**. 1<sup>th</sup> ed. Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, 349pp.
- Soltan, M. E.; Rashed, M. N. 2003. Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentrations. **Advances in Environmental Research**, **7**: 321-334.
- Verkleij, J. A. C.; Prast, J. E. 1989. Cadmium Tolerance and Co-Tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.) Garcke [= *S. cucubalus* (L.) Wib.]. **New Phytology**, **111**: 637-645.
- Vesk, P. A.; Allaway, W. G. 1997. Spatial variation of copper and lead concentrations of water hyacinth plants in a rainyland receiving urban run-off. **Aquatic Botany**, **59**: 33-44.
- Vesk, P. A.; Nockolds, C. E.; Allaway, W. G. 1999. Metal localization in water hyacinth root from an urban rainyland. **Plant, Cell & Environmental**, **22**: 149-158.
- Vitória, A. P.; Lea, P. J.; Azevedo, R. A. 2001. Antioxidant enzymes responses to cadmium in radish tissues. **Phytochemistry**, **57**: 701-710.