

UTILIZAÇÃO DO TEOR EM METAIS PESADOS NO PÓLEN COMO MARCADOR AMBIENTAL - ESTUDO PRELIMINAR

Luísa Paulo^a, Paulo Antunes^a, Maria Graça Campos^b, Ofélia Anjos^{c,d}

^aCATAA – Associação Centro Apoio Tecnológico Agro-Alimentar de Castelo Branco,

^b Drug Discovery Group, Centro de Estudos Farmacêuticos, Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra

^cIPCB/ESA – Instituto Politécnico de Castelo Branco – Escola Superior Agrária, Castelo Branco, Portugal

^dCERNAS – Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados preliminares sobre a avaliação de metais pesados no pólen de plantas que vegetam em locais com diferentes níveis de poluição.

Foram recolhidas amostras de pólen diretamente das plantas em zonas onde havia suspeita de contaminações diversas, nomeadamente junto a estradas, em solos com alguma contaminação e num pomar. Foi também recolhido pólen apícola em zonas consideradas mais poluídas.

Analisaram-se um total de 10 amostras e para cada uma delas foram determinadas as concentrações em Cádmio(Cd), Crómio(Cr), Ferro(Fe), Zinco(Zn), Manganês(Mn), Cobre(Cu) e Chumbo(Pb).

As amostras de pólen foram secas a 50°C/24 horas e ulteriormente mineralizadas com uma mistura de HNO₃ e H₂O₂. As concentrações dos metais referidos foram determinadas por espectrometria de emissão de plasma (ICP-OES).

Nas amostras recolhidas junto a uma estrada, num pomar e num terreno perto de uma antiga lixeira verificaram-se níveis elevados de Fe, Mn e Pb enquanto que para os restantes metais analisados os níveis estavam dentro dos valores de referência para o pólen.

Estes resultados preliminares fazem parte de um estudo mais completo onde se pretende correlacionar os níveis de metais pesados no pólen com os contaminantes presentes nos solos, e para já foi possível verificar que pode ser assim contaminado por eles dependendo do meio onde vegetam as plantas, confirmando a hipótese de pode ser usado como marcador ambiental.

Palavras chave: pólen, metais pesados, ICP, contaminação

Abstract

This work presents preliminary results on the evaluation of heavy metals in pollen collected from plants breeding in areas with different levels of pollution.

Pollen samples were collected directly from plants in areas where there were several assumption contaminations, particularly along the roads, in soils with some pollution and an orchard. It was also collected bee pollen in considered most polluted areas.

We analyzed 10 samples of pollen and determined concentrations of Cadmium, Chromium (Cd), Iron(Fe), Zinc(Zn), Manganese(Mn), Copper(Cu) and Lead(Pb).

The pollen samples were dried at 50 ° C/24 hours and mineralized with a mixture of HNO₃ and H₂O₂. The concentrations were determined by plasma emission spectrometry (ICP-OES).

Pollen samples collected along a road, an orchard and at a field near an old dump, presented high levels of Fe, Mn, and Pb. The others heavy metals cited above show levels in the usual reference range.

Pollen may be so contaminated by heavy metals depending on the environment where the plants vegetate.

These are the preliminary results of a more comprehensive study which aims to compare the levels of heavy metals in pollen with contaminants in soils.

Key words: pollen, heavy metals, ICP, contamination

Introdução

A preocupação em relação ao meio ambiente evoluiu ao longo dos anos, sendo um dos factores a aplicação de técnicas tradicionais inadequadas no tratamento do solo. Neste contexto surgem as chamadas Tecnologias Inovativas de Tratamentos entre as quais se destaca a fitorremediação (Santos et al., 2011).

Alguns metais como Cobre (Cu^{2+}) e Zinco (Zn^{2+}) são necessários para o crescimento e desenvolvimento de plantas, porém em excesso podem produzir sintomas tóxicos e a inibição do crescimento da planta (Coutinho, 2007).

Os processos fotossintéticos das plantas são particularmente sensíveis à toxicidade dos metais e metalóides e as raízes parecem capazes de armazenar maiores concentrações de metais em formas inócuas, esta dualidade nos padrões de acumulação tem sido interpretada como um mecanismo importante na tolerância de metais pesados e metalóides em muitas espécies (Poschenrieder & Barcelo, 2004 *in* Favas, 2008).

A polinização, que consiste no transporte de grãos de pólen de uma flor para a outra, é um mecanismo da natureza de extrema importância dado que é o responsável pela reprodução da maioria das plantas terrestres. Os insetos polinizadores, nomeadamente as abelhas melíferas, prestam um serviço ambiental extremamente importante por serem um dos vectores mais importantes dos serviços de polinização.

Devido aos efeitos da poluição é previsível que plantas que vegetam em zonas contaminadas absorvam parte desses contaminantes, e que se alojem em determinadas partes das plantas, nomeadamente no pólen entrando assim num processo de dispersão, podendo vir a ser integrados na cadeia alimentar.

As abelhas (*Apis mellifera*) colectam o néctar das plantas para a produção do mel. A colheita de pólen que fazem serve como fonte de alimento para as larvas, sem o qual as abelhas não produzem descendência e inviabilizam a continuidade da colónia. Estes insectos são ainda importantes veículos de polinização, transportando o pólen de planta em planta, garantido também, a continuidade e manutenção da biodiversidade.

Neste contexto é objectivo do presente trabalho avaliar a presença de metais pesados em pólen com diversas proveniências para avaliar até que ponto pode ser usado como marcador ambiental.

Material e métodos

As amostras de pólen analisadas foram recolhidas em locais que contêm algum nível de poluição. A descrição das amostras está representada na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização das amostras analisadas

Amostra	Descrição
P1	Pólen apícola recolhido de uma colmeia perto da estrada
P2	Pólen apícola recolhida num terreno resultante de uma lixeira recuperada
P3	<i>Cistus ladanifer</i> (Esteva) junto a uma estrada (1)
P4	Ninho de polinizadores de um pomar com tratamentos fitossanitários (1)
P5	Ninho de polinizadores de um pomar com tratamentos fitossanitários (2)
P6	<i>Cistus ladanifer</i> (esteva) junto a uma estrada (2), diferente de (1)
P7	hypericum em terreno de lixeira recuperada
P8	<i>Echium plantagineum</i> em terreno de lixeira recuperada
P9	Pólen apícola campo supostamente sem poluição (1)
P10	Pólen apícola campo supostamente sem poluição (2)

Para a determinação dos metais pesados as soluções padrão utilizadas foram preparadas em 0,1% (v / v) de ácido nítrico por diluição dos padrões individuais a uma concentração de 1,000 mg L⁻¹ (Prolabo, TITRINORM). Para o controlo de qualidade utilizou-se uma solução padrão multi-elementos de 100 mg L⁻¹ (SCP science). O ácido nítrico a 65% (Merck) e o peróxido de hidrogénio a 30% (Prolabo) utilizados foram de grau analítico adequado.

Cerca de 200 mg de amostra seca foram digeridos com uma mistura de HNO₃ (10% v / v) e H₂O₂ (30% v / v) num bloco de digestão (Digiprep MS) aquecido a 100°C, durante 12 h. A mistura foi aquecida até que a digestão fosse completa. O resíduo final foi diluído para 50 ml com HNO₃ (10% v / v) e posteriormente filtrado. De seguida as amostras foram analisadas utilizando a espectrometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES-Activa M, Horiba Jobin Yvon), com potência no plasma de 1000 W, fluxo de gás no plasma 15 L min⁻¹, fluxo de Ar no nebulizador 0,02 L min⁻¹ e pressão Ar 1,0 bar. Os comprimentos de onda analíticos (nm) utilizados foram os seguintes: Cd (228,802), Cr (205,571), Cu (327,395), Fe (259,940), Mn (257,611), Pb (283,305) e Zn (213,857).

Para a determinação da concentração dos diferentes metais pesados foi calculado com base na reta de calibração os limites de quantificação (LOQ) para cada um dos metais analisados (Tabela 2). Todas as amostras foram analisadas em duplicado.

Tabela 2 – limite de quantificação para os diferentes metais pesados analisados

Elemento	LOQ (mg/kg)
Cd	0,01
Cr	0,50
Cu	0,10
Fe	1,00
Mn	0,10
Pb	1,00
Zn	1,00

Resultados e discussão

Na Tabela 3 estão representados os valores para cada elemento analisado e para cada amostra.

Tabela 3 – concentração de metais pesados nas amostras de pólen.

Amostra	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
P1	0,01	<LOQ	18,7	93,9	147,4	<LOQ	61,5
P2	0,18	0,92	16,0	101,2	53,7	<LOQ	81,8
P3	0,08	<LOQ	7,7	35,5	7,4	<LOQ	24,2
P4	0,02	<LOQ	14,6	1334,1	136,5	4,2	64,6
P5	0,01	<LOQ	9,7	83,0	69,4	<LOQ	41,2
P6	0,95	<LOQ	9,3	44,2	14,4	<LOQ	32,9
P7	0,02	<LOQ	7,2	57,1	70,5	<LOQ	26,2
P8	0,13	<LOQ	19,7	1242,8	49,6	6,8	85,9
P9	0,10	<LOQ	7,5	70,6	65,4	<LOQ	50,0
P10	0,06	<LOQ	7,7	42,8	28,5	<LOQ	31,4
VR	-	-	2-16	11-170	20-110	-	30-250

VR - Valores de referência (Campos *et al.*, 2008)

Pela análise da Tabela 3 podemos verificar que em termos globais o pólen que apresenta maior conteúdo em metais pesados é o das amostras P4 e P8 correspondente ao pólen recolhido por insectos polinizadores num pomar e transportado para os ninhos e à amostra colhida no *Echium plantagineum* a vegetar num solo resultante da recuperação de uma lixeira. Estes elevados conteúdos em metais pesados resulta sobretudo da elevada concentração registada em Ferro e Chumbo.

De acordo com o Regulamento CE 1881/2006, CE 629/2008 e UE 420/2011 que fixam os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios apenas são indicados limites máximos (dentro dos metais analisados) para o cádmio (1,0 mg/kg) e para o Chumbo (1,5 mg/kg), no entanto nenhuma referência é efectuada ao pólen apícola (também de consumo humano mas não regulamentado em Portugal). Neste contexto verifica-se que as amostras P4 e P8 apresentam teores elevados de Chumbo e que para o cádmio apenas a amostra P6 se encontra muito próxima do limite.

Comparando P2, P7 e P8 que foram recolhidos na mesma zona e na mesma época do ano podemos verificar que o *Echium plantagineum* retém mais Fe e Pb. A concentração de metais nas anteras, com excepção do Mn, é inferior à do pólen.

A existência dos elevados conteúdos em metais apresentados na tabela pode mesmo ser uma necessidade absoluta da planta para poder resistir à poluição ambiental. Existem enzimas antioxidantes, nomeadamente a superóxido dismutase (SOD) que necessitam destes metais. A SOD1 depende do Cobre e do Zinco e a SOD2 do manganês.

Comparando os valores destas amostras com os dados publicados por Campos *et al* (2008) verifica-se que apenas as amostras P1, P4 e P8 apresentam valores acima dos

citados na bibliografia para alguns parâmetros, nomeadamente Ferro, Manganês e Cobre.

Conclusões

Verifica-se que o pólen apresenta quantidades elevadas de metais em várias situações. Estes valores podem depender da espécie vegetal e da sua fisiologia, não sendo possível com estes dados efectuar uma possível correlação com a proximidade a fontes contaminantes. É importante completar este estudo relacionando os níveis de metais no solo e com outras fontes de poluição, o que está previsto na continuidade do mesmo.

Os resultados obtidos podem não ser preocupantes em termos de saúde pública, mas ao nível ambiental podem ter um papel importante, pois geralmente o pólen não é considerado nos estudos de remediação do solo. Em termos ambientais o pólen pode ter um papel importante na dispersão de contaminantes metálicos uma vez que o pode ser facilmente disperso pela atmosfera ou por insectos polinizadores.

Deste trabalho ressalta ainda a importância de ser definida para o pólen a legislação em Portugal para a sua composição e respectivos limites legais como já existe em outros países onde é comercializado e consumido.

Bibliografia

Campos MGR, Bogdanov S, Almeida-Muradian LB, Szczesna T, Mancebo Y, Frigerio C and Ferreira F, (2008). Pollen composition and standardisation of analytical methods. *Journal of Apicultural Research and Bee World* 47(2): pp.156-163.

Coutinho HD, Barbosa AR, (2007). Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização. *Silva Lusitana* 15(1): pp. 103 - 117.

Favas PJ, (2008). Biogeoquímica em Áreas Mineiras Estano-Volfrâmicas. Dissertação de Doutoramento. Vila Real, Portugal: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

Santos TC, Gomes DPP, Pacheco CSV, Ferreira AN, Franco M, (2010). Fitorremediação: Avaliação do Potencial de Recuperação em Solos Contaminados com Metais Pesados. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer*, 7(12): pp. 1-10.