

# MONITORAMENTO DE ELEMENTOS TRAÇO USANDO FÍGADOS DA GARÇA-BRANCA-GRANDE (*ARDEA ALBA*) NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, SÃO PAULO, BRASIL

*Rita de Cássia A. Silva<sup>1</sup>, Mitiko Saiki<sup>1</sup>, Edson Gonçalves Moreira<sup>1</sup>, Paulo  
Tadeu M. S. Oliveira<sup>2</sup>, Carolina Yume S. Theophilo<sup>1</sup>, Thaís Caroline  
Sanches<sup>3</sup>, Amanda Aparecida Coimbra<sup>3</sup> e Ticiane Zwarg D. Bianchi<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

rcsilva@ipen.br

<sup>2</sup>Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (USP)

Av. Trabalhador São Carlense, 400

13566-590 São Carlos – SP

<sup>3</sup>Divisão da Fauna Silvestre – Coordenação de Gestão e Parques e Biodiversidade Municipal-  
Secretaria do Verde e do Meio Ambiente (SVMA)

Av. Fortunata Tadiello Natucci, 1000

05181-070 São Paulo – SP

## RESUMO

O uso de bioindicadores no monitoramento da contaminação por elementos traço providencia evidências diretas da biodisponibilidade e do acúmulo de elementos tóxicos no ambiente e dispõe de recursos para avaliação ecológica que pode promover a conservação de espécies de aves. O fígado da garça-branca-grande (*Ardea alba*) pode ser considerado um bioindicador adequado para a avaliação da contaminação ambiental na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) porque a espécie é considerada residente na região e apresenta grande capacidade de bioacumulação de contaminantes, em virtude de ocupar o topo das cadeias alimentares aquáticas. O presente estudo vem sendo desenvolvido por meio de doações de animais adultos mortos pela Divisão de Fauna Silvestre da Prefeitura de São Paulo. O método da Análise de Ativação Neutrônica (AAN) possibilitou a determinação de treze elementos traço (Br, Cl, Co, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Se e Zn). Para tanto, foram realizadas irradiações sob diferentes fluxos de nêutrons térmicos e por diferentes períodos de tempo no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Os elementos tóxicos Cd e Hg foram determinados pelo Método de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Os resultados obtidos indicaram concentrações médias elevadas de Cu, Hg, Fe e Zn e alguns espécimes apresentaram teores tóxicos destes elementos. A análise temporal no período de 2006 a 2013 também mostrou que os elementos Cu, Fe, Mn e Zn tiveram um leve aumento nos últimos anos. Em relação às diferenças entre os sexos das garças, as fêmeas apresentaram menores níveis de Br, Co, Cs, Rb, Se e Zn. Estes resultados confirmam que o monitoramento com fígados da garça-branca-grande é uma excelente ferramenta para o controle da contaminação por elementos traço na RMSP além de fornecer dados ecotoxicológicos que podem contribuir para a conservação da avifauna local.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção e o lançamento no ambiente de elementos traço são uma das grandes ameaças para a saúde do ecossistema [1]. Elementos traço podem bioacumular e biomagnificar na biosfera, acarretando efeitos deletérios em espécies que ocupam altos níveis tróficos, incluindo os seres humanos [2].

A grande vantagem do uso de bioindicadores no monitoramento da contaminação por elementos traço é que estes providenciam evidências diretas da biodisponibilidade e do acúmulo de elementos tóxicos no ambiente, o que não é possível apenas pela análise de componentes abióticos [2].

Garças e egretas são consideradas bioindicadores adequados para o monitoramento da contaminação ambiental, uma vez que elas ocupam o topo da cadeia alimentar, e tendem a acumular altas concentrações de elementos tóxicos nos seus tecidos. Adicionalmente, a utilização de aves como bioindicadores dispõe de recursos para avaliação ecológica que pode promover a conservação de espécies de aves [3].

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) o lançamento de efluentes industriais libera metais tóxicos e ocorre a deposição de Cu, Fe e Mn por meio de outras fontes antrópicas. Os sedimentos apresentam concentrações elevadas de Ni, Zn, Cd, Pb e Cr [4]. Estas condições alarmantes incentivaram os primeiros estudos sobre o uso do fígado da garça-branca-grande (*Ardea alba*) como bioindicador da contaminação por elementos traço na região.

Após extensivas pesquisas, conclui-se que devido está espécie ser considerada residente, estar no topo das cadeias alimentares dos ambientes aquáticos da região e o fígado apresentar altos níveis de elementos traço, este órgão pode ser considerado um bioindicador valioso no monitoramento de elementos traço na RMSP [5]. Além de, fornecer informações úteis para a conservação da espécie, visto que tem fornecido informações ecotoxicológicas de grande relevância por meios de avaliações de potenciais efeitos relacionados aos níveis de contaminantes e possíveis relações entre parâmetros biológicos (sexo e massa) e a contaminação.

## 2. A IMPORTÂNCIA DO REATOR NUCLEAR IEA-R1 NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NO FÍGADO DA GARÇA-BRANCA-GRANDE

O uso do reator nuclear IEA-R1 possibilitou a aplicação do método da Análise por Ativação Neutrônica (AAN) na determinação de elementos traço nas amostras de fígados, que se mostrou bastante adequado devido ao seu caráter multielementar, que possibilitou a determinação de vários elementos traço, adicionalmente os valores de limites de detecção obtidos indicaram a alta sensibilidade do método o que permitiu a quantificação dos elementos traço Br, Cl, Co, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Se e Zn [6].

Irradiações longas foram realizadas por 16 h sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de  $2-4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  do reator nuclear IEA-R1 para determinação de elementos com meia-vida superior a 14,96 h (Br, Co, Cs, Fe, Na, Rb, Se e Zn). Três séries de medições foram realizadas após 7, 15 e 20-25 dias de tempos de decaimento e usando tempos de contagem variando de 36000 a 50000 s. Irradiações curtas foram usadas para meias-vidas menores que 12,4 h (Cl, Cu,

K, Mg e Mn), e o tempo de irradiação foi de 15 s e 20 s para o Cl sob um fluxo térmico de nêutrons de  $6,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Neste caso, duas séries de medições foram realizadas para tempos de decaimento de 5 e 90 min e tempos de contagem variando de 300 a 3600 s.

Em relação aos elementos tóxicos, o mercúrio foi determinado por CV AAS, utilizando-se o espectrômetro Perkin Elmer FIMS (Flow Injection Mercury System) que faz a determinação por injeção em fluxo, enquanto o cádmio foi determinado por ET AAS utilizando-se o espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 800.

### 3. AMOSTRAGEM E RESULTADOS DO USO DE FÍGADOS DA GARÇA-BRANCA-GRANDE NO MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TRAÇO NA RMSP

Os fígados de ardeídeos são amplamente utilizados no monitoramento da contaminação ambiental principalmente por apresentar alto potencial de concentração de elementos tóxicos [5,7-9]. No entanto, a grande desvantagem é que a amostragem é esporádica e muitas vezes a quantidade de fígados obtida não é estatisticamente significativa [5].

Neste estudo, esse obstáculo vem sendo superado com a utilização de fígados de espécimes doentes ou machucados encontrados na região por populares e levados à Divisão Técnica de Medicina Veterinária e Manejo da Fauna Silvestre da Prefeitura do Município de São Paulo. Apesar de tratados, esses espécimes não resistiram e vieram a óbito ou os mesmos sofreram eutanásia pela impossibilidade de tratamento e cura.

O presente projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa, C.E.P do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN sob o nº. 30/CEPA-IPEN/SP. Também para a obtenção das amostras para o projeto foi aprovada a licença pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA), sob nº 62453/2018.

O monitoramento com fígados da garça-branca-grande indicou contaminação local por Co, Cs, Fe, Mn e Zn [5] e ao longo do tempo (2006-2013) foram observadas grandes variações nos níveis anuais para Br, Cd, Cs, Cu, Fe, Hg e Mn, que podem estar ligadas a fatores biológicos como reprodução, muda e gênero [10]. No entanto, as diferenças anuais na diversidade e densidade de itens alimentares podem contribuir primeiramente para a variação anual na exposição [11].

Ao final do período, observou-se um leve aumento nos teores de Br, Cu, Fe, Mn e Zn, que podem estar relacionados à deposição ambiental que ocasiona a exposição da garça-branca-grande e suas presas a estes elementos na região [5,12,13].

O Cd apresentou queda nos últimos dois anos, mas esse resultado ainda não pode ser explicado. O fato é que a grande variação entre os anos nas concentrações demonstrou a importância de longos períodos de monitoramento (10-20 anos) para discernir as tendências claras dos contaminantes [11,14].

Alguns espécimes apresentaram teores tóxicos de Cu, Fe, Hg e Zn para ardeídeos ou outras aves silvestres que podem provocar efeitos adversos. Concentrações para Br, Co, Cs, Rb, Se e Zn apresentaram diferenças significativas entre machos e fêmeas. As fêmeas tinham concentrações menores que os machos.

As causas das diferenças nas concentrações entre os sexos são complicadas de estabelecer devido à sua natureza multifatorial. Diferenças metabólicas, dieta, longevidade, vias de desintoxicação entre outros fatores podem estar envolvidos [15]. Mas de qualquer forma, a possibilidade da transferência materna de Se para os ovos representa uma importante questão ecotoxicológica devido à preocupação com a teratogênese [16].

Não foram observadas correlações entre as massas corporais e os níveis dos elementos. Mas, como esta é a primeira análise dessa natureza, novos estudos sobre os efeitos da contaminação sobre a saúde das aves são encorajados.

Os resultados obtidos até o momento demonstraram a importância da continuidade do monitoramento de elementos traço na RMSP ao longo do tempo com fígados da garça-branca-grande. No entanto, é importante considerar que, as concentrações de elementos traço e os limiares de toxicidade variam entre diferentes espécies e diferentes tecidos [17,18]. Portanto, ocorre a necessidade de incluir novos tecidos de aves para avaliação dos níveis de outros elementos como As, Cr, Ni e Pb, que não foram determinados nas amostras de fígados. Nesta questão, é importante observar que a possibilidade do uso do Reator Nuclear IEA-R1 para a aplicação do método da Análise por Ativação Neutrônica (AAN) será de grande valia.

## 4. RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos indicam a importância da continuidade do monitoramento de elementos-traço em fígados da garça-branca-grande. No entanto, é necessário a inclusão de análises de outros tecidos de aves para verificar a importância elementos traço não determinados no fígado, como o Pb e As, que são tóxicos.

Estes novos estudos devem também estar atrelados à avaliação dos efeitos dos contaminantes para a saúde e reprodução das aves, visando contribuir para a conservação da avifauna local.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Divisão Técnica de Medicina Veterinária e Manejo da Vida Selvagem (DEPAVE-3) pelo fornecimento de amostras, à Fundação de Pesquisa de São Paulo (Fapesp) e ao Conselho Nacional Brasileiro de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. KIM, J.; OH, J. M. Assessment of trace element concentrations in birds of prey in Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 71, p. 26-34, 2016.
2. CUI, J.; WU, B.; HALBROOK, R. S. *et al.* Age-dependent accumulation of heavy metals in liver, kidney and lung tissues of homing pigeons in Beijing, China. *Ecotoxicology*, v. 22, p. 1490-1497, 2013.
3. EGWUMAH, F. A.; EGWUMAH, P. O.; EDET, D. I. Paramount roles of wild birds as bioindicators of contamination. *International Journal of Avian & Wildlife Biology*, v. 2, n. 1, 2017, p. 194-200. Disponível em: <https://medcraveonline.com/IJAWB/IJAWB-02-00041.php>. DOI: 10.15406/ijawb.2017.02.00041.
4. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo: 2016*. São Paulo: Cetesb, 2017. Disponível em: [https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb\\_QualidadeAguasInteriores\\_2016\\_correção02-11.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasInteriores_2016_correção02-11.pdf). ( Série Relatórios).
5. SILVA, R. C. A.; SAIKI, M.; MOREIRA, E. G. *et al.* The great egret (*Ardea alba*) as a bioindicator of trace element contamination in the São Paulo Metropolitan Region, Brazil. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 315, p. 447-458, 2018.
6. SILVA, R. C. A. *Estudo da espécie garça-branca-grande Ardea alba (Linnaeus, 1758), para uso como bioindicadora da contaminação ambiental, na Região Metropolitana de São Paulo*. 2013. 120 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear –Alpicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013. DOI: 10.11606/T.85.2013.tde-

14102013-135313. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-14102013-135313/publico/2013SilvaEstudo.pdf>.

7. HORAI, S.; WATANABE, I.; TAKADA, H. *et al.* Trace element accumulations in 13 avian species collected from the Kanto area, Japan. *Science of the Total Environment*, v. 373, p. 512-525, 2007.

8. KITOWSKI, I.; WIACEK, D.; SUJA, A. *et al.* Factors affecting trace element accumulation in livers of avian species from East Poland. *Turkish Journal of Zoology*, v. 41, p. 901-913, 2017.

9. YASMEEN, R.; MUHAMMAD, H. A.; BOKHARI, S. S. *et al.* Assessment of heavy metals in different organs of cattle egrets (*Bubulcus ibis*) from a rural and urban environment in Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 13095-13102, 2019.

10. SILVA, R. C. A.; SAIKI, M.; MOREIRA, E. G. *et al.* Trace elements in livers of great egret (*Ardea alba*) from the São Paulo Metropolitan Region: a preliminary assessment of temporal trends. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; 12<sup>th</sup> MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS; 19<sup>th</sup> MEETING ON REACTOR PHYSICS AND THERMAL HYDRAULICS; MEETING ON NUCLEAR INDUSTRY, 4-9 out. 2015, São Paulo-SP. *Proceedings* [...], 2015. Sigla do evento: INAC.

11. BERGLUND, A. M. M.; RAINIO, M. J.; EEVA, T. Temporal trends in metal pollution: using bird excrement as indicator. *PloS/ONE*, v. 10, p. 1-13, 2015.

12. SHAHBAZ, M.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N. *et al.* Relationship between heavy metals concentrations in egret species, their environment and food chain differences from two Headworks of Pakistan. *Chemosphere*, v. 93, p. 274-282, 2013.

13. MISZTAL-SZKUDLINSKA, M.; KALISINSKA, E.; SZEFER, P. *et al.* Mercury concentration and the absolute and relative sizes of the internal organs in cormorants *Phalacrocorax carbo* (L. 1758) from the breeding colony by the Vistula Lagoon (Poland). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 154, p. 118-126, 2018.

14. RIGET, F.; DIETZ, R.; VORKAMP, K. *et al.* Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Science of the Total Environment*, v. 331, p. 29-52, 2004.

15. INNAMORATO-COSTAS, F.; MUÑOZ-GIL, J.; MARÍN-ESPINOZA, G. Heavy metal contents (Cr, Cu, Zn, Pb and Cd) in blood and feathers of japanese

quail (*Coturnix coturnix japonica*) in relation with its weight and sex. *The Biologist (Lima)*, v. 16, p. 323-324, 2018.

16. PILARCZYK, B.; TOMZA-MARCINIAK, A.; PILARCZYK, R.; MARCINIAK, A.; BAŁKOWSKA, M.; NOWAKOWSKA, E. Selenium, Se. In: KALISIŃSKA, E. (ed.). *Mammals and birds as bioindicators of trace element contaminations in terrestrial environments*. Springer, Champ, 2019. p. 301-362. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-00121-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-00121-6_10).

17. PANDA, B. P.; PRADHAN, A.; PARIDA, S. P. *et al.* Assessment of heavy metal contamination and its effect on colonial wetland birds: a review. *Indian Journal Environmental Protection*, v. 39, p. 415-424, 2019.

18. ASHBAUGH, H. M.; CONWAY, W. C.; HAUKOS, D. A. *et al.* Evidence for exposure to selenium by breeding interior snowy plovers (*Charadrius nivosus*) in saline systems of the Southern Great Plains. *Ecotoxicology*, v. 27, p. 703-718, 2018.