

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO DO RIO
PELOTAS: RISCO ECOLÓGICO, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL

KATHLEEN JENIFFER MODEL

CASCAVEL - Paraná - Brasil
Fevereiro-2017

KATHLEEN JENIFFER MODEL

**PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO DO RIO
PELOTAS: RISCO ECOLÓGICO, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador:

Prof. Dr. Silvio César Sampaio

Co-orientadores:

Prof. Dr. Ralphy Rinaldo dos Reis

Prof. Dr. Eriuelto Mercante

CASCADEL - Paraná - Brasil
Fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M692p

Model, Kathleen Jeniffer

Pesticidas organoclorados e organofosforados no sedimento do Rio Pelotas: risco ecológico, distribuição espacial e temporal . / Kathleen Jeniffer Model . -- Cascavel, 2017.

46 f.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio

Coorientador: Prof. Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis

Coorientador: Prof. Dr. Erivelto Mercante

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

1. Atividade agrícola. 2. Contaminação. 3. Agrotóxicos. I. Sampaio, Silvio César. II. Reis, Ralpho Rinaldo dos. III. Mercante, Erivelto. IV. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. V. Título.

CDD 21.ed. 632.95

CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

KATHLEEN JENIFFER MODEL

Pesticidas Organoclorados e Organofosforados no Sedimento do Rio Pelotas: Risco Ecológico, Distribuição Espacial e Temporal

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Recursos Hídricos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Silvio César Sampaio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Jonathan Dieter

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)


Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 16 de fevereiro de 2017

BIOGRAFIA

Nascida em 5 de junho de 1987, natural de Marechal Cândido Rondon – PR, possui graduação em Ciências Biológicas – Bacharelado, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, cursada no período de 2005 a 2008. Desde sua formação, atuou em laboratórios voltados a análises agronômicas, posteriormente em manipulação de medicamentos e afins e, ainda antes de seu ingresso na pós-graduação, trabalhou com controle de qualidade na produção de alimentos. No primeiro semestre de 2015, ingressou como mestranda no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Unioeste (PGEAGRI), sob orientação do Professor Dr. Sílvio César Sampaio, tendo bolsa de estudos da CAPES, com pesquisa voltada à sedimentologia.

A minha família que tanto amo,
em especial a luz da minha vida: minha mãe,
pelo apoio, amor, pela ajuda
e pela dedicação de sempre.

DEDICO E OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida, por ter me abençoado sempre, por guiar meus passos, por me conceder discernimento, por me transferir força nos momentos em que quis fraquejar, por iluminar minha família e por estar comigo cada segundo que se passou.

Ao me orientador, professor Sílvio, por ter me concedido a honra de ser sua orientada, por ter me recebido, sem me conhecer, de braços abertos; por todo apoio, por cada palavra de incentivo e por todo conhecimento oferecido e transferido. Assim, também agradeço aos meus co-orientadores, professor Ralpho e Erivelto, por toda ajuda e conhecimento. Também de forma especial, agradeço ao professor Márcio Antônio Vilas Boas, por toda colaboração e conhecimento para a elaboração dessa dissertação.

Aos meus amigos e colegas de curso, que fizeram dessa caminhada uma jornada feliz, divertida, nem existem palavras para agradecer, só posso dizer que amo cada um de vocês que passaram pela minha vida, obrigada pelos conselhos, risadas e conversas: Clerverson Silva de Jesus, Tainã de Souza, Stheffen Rosseto, Jefferson Nunes dos Santos, Mariana Sbizzaro, Plínio Rodrigues, Caroline Portilho Trentini, Deisi Tápparo, Paulo Cremonez, Cristiane Campos, Eder Bugatti, Daniele Medina Rosa, Isabela Araújo e Isaque de Souza. A parceria de laboratório, Edison por toda ajuda nas análises, dúvidas e pelas conversas conversa de incentivo.

De modo especial, não poderia deixar de agradecer, por todo auxílio e cumplicidade dos meus amigos: Marcelo Belivacqua Remor e Victor Hugo Rohden Prudente, sem vocês não seria possível a conclusão dessa pesquisa. Marcelo, mesmo distante, sempre me ajudando, tirando minhas dúvidas, de todo meu coração agradeço a ti. Victor, nem tenho palavras pra agradecer, obrigada de todo coração, por toda sua calma, tranquilidade, sabedoria e por toda ajuda que você me ofereceu, sem sua colaboração não teria concluído os processos de GEO.

As minhas amigas do coração: Debora Adriel Borth, Raquel Cristiane Nienow, Thais Duquesne Falco, Beatriz Motter e Gleyce Duquesne Falco, agradeço pelo colo, palavras, festas e por toda a parceria e tererê. Amigas, vocês são parte de mim, eu amo tanto vocês, amigades pra vida toda, pra toda hora, de qualquer maneira, aquela que não tem preço, à vocês de todo meu coração meu muito obrigada por existirem.

Agradeço também, de modo especial, aos amigos que fiz nos nossos grupos de vôlei, vou levar pra sempre, foram os dias em que mais me diverti, foi um prazer imenso poder contar com a presença de cada um, vocês alegraram e muito toda essa jornada.

A minha família, que além de dedicar, não poderia deixar de agradecer, Jonny Christian Model e Adriana Neres de Lima Model, obrigada pela parceria, pelas caronas, por me animarem sempre e cada dia que tive o prazer de estar com vocês. A meus avós, nada pode mensurar o amor que tenho por vocês e nada pode retribuir todo amor que me foi dado, obrigada por existirem, agradeço a Deus por ter vocês na minha vida, nenhum segundo sequer eu vou esquecer, amo tanto que nem cabe em mim. Mãe, Aide Marlides Model, te amo além da minha vida, é meu chão, meu orgulho, minha rainha, meu exemplo de vida, obrigada por me alegrar, por me animar, por me ajudar e por me amar. Ao meu pai, Vilson Ailton Model por todo apoio e dedicação durante essa jornada.

Agradeço a minha pequena, nada disso seria possível se eu não tivesse esse pedacinho de ser vivendo comigo, cada dia da minha vida, ela soube alegrar, deixar leve, dar um sentido, me dando amor, companheirismo e não pediu nada em troca. Cada dia foi único, eu te amo além da vida, minha pequena, minha linda e vou te amar até o último segundo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da UNIOESTE, *campus* de Cascavel - PR, e ao corpo docente da instituição, pelo aprendizado e pela oportunidade de realização desta etapa de aprendizagem. À CAPES pela concessão da bolsa e auxílio financeiro.

Meu muito obrigada a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível a conclusão desta etapa da minha vida.

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS NO SEDIMENTO DO RIO PELOTAS: RISCO ECOLÓGICO, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL

RESUMO

O ápice da atividade humana está vinculado às atividades agrícolas e industriais, e os sedimentos aquáticos são os arquivos ambientais mais usados para a avaliação da contaminação antropogênica, oriunda da atmosfera, do solo e da água, devido a sua capacidade de adsorção. A utilização inadequada e desenfreada de agrotóxicos ocorre a fim de se aumentar a produtividade agrícola, todavia, gera problemas de poluição e consequências graves à saúde pública. Logo, são necessárias maiores fiscalizações no uso e venda desses compostos e monitoramento no ambiente. Portanto, objetivou-se avaliar a qualidade do sedimento do rio Pelotas levando em consideração a contaminação por compostos organoclorados, organofosforados, para determinar o risco ecológico e a distribuição espacial e temporal. Com essa finalidade, foram coletadas amostras de sedimentos em oito pontos (6 no rio Pelotas e dois em Tributários) com coletas realizadas trimestralmente. O experimento abrangeu as quatro estações hidrológicas do ano, com um total de quatro coletas efetuadas com a draga Peterson. A metodologia utilizada para determinação dos pesticidas foi a do QuEChERS. Dos organoclorados, merece destaque o p'p'-DDT, encontrado em todas as coletas, o qual representa 53,23% das amostras contaminadas, com valor máximo de 0,158 ppb. Enquanto o Isodrin apresenta a maior concentração dos organoclorados - 0,502 ppb. Os pontos PEL 05 e TRI 02 apresentam maior representatividade de contaminação por organoclorados, acarretados pelo grau de declividade do terreno e pela porção agrícola de cada área. Dos organofosforados, o Methyl parathion obteve maior representatividade com 48,4% do total das amostras contaminadas, com concentrações máximas de 2,42 ppb, enquanto o Disulfoton apresentou a maior concentração dessa classe - 2,62 ppb. Os organoclorados não apresentaram risco ecológico, mas, para os organofosforados, a concentração máxima do pesticida Disulfoton indica coeficiente de risco com potencial significativo de efeitos adversos aos organismos. Na distribuição espacial e temporal para os organoclorados, houve predominância dos compostos nos pontos PEL 05, PEL 04 e TRI 02 e, para os organofosforados, os pontos PEL 00, PEL 02, PEL 04 e PEL 05 foram considerados predominantes. Na distribuição temporal, para os organoclorados, dos dez compostos, oito se distribuíram no verão, sete no outono e primavera. Nos organofosforados, os quatro pesticidas quantificados foram encontrados apenas no mês de outono. Todavia, no mês da primavera, três deles foram representativos, mas, no verão e no inverno, apenas dois desses compostos foram encontrados. Dessa maneira, fica evidente, sendo o rio Pelotas de Classe I, que as concentrações de ambas as classes dos pesticidas estudados não podem ser negligenciadas, haja vista os organofosforados serem os mais tóxicos, mais voláteis, os mais usados, também os mais representativos em concentrações além de apresentarem risco ecológico. Ademais, evidencia-se a necessidade de monitoramento desses compostos no solo, sedimento, água e biota, a fim de que haja sustentabilidade no uso e aplicação, visando ao melhoramento da qualidade ambiental e à preservação desse recurso natural, que é o rio Pelotas.

Palavras-chave: Atividade agrícola, Contaminação, Agrotóxicos.

ORGANOCLORATED AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES INTO PELOTAS RIVER SEDIMENT: AN ECOLOGICAL RISK, SPACE AND TEMPORAL DISTRIBUTION

ABSTRACT

The highest standard of human activity is associated to agricultural and industrial activities. Thus, aquatic sediments are the most used environmental files to evaluate anthropogenic contamination from atmosphere, soil and water, due to its adsorption capacity. Inadequate and uncontrolled use of pesticides has happened in order to increase agricultural yield, although it brings forth pollution problems and serious consequences for public health. Therefore, further surveillance has been required concerning pesticides' use and sale as well as the environment monitoring. Thus, this study aimed at evaluating Pelotas River regarding its sediment quality and taking into account compounds such as organochlorides and organophosphorous to determine the ecological risk, spatial and temporal distributions. For this purpose, sediment samples were collected in 8 points (6 into Pelotas River and 2 into Tributaries), whose collections were carried out quarterly. This trial covered the four hydrological seasons of the year, totaling four collections that were registered with Peterson dredger. The methodology used to determine the studied pesticides was QuEChERS. The p,p'-DDT is worth mentioning from the organochlorines, since it was found in all samples. This represents that it was observed in 53.23% of the contaminated samples, with 0.158 ppb as maximum value. While Isodrin has shown the highest organochlorine concentration - 0.502 ppb. The points PEL 05 and TRI 02 showed the highest representativeness of contamination by organochlorines, caused by the slope degree of the area and by agricultural portion of each part. Methyl parathion recorded the highest representativity, with 48.4% of the total contaminated samples for organophosphates, with 2.42 ppb as maximum concentrations, while Disulfoton showed the highest concentration of this class - 2.62 ppb. The organochlorines have not shown any ecological risk. But, for organophosphates, the maximum concentration of Disulfoton pesticide has indicated a risk coefficient with significant potential for adverse effects on organisms. In the spatial and temporal distributions for organochlorines, there was some predominance of those compounds at PEL 05, PEL 04 and TRI 02 points, whereas for organophosphates, points such as PEL 00, PEL 02, PEL 04 and PEL 05 were predominant. In temporal distribution, for organochlorines, eight from the ten compounds were distributed in summer, seven of them during autumn and springtime. In organophosphates, the four quantified pesticides were recorded only during autumn month. However, in springtime, three of them were representative, but in summer and winter, only two of these compounds were observed. Consequently, since Pelotas River is a Class I river, it is evident that concentrations of both classes of the studied pesticides cannot be neglected. Organophosphates are much toxic, much volatile, more used as well as the most representative ones in concentrations and they also present an ecological risk. Besides, there is an evident need to monitor these compounds in soil, sediment, water and biota, so that there is sustainability concerning its use and application, aiming at improving the environmental quality and preservation of this natural resource, in this case named as Pelotas River.

Keywords: Agricultural activity, Contamination, Agrochemicals.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Sedimentos	4
3.2 Compostos organoclorados e organofosforados	6
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	12
4.1 Área de estudo	12
4.2 Coleta e preservação das amostras	16
4.3 Procedimentos analíticos.....	17
4.4 Avaliação do risco ecológico	20
4.5 Distribuição espacial e temporal dos compostos OCs e OFs.....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Pesticidas OCs nas amostras de sedimentos.....	25
5.2 Pesticidas OFs nas amostras de sedimentos	30
5.3 Valores de referência mundial para concentração de pesticidas	31
5.4 Avaliação do risco ecológico	33
5.5 Distribuição espacial e temporal dos compostos OCs e OFs.....	34
6 CONCLUSÕES	39
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERÊNCIAS	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Compostos analisados	18
Tabela 2	Avaliação do risco ecológico para OCs baseado nas diretrizes - DQSAA.....	21
Tabela 3	Avaliação do risco ecológico para OFs baseado em diretrizes da USEPA	21
Tabela 4	Concentração de pesticidas nos pontos de coleta no rio Pelotas (ppb)	24
Tabela 5	Concentração de pesticidas (ppb) nos tributários do rio Pelotas.....	25
Tabela 6	Concentração de pesticidas em sedimentos de ambientes fluviais.....	29
Tabela 7	Limites estabelecidos para concentração de pesticidas (ppb) em sedimentos de ambientes fluviais	32
Tabela 8	Avaliação do risco ecológico para compostos OCs do sedimento da bacia do rio Pelotas	33
Tabela 9	Avaliação do risco ecológico para compostos OFs do sedimento da bacia do rio Pelotas	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização geográfica da área de estudo.....	12
Figura 2	Declividade do terreno referente à área de influência para os pontos de coleta.	13
Figura 3	Uso e ocupação do solo da área de estudo.....	15
Figura 4	Metodologia esquemática dos QuEchERS.	20
Figura 5	Distribuição espacial dos pesticidas OCs e OFs por ponto de coleta.....	35
Figura 6	Distribuição temporal dos pesticidas OCs e OFs por estação do ano.	37

1 INTRODUÇÃO

Considerando períodos recentes da atividade humana, os sedimentos aquáticos são os arquivos ambientais mais usados para a avaliação da contaminação antropogênica, porquanto congregam os componentes de poluição oriundos da atmosfera, solo e água e podem ser utilizados para monitoramento desses ecossistemas, visando uma gestão dos recursos hídricos. Esses organismos possuem capacidade de adsorver e armazenar partículas, transformando-as em potencializadores dos problemas ambientais causados por pesticidas, agentes químicos, resíduos tóxicos, nutrientes e microrganismos patógenos (PEJMAN et al., 2015).

Desse modo, com o aumento da demanda de produção agrícola, o uso de agrotóxicos vem crescendo e sua aplicação desmedida e despreocupada acarreta a danos ambientais, pois são, em sua grande maioria, compostos bioacumulativos, persistentes e resistentes à biodegradação. Assim, colocam em risco, não apenas o ambiente, mas também a saúde pública, o que implica a necessidade de monitoramento e vigilância desses compostos em água, solo, ar, sedimentos e alimentos (FLORES et al., 2004).

Na utilização em larga escala de pesticidas, com fator preocupação destacam-se as classes dos organoclorados e organofosforados, que apresentam problemas de contaminação alarmantes, tanto em intensidade quanto em escala geográfica. Fato esse comprovado, pois a maior parte dos pesticidas aplicados está sujeito a transporte e vias de conversão. Dessa forma, não permanecem apenas em seu local de destino, frequentemente, entram no ambiente aquático por meio de percolação do solo, deriva de ar ou escoamento superficial. Essa contaminação leva a efeitos ecotoxicológicos complexos sobre os ecossistemas (GAO et al., 2009).

Os organoclorados são pesticidas altamente persistentes no ambiente e foi essa característica além da toxicidade que levou a proibição do uso e comercialização desses compostos no Brasil, desde 1985 (BRASIL, 1985). Como medida alternativa foram produzidos os organofosforados, que seriam menos persistentes no ambiente e com menor grau de toxicidade. Prontamente, a fabricação, a comercialização e o uso aumentaram consideravelmente, porém, notou-se que a persistência ambiental desses compostos foi a única característica que seguiu o objetivo de sua fabricação, já que essa classe de pesticidas é altamente tóxica e extremamente volátil, acarretando problemas de poluição de ambientes e de contaminação não somente da biota em contato, mas da saúde pública.

Nesse contexto, pesquisas recentes voltadas ao tema têm abordado os efeitos de pesticidas em organismos, tais como, moluscos bivalves (SOUZA et al., 2012), peixes (JÜRGENS et al., 2016; CHOI; LEE; JUNG, 2016; KAFILZADEH, 2015), abelhas (COMO et al., 2017), aves (YOHANNES et al., 2017) e em seres humanos (LOZANO-PANIAGUA et al., 2016; RODRIGUÉZ et al., 2016; STOPPELLI; CRESTANA, 2005).

Outra linha de pesquisa, apesar de pouco difundida no ramo da sedimentologia, é a de diagnósticos ambientais, voltados a poluentes potenciais, como os pesticidas, realizados em manguezal (WU et al., 2015), em Baía (COMBI et al., 2014) e em rios (LI; LI; LIU, 2015; OLIVEIRA et al., 2016; SHANSHAN et al., 2014; MONTUORI et al., 2016; RASMUSSEN et al., 2015).

Tendo em vista a escassez de pesquisas que usam a relação da concentração de poluentes com atividades desenvolvidas nas áreas de drenagem, estudos em bacias hidrográficas que denotem o estado da qualidade ambiental de toda área ganham importância. Logo que atividades agrícolas, industriais e agropecuárias realizadas em seu entorno, muitas vezes de maneira desmedida, despreocupada e inadequada para determinadas regiões, geram problemas de poluição ambiental. Unindo esses fatores à importância ecológica e ambiental do rio Pelotas, para toda a comunidade que, de maneira direta ou indireta, usufrui das vantagens desse recurso natural, evidencia-se a importância da realização de pesquisas que infiram o estado da qualidade de todo ambiente e visem à manutenção, uso e ocupação de todo ambiente de maneira sustentável.

A bacia hidrográfica do rio Pelotas é uma área de alta fragilidade, na qual se destaca a atividade agrícola, industrial e hidrelétrica, gerando a necessidade de monitoramento, afim de que, se forem detectados problemas ambientais de contaminação com pesticidas, ele possam ser controlados e minimizados por meio de estratégias de recuperação e manejo adequado das atividades desenvolvidas, utilizando o sedimento como meio de monitoramento do sistema aquático.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a qualidade do sedimento do rio Pelotas.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a presença e a quantificação de compostos organoclorados e organofosforados presentes no sedimento do rio Pelotas.
- Definir o risco ecológico dos compostos organoclorados e organofosforados do sedimento do rio Pelotas.
- Realizar a distribuição espacial e temporal dos compostos organoclorados e organofosforados no sedimento do rio Pelotas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sedimentos

Sedimentos são fragmentos de rocha e solo originados pelo processo de intemperismo ou erosão e partículas orgânicas e minerais que se depositam no fundo do ambiente aquático. Esses sedimentos são de origem natural, porém existem ainda partículas vindas de atividades antrópicas, que se depositam e passam a fazer parte da composição do total do sedimento. Ou seja, em ambientes fluviais, a composição dos sedimentos varia de acordo com geologia, relevo, uso e ocupação do solo, clima e ação antrópica, formando agregados que constituem um microecossistema com suas próprias atividades particuladas (POLETO; CASTILHOS, 2008).

O desenvolvimento de estudos vinculados a sedimentos fluviais tradicionalmente, preocupava-se apenas com a parte física relacionada a processos deposicionais e com a questão da estabilidade da calha fluvial. Com o avanço das pesquisas, novas áreas da sedimentologia se tornaram relevantes e apresentaram necessidade de monitoramento, principalmente a granulometria mais fina presente nos sedimentos, ricos em argila, nutrientes e matéria orgânica, que atuam como um vetor para transferência de nutrientes e contaminantes dos ecossistemas terrestres para os ecossistemas aquáticos (POLETO; MERTEN, 2006).

Os autores destacam ainda a importância da água no transporte de sedimentos, sendo solvente universal dissolvem-se nela, todas as substâncias eletrolíticas ou não eletrolíticas que são transportadas durante o deflúvio ou através de drenagem interna. Nesse transporte são arrastadas partículas de solo, fragmentos e partículas de rocha que, combinados com a ação da gravidade, depositam-se no sedimento, o que resulta nas maiores concentrações de poluentes encontradas nesse local. Esses processos mencionados são naturais, mas são intensificados e acelerados pela ação antrópica, então nesse contexto, os sedimentos ganham importância na gestão de recursos hídricos.

Para Xu e Owens (2011), a visão científica de pesquisas voltadas à sedimentologia tem mudado de rumo, nos últimos anos. O foco tem sido voltado para área de qualidade ambiental vinculada ao impacto que o sedimento contaminado causa ao meio ambiente, devido à sua capacidade adsortiva e bioacumulativa. Essa nova linha de pesquisa, gerou a formação de comissões e associações com o intuito de criar iniciativas de monitoramento da

qualidade dos sedimentos, dentre esses órgãos pode-se citar a Comissão Internacional de Erosão Continental (ICCE) e a Iniciativa de Sedimentação Internacional (ISS).

Nessa visão, surgiram ainda, novas técnicas para avaliação da qualidade e impacto do sedimento, como a utilização de novos protocolos com técnicas combinadas, como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (HPLC – ICP – MS) e a utilização de equipamentos para leitura em campo; por exemplo, a realização da leitura do tamanho do sedimento e forma das partículas no sistema aquático. Outra linha que merece destaque, dentre às novas pesquisas, é a relação entre os sedimentos e os processos físicos, químicos, biológicos e a saúde humana. O grande desafio para a ciência é descobrir como é a relação de resposta dos sedimentos quanto à contaminação, pensando em escalas maiores, como bacias hidrográficas, e de um modo geral como essas paisagens respondem a esses processos de acumulação e contaminação difusa de poluentes (XU; OWENS, 2011).

As alterações de origem natural ou antrópica nas paisagens de bacias hidrográficas causam modificações na quantidade da produção de sedimentos e alterações da qualidade dos mesmos. Essas mudanças são afetadas pelo tamanho da bacia hidrográfica, afinal isso influencia no tempo de sedimentação, mobilização e transporte dos sedimentos. As alterações que causam um aumento na quantidade de sedimentos são preocupantes, principalmente pela sua porção mais fina (silte/argila/lodo/areia fina), devido à sua capacidade adsorviva e pela redução do suprimento de oxigênio, influenciando os habitats aquáticos sensíveis. Já alterações que causam a diminuição da quantidade de sedimentos podem modificar características hidromorfológicas do curso de um rio. Quanto à qualidade do sedimento, têm sido levantadas questões sobre a contaminação por elementos-traço ou pesticidas, advindas de manejo inadequado de áreas agricultáveis ou áreas industriais e sobre a variação nas concentrações de nutrientes essenciais, como fósforo e nitrogênio que, em muitas bacias hidrográficas, apresentam problemas quando em altas concentrações, como a eutrofização, o que acarreta modificações em toda biota aquática e sedimentar (OWENS; PETTICREW; PERK, 2010).

Quando se pretende avaliar a qualidade dos sedimentos, é preciso considerar outras propriedades, como a capacidade adsorviva, além das demais já mencionadas, afinal, todas influenciam na biodisponibilidade e bioacumulação desses elementos.

Dessa forma, considera-se um sedimento com alta capacidade adsorvente, em termos de granulometria, aquele cujo diâmetro seja inferior a 63 μm , ou seja, a eficiência de adsorção aumenta conforme diminui o tamanho da partícula. A adsorção no ramo da sedimentologia consiste na remoção de um soluto de uma fase líquida para uma fase sólida, sendo influenciada pelas características do poluente, das partículas nas quais ele está adsorvido e das condições ambientais. Tal processo de adsorção pode acontecer na coluna d'água ou no sedimento e pode ser considerado o ponto chave para a mobilização de

metais e demais contaminantes. Uma vez no sedimento, essas substâncias ficam adsorvidas e podem ser transportadas pelas correntes naturais de fluxo da água, configurando uma fonte de poluição secundária para o sedimento ou permanecem retidos no sedimento, devido a fatores naturais, como deposição/ressuspensão/deposição. Além dessa capacidade de adsorção das partículas aos sedimentos, elas também podem ser transportadas na interface coluna d'água/sedimentos, juntamente com óxidos minerais de ferro e manganês, carbonatos e matéria orgânica (POLETO; LAURENTI, 2008).

3.2 Compostos organoclorados e organofosforados

Os primeiros agentes químicos utilizados para o controle da produção agrícola, como em ervas daninhas, por exemplo, não eram seletivos, incluíam compostos de clorato de sódio, ácido sulfúrico, sais de cobre, entre outros produtos inorgânicos; dessa maneira matavam inclusive as espécies cultivadas que entravam em contato. Os herbicidas tiveram um aumento na comercialização a partir dos anos 1950, quando foram desenvolvidos herbicidas orgânicos, porém, a partir de então foram produzidos os seletivos como 2,4-D e 2,4,5-T, além de outros compostos clorofenoxi relacionados (GIRARD, 2013).

Em meados de 1934, foram introduzidos no comércio compostos ditiocarbamatos representando o início da era moderna dos pesticidas orgânicos sintéticos, seguidos pelo DDT, análogos do DDT com o metoxicloro e diferentes compostos de organoclorados novos foram desenvolvidos. O primeiro pesticida organoclorado realmente eficiente da era moderna, no controle de pragas foi o DDT, introduzido na Segunda Guerra Mundial para o controle de tifo e malária (GIRARD, 2013; SPIRO; STIGLIANI, 2009). Posteriormente, apareceram os organofosforados, outra classe de pesticidas orgânicos, com vantagem de serem compostos de rápida degradação, menos resistentes e com menor potencial de bioacumulação (SILVA; FAY, 2004). Devido às características de persistência e bioacumulação, os organoclorados foram substituídos pelos organofosforados (BAIRD; CANN, 2011; SPIRO; STIGLIANI, 2009). Entretanto, ainda são amplamente utilizados no mundo, devido a propriedades como estabilidade à degradação ambiental, baixa solubilidade em água e alta toxicidade para os insetos (GUARATINI et al., 2008).

No início do século XX, milhares de substâncias orgânicas como pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dibenzofuranos policlorados e dibenzo-p-dioxinas foram produzidos e liberados no ambiente (FERNICOLA; MOREL-BOHRER; BAINY, 2003).

Para Poletto e Laurentini (2008), os compostos sintéticos organoclorados possuem características peculiares quanto a grau de contaminação ambiental, principalmente quando relacionados à saúde humana. Suas características hidrofóbicas e a alta pressão de vapor favorecem seu deslocamento pela atmosfera e é por isso que são encontrados em vários tipos de ambiente, mesmo onde não há aplicação agrícola. Em águas doces, geralmente, os praguicidas se encontram em ppb (parte por bilhão) e no mar em ppt (parte por trilhão), essa baixa concentração se deve ao fato da capacidade que possuem de se acumularem nos sedimentos e nos tecidos de plantas e animais.

Dentre os organoclorados que afetam a saúde humana, pode-se destacar aldrin/dieldrin que por suas características bioacumulativas influenciam diretamente o sistema nervoso central de seres humanos e acumulam-se no organismo podendo levar a morte; chlordane, com sua capacidade de persistência em alimentos e água, causa câncer e problemas no sistema endócrino, nervoso, digestivo e ao fígado. Toxaphene aponta concentrações superiores a 5 ppm (parte por milhão) em ambientes aquáticos, sendo bioacumulável e persistente, afeta rins, fígado, glândula adrenal, pulmões e sistema nervoso, podendo levar à morte. O α -hexaclorociclohexano (HCHs) se caracteriza por sua volatilidade, pois 90% do aplicado se distribui pelo ar, voltando ao solo pela chuva, sendo biodegradável em menos de 30 dias. Atinge a reprodução do sistema imunológico, causa ataques, desordens sanguíneas e mortes, mesmo em baixas concentrações. No geral, organoclorados são substâncias bem estáveis com capacidade de assimilação pelas células lipídicas dos organismos, facilmente adsorvidos por partículas de sedimentos depositados, altamente carregados de matéria orgânica e dificilmente resistente à ação microbiana (POLETO; LAURENTI, 2008).

A toxicidade de pesticidas, metais pesados, demais compostos orgânicos e agentes patogênicos sob os moluscos bivalves foi confirmada por Souza et al. (2012), em pesquisa realizada no litoral de Santa Catarina, sul do Brasil. Os níveis de contaminação da água, sedimentos e ostras foram avaliados em cinco locais do mar, em Florianópolis - SC. Entre os pesticidas organoclorados encontrados, apenas o DDT (diclorodifeniltricloreto) e o HCH foram detectados em algumas amostras de sedimentos e nas ostras, em níveis muito baixos. Entretanto, independente das concentrações, a presença de contaminantes em ostras, água do mar e amostras de sedimentos demonstra o impacto de efluentes não tratados ou inadequadamente tratados nas zonas costeiras, comprovando a necessidade de investimento público no tratamento de esgoto e de ostras, garantindo áreas seguras para a produção de marisco, bem como de moluscos bivalves saudáveis para o consumo humano.

A contaminação da água, dos sedimento e de peixes por pesticidas organoclorados no lago Tashk - Irã foi relatada por Kafilzadeh (2015). Desses compostos, destacou-se o DDT que foi detectado em 43% das amostras de água, 72% de sedimentos e 88% das amostras de peixe. Os números associados para as concentrações médias foram de 0,028

ppb, 5,22 ppb e 4.218 ppb, respectivamente. Os autores relatam a incidência de DDE em maior concentração quando comparados ao DDT, sendo de 87, 94 e 92% em amostras de água, sedimento e peixe, respectivamente. Não houve detecção para clordano nem heptacloro na água, pois esses compostos não são solúveis e, assim, acumulam-se no sedimento e nos peixes, porém suas concentrações foram maiores no sedimento. Os autores destacam as concentrações de endosulfan nos peixes, que foi superior em todos os pontos de coleta quando comparados com seus níveis na água e nos sedimentos. Assim, enfatizam que muitos desses compostos organoclorados são insolúveis em água e se acumulam no sedimento, que também é considerado uma via de contaminação por meio da ressuspensão, na qual, durante a mistura do lago, por eventos naturais, podem aumentar a biodisponibilidade dos pesticidas e acumulação nos tecidos de peixes como em organismos maiores, incluindo o ser humano.

A toxicidade desses compostos é aumentada quando possuem em sua composição dioxinas, que são mais tóxicas do que o próprio composto e metabólitos com tempo de meia-vida longo, como é o caso dos pesticidas conhecidos: DDT e dieldrin. O DDT é um praguicida que foi muito utilizado até os anos 1980, posteriormente sua comercialização ficou proibida em todo Brasil (BRASIL, 1985).

Sobre o DDT sabe-se que existem duas vias de degradação, em condições aeróbias é convertido a DDE por dehalogenação enzimática, porém continua tóxico, resistente, absorvido pelos organismos e incorporado nos sedimentos. Em condições anaeróbias, a degradação ocorre pela substituição de um átomo de cloro por hidrogênio, na qual é transformando em DDD, se esse for absorvido por mamíferos sua degradação continua e é transformado em DDA que é hidrossolúvel secretado pela urina. Sabendo do exposto, em relação a problemas de saúde em organismos, relata-se a baixa resistência a doenças, afinamento das membranas braquiais, perda de aclimatação térmica, aumento da respiração e problemas reprodutivos em focas e elefantes marinhos. No ser humano, o DDT reduz o transporte dos íons sódio e potássio que diminui a atividade enzimática e prejudica a transmissão de impulsos nervosos; causa câncer de fígado, problemas reprodutivos e no sistema nervoso (POLETO; LAURENTI, 2008).

Para Pandit, Sahu e Sadasivan (2002), a presença de DDT ao longo de anos e em, praticamente, todo decorrer de um rio, deve-se ao processo de degradação desse pesticida ser muito lento. Primeiramente, ele é convertido de DDT para DDE através de processo químicos e biológicos. Quando essa transformação ocorre por meio de bactérias a presença de oxigênio é imprescindível e acelera os processos, por isso em muitos ambientes podemos encontrar concentrações maiores de DDE do que de DDT, entretanto, isso também significa a presença constante de DDT. Os autores relacionam essas concentrações dos diferentes compostos derivados do DDT com o tempo de degradação, ou seja, quando são encontradas maiores concentrações de DDT e DDE pode-se relacionar a

processos de contaminação recentes, já quando as concentrações de DDT são baixas e as de DDA seguidas de DDE são maiores, indicam que a contaminação é de períodos mais antigos.

Em relação à contaminação persistente de DDT, sobre vários substratos ao longo de anos, Turgut, Gokbulut e Cutright (2009) pesquisaram uma fonte de contaminação precisa de solo, água e ar pelo DDT, examinando as formulações de Dicofol usados na Turquia. Na composição do Dicofol as concentrações de DDT não devem ultrapassar 0,1%. Os autores analisaram, além do DDT, suas formas degradadas de DDD e DDE, encontrando um teor total de DDT no dicofol formulado entre 0,3% e 14,3%, ultrapassando os limites permitidos. As concentrações de DDE variaram de 167 a 1.042 mg Kg⁻¹ nas amostras de dicofol, DDT de 32 a 183 mg Kg⁻¹. Nas formulações o nível DDT variou de 2 a 34 mg Kg⁻¹. Assim, os autores puderam inferir que 617,8 Kg de DDT são liberados nas formulações de dicofol, evidenciando uma das fontes precisas e comprovadas de contaminação ambiental por DDT.

A via de contaminação por dicofol também foi enfatizada pela pesquisa realizada pelos autores Wu et al. (2015) que encontraram a persistência de DDT ao longo do tempo no sedimento de um manguezal no sul da China. Além de outros compostos organoclorados encontrados, eles destacam Alfa-beta-delta-gamma (HCHs) e DDT, porém os HCHs foram diminuindo nas últimas décadas, indicando que a gestão, regulação, fiscalização e inspeção, foram eficazes. Já a concentração de DDT permaneceu relativamente estável nas últimas duas décadas, o que indica a persistência do composto no ambiente por um longo período. Os autores destacam também a necessidade de uma política ambiental para enfatizar a gestão de DDT, incluindo o uso de dicofol, especialmente nas regiões severamente contaminadas.

A presença e quantificação de HCHs e DDT e seus metabólitos no delta do rio Amarelo, na China, em amostras de solo, água e sedimentos foi avaliada por Li, Li e Liu (2015). Em relação aos sedimentos Σ HCHs, foi detectada a presença em 100% e Σ DDT foi detectado em 95,7% das amostras. Para determinar o grau de poluição, os autores comparam os valores encontrados com valores de referência de qualidade do sedimento para China. Todas as amostras de sedimentos, em que foram encontrados o Σ HCHs, foram consideradas não poluídas e 91,6% das amostras de sedimentos com Σ DDT também foram consideradas não poluídas. As elevadas concentrações de DDT indicam uma contaminação recente por esse composto, o que os leva a crer que tenha havido utilização de Dicofol nas áreas agrícolas adjacentes ao rio e, também, a deposição atmosférica dos compostos. A fim de certificação, os autores realizaram a equação de proporção proposta por Pandit, Sahu e Sadasivan (2002), a qual analisa a proporção (DDE + DDD) / DDT, pela qual um valor maior que 0,5 indica a degradação em longo prazo de DDT a DDD e DDE, enquanto que uma relação menor que 0,5 pode indicar recente entrada do DDT. Os valores encontrados pelos

autores foram todos superiores a 0,5 e indicam uma degradação lenta de DDT vinda desde sua proibição definitiva, nos anos 1980.

Os efeitos do uso de organoclorados já proibidos, considerando-se os níveis de risco ecológico e a dependência de propriedades físico-químicas de sedimentos para o destino e distribuição no rio Jaguaribe – Ceará - Brasil, foi relatado pelo trabalho de Oliveira et al. (2016). Os compostos DDD, DDE, DDT, α -endosulfan, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), γ -HCH (lindano) e methoxychlor foram encontrados ao longo do rio, sendo que HCB e DDT foram detectados em todas as amostras analisadas. Os autores evidenciam altos níveis de α -endosulfan e heptacloro, porém, no Brasil, assim como grande parte dos organoclorados o uso e distribuição de heptacloro, para qualquer finalidade, é proibido. Sobre a presença e concentração de DDT, os autores evidenciam o uso desenfreado para controle de pragas tanto agrícolas quanto domésticas, nas décadas de 1940 a 1950, nas quais, o Brasil se destacou entre os dez maiores consumidores desse pesticida. O risco ecológico avaliado foi baixo e não pode ser diretamente associado aos efeitos deletérios sofridos pelos organismos aquáticos, porém, as concentrações do provável nível de efeito (PEL) indicaram uma maior probabilidade da ocorrência de impactos na região.

A preocupação com as concentrações de pesticidas proibidos encontradas em sedimentos de rios pertencentes a bacias hidrográficas, destaca-se e almeja ao desenvolvimento de pesquisas que incluam o manejo adequado das atividades agrícolas desenvolvidas. Essa relação de uso inadequado do solo com concentrações de pesticidas proibidos, os organoclorados, encontrados em sedimentos foram relatadas pelos autores Rasmussen et al. (2015). As maiores concentrações desses compostos foram encontradas em riachos de drenagem da bacia hidrográfica, onde evidenciaram a intensa atividade agrícola. Além de relatar essa relação, os autores compararam as concentrações de pesticidas proibidos com as daqueles cuja aplicações são permitidas e, neste caso, notaram que os organoclorados foram os mais evidentes e, de acordo com o grau de toxicidade, a influência deles sobre esse parâmetro foi de 90%, o que indica a ampla utilização desses compostos e o risco ecológico potencial que eles representam. Assim, para reduzir custos, a frequência e concentração desses compostos podem estar relacionadas à história do uso da terra, que pode ser usada como um indicativo e auxiliar no processo de diagnóstico e controle ambiental.

Shanshan et al. (2014) analisaram as concentrações de HCH_s, DDT e chlordanes (CHL_s) em trinta e oito amostras de sedimentos de superfície pertencentes ao rio Yangtzé e ao mar adjacente, localizado ao lado oriental da China. As concentrações totais dos organoclorados foram superiores para o DDT e suas variações de degradação, já os demais compostos analisados dentro de cada grupo apresentaram concentrações muito baixas. Na porção das amostras coletadas no mar, as concentrações dessas substâncias foram muito baixas, podendo enquadrá-la como um local relativamente não poluído. Já as concentrações

do rio foram maiores quando comparadas ao mar, porém, ainda consideradas baixas. Contudo, os autores mencionam que independente das concentrações a presença não pode ser negligenciada, afinal há riscos evidentes de contaminação ambiental a curto e longo prazo dessas substâncias.

As concentrações de organoclorados e bifenilpoliclorados (PCB) foram avaliadas na Baía de Guaratuba, localizada na costa sudoeste do Brasil por Combi et al. (2014). Foram encontradas maiores concentrações de PCB seguidas de Clordano e DDT, DDD e DDE, ainda consideradas baixas, além de muitos dos PCBs se mostrarem abaixo do limite de quantificação. As baixas concentrações de alguns compostos PCBs pode estar relacionada à proibição da sua comercialização, desde o ano de 1981. A presença de heptacloro epóxido, DDD e oxiclordano, que são metabolitos de heptacloro, DDT e clordan, respectivamente, indicaram contaminação antiga para a baía. Os autores puderam observar ainda, a ausência da relação do tamanho de partícula dos sedimentos com a concentração e presença dessas substâncias.

Tendo em vista o exposto, buscando aprimoramento da qualidade de ambientes, pesquisas que denotem um diagnóstico ambiental, ganham importância, afinal é apenas através dele que podem ser desenvolvidas técnicas de remediação, manejo adequado e controle de poluição.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

O rio Pelotas se localiza na divisa dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 1) e é o principal afluente do rio Uruguai, formando uma das maiores bacias hidrográficas do Sul do Brasil.

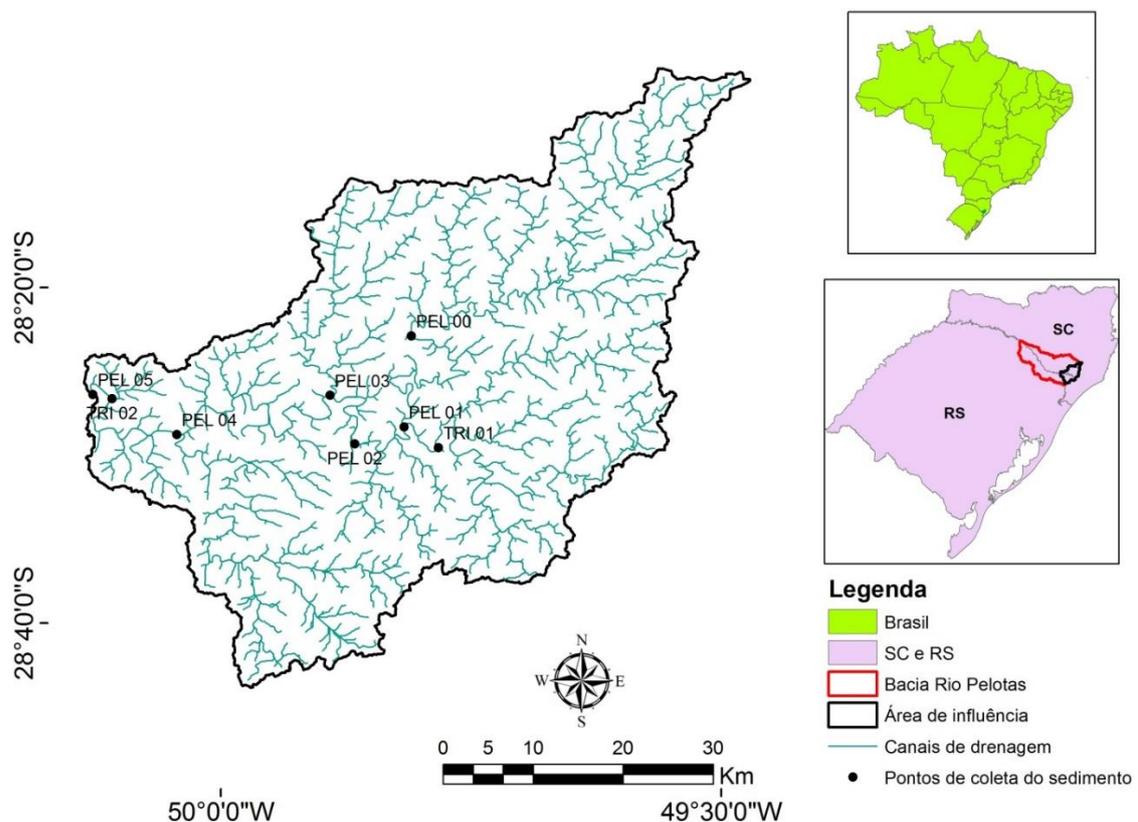


Figura 1 Localização geográfica da área de estudo.

A bacia possui uma área de drenagem de 13.227 km², desses, 62% pertencem ao estado de Santa Catarina e 38% ao Rio Grande do Sul. Os principais afluentes pelo lado catarinense (margem direita) são os rios Lava-Tudo, Pelotinhas, Vacas Gordas e Lajeado dos Portões. Já no lado gaúcho, destacam-se os rios Santana e Bernardo José. Os maiores municípios são Vacaria (RS), parcialmente inserido na Bacia, e São Joaquim (SC), conforme dados da Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2006).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, censo demográfico de 2010, a população residente rural pertencente aos municípios englobados na área de

influência, sendo esses, pelo lado catarinense, Bom Jardim da Serra e São Joaquim e pelo lado gaúcho Bom Jesus e São José dos Ausentes, corresponde a um total de 13.391 habitantes (IBGE, 2010).

Imagens dos modelos digitais de elevação, pertencentes ao projeto TOPODATA, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, foram utilizadas para a delimitação da área de estudo e declividade do terreno (BRASIL, 2008; VALERIANO, 2008).

A delimitação da bacia foi realizada por meio do módulo *Spatial Analysis Tools*, ferramenta *Hydrology*, presente no *software* ArcGis 10, seguindo a metodologia de Alves Sobrinho et al. (2010) e Dias et al. (2004). Os pontos de coleta representados na Figura 1 correspondem a seis pontos localizados no rio Pelotas (PEL 00 – PEL 05) e dois de seus em tributários (TRI 01 e TRI 02). O ponto de coleta PEL 05 foi utilizado como ponto de exutório, determinando-se a área de contribuição geral por meio deste ponto, a qual abrange todas as demais áreas de influência para os outros pontos, perfazendo um total de 2155,8 km². Dessa maneira, toda pesquisa desenvolvida levou em consideração apenas a área de abrangência geral para os pontos de coleta.

A determinação da declividade do terreno foi realizada por meio do módulo *Spatial Analysis Tools*, ferramenta *slope* presente no *software* ArcGis 10, e está representada na Figura 2. As classes inferidas foram as recomendadas pela EMBRAPA (1979).

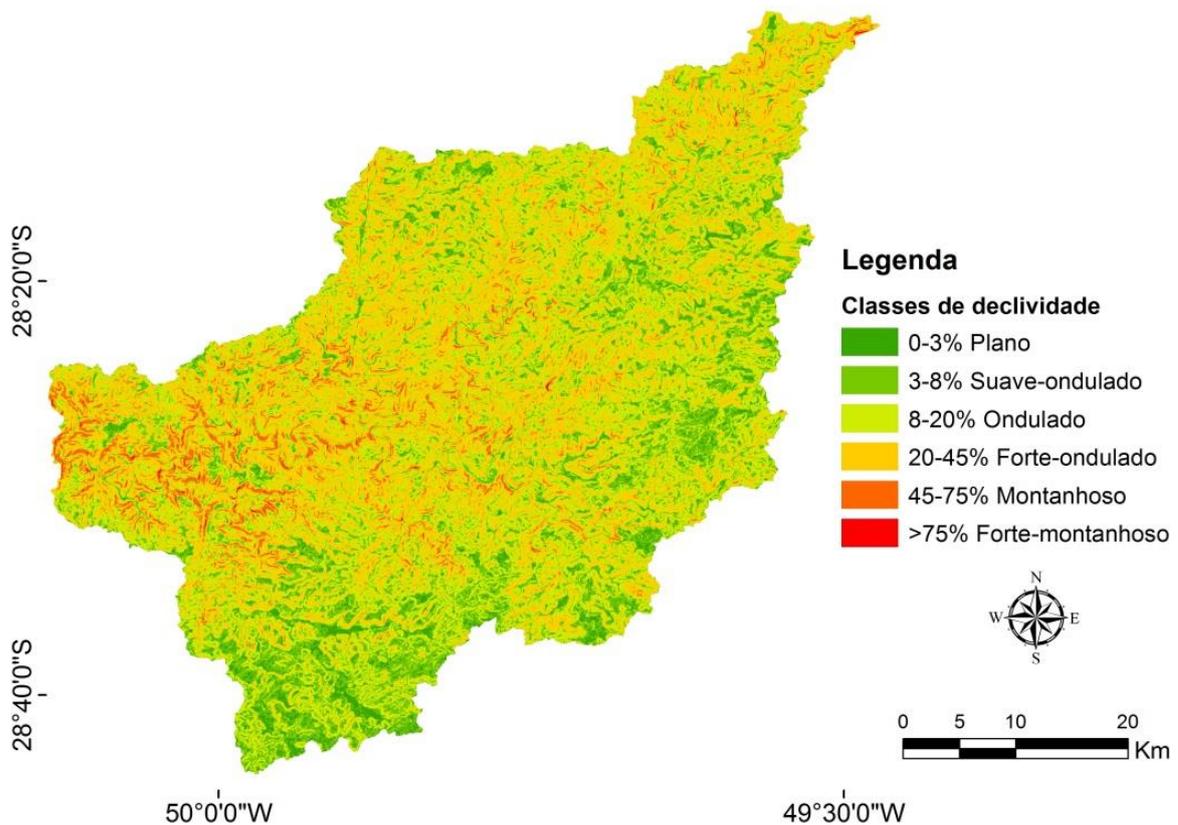


Figura 2 Declividade do terreno referente à área de influência para os pontos de coleta.

Pode-se observar que houve predominância de relevo forte-ondulado e ondulado, abrangendo 36,43 e 36,35%, respectivamente, de toda área. Seguidos de suave-ondulado com 17,41%, plano com 5,33%, montanhoso com 4,35% e forte-montanhoso com 0,13%. Os solos são considerados medianamente profundos e rasos com pedregosidade, pouco férteis e muito ácidos, devido à sua origem ser amplamente basáltica e sedimentar.

A vegetação presente na bacia é composta por áreas de transição das florestas ombrófila mista, estacional e também de campos naturais da região. O clima da região sul é caracterizado como temperado, com chuvas distribuídas ao longo do ano, com concentração maior no inverno (maio a setembro), tendo como precipitação média anual 1.623 mm, pouco abaixo da média nacional que é de 1.761 mm (BRASIL, 2015).

Na classificação realizada Köppen-Geiger, o clima da região sul do Brasil se enquadra como temperado subtropical ou temperado úmido com verão quente, no qual se destacam climas mesotérmicos com temperaturas médias, nos três meses mais frios variando, entre -3 °C e 18 °C; nos meses mais quentes as temperaturas são maiores que 10 °C. Assim, as estações de verão e inverno são bem definidas. O clima úmido favorece à precipitação nessas regiões, em todos os meses do ano; não há estação seca definida (PEEL; FINLAYSON; MCMAHON, 2007).

Segundo a Secretaria do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente do estado de Santa Catarina, o sistema fluvial da bacia do rio Pelotas apresenta descarga acentuada no mês de setembro; no verão as chuvas ocorrem com mais irregularidade e a evapotranspiração é alta. As vazantes mais intensas ocorrem no outono e os débitos mais fracos em março e abril, com diferenças significativas entre as máximas e as mínimas, apresentando vazão média de $258 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (SANTA CATARINA, 1997).

O uso e ocupação do solo na bacia de drenagem foi determinado por meio imagens de sensor orbital, do satélite Landsat 8, datadas de 30 de janeiro de 2014 (USGS, 2015). A classificação do uso do solo foi realizada de maneira supervisionada, por meio do algoritmo de Máxima Verossimilhança, presente no *plugin SCP (Semi-automatic classification plugin)* (CONGEDO, 2015), do *software* livre QGis 2.14.5. A determinação do uso e ocupação do solo é apresentada na Figura 3.

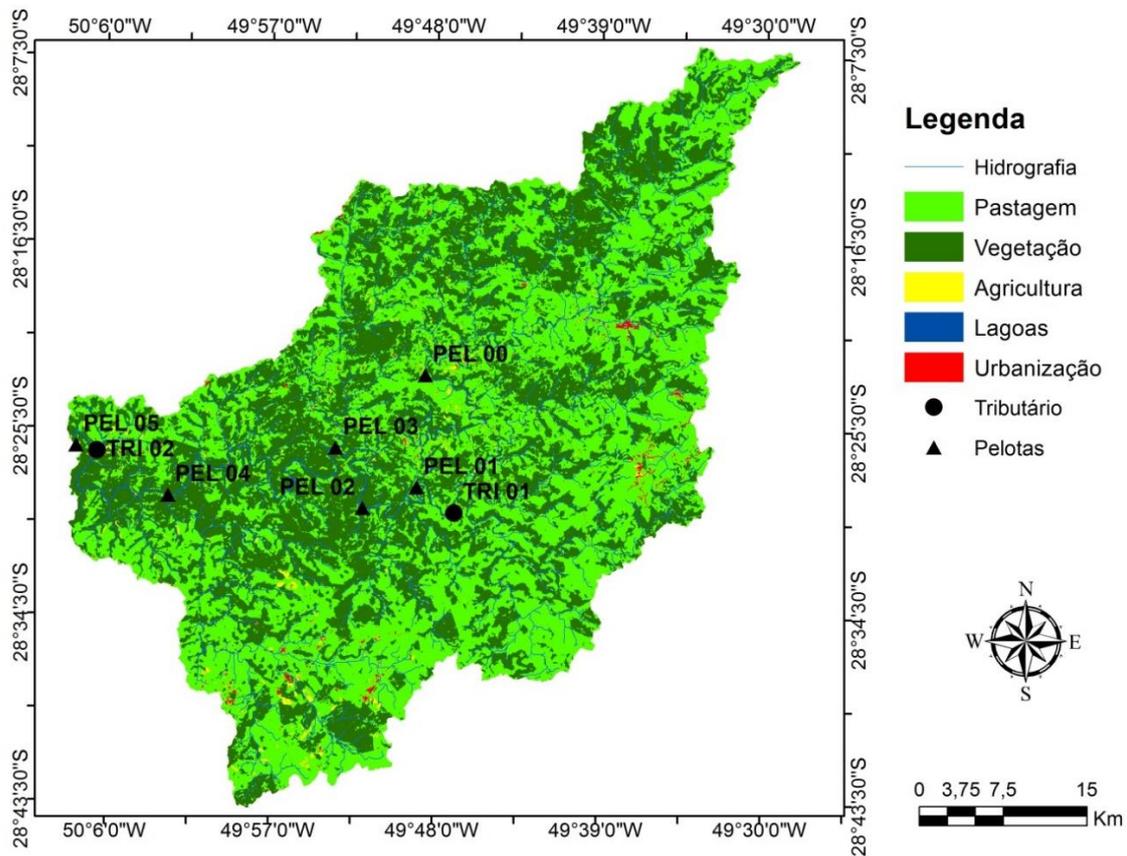


Figura 3 Uso e ocupação do solo da área de estudo.

No uso do solo da bacia de drenagem destacaram-se atividades de pastagem, abrangendo 52,79%, seguidas da vegetação com 45,16%, agricultura 0,92% e área urbana com 0,46%, levando em consideração apenas a área de influência. Além disso, a bacia abriga atividades industriais de madeira, papel-celulose, construção civil e atividades agroindustriais. O potencial hidrelétrico fica evidente pelo relevo fortemente ondulado e pela presença das Usinas Hidrelétricas (UHE) de Machadinho e UHE Barra Grande, além da possibilidade de instalação da UHE Pai Querê e mais três UHE, que estão em processo de licenciamento.

Mesmo com evidente potencial hidrelétrico, vale ressaltar que as construções de UHEs acarretam uma série de modificações no regime de vazão do rio que, conseqüentemente, afetam diretamente o transporte dos sedimentos pelo curso natural da água. Esses sedimentos carregados pela água, quando se acumulam no compartimento de volume útil da barragem ou em cotas inferiores reduzem seu volume morto e sua vida útil, alterando a vazão, a capacidade de geração de energia, entre outros fatores. Em outra visão, no rio ocorrem processos que alteram as suas características hidromorfológicas ou, ainda, o assoreamento, que altera todo o ciclo natural do rio, podendo causar depleção de oxigênio e influenciar toda a biota aquática (MIRANDA, 2011).

De acordo com a Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente, o rio Pelotas encontra-se classificado pela Resolução Vigente CONAMA 357/2005, como rio

de Classe I (BRASIL, 2006). Nesse enquadramento, podem ser desenvolvidas apenas atividades destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, a proteção das comunidades aquáticas, a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas ou de frutas que se desenvolvam rentes ao solo, ingeridas cruas sem remoção de película e a proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

4.2 Coleta e preservação das amostras

Qualquer que seja o tipo de ambiente amostrado (rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos), a coleta para avaliação da qualidade de sedimentos (biológica, física e química), geralmente ocorre nas áreas de deposição de sedimentos finos (argila), já que normalmente são nesses locais que os contaminantes são retidos e a comunidade bentônica é mais desenvolvida. Em rios, ocorre deposição de sedimentos finos no período da seca e lavagem desse material nas chuvas. Os estudos de caracterização, diagnóstico e programas de monitoramento da qualidade de sedimentos, enfatizam que uma única coleta anual no período de seca pode não ser adequada, fazendo-se necessário coletar durante os quatro períodos hidrológicos do rio (enchente, cheia, vazante e seca), não sendo necessárias amostragens mensais (BRASIL, 2011). O planejamento amostral seguiu as normativas da CETESB e ANA (BRASIL, 2011).

Levando em consideração as informações sobre o processo de amostragem, foram realizadas coletas trimestrais, no período de 05/2013 a 02/2014, abrangendo as quatro estações do ano, totalizando quatro coletas, nos oito pontos do rio. A determinação dos locais para coleta levou em consideração a acessibilidade e a construção de uma nova UHE próxima aos pontos de amostragem.

As amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de um barco, para deslocamento entre os pontos, coletados draga Peterson, em cada sitio amostral foram coletadas 5 amostras simples, que constituíram uma amostra composta. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas e transportadas em ambiente refrigerado (4 °C), posteriormente secas em local fechado, ao abrigo de sol, vento, luminosidade excessiva e temperatura ambiente.

4.3 Procedimentos analíticos

Segundo recomendação da Organização Mundial da Saúde, deve-se utilizar apenas a fração silte/argila ($< 63 \mu\text{m}$) dos sedimentos para realização da determinação dos micropoluentes (WHO, 1982). Isso se justifica, devido à essa fração apresentar maior capacidade de troca catiônica e possuir maior área superficial. As frações cascalho e areia ($> 63 \mu\text{m}$) exercem a função de diluição dos contaminantes. Portanto, foi realizado o peneiramento do sedimento em peneira de teflon ou de material plástico (ex. PVC; para evitar a contaminação da amostra) com diâmetro de malha de $63 \mu\text{m}$.

Os pesticidas organoclorados (OCs) e os organofosforados (OFs) pesquisados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 Compostos analisados

Compostos	CAS NUMBER	Sinônimos	LD/LQ (ppb)
		Organoclorados	0,02/0,03
Alfa-BHC	319-84-6	Ciclo-hexano; ciclo-hexano, 1,2,3,4,5,6-hexachloro-, alfa hexachloride benzeno; alfa - Hexachloran; alfa -Hexachlorane; HCH	
Gamma-BHC	58-89-9	Hexaclorocicloexano gama-isômero; lindano, gama-isômero do HCH	
Delta-BHC	319-86-8	Delta-HCH; delta-Hexaclorociclohexano; delta-Hexaclorociclohexano	
Beta-BHC	319-85-7	Beta-HCH; beta-Hexachloran; beta-Hexaclorobenzeno; beta-lindano	
Aldrin	309-00-2	1,4: 5,8-Dimethanonaphthalene; Aldocit; Aldrex; Aldrite; Aldron; Aldrosol; Algran	
Dieldrin	60-57-1	(1R, 4S, 4aS, 5R, 6R, 7S, 8S, 8aR) - 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a, 5,6,7, 8,8a-octa-hidro-1,4: 5,8-dimethanonaphthalene; HEOD	
Isodrin	465-73-6	Isodrina	
Endrin	72-20-8	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-endo-5,8-dimethano-naphthalene; exadrin; mendrin	
Endrin aldehyde	7421-93-4	Endrina Aldehyde ; 2,2a, 3,3,4,7-hexachlorodecahydro-1,2,4-meteno-ciclopenta (C, D) -pentalene-5-carboxaldeído	
p'p'-DDT	50-29-3	Clofenotane; 4,4'-DDT; para,para'-DDT; p,p'-DDT; p,p'-DDT~p,p'-Dichloro-1,1-diphenyl-2,2,2-trichloroethane; parachlorocidum	
Methoxychlor	72-43-5	4-metoxifenil etano; tricloroetano E 4-metoxibenzeno	
1,4:5,8-Dimethanonaphthalene	15914-93-9	1,4: 5,8-Dimethanonaphthalene, (1 alfa, 4 alfa, beta 4a, 5-alfa, 8 alfa, beta 8a) 1,2,3,4,4a, 5,8,8a-octa-hidro-	
Endosulfan I	115-29-7	Crisulfan; cyclodan; devisulfan; endocel; endosol; 1,2,3,4,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorborn-2-en-5,6-di-sulfito de ylenedimethyl	
Endosulfan sulfate	1031/07/08	Sulfato de Endosulfan; 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a, 6,9,9a-hexa-hidro- 6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dióxido; 6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a, 6,9,9a-hexa-hidro-, 3,3-dióxido	
Bicyclo (2.2.1) hept-2-ene	498-66-8	2-norborneno, Norbornylene	
Heptachlor epoxide	1024-57-3	Heptachloro epóxido; Heptachlor	
Delta.lindane	58-89-9	Hexaclorocicloexano gama-isômero	
Organofosforados			0,1/0,2
Dissulfoton	298-04-4	Etilsulfanil	
Ronnel Fenclorpos	299-84-3	Fenclorfos	
Methyl parathion	56-38-2	Parathion, 4-nitrofenil	
Azinphos-methyl	86-50-0; 54182-73-9	O, O-dimetilo S - [(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H) -il) metil] fosforoditioato	
Chlorpyrifos	2921-88-2	O, O-dietilo O-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosforotioato; Chlorpyritos; Eradex; Lorsban; Trichlorpyrphos	
Ethoprophos	13194-48-4	Mocap; O-etil-S, S-dipropil-fosforoditioato; O-etil S, S-dipropilo fosforoditioato	
2,4-diclorofenol	120-83-2	2,4-DCP; 4,6-diclorofenol; Diclorofenol, 2,4-DCP; 2,4-Dicloro-1-Hidroxi-benzeno; Diclorofenol (2,4); 1-Hidroxi-2,4-diclorobenzeno;	

Notas: CAS = *Chemical Abstracts Service*; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; ppb = partes por bilhão.

Verifica-se, na Tabela 1, o *Chemical American Society - CAS number*, que é um número com registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *Chemical American Society*. O *Chemical Abstracts Service* atribui esses números a cada produto químico que é descrito na literatura. Por meio do CAS foram inferidos os sinônimos para cada composto analisado. Pode-se observar, também, o limite de detecção (LD) e o limite mínimo de quantificação (LQ), respectivamente, que correspondem a todos os pesticidas analisados, dentro de sua classe, isso porque, para detecção e quantificação são dois equipamentos acoplados, o espectro de massa que realiza a identificação e possui sensibilidade em partes por trilhão (ppt) e o cromatógrafo gasoso que possui sensibilidade em (ppb). Esses limites foram estabelecidos em escala laboratorial através de testes, mediante desenvolvimento de curvas com diferentes concentrações em ppb.

Os compostos p'p'-DDD e p'p'-DDE não aparecem na Tabela 1, pois são dois metabólitos da via de degradação do DDT que não possuem registro no CAS, porém, ambos os compostos foram pesquisados em todas as amostras coletadas.

A metodologia utilizada na extração, identificação e quantificação dos pesticidas foi a descrita por Fernandes et al. (2013). O método chamado QuEChERS (Figura 4) é baseado na extração por acetonitrila e tem provado ser eficiente, quando comparado às demais metodologias, já que esse diminui ou substitui muitos passos analíticos complexos empregados em métodos tradicionais. O método fornece resultados com alta qualidade, elevado rendimento, baixo consumo de solventes e vidrarias, pouco despendimento laboratorial e baixo custo, fato comprovado pela pesquisa de Maisá et al. (2015), que perceberam, através da avaliação de métodos de extração desse tipo de composto, a eficiência rapidez e a qualidade do método QuEchERS.

Organoclorado e Organofosforado

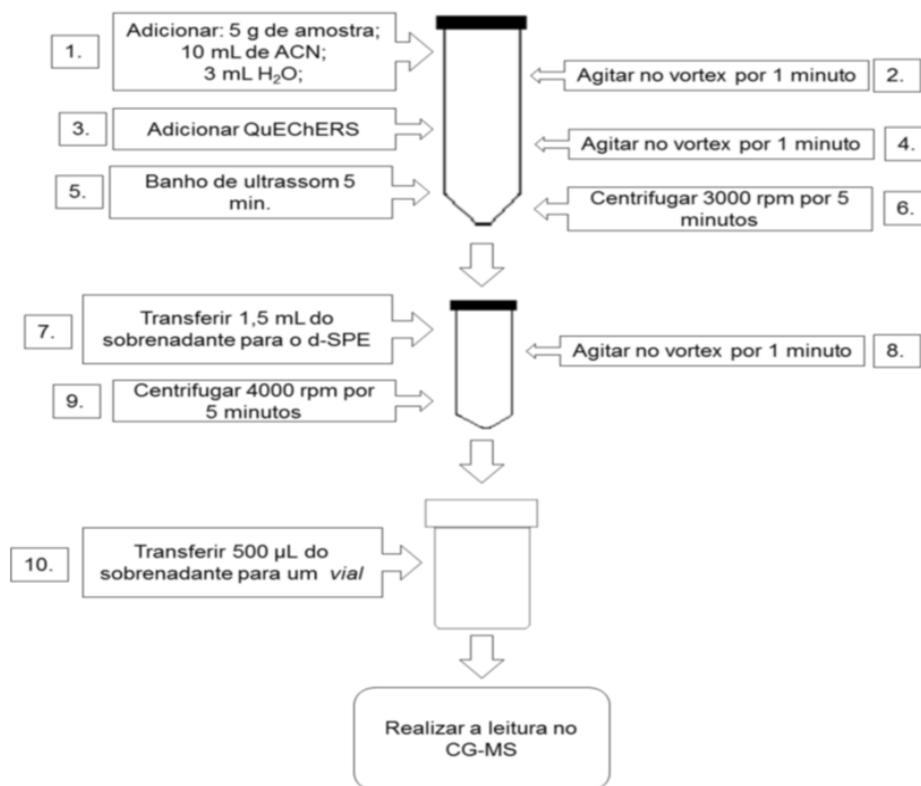


Figura 4 Metodologia esquemática dos QuEChERS.

Os analitos foram separados em coluna capilar RTX[®]-5MS, da Restek (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura do forno da coluna iniciando com 150 °C, aumentando até 300 °C, à taxa de 4 °C min⁻¹ mantida por 4 min, com uma vazão arraste de gás Hélio de 1,08 mL min⁻¹. Temperatura da fonte do íon de 280 °C, volume injetado de 1 µL e tempo de corrida com o gás de 41,50 min. Os compostos OCs e OFs foram identificados por meio da comparação do tempo de retenção dos íons com o padrão utilizado.

4.4 Avaliação do risco ecológico

Os possíveis riscos ecológicos causados pelos OCs nos sedimentos foram comparados com as Diretrizes da Qualidade de Sedimentos para Ambientes Aquáticos (DQSAA): *effect low range* (ERL) e *effects median range* (ERM) (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996), bem como *threshold effect level* (TEL) e *probable effect level* (PEL) do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2002), para os compostos Heptachlor epoxide, p,p'-DDT, p,p'-DDD e p,p'-DDE. Os demais compostos

identificados nas análises não estão inclusos nas diretrizes da qualidade de sedimentos (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996; CCME, 2002) e, portanto, não foi possível determinar o risco ecológico. Os níveis estabelecidos pelas diretrizes delimitam o intervalo de probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos aos organismos em sedimentos.

As concentrações e interpretações usando a DQSAA estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 Avaliação do risco ecológico para OCs baseado nas diretrizes - DQSAA

Concentrações	Interpretação
< ERL	Efeitos adversos raramente ocorrerão
≥ ERL e < ERM	Efeitos adversos ocasionalmente ocorrerão
≥ ERM	Efeitos adversos provavelmente ocorrerão com frequência
< TEL	Mínimo nível de efeito sobre a biota
≥ TEL e ≤ PEL	Efeitos adversos ocorrerão ocasionalmente
> PEL	Efeitos adversos ocorrerão com frequência

Notas: *Effect low range* (ERL); *Effects median range* (ERM); *Threshold effect level* (TEL); *Probable effect level* (PEL).

Essas diretrizes de avaliação foram utilizadas em estudos de Barakat et al. (2012), Wu, Zhang e Liu (2013), Barakat et al. (2013), Li, Li e Liu (2015) e Oliveira et al. (2016), entre outros.

A avaliação dos riscos ecológicos causados pelos compostos OFs foi baseada na metodologia de avaliação de risco ecológico da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), estabelecendo o *risk quotient* (RQ) por meio da equação (Equação 1):

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} = \frac{MEC}{LC_{50}/f} \quad (1)$$

em que, MEC é a concentração detectada do pesticida nas amostras e PNEC, que é a concentração letal para 50% da população em exposição aguda (LC₅₀), dividido por f que é o fator de segurança, determinado pelo pesquisador.

A definição do LC₅₀/organismo de teste, para cada pesticida, foi determinada pela disponibilidade de dados em bibliografias de referência.

Na interpretação dos dados, foi definido o máximo risco provável utilizando a concentração máxima das amostras, conforme Cristale et al. (2013) (Tabela 3).

Tabela 3 Avaliação do risco ecológico para OFs baseado em diretrizes da USEPA

Resultados da equação	Interpretação
RQ < 1,0	Não há risco significativo sobre a biota
1,0 ≤ RQ < 10	Pequeno potencial de efeitos adversos sobre a biota
10 ≤ RQ < 100	Potencial significativo de efeitos adversos sobre a biota
RQ ≥ 100	Efeitos adversos potenciais devem ser esperados sobre a biota

Nota: RQ = *risk quotient*.

O RQ foi calculado para os OFs que apresentaram as três maiores concentrações médias: Methyl Parathion, Disulfoton e Azinphos-methyl. Essa metodologia foi utilizada em pesquisas desenvolvidas por: Cristale et al. (2013), Selvaraj et al. (2014), Chen et al. (2014), Ccancapa et al. (2016) e Montuori et al. (2016), entre outros.

4.5 Distribuição espacial e temporal dos compostos OCs e OFs

Para determinar a distribuição espacial dos compostos OCs e OFs foram utilizadas as concentrações médias de cada composto, em relação a cada ponto, independente da coleta realizada.

Na distribuição temporal dos pesticidas foram delimitadas, através das datas de coleta, as respectivas estações do ano, para verificar a interferência das mesmas sobre a concentração dos compostos analisados. Assim, a coleta realizada em 10/05/2013 (primeira coleta) foi correspondente ao mês de outono, a de 25/08/2013 (segunda coleta) ao inverno, 25/11/2013 (terceira coleta) a primavera e 10/02/2104 (quarta coleta) ao verão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias dos pesticidas OCs e OFs detectados e quantificados nos pontos de coleta estão apresentadas nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 Concentração de pesticidas nos pontos de coleta no rio Pelotas (ppb)

Compostos Organoclorados																								
Pesticidas	PEL 00				PEL 01				PEL 02				PEL 03				PEL 04				PEL 05			
	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx
p'p'-DDT	0,152	0,006	<LD	0,155	n.d.	*	<LQ	0,158	n.d.	*	<LQ	0,145	n.d.	*	<LQ	0,153	0,152	0,005	<LQ	0,156	0,147	0,004	<LQ	0,149
p'p'-DDD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	+
p'p'-DDE	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	>LD	n.d.	*	<LD	+
Methoxychlor	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,051	n.d.	*	<LD	<LD
Heptachlor	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,009	n.d.	*	<LD	<LD
Heptachlor epoxide	n.d.	*	<LD	0,049	n.d.	*	≥LD	0,002	n.d.	*	≥LD	0,008	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+
1,4:5,8-Dimethanonaphthalene	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD
Isodrin	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,504
Bicyclo(2.2.1)hept-2-ene	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	+
Delta.lindane	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD
Compostos organofosforados																								
Pesticidas	PEL 00				PEL 01				PEL 02				PEL 03				PEL 04				PEL 05			
	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx
Disulfoton	n.d.	*	<LD	2,611	n.d.	*	<LD	<LD	2,620	0,000	<LQ	2,621	n.d.	*	<LD	2,622	n.d.	*	<LQ	2,621	n.d.	*	<LQ	<LD
Ronnel Fenchlorphos	n.d.	*	<LD	0,322	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,322
Methyl parathion	n.d.	*	<LD	2,415	n.d.	*	<LD	2,428	2,416	0,001	<LD	2,417	n.d.	*	<LD	>LD	n.d.	*	<LD	2,415	n.d.	*	<LD	2,420
Azinphos-methyl	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	2,862	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	2,860	2,860	0,000	<LD	2,859

Notas: LD (limite de detecção); + (>LD e ≤LQ (limite de quantificação)); n.d. (não detectado); * (não calculado); \bar{X} (média das quatro coletas); DP (desvio padrão); Min (mínima concentração encontrada); Máx (máxima concentração encontrada) PEL 00 - PEL 05 (pontos de coleta).

Tabela 5 Concentração de pesticidas (ppb) nos tributários do rio Pelotas

Pesticidas	Compostos Organoclorados							
	TRI 01				TRI 02			
	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx
p'p'-DDT	n.d.	*	<LD	0,153	0,148	0,008	<LQ	0,154
p'p'-DDD	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+
p'p'-DDE	n.d.	*	<LD	+	n.d.	*	<LD	<LD
Methoxychlor	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,051
Heptachlor	n.d.	*	<LD	0,009	n.d.	*	<LD	0,008
Heptachlor epoxide	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	≥LD	0,002
1,4:5,8-Dimethanonaphthalene	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+
Isodrin	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	0,266
Bicyclo(2.2.1)hept-2-ene	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	+
Delta.lindane	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD
Pesticidas	Compostos organofosforados							
	TRI 01				TRI 02			
	\bar{X}	DP	Min	Máx	\bar{X}	DP	Min	Máx
Disulfoton	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD
Ronnel Fenclorphos	n.d.	*	<LD	0,322	n.d.	*	<LD	0,322
Methyl parathion	2,419	0,006	<LD	2,422	n.d.	*	<LD	<LD
Azinphos-methyl	n.d.	*	<LD	<LD	n.d.	*	<LD	<LD

Notas: LD (limite de detecção); + (>LD e ≤LQ (limite de quantificação)); n.d. (não detectado); * (não calculado); \bar{X} (média das quatro coletas); DP (desvio padrão); Min (mínima concentração encontrada); Máx (máxima concentração encontrada) TRI 01 - TRI 02 (pontos de coleta)

Os compostos OCs alpha-BHC, gamma-BHC, beta-BHC, Dieldrin, Endosulfan I, Endosulfan sulfate, Endrin, Endrin aldehyde, e os OFs Chlorpyrifos, Ethoprophos e o 2,4-dichlorophenyl não foram detectados durante o período amostragem em nenhum ponto de coleta. Dos demais pesticidas analisados pode-se evidenciar que houve oscilação entre as coletas e os pontos, ou seja, nem todos foram encontrados em todas as coletas e as concentrações variaram ao longo do período de amostragem.

5.1 Pesticidas OCs nas amostras de sedimentos

Em relação aos compostos OCs, p'p'-DDD, p'p'-DDE, 1,4:5,8-Dimethanonaphthalene, Bicyclo(2.2.1)hept-2-ene foi somente detectada a presença (+), em praticamente todos os pontos de coleta, caracterizando que a concentração destes compostos foi maior que o LD e menor ou igual ao LQ preestabelecidos.

Dentre os pesticidas encontrados merece destaque o p'p'-DDT, que foi encontrado nas quatro coletas, representando 53,23% das amostras totais de OCs contaminadas, com valores variando de <LD a 0,158 ppb. A maior representatividade ficou no PEL 01 com

4,70% das amostras contaminadas, sendo o ponto que também apresentou a maior concentração com 0,158 ppb, os demais pontos apresentaram cerca de 4,41% das amostras contaminadas por p'p'-DDT.

O fato de serem encontradas concentrações em praticamente todos os pontos e coletas, de p'p'-DDT no sedimento do rio Pelotas pode ser explicado de duas maneiras. Os organoclorados são pesticidas com elevado grau de bioacumulação e persistência ambiental (BAIRD; CANN, 2011), além de serem considerados pesticidas de lenta degradação. Assim, mesmo tendo sido proibida a sua comercialização no Brasil, desde 1985, ainda é encontrado no ambiente em concentrações representativas. Quando no ambiente, o DDT pode ser convertido, por processos químicos e biológicos, para DDD, DDE e DDA. Quando essa transformação ocorre por meio de bactérias, a presença de oxigênio é imprescindível e acelera os processos, por isso em muitos ambientes podemos encontrar concentrações maiores de DDE do que de DDT, entretanto, isso também significa a presença constante de DDT (PANDIT; SAHU; SADASIVAN, 2002; BOSCH; GRIMALT; FERNÁNDEZ, 2015).

As concentrações dos diferentes compostos derivados do DDT podem ser relacionadas com o tempo de degradação e o período de contaminação, para isso é utilizada a relação $DDT/(DDE+DDD)$, quando $> 0,5$ é indicativo de contaminação recente por DDT, logo $< 0,5$ indica que a contaminação ocorreu no passado, relação definida por Pandit, Sahu e Sadasivan (2002) e aplicada por Hijosa-Valsero et al. (2016), Wu, Zhang e Liu (2013) e Oliveira et al. (2016). Como, na atual pesquisa, foram encontradas apenas a presença dos metabólitos do DDT, p'p'-DDD e p'p'-DDE, a relação não pode ser estabelecida para confirmação de idade de contaminação, porém, dentro de todo pressuposto e da representatividade de 65% da contaminação de organoclorados ser correspondente ao DDT, há forte evidências de que a contaminação na área de influência seja recente. Visto que, o DDT é usado para formulações de outros pesticidas, com quantidades restritas, como as de Dicofol, que é um acaricida utilizado em diversos tipos de cultura. Fato que foi comprovado nas pesquisas de Turgut, Gokbulut e Cutright (2009), Li, Li e Liu (2015) e Wu et al. (2015).

O inseticida Isodrin, considerado um isômero do aldrin, obteve uma representatividade de 23,53% das amostras totais dos OCs, com valores variando de $< LD$ até 0,504 ppb, sendo o composto com maior concentração de todos os OCs, retratado pelos pontos PEL05 e TRI02. Nos demais pontos não foram encontradas concentrações desse composto. PEL 05 e TRI 02 são locais de coleta que apresentaram as maiores porcentagens de área agrícola (0,97 e 2,63%, respectivamente) e maiores graus de declividade (montanhoso e forte-montanhoso) o que pode ter colaborado para as concentrações encontradas desse composto.

A presença dos metabólitos do DDT, p'p'-DDD e p'p'-DDE representaram 8,82% das amostras totais de OCs contaminados, sendo PEL 05 o ponto com maior representatividade.

Apenas nos pontos PEL 00 e PEL 01 não foram encontrados os metabólitos em nenhuma coleta. A relevância do ponto PEL 05 pode estar relacionada com a área de drenagem da bacia, com a segunda maior porcentagem de área agrícola de 0,97% da área de influência sobre esse ponto. Além disso, como foi utilizado como ponto de exutório para determinação da área total de estudo, todas as demais microbacias de cada ponto estão englobadas na área do PEL 05, deixando evidente a representatividade desse ponto nas concentrações dos pesticidas.

A presença do composto 1,4:5,8-Dimethanonaphthalene foi detectada em 5,29% das amostras totais dos OCs, sendo o ponto TRI 02 com a maior representatividade, no qual, o composto apenas não foi observado na segunda coleta. Tal fato pode ser explicado pela área de influência sobre esse ponto, que abrange a maior porção de ocupação agrícola de toda área, 2,63%. Já o composto Bicyclo(2.2.1)hept-2-ene foi detectado em 3,53% das amostras totais dos OCs, representado pelos pontos PEL 00, PEL 04, PEL 05 e TRI 02. O inseticida delta.lindane, foi detectado apenas no ponto PEL 02 na quarta coleta, representando 0,88% das amostras totais dos organoclorados, nos demais pontos apresentou-se abaixo do LD.

O inseticida metoxychlor foi quantificado em uma amostra do ponto PEL 04 e uma do TRI 02, representando 2,94% das amostras totais de OCs contaminadas. A concentração máxima encontrada nos dois pontos foi semelhante, 0,511 ppb. Nos demais pontos, o inseticida se apresentou abaixo do LD.

O heptachlor epoxide é um metabólito do heptachlor, considerado mais tóxico que seu composto original, já que possui uma degradação muito lenta, aumentando a persistência ambiental. Além disso, ambos, o heptachlor e seu metabólito são insolúveis em água acarretando maiores concentrações em sedimentos e bioacumulação em organismos (FENOGLIO et al., 2009).

O heptachlor foi encontrado em 0,88% das amostras, representados pelos pontos PEL 04, TRI 01 e TRI 02, com concentração máxima de 0,009 ppb, nos demais pontos não foi detectada a presença do composto. O heptachlor epoxide apresentou maiores concentrações quando comparadas ao seu composto original, representando 1,76% das amostras contaminadas, representadas pelos pontos PEL 00, PEL 01 e PEL 02, com concentrações variando de 0,001 a 0,04 ppb, sendo que a maior concentração ficou representada pelo ponto PEL 00, fato esse que pode ser explicado pelo grau de declividade do terreno presente nesse local de coleta, sendo considerado montanhoso e forte-montanhoso. Foi detectada a presença desse composto no ponto PEL 05, nos demais pontos não foi encontrado em nenhuma coleta.

Vale ressaltar que a comercialização, uso e distribuição dos compostos OCs é proibida no Brasil desde 1985, pela Portaria nº 329/1985 MA, incluindo-se Aldrin, Hexaclorobenzeno (BHC), Canfenoclorado (toxafeno), DDT, Dodecacloro, Endrin,

Heptachlor, Lindano, Endosulfan, Metoxychlor, Nonacoloro, Pentaclorofenol, Dicofol e Clorobenzilato (BRASIL, 1985). Logo, mesmo que em baixas concentrações tornam-se fatores de riscos, já que são altamente persistentes e bioacumulativos.

A presença dos OCs no rio Pelotas pode ser explicada através de duas hipóteses: a primeira considera as propriedades descritas acima, assim, agricultores que já haviam obtido esses pesticidas, antes da proibição, continuaram utilizando os produtos que estavam estocados em suas propriedades ou, mesmo após a proibição, um descarte inadequado de embalagens, fazendo com que esses pesticidas, com o passar dos anos percolassem até atingirem rios, mares e lençóis freáticos. Unindo esse fato a suas propriedades de persistência ambiental, bioacumulação e degradação lenta, ainda estão presentes em concentrações representativas nos mais diversos ambientes causando problemas de poluição e ecotoxicológicos.

A outra hipótese é a possibilidade de ainda serem comercializados via comércio paralelo, hipótese fundada em inúmeras apreensões efetuadas pela polícia federal em ações de controle ou através de denúncias.

A disparidade das concentrações dos compostos organoclorados encontradas no sedimento do rio Pelotas, pode ser derivada do transporte por vento de regiões onde havia aplicação agrícola, pelo ciclo hidrológico do rio, no qual, segundo a Agência Nacional de Águas (BRASIL, 2011), ocorre deposição de sedimentos finos no período da seca e lavagem desse material nas chuvas e pela movimentação que ocorre no interior do rio, movimentos naturais de ressuspensão por exemplo, influenciando diretamente na biodisponibilidade desses compostos.

Uma vez no sedimento, essas substâncias ficam adsorvidas e podem ser transportadas pelas correntes naturais de fluxo da água ou, então, permanecem retidas no sedimento, por fatores naturais como deposição/ressuspensão/deposição. Os compostos podem, ainda, ser transportados na interface coluna d'água/sedimentos, juntamente a óxidos minerais de ferro e manganês, carbonatos e matéria orgânica (PEJMAN et al., 2015; POLETO; LAURENTI, 2008).

Nesse contexto, ainda se pode ressaltar a alta declividade do terreno que influencia diretamente na concentração dos compostos, porquanto auxilia no transporte dessas partículas. Verifica-se que 72,78% da área total de influência correspondem às duas classes de forte-ondulado e ondulado, assim, locais onde a declividade é alta as concentrações dos compostos tendem a se reunir mais nesses locais, como foi o caso dos pontos PEL 04, PEL 05 e TRI 02. Esses pontos tiveram a maior representatividade e, quando se observa a Figura 2, nota-se que as declividades próximas a esses locais são consideradas de montanhosa para forte-montanhosa. Somado a isso, verifica-se ainda que são os pontos com as maiores porcentagens de áreas agrícolas de toda a região de estudo, correspondendo a 0,93, 0,97 e 2,63%, respectivamente.

Com relação as baixas concentrações encontradas, na ordem de ppb, pode-se evidenciar a particularidade dos compostos OCs de serem insolúveis em água e portanto bioacumulativos, assim em ordem de grandeza, as concentrações desses pesticidas sempre serão menores na água, seguidos do sedimento e tecidos de plantas e animais (KAFILZADEH, 2015).

A comparação dos resultados encontrados na atual pesquisa com os demais encontrados na literatura estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 Concentração de pesticidas em sedimentos de ambientes fluviais

Rios pesquisados	Organoclorados (ppb)				Referência
	p'p'-DDT	Metoxychlor	Heptachlor	Heptachlor epoxide	
	Máximas concentrações				
Pelotas*	0,160	0,050	0,009	0,049	*
Jaguaribe (Brasil)	0,98	nd	14,84	nd	Oliveira et al., (2016)
Amarelo (China)	11,13	NA	NA	NA	Li, Li e Liu, (2015)
Daling (China)	3	NA	0,65	0,52	Wang et al., (2013)
Scheldt (Bélgica)	7,9	NA	NA	NA	Covaci et al., (2005)
Estuário Yangtze (China)	2,5	NA	NA	NA	Liu et al., (2008)
Delta do rio das Pérolas (China)	145,57	NA	17,7	5,6	Fung et al., (2005)
Atoya (Nicarágua)	95,5	NA	nd	NA	Castilho et al., (2000)
Delta do rio Danúbio (Romênia)	0,8	NA	NA	NA	Covaci et al., (2006)
Densu (Ghana)	0,18	0,11	0,68	NA	Kuranchie-Mensah et al., (2012)
Arc (França)	1,24	NA	NA	NA	Kanzari et al., (2012)

Notas: *Este estudo; n.d. (não detectado na literatura citada); NA (não analisado).

A maioria das pesquisas realizadas em ambientes fluviais com pesticidas OCs é focada nas alterações ou na concentração desses compostos na água ou em organismos aquáticos, logo, existem poucos trabalhos voltados diretamente aos sedimentos. Para a elaboração da Tabela 6, foram considerados somente os compostos em que houve variação na pesquisa e os mais encontrados na literatura, para mérito de comparação.

Vale lembrar, que cada pesquisa realizada em ambiente fluvial tem suas características peculiares, portanto mesmo que se tenham pesquisas realizadas também no Brasil, as comparações são restritas, pois as condições de cada localidade são relativas apenas ao local em questão. Sendo assim, as concentrações de poluentes diretamente afetadas pela biodisponibilidade, entre outros fatores, variam de acordo com as características ambientais as quais estão expostas, desde as condições internas do próprio

rio (ciclo hidrológico, fenômenos de ressuspensão, deposição, pH entre outros) até as condições externas impostas pelo ambiente (chuvas, temperatura, erosão, lixiviação).

5.2 Pesticidas OFs nas amostras de sedimentos

Após a proibição do uso dos OCs apareceram os OFs, pesticidas orgânicos, com a vantagem de serem compostos de rápida degradação, menos resistentes e com menor potencial de bioacumulação (SILVA; FAY, 2004). Contudo, as pesquisas atuais, estão voltadas aos compostos OCs, justamente por serem proibidos e pelas características que apresentam, logo, o composto com maior representatividade nas pesquisas voltadas aos OFs, é o Chlorpyrifos, que não foi encontrado nesta pesquisa. Dos sete pesticidas dessa classe pesquisados, quatro foram encontrados, conforme pode ser evidenciado na Tabela 2.

Dos compostos pesquisados, o Methyl parathion obteve maior representatividade somando 48,4% do total das amostras contaminadas por OFs; somente nos pontos PEL 03 e TRI 02 não houve detecção do composto. Destacam-se os pontos PEL 02 e TRI 01 que obtiveram a maior relevância entre as coletas, com 16,01 e 10,74% das amostras coletadas contaminadas pelo pesticida. As concentrações foram similares nos pontos em que foram quantificados e nas coletas realizadas, variando de 2,41 a 2,42 ppb.

O Azinphos methyl foi o segundo composto com maior representatividade e com as maiores concentrações, abrangendo 25,45% das amostras totais contaminadas por OFs, porém, nos pontos PEL 00, PEL 01, PEL 03, TRI 01 e TRI 02 não houve detecção do pesticida. O ponto PEL 05 obteve a maior porcentagem de amostras contaminadas representando 12,7%, seguido dos pontos PEL 02 e PEL 04, ambos com 6,36%; as concentrações desse composto também foram similares, variando de 2,85 a 2,86 ppb. A representatividade dos pontos PEL 04 e PEL 05 pode ser explicada pelas porcentagens de área agrícola da área de influência para os dois pontos de coleta, correspondendo, respectivamente a 0,93 e 0,97% do total da área e estudo.

O Disulfoton, utilizado para controle de ácaros e insetos, representou 23,29% das amostras totais contaminadas por OFs, sendo 11,65% correspondentes ao ponto PEL 02. Os pontos PEL 03 e PEL 04 tiveram a mesma representatividade com 5,83%, e o ponto PEL 00, com 5,80% das amostras contaminadas. As concentrações foram semelhantes, variando de 2,61 a 2,62 ppb. Nos demais pontos não foi detectada a presença desse composto.

O inseticida Ronnel Fenclorphos foi o que obteve menor representatividade das amostras totais contaminadas por OFs, abrangendo 2,87%. A presença foi detectada em apenas uma coleta no ponto PEL 04. Nos pontos PEL 01, PEL 02 e PEL 03 não houve

detecção dessa substância. As concentrações foram praticamente as mesmas: 0,32 ppb e a representatividade 0,71%, sendo que esse composto só foi quantificado na primeira coleta dos pontos PEL 00, PEL 05, TRI 01 e TRI 02, corresponde ao mês de maio, evidenciando deposição dos sedimentos finos nesse período, ou seja, período de seca, o que pode ter colaborado para a não detecção dos mesmos nos demais pontos, posto que no período de cheia ocorre a lavagem dos sedimentos e, portanto, o carreamento das partículas.

Podem ser inferidas aqui, as mesmas justificativas mencionadas para os OCs quanto à disparidade e as baixas concentrações encontradas entre os pontos e as coletas. Porém, pode-se ressaltar, ainda, a característica de volatilidade desses compostos, que é significativa, facilitando sua dispersão atmosférica, pois a grande maioria desses pesticidas é aplicada via aerossol. Essa particularidade dos OFs pode explicar a não representatividade dos pontos de coleta, sendo que nessa categoria pode-se notar uma distribuição maior das concentrações entre os oito pontos de coleta.

Mesmo que as concentrações encontradas sejam relativamente baixas, vale lembrar que muitos desses compostos apresentam um elevado grau de toxicidade, inclusive quando comparados a alguns OCs, fato explicado por sua propriedade de lipossolubilidade, que permite que sejam absorvidos diretamente por quase todas as vias de contato direto, como a pele e mucosas e, também, por sua capacidade de inativação da enzima AcetilCoA, causando depleção no sistema nervoso central em humanos (JÚNIOR; ALVES; GUERREIRO, 1999).

5.3 Valores de referência mundial para concentração de pesticidas

Dentre os pesticidas OCs e OFs pesquisados, pode-se inferir valores de referências mundiais estabelecidos por órgãos de vigilância. Os limites vigentes e os respectivos órgãos que os estabeleceram estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Limites estabelecidos para concentração de pesticidas (ppb) em sedimentos de ambientes fluviais

Organoclorados				
Pesticidas	DEC	CCME	VROM	Rio Pelotas (Intervalo de concentração)
p'p'-DDT	1,6	1,19	*	LD – 0,16
p'p'-DDD	2	3,54	*	LD – LQ
p'p'-DDE	2,2	1,42	*	LD – LQ
Methoxychlor	*	*	*	LD – 0,05
Heptachlor	*	0,6	0,7	LD – 0,009
Heptachlor epoxide	*	0,6	0,0002	LD – 0,049
1,4:5,8-Dimethanonaphthalene	*	*	*	LD – LQ
Isodrin	*	2,67	*	LD – 0,503
Bicyclo(2.2.1)hept-2-ene	*	*	*	LD – LQ
Delta.lindane	0,32	0,94	*	LD – LQ
Organofosforados				
Disulfoton	*	*	*	LD – 2,621
Ronnel Fenclorphos	*	*	*	LD – 0,322
Methyl parathion	*	*	*	LD – 2,428
Azinphos-methyl	*	*	0,05	LD – 2,862

Notas: DEC = *Departamento of the Environment and Conservation*, Austrália (2010); CCME = *Canadian Council of Ministers of the Environment*, Canadá (2002); VROM = *Ministerie Van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer*, Holanda (2000); * = Parâmetro não disponível – isento de análise.

Pode-se perceber (Tabela 7) que muitos dos pesticidas pesquisados não foram encontrados nos limites descritos, fato devido às normas de utilização, comercialização e fiscalização dos compostos de cada unidade federativa, como também do kit de padrões dos compostos adquiridos a serem analisados fornecidos para a comercialização.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, quando comparados aos encontrados no rio Pelotas, nota-se uma discrepância considerável apenas com os valores de referência estabelecidos pelo VROM da Holanda, para os compostos Heptachlor epoxide (OC) e Azinphos-methyl (OF), porém o composto original, o Heptachlor, ficou abaixo dos limites da da VROM. Os demais compostos, com os respectivos valores de referência definidos, apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos, como em Austrália e Canadá.

Dessa maneira, fica evidente a necessidade de se estabelecerem valores de referência para as mais diversas regiões, pois, cada localidade, como inferido anteriormente, possui características ambientais específicas. Assim, a produção agrícola que rege a utilização de agrotóxicos de cada localidade varia, alterando a concentração de cada tipo de composto, ou seja, concentrações que em alguns lugares são consideradas baixas, em outros pode ser que causem efeitos deletérios sob a biota ou mesmo em seres humanos. O estabelecimento desses valores é chamado de *background*, determinados em regiões onde

não há nenhuma ou praticamente nenhuma influência antrópica (GONÇALVEZ; POLETO, 2006).

5.4 Avaliação do risco ecológico

A avaliação do risco ecológico para os compostos OCs está representada na Tabela 8, elaborada considerando-se os pesticidas que estão disponíveis para avaliação nas DQSAA.

Tabela 8 Avaliação do risco ecológico para compostos OCs do sedimento da bacia do rio Pelotas

Pesticida	Intervalo de concentração (ppb)	TEL (ppb)	PEL (ppb)	ERL (ppb)	ERM (ppb)
Heptachlor epoxide	n.d. – 0,05	0,6	2,74	s.r.	s.r.
p',p'-DDE	n.d. – n.q	2,07	374	2,2	27
p',p'-DDD	n.d. – n.q	1,22	7,81	2	20
p',p'-DDT	n.d. – 0,15	1,19	4,77	1	7

Notas: n.d. = não detectado; s.r. = sem referência; n.q = não quantificado; TEL = *threshold effect level*; PEL = *probable effect level* (CCME, 2002); ERL = *effect low range*; ERM = *effects median range* (LONG et al. 1995; MACDONALD et al. 1996).

O composto com maior variação nas concentrações foi o p',p'-DDT, porém, em nenhuma das avaliações os valores ultrapassaram ou mesmo se aproximaram do valor de TEL, indicando que raramente efeitos adversos ocorrerão. O mesmo ocorreu para o composto Heptachlor epoxide, apresentando-se com valores inferiores ao TEL (Tabela 8).

Os metabólitos do DDT, p',p'-DDE e p',p'-DDD não foram detectados (< LD) ou apresentaram concentrações inferiores aos índices de quantificação (> LD ou ≤ LQ) em todas as amostras, não apresentando risco ecológico, de acordo com Long et al. (1995); MacDonald et al. (1996) e CCME (2002). O p',p'-DDT, mesmo apresentando-se abaixo do TEL, foi quantificado em, no mínimo, uma coleta em cada um dos pontos de amostragem, totalizando 12 amostras quantificadas, porém em concentrações inferiores ao ERL, nas quais raramente danos adversos são observados.

Para os compostos OFs utilizou-se a metodologia da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2015), para determinação do *risk quotient* (RQ), conforme exposto na Tabela 9.

Tabela 9 Avaliação do risco ecológico para compostos OFs do sedimento da bacia do rio Pelotas

Pesticida	Intervalo de concentração (ppb)	LC ₅₀ (ppb)	RQ (para máxima concentração)
Methyl Parathion	n.d. – 2,42	6900 ^a	0,35
Disulfoton	n.d. – 2,62	240 ^b	10,92
Azinphos-methyl	n.d. – 2,86	21800 ^c	0,13

Notas: n.d. (não detectado); RQ = MEC (ng. g⁻¹)/LC₅₀/f ; ^a LC₅₀ de *H.azteca* de Weston et al. (2013).; ^b LC₅₀ de *G. lacustris* ECOTOX.; ^c LC₅₀ de *A. tenuiremis* de Klosterhaus, Dipinto e Chandler (2003).

As máximas concentrações dos pesticidas Methyl Parathion e Azinphos methyl não apresentam risco significativo a organismos em meio bentônico, pois apresentaram coeficiente < 1. Entretanto, a concentração máxima do pesticida Disulfoton indica coeficiente de risco com potencial significativo de efeitos adversos aos organismos aquáticos. Em todos os pontos de coleta, cinco amostras, dentre as quatro coletas, apresentaram-se com concentrações na mesma situação de risco, nas demais não houve detecção do composto.

Dessa forma, vale ressaltar a importância do monitoramento da concentração desses compostos em sedimentos de ambientes fluviais, visando à sustentabilidade e à proteção da vida aquática, além dos seres humanos que, eventualmente, consomem organismos aquáticos que estejam em contato direto com essas substâncias tóxicas, tornando-se alvos indiretos de contaminação. Associando-se esses fatos às propriedades de lipossolubilidade e volatilidade dos produtos, obtêm-se fatores suficientes para requisitar um controle e fiscalização efetivos na utilização desenfreada de defensivos agrícolas e um monitoramento da concentração desses compostos nos mais variados tipos de ambiente.

5.5 Distribuição espacial e temporal dos compostos OCs e OFs

A relação espacial existente entre os pontos de coleta para os compostos OCs e OFs está representada na Figura 5.

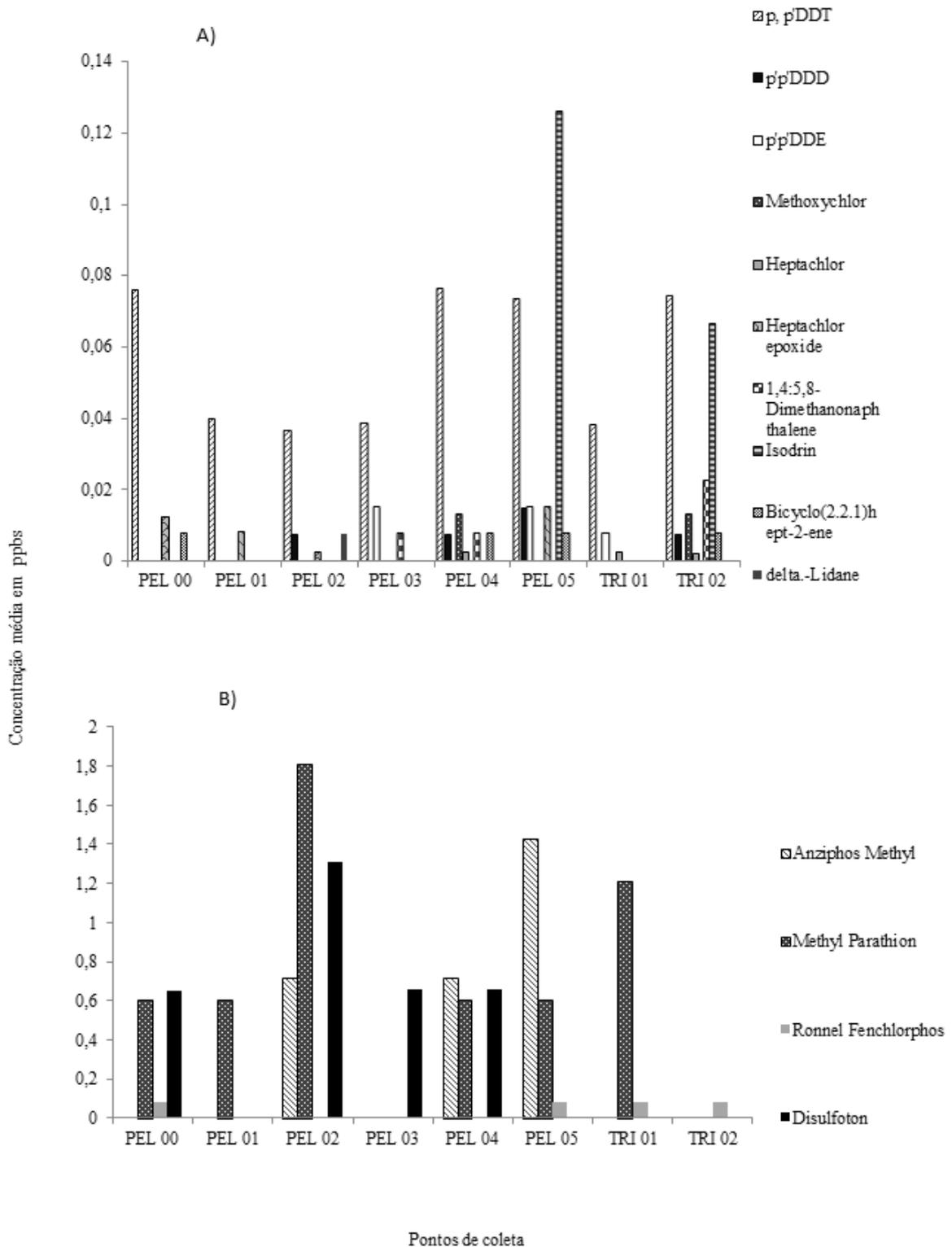


Figura 5 Distribuição espacial dos pesticidas OCs e OFs por ponto de coleta.

Para os OCs (Figura 5 A), nota-se a predominância dos compostos nos pontos PEL 05, PEL 04 e TRI 02, fato que pode ser explicado pela predominância da maior cobertura agrícola nessas regiões, sendo 0,97, 0,93 e 2,63%, respectivamente, de toda a área de contribuição pesquisada, além de terem o maior grau de declividade do terreno próximo ao local de coleta, variando de forte-ondulado, montanhoso e forte-montanhoso.

O composto p'p'-DDT foi encontrado em todos os pontos de coleta, com concentração média de, aproximadamente, 0,08 ppb. A presença dos seus metabólitos fica evidente nos pontos PEL 02, PEL 04, PEL 05 e TRI 02 para p'p'-DDD e PEL 03, PEL 05 e TRI 01 para p'p'-DDE (Figura 5 A).

A maior concentração dos compostos OCs ficou representada pelo composto Isodrin, conforme se observa na Figura 5 A, com média aproximada de 0,14 ppb no ponto PEL 05. No ponto TRI 02 a concentração aproximou-se de 0,08 ppb. Nos demais pontos não houve a detecção do pesticida, apresentando-se abaixo do LQ.

Os demais compostos, em relação às concentrações médias, apresentaram-se abaixo do LD ou do LQ ou entre essas concentrações.

Na distribuição espacial dos compostos OFs (Figura 5 B), nota-se a predominância dos compostos nos pontos PEL 00, PEL 02, PEL 04 e PEL 05. O composto Methyl paration esteve presente em praticamente todos os pontos de coleta, exceto para o ponto TRI 02 em que não foi detectado. Esse pesticida apresentou as maiores concentrações médias, quando comparadas aos demais compostos, variando de 0,6 a 1,8 ppb. Em contrapartida, o composto Ronnel fenclorphos foi o que apresentou as menores concentrações médias entre os pontos de coleta, mantendo-se inferior ao LQ, representados pelos pontos PEL 00, PEL 05, TRI 01 e TRI 02.

O Azinphos methyl foi o composto com a segunda maior concentração média, pouco superior a 1,4 ppb representada pelo ponto PEL 05. Nos pontos PEL 02 e PEL 04 sua concentração média variou entre 0,6 e 0,8 ppb. O pesticida Disulfoton obteve a segunda maior representatividade entre os pontos de coleta, sendo quantificado em quatro dos oito pontos de coleta, com concentrações médias variando de 0,6 a, aproximadamente, 1,4 ppb (Figura 5 B).

A fim de verificar a influência das estações do ano sobre as concentrações dos pesticidas OCs e OFs pesquisados, foi determinada a distribuição temporal, conforme se pode visualizar na Figura 6.

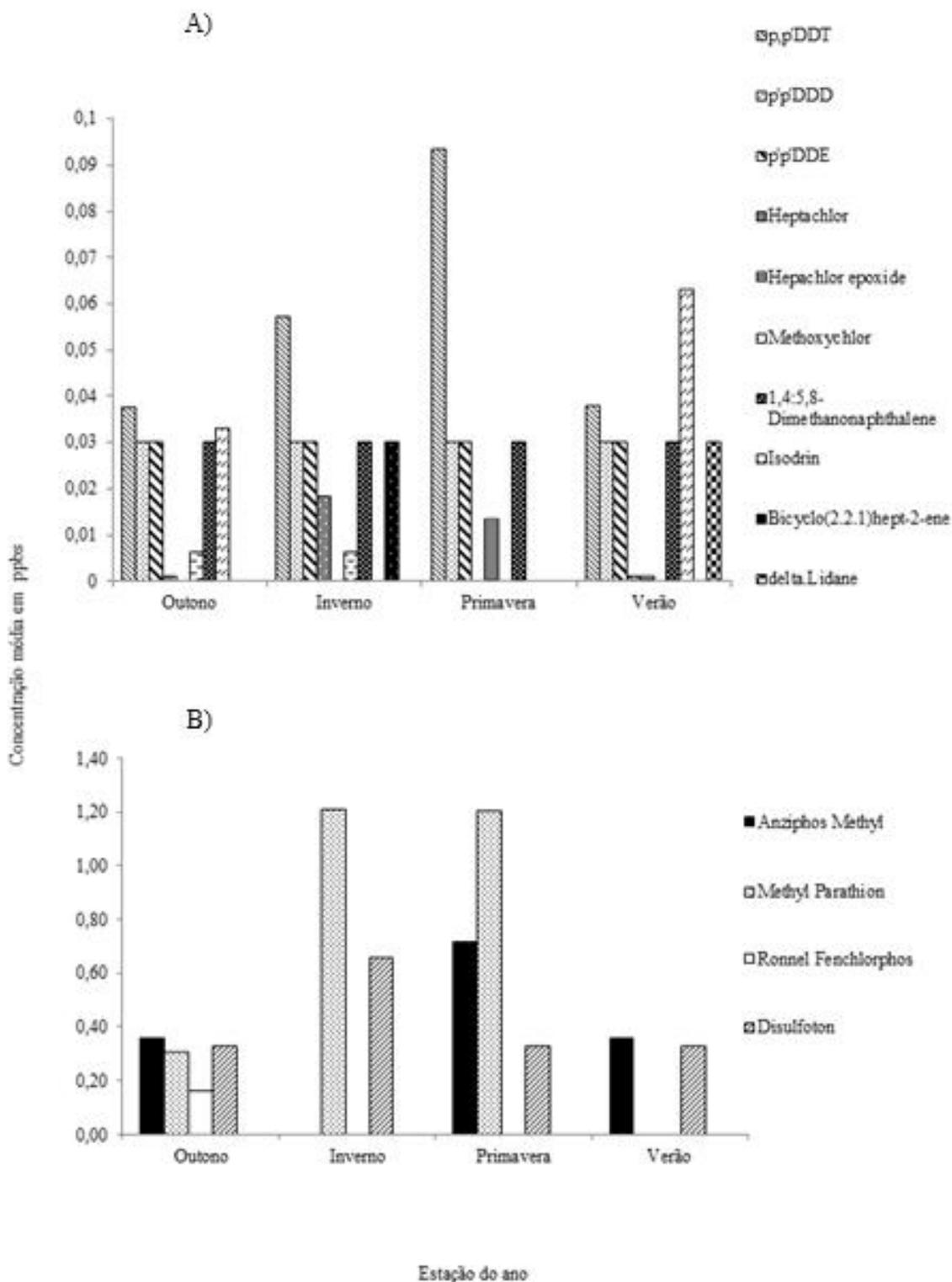


Figura 6 Distribuição temporal dos pesticidas OCs e OFs por estação do ano.

Sabendo-se que o rio Pelotas não possui um ciclo hidrológico definido, observa-se, na Figura 6 A, uma distribuição semelhante das concentrações dos pesticidas OCs em relação às estações do ano. Dos dez compostos encontrados na pesquisa, oito se

distribuíram no verão, sendo que, nessa estação, ocorrem menos períodos de chuva e, portanto, a lavagem ou carreamento de sedimentos é menor, além de ocorrer deposição dos sedimentos finos nessas estações menos chuvosas (BRASIL, 2011).

A representatividade do outono, apresentando sete dos dez compostos encontrados (Figura 6 A), possivelmente, deve-se ao sistema fluvial predominante do rio Pelotas. As vazantes mais acentuadas ocorrem no outono e resultando na deposição dos sedimentos. Os fenômenos de ressuspensão acontecem com menor frequência, diminuindo o carreamento de sedimento e mantendo as concentrações constantes. Os débitos mais representativos ocorrem nos meses de março a abril, que abrangem a primavera (SANTA CATARINA, 1997).

No inverno se distribuíram sete dos dez compostos pesquisados, o que não corrobora os dados do ciclo fluvial do Pelotas e as informações fornecidas pela Agência Nacional de Águas (BRASIL, 2011); porém, tal fato pode ser explicado pela característica dos OCs de serem altamente persistentes no ambiente, não serem solúveis em água, dificultando o transporte nesses períodos de intensos índices pluviométricos.

Levando-se em consideração os compostos, nota-se a persistência do p'p'-DDT, p'p'-DDD, p'p'-DDE e 1,4:5,8-Dimethanonaphthalene, em todas as estações do ano (Figura 6 A). Os demais compostos tiveram oscilações de acordo com a estação, isso pode ser explicado pelas características específicas de cada composto, levando-se em consideração a mobilidade química, biodisponibilidade, sítios de adsorção, tamanho de partícula e condições da interação da interface sedimento/água.

Para os compostos OFs (Figura 6 B), os quatro pesticidas quantificados foram encontrados apenas no outono; na primavera três foram representativos; no verão e inverno apenas dois dos compostos. O Ronnel fenclorphos foi encontrado unicamente no outono, o Azinphos methyl não foi detectado na primavera e o Methyl parathion não foi encontrado no verão. O composto Disulfoton foi o único encontrado em todas as estações do ano. O fato de o número maior de compostos ter sido encontrado no outono e na primavera pode ser devido às mesmas peculiaridades expostas para os compostos OCs.

A disparidade das detecções e quantificações desses pesticidas, em relação à estação do ano, pode ser devida a todos os fatores mencionados anteriormente para os compostos OCs e, ainda, por sua característica de volatilidade, podendo ser transportado pelo ar para locais distantes, até mesmo onde não haja aplicação.

6 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos e diante dos resultados obtidos na presente pesquisa, pode-se concluir que:

- Dos 24 pesticidas pesquisados, apenas o organofosforado Disulfoton apresenta risco ecológico.

- Apesar de o p'p'-DDT apresentar baixas concentrações, destaca-se pela elevada persistência ambiental e possível contaminação recente, posto que foi encontrada apenas a presença de seus metabólitos.

- Os pontos com maior representatividade de contaminação, para ambas as classes estudadas, foram PEL 05 e TRI 02.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitem considerações relevantes quanto às dificuldades encontradas no processo de amostragem do sedimento, já que em rios existem locais de difícil acesso, limitando a coleta, além de a área de estudo ter relevo acidentado, aumentando as dificuldades encontradas. Como a análise foi baseada em cromatografia, sendo este um equipamento altamente sensível, encontram-se dificuldades quanto aos ajustes e padronizações do equipamento e desenvolvimento das leituras.

Como o presente estudo levou em consideração apenas a área de influência sobre os pontos de coleta, pesquisas que denotem o estado de contaminação por pesticidas em toda a bacia do Rio Pelotas seriam indicações de trabalhos futuros. Conforme os dados obtidos nessa pesquisa, nota-se a importância de trabalhos voltados a pesticidas, que são poluentes potenciais, e o diagnóstico ambiental de bacias hidrográficas.

REFERÊNCIAS

ALVES SOBRINHO, T.; OLIVEIRA, P. T. S. RODRIGUES, D. B. B.; AYRES, F. M. Delimitação automática de bacias hidrográficas utilizando dados SRTM. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 1, p. 46–57, 2010.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **CAS Number**. Disponível em: <http://www.cas.org/content/chemical-substances/fags>. Acesso em: 09 nov. 2016.

AUSTRÁLIA. Department of Environment and Conservation - DEC. Contaminated Sites Management Series. **Assessment levels for soil, sediment and water**. Austrália, 2010.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARAKAT, A. O.; KHAIRY, M.; AUKAILY, I. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. **Chemosphere**, v. 90, p. 2467–2476, 2013.

BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A.; WADE, T. L.; SWEET, S.T.; EL SAYED, N.B. Spatial distribution and temporal trends of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 395-404, 2012.

BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A.; WADE, T. L.; SWEET, S.T.; EL SAYED, N.B. Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1713–1720, 2013.

BOSCH, C.; GRIMALT, J. O.; FERNÁNDEZ, P. Enantiomeric fraction and isomeric composition to assess sources of DDT residues in soils. **Chemosphere**, v. 138, p. 40-46, 2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 329**, de 2 de setembro de 1985. Proíbe, em todo território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária, que especifica. Disponível em: <http://www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/detalhes.asp?Id=244>. Acesso em: 9 nov. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas- ANA. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras** – Edição Especial. Brasília; MMA, 2015. 150 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas- ANA. SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Organizadores: Carlos Jesus Brandão [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos. **Caderno da Região Hidrográfica do Uruguai** / Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília: MMA, 2006. 128 p.

BRASIL. **Topodata**: banco de dados geomorfométricos do Brasil. São José dos Campos, SP, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2008. Disponível em: <http://www.dsr.inpe.br/topodata>. Acesso em: 9 nov. 2016.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, MB. 2002.

CASTILHO, J. A. A.; FENZL, N.; GUILLEN, S. M.; NASCIMENTO, F. S. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 523-533, 2000.

CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 200–210, 2016.

CHEN, R.; YIN, P.; ZHAO, L.; YU, Q.; HONG, A.; DUAN, S. Spatial–temporal distribution and potential ecological risk assessment of nonylphenol and octylphenol in riverine outlets of Pearl River Delta, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2340–2347, 2014.

CHOI, M.; LEE, I. S.; JUNG, R. H. Rapid determination of organochlorine pesticides in fish using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 205, p. 1–8, 2016.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M. D; MARTINS, C. C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 247-252, 2014.

COMO, F.; CARNESECCHI, E.; VOLANI, S.; DORNI, J. L.; RICHARDSON, J.; BASSAN, A.; PAVAN, M.; BENFENATI, E. Predicting acute contact toxicity of pesticides in honeybees (*Apis mellifera*) through a k-nearest neighbor model. **Chemosphere**, v. 166, p. 438-444, 2017.

CONGEDO, L. **Semi-automatic classification plugin**. Documentation, 2015. Disponível em: <http://semiautomaticclassificationmanual-v3.readthedocs.org/en/latest/>. Acesso em: 16 de nov de. 2016.

COVACI, A.; GHEORGHE, A.; HULEA, O.; SCHEPENS, P. Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. **Environmental Pollution**, v. 140, p. 136-149, 2006.

COVACI, A.; GHEORGHE, A.; VOORSPOELS, S.; MAEYOET, J.; REDEKER, E. S.; BLUST, R.; SCHEPENS, P. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. **Environment International**, v.31, n. 3, p. 367-375, 2005.

CRISTALE, J.; VÁZQUEZ, A. G.; BARATA, C.; LACORTE, C. Priority and emerging flame retardants in rivers: Occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environment International**, v. 59, p. 232–243, 2013.

DIAS, D. O. S. L.; ROCHA, G. A.; BARROS, E. U. A.; MAIA, P. H. P. Utilização do radar interferométrico para delimitação automática de bacias hidrográficas. **Bahia Análise & Dados**, v. 14, n. 2, p. 265–271, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Súmula da 10. Reunião Técnica de Levantamento de Solos**. Rio de Janeiro, 1979. 83 p. (EMBRAPA-SNLCS. Miscelânea, 1).

FENOGLIO, C.; GROSSO, A.; BONCOMPAGNI, E.; GANDINI, C.; MILANESI, G.; BARNI, S. Exposure to heptachlor: Evaluation of the effects on the larval and adult epidermis of *Rana kl. Esculenta*. **Aquatic Toxicology**, v. 91, p. 151–160, 2009.

FERNANDES, V. C.; DOMINGUES, V. F.; MATEUS, N.; DELERUE-MATOS, C. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **J. Sep. Sci.**, v. 36, p. 376–382, 2013.

FERNICOLA, M. A. G. G. DE; MOREL-BOHRER, M. B. C.; BAINY, A. C. D. Ecotoxicologia. In: AZEVEDO, F. A. de (coord.); CHASIN, A. A. da M. (coord.). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: Rima, 2003.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, p. 111-125, 2004.

FUNG, C. N.; ZHENG, G. J.; CONNELL, D. W.; ZHANG, X.; WONG, H. L.; GIESY, J. P.; FANG, Z.; LAM, P. K. S. Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1036–1049, 2005.

GAO, J.; LIU, L.; LIU, X.; ZHOU, H.; LU, J.; HUANG, S.; WANG, Z. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 82, p. 223–229, 2009.

GIRARD, J. **Princípios da química ambiental**. Trad. Marcos José de *Oliveira*. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GONÇALVES, G.; POLETO, C. **Qualidade das amostras e valores de referência**. In: POLETO, C.; MERTEN, G. (Org.). *Qualidade dos sedimentos*. 1. ed. Porto Alegre: ABRH, 2006. p. 237-269.

GUARATINI, T.; CARDOZO, K. H. M.; PAVANELLI, D. D.; COLEPICOLO, P.; PINTO, E. Ecotoxicologia. In: OGA, S.; CAMARGO, M. M. de A.; BATISTUZZO, J. A. de O. **Fundamentos da toxicologia**. 3 ed. São Paulo: Atheneu, 2008.

HIJOSA-VALSERO, M.; BÉCARES, E.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, C.; FERNÁNDEZ-ALÁEZ, M.; MAYO, R.; JIMÉNEZ, J.J. Chemical pollution in inland shallow lakes in the Mediterranean region (NW Spain): PAHs, insecticides and herbicides in water and sediments. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 797–810, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAGRIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo demográfico**, 2010. Resultados do Universo/Características da população e dos domicílios/População residente rural. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=420250&search>. Acesso em: 23 de fevereiro de 2017.

JÚNIOR, J. F.; ALVES, M. E.; GUERREIRO, A. S. Intoxicação por organofosforados – A propósito de 14 casos da Unidade de Cuidados Médicos Especiais. **Medicina Interna**, v. 6, n. 2, p. 88-91, 1999.

JÜRGENS, M. D.; CROSSE, J.; HAMILTON, P. B.; JHONSON, A. C.; JONES, K. C. The long shadow of our chemical past e High DDT concentrations in fish near a former agrochemicals factory in England. **Chemosphere**, v. 162, p. 333-344, 2016.

KAFILZADEH, F. Assessment of Organochlorine Pesticide Residues in Water, Sediments and Fish from Lake Tashk, Iran. **Achievements in the Life Sciences**, v. 9, p. 107–111, 2015.

KANZARI, F.; SYAKTI, S. D.; ASIA, L.; MALLERET, L.; MILLE, G.; JAMOUSSE, B.; ABDERRABBA, M.; DOUMENG, P. Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France. **Environment Science Pollution Research**, v. 19, p. 559–576, 2012.

KLOSTERHAUS, S.L.; DIPINTO, L.M.; CHANDLER, G.T. A comparative assessment of azinphosmethyl bioaccumulation and toxicity in two estuarine meiobenthic harpacticoid copepods. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 22, p. 2960–2968, 2003.

KURANCHIE-MENSAH, H.; ATIEMO, S. M.; PALM, L. M. N.; BLANKSON-ARTHUR, S.; TUTU, A. O.; FOSU, P. Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana. **Chemosphere**, v. 86, p. 286–292, 2012.

LI, J.; LI, F.; LIU, Q. Sources, concentrations and risk factors of organochlorine pesticides in soil, water and sediment in the Yellow River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, p. 516–522, 2015.

LIU, M.; CHENG, S.; OU, D.; YANG, Y.; LIU, W.; HOU, L.; GAO, L.; XU, S. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. **Environmental Pollution**, v. 156, n. 1, p. 168-173, 2008.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, p. 81-97, 1995.

LOZANO-PANIAGUA, D.; GOMEZ-MARTÍN, A.; GIL, F.; PARRÓN, T.; ALARCÓN, R.; REQUENA, M.; LACASAÑA, M.; HERNÁNDEZ, A. F. Activity and determinants of cholinesterases and paraoxonase-1 in blood of workers exposed to non-cholinesterase inhibiting pesticides. **Chemico-Biological Interactions**, v. 259, p. 160-167, 2016.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253-278, 1996.

MAISÁ, A.; VÁSQUEZ, K.; CAMPO, J.; PICÓ, Y. Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. **Journal of Chromatography A**, v. 1378, p. 19-31, 2015.

MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING RUIMTELIJKE ORDENING EN MILIEUBEHEER - VROM. Dutch Target and Intervention Values (the New Dutch List). ANNEXES Circular on target values and intervention values for soil remediation. Nederland, 2000.

MIRANDA, R. B. **A influência do assoreamento na geração de energia hidrelétrica: estudo de caso na UHE de Três Irmãos – SP**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MONTUORI, P.; AURINO, S.; GARZONIO, F.; SARNACCHIARO, P.; POLICHETTI, S.; NARDONE, A.; TRIASSI, M. Estimates of Tiber River organophosphate pesticide loads to the Tyrrhenian Sea and ecological risk. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 218–231, 2016.

OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; FERNANDES, G. M.; NASCIMENTO, R. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MENDONÇA, K. V. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará,

Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 254–263, 2016.

OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; PERK, M. V D. Sediment response to catchment disturbances. **Journal Soils Sediments**, v. 10, p. 591–59. 2010.

PANDIT, G. G.; SAHU, S. K.; SADASIVAN, S. Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India. **Journal. Environmental Monitoring**, v. 4, p. 431-434, 2002.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Koppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 11, p. 1633-1644, 2007.

PEJMAN, A.; BIDHENDI, G. N.; ARDESTANI, M.; SAEEDI, M.; BAGHVAND, A. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. **Ecological indicators**, v. 58, p. 365-373, 2015.

POLETO, C.; CASTILHOS, Z. C. Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas. *In*: POLETO, C. (Org.). **Ambiente e sedimento**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2008. p. 193-216.

POLETO, C.; LAURENTI, A. A distribuição de poluentes persistentes em ambientes aquáticos urbanos. *In*: POLETO, C. (Org.). **Ambiente e sedimento**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2008. p. 149-162.

POLETO, C.; MERTEN, G. Rede de monitoramento e Coleta de amostras. *In*: POLETO, C.; MERTEN, G. (Org.). **Qualidade dos sedimentos**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2006. p. 1-33.

RASMUSSEN, J. J.; WIBERG-LARSEN, P.; BAATTRUP-PEDERSEN, A.; CEDERGREEN, N.; MCKNIGHT, U. S.; KREUGER, J.; JACOBSEN, D.; KRISTENSEN, A. E.; FRIBERG, N. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. **Water Research**, v. 84, p. 25-32, 2015.

RODRIGUÉZ, A. G. P.; LÓPES, M. I. R.; CASSILAS, T. A. D.; LEÓN, A. A.; MAHJOUR, O.; PRUSTY, A. K. Monitoring of organochlorine pesticides in blood of women with uterine cervix cancer. **Environmental Pollution**, v. 220, p 853-862, 2016.

SANTA CATARINA. Secretaria de Estado de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. **Bacias hidrográficas de Santa Catarina**: diagnóstico geral. Florianópolis: Governo de Santa Catarina, 1997.

SELVARAJ, K. K.; SHANMUGAM, G.; SAMPATH, S.; LARSSON, D. G. J.; RAMASWAMY, B. R. GC–MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and their ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 99, p. 13–20, 2014.

SHANSHAN, Z.; HUAYUN, Y.; ZHANG, A.; LI, Y.; LIU, W. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: Implication of transport, sources and trends. **Chemosphere**, v. 114, p. 26-34, 2014.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: aspectos gerais. *In*: SILVA, C. M. M. S. (org.); FAY, E.F. (org.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa, 2004. p.17-73.

SOUZA, D. S.; RAMOS, A. P.; NUNES, F. F.; MORESCO, V.; TANIGUCHI, S.; LEAL, D. A.; SASAKI, S. T.; BICEGO, M. C.; MONTONE, R. C.; DURIGAN, M.; TEIXEIRA, A. L.; PILOTTO, M. R.; DELFINO, N.; FRANCO, R. M.; MELO, C. M.; BAINY, A. C.; BARARDI, C.

R. Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 153-161, 2012.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. Trad. Sônia Midori Yamamoto. São Paulo: Person Prentice Hall, 2009.

STOPPELLI, I. M. B. S.; CRESTANA, S. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, São Paulo State, Brazil. 2005. **Environment International**, v. 31, p. 731-738, 2005.

TURGUT, C.; GOKBULUT, C.; CUTRIGHT, T. J. Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 16, p. 214-217, 2009.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. USGS. **Landsat 8 (L8)**. Data users handbook. v. 1. Sioux Falls, South Dakota, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Ecotox Knowledgebase. Disponível em: <<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>>. Acesso em: 12 out. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Toxicity testing and ecological Risk assessment guidance for benthic invertebrates**. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/toxtesting_ecoriskassessmentforbenthicinvertebrates.pdf. Acesso em: 22 nov. 2016.

VALERIANO, M. D. M. Topodata: **guia para utilização de dados geomorfológicos locais**. São José dos Campos, SP: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2008.

WANG, L.; JIA, H.; XIANJIE, L.; SUN, Y.; YANG, M.; WENJUN, H.; HONG, Q.; LI, Y-F. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 93, p. 112-120, 2013.

WESTON, D.P; DING, Y.; ZHANG, M.; LYDY, M. J. Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. **Chemosphere**, v. 90, p. 958–964, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Micropollutants in river sediments**. Copenhagen: World Health Organization, 1982. 85 p.

WU, C.; ZHANG, A.; LIU, W. Risks from sediments contaminated with organochlorine pesticides in Hangzhou, China. **Chemosphere**, v. 90, p. 2341–2346, 2013.

WU, Q.; LEUNG, J. Y.S.; YUAN, X.; HUANG, X.; LI, H.; HUANG, Z.; LI, Y. Biological risk, source and pollution history of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediment in Nansha mangrove, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, p. 57–64, 2015.

XU, Z.; OWENS, P. N. Recent advances and future directions in soils and sediments research. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, p. 875-888. 2011.

YOHANNES, Y. B.; IKENAKA, Y.; NAKAYAMA, S. M. M.; MIZUKAWA, H.; ISHIZUKA, M. DDTs and other organochlorine pesticides in tissues of four bird species from the Rift Valley region, Ethiopia. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1389–1395, 2017.