

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS PESQUEIROS E**  
**ENGENHARIA DE PESCA**

**JULIANE ALESSANDRA CAVALIERI SOARES**

Efeitos antrópicos sobre a qualidade dos sedimentos do rio Toledo (PR, Brasil):  
análises físico-químicas e ecotoxicológicas

Toledo  
2017

**JULIANE ALESSANDRA CAVALIERI SOARES**

Efeitos antrópicos sobre a qualidade dos sedimentos do rio Toledo (PR, Brasil):  
análises físico-químicas e ecotoxicológicas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca – Nível Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca.

Área de concentração: Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca.

Orientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien  
Co-orientador: Prof. Dr. Gilmar Baumgartner

Toledo

2017

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S676e Soares, Juliane Alessandra Cavalieri  
Efeitos antrópicos sobre a qualidade dos sedimentos do rio  
Toledo (PR, Brasil) : análises físico-químicas e ecotoxicológicas /  
Juliane Alessandra Cavalieri Soares. -- Toledo, PR : [s. n.], 2017.  
39 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien

Coorientador: Prof. Dr. Gilmar Baumgartner

Dissertação (Mestrado em Recursos Pesqueiros e Engenharia  
de Pesca) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de  
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia de pesca - Dissertações 2. Água - Controle de  
qualidade - Toledo, Rio (PR) 3. Toledo, Rio (PR)- Aspectos  
ambientais 4. Toxicologia ambiental 5. Sedimentos e depósitos 6.  
Testes de toxicidade I. Sebastien, Nyamien Yahaut, orient. II.  
Baumgartner, Gilmar, coorient. III. T

CDD 20. ed. 639.2  
363.738

## FOLHA DE APROVAÇÃO

### JULIANE ALESSANDRA CAVALIERI SOARES

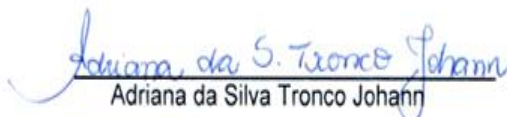
Efeitos antrópicos sobre a qualidade dos sedimentos do rio Toledo (PR, Brasil):  
análises físico-químicas e ecotoxicológicas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos  
Pesqueiros e Engenharia de Pesca em cumprimento parcial aos requisitos para  
obtenção do título de Mestra em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca, área  
de concentração Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca, linha de pesquisa  
Manejo e Conservação de Recursos Pesqueiros de Águas Interiores,  
APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Nyamien Yahaut Sebastien

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - *Campus* de Toledo (UNIOESTE)



Adriana da Silva Tronco Johann



Paulo Vanderlei Sanches

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - *Campus* de Toledo (UNIOESTE)

Toledo, 2 de março de 2017

*Dedico este trabalho ao meu alicerce: minha família. Em especial à memória de meu pai, minha fonte de inspiração.*

## AGRADECIMENTOS

Aqui, agradeço a todas as pessoas que contribuíram não só com o desenvolvimento deste trabalho, como também aquelas que me apoiaram e incentivaram incondicionalmente ao longo desses dois anos.

Ao meu orientador Prof. Nyamien Yahaut Sebastien, pela oportunidade e por acreditar e confiar no meu trabalho, e também ao meu coorientador Prof. Gilmar Baumgartner, pelo suporte e acolhimento.

A todo o pessoal do Grupo de Pesquisas em Recursos Pesqueiros e Limnologia, em especial aos colegas do Laboratório de Limnologia Aplicada.

Aos Profs. Paulo e Dirceu pelo apoio durante as coletas, e a todos os colegas envolvidos no projeto do rio Toledo.

Ao Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior, pelas análises de elementos-traço realizadas neste trabalho.

A Prof. Dra. Elaine Antoniassi Luiz Kashiwaqui, pelas análises granulométricas realizadas na UEMS, além de todo o apoio e incentivo durante o mestrado, em especial durante o estágio de docência.

Aos colegas do InPAA que compartilharam comigo momentos felizes e angustiantes ao longo desses dois anos, em especial ao Guilherme e a Gildete (Gildi) minha fiel escudeira e melhor amiga desde o início.

Aos colegas de apartamento e de vida ao longo desses dois anos Daiane e Hudson, pelo companheirismo e pela amizade durante o mestrado.

Ao Gustavo R. S., meu namorado e melhor amigo, pelo apoio, incentivo e paciência ao longo desses dois anos.

A minha família, que sempre me incentivou e apoiou em todas as minhas decisões, me acolhendo nos momentos difíceis e comemorando comigo os momentos felizes, em especial a minha mãe Denise, e aos meus avós Sidoni e Miguel.

# Efeitos antrópicos sobre a qualidade dos sedimentos do rio Toledo (PR, Brasil): análises físico-químicas e ecotoxicológicas

## RESUMO

Os sedimentos apresentam capacidade de acumulação e retenção de diversos contaminantes e por esta razão, a avaliação deste compartimento é extremamente importante. Sendo assim, este estudo teve como objetivo avaliar a qualidade dos sedimentos do rio Toledo (PR) através de análises físicas, químicas e ecotoxicológicas. As amostragens foram realizadas bimestralmente entre jul/2015 e mai/2016 em cinco locais, da nascente à foz. Foram realizadas análises de composição granulométrica, concentrações dos elementos-traço (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe e Al), concentrações de nutrientes (fósforo e formas nitrogenadas) em elutriatos preparados de acordo com a NBR 12713:2004; e testes de toxicidade com elutriatos utilizando *D. magna* como organismo-teste. As maiores concentrações médias de elementos-traço foram verificadas nos locais P1, P2 e P3 (áreas de influência agrícola), sendo que Cu e Cd ultrapassaram os limites Tel (menor probabilidade de efeitos adversos à biota aquática). Já os nutrientes foram observados em maiores concentrações nos locais P4 (área de influência urbana) e P5 (área de influência rural/urbana). Em relação aos testes de toxicidade, os resultados indicaram riscos a biota aquática uma vez que embora os organismos consigam sobreviver ao serem expostas as amostras, acabam tendo funções biológicas (como a reprodução), comprometidas. Concluindo, o estudo evidenciou a influência de pressões antrópicas em todos os locais amostrados (tanto de área rural, quanto urbana), revelando condições inadequadas à sobrevivência de organismos.

**Palavras-chave:** Rio Toledo. Efeitos antrópicos. Testes de toxicidade.

Effects anthropics on the sediment quality of the Toledo river (PR, Brazil):  
physical-chemical and ecotoxicological analyzes

**ABSTRACT**

The sediments present capacity of accumulation and retention of several contaminants and for this reason, the evaluation of this compartment is extremely important. Therefore, this study had as objective to evaluate the quality of the sediments of the Toledo river (PR) through physical chemical and ecotoxicological analyzes. The samplings were carried out bimonthly between July/2015 and May/2016 in five sites, from the river source to the river mouth. Were realized particle size analyses, concentrations of trace elements (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe and Al) in the sediments, concentrations of nutrients (phosphorus and nitrogenous forms) in elutriates prepared according to NBR 12713: 2004; and toxicity tests with elutriates using *D. magna* as test organism. The highest mean concentrations of trace elements were observed at sites P1, P2 and P3 (areas of agricultural influence), with Cu and Cd exceeding the limits Tel (Less likely to have adverse effects on aquatic biota). Already the nutrients were observed in higher concentrations in the P4 sites (area susceptible to discharges of industrial and domestic effluents) and P5 (rural/urbana area). In relation to the toxicity tests, the results indicated risks to the aquatic biota since although organisms can survive when exposed, end up having biological functions (such as reproduction), committed. Concluding, the study evidenced the influence of anthropic pressures in all the sites sampled (both urban and rural areas), revealing inadequate conditions to the survival of organisms.

**Keywords:** Toledo river. Toxicity tests. Anthropic effects



Dissertação elaborada e formatada conforme as normas da publicação científica *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*.

Disponível em:

<<http://link.springer.com/journal/244>>\*

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3. RESULTADOS .....	18
4. DISCUSSÃO .....	28
5. CONCLUSÕES .....	33
6. REFERÊNCIAS .....	34

## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço populacional e o conseqüente aumento de pressões antrópicas sobre os recursos naturais, a intensificação da poluição dos recursos aquáticos acabou tornando-se um problema iminente. Assim sendo, o lançamento de efluentes industriais e despejos domésticos (ricos em matéria orgânica, fósforo e nitrogênio) são as principais fontes antrópicas em áreas urbanas, ao passo que o uso intensivo e indiscriminado de agrotóxicos e fertilizantes (os quais podem conter metais pesados em sua composição) é a principal causa de contaminações em áreas rurais (Lucheta et al. 2010; Steffen et al. 2011).

Diante disso, os sedimentos recebem uma atenção especial pelo fato deste compartimento funcionar como um depósito, armazenando e acumulando uma série de compostos químicos, através de processos como a adsorção, onde os contaminantes podem associar-se a pequenas frações de sedimentos (como silte e argila), matéria orgânica ou hidróticos de Fe e Mn (Pereira et al. 2007; Souza et al. 2015). Nesse sentido, é válido ressaltar que as concentrações de compostos químicos nos sedimentos, podem ser um reflexo de contaminações recentes ou não, graças ao seu poder acumulativo (Trindade et al. 2012).

Entretanto, num ambiente natural, determinadas condições podem acarretar a ressuspensão dos sedimentos e a mobilização de contaminantes até então adsorvidos, para a coluna d'água. Essas condições incluem reações de origem biológica (graças a atividades de organismos aquáticos), física (como grandes vazões e altas precipitações pluviométricas), humana (como em situações de dragagem e navegação) ou química (como mudanças de pH e potencial redox) (Calmano et al. 1993; Lemes et al. 2003; Cotta et al. 2006; Marangoni et al. 2011; Pourabadehei e Mulligan 2016), sendo que uma vez disponíveis, esses contaminantes podem prejudicar toda a cadeia trófica aquática através de processos como a bioacumulação, bioconcentração e biomagnificação pelos organismos (Costa et al. 2008).

Sendo assim, a avaliação dos sedimentos através de análises físicas e químicas vem sendo utilizada por diversos pesquisadores do mundo todo (Alves et al. 2014; Gupta et al. 2014; Islam et al. 2015; Paramasivam et al. 2015; Ma et al. 2016), pois possibilita a detecção de alterações oriundas de fontes antrópicas, através da determinação e quantificação das concentrações de contaminantes nesse compartimento. No entanto, apesar de apresentarem uma série de vantagens, essas análises são insuficientes, uma vez que não é possível prever os efeitos desses contaminantes sobre a biota aquática (Costa et al. 2008).

Em vista disto, a ecotoxicologia aquática surgiu da necessidade de se complementar análises físicas e químicas tradicionais, dando suporte no enfrentamento de problemas

relacionados às contaminações oriundas de fontes antrópicas (agrícola ou urbana), através de testes de toxicidade, que podem ser de efeito agudo, quando realizados em curto período de tempo, cujo objetivo é avaliar efeitos severos e letais de uma amostra ou contaminante; ou crônicos, nos quais se observam efeitos subletais, sob concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, porém, podendo afetar suas funções biológicas, fisiológicas e morfológicas (Azevedo e Chasin 2003; Knie e Lopes 2004; Magalhães e Ferrão Filho 2008).

Assim sendo, a avaliação ecotoxicológica com sedimentos também têm sido empregada por diversos pesquisadores (Novelli et al. 2006; Marangoni et al. 2011; Schepis et al. 2016). Logo, embora esses testes possam ser realizados com sua fração total ou líquido intersticial, os solubilizados (elutriatos) parecem ser mais eficientes, pois simulam a ressuspensão dos sedimentos e liberação de contaminantes, possibilitando verificar a consequência destes nos organismos-teste (Costa et al. 2008).

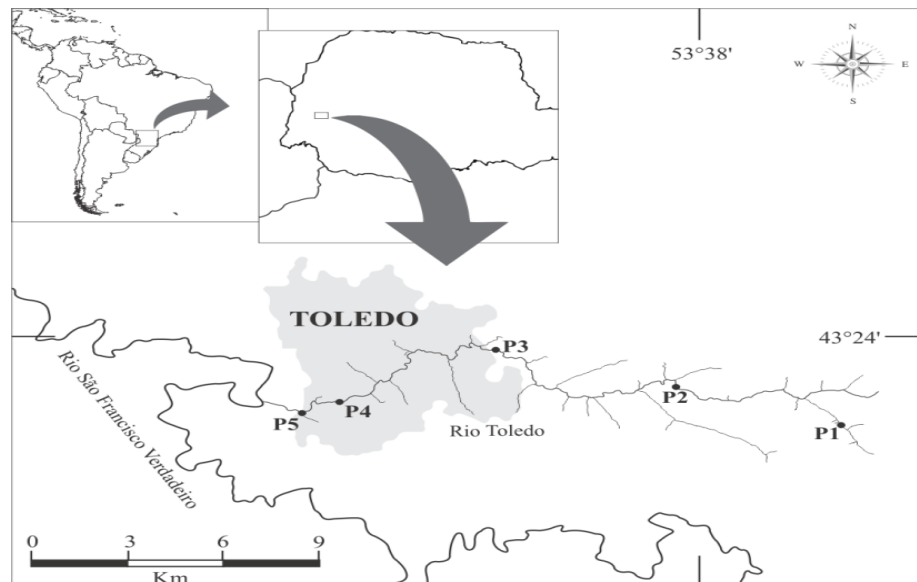
Partindo do pressuposto de que o rio Toledo (PR, Brasil) sofre pressões antrópicas oriundas de fontes rurais (recebendo resíduos da agricultura e sistemas de criação) e urbanas (recebendo efluentes industriais e domésticos) (Nieweglowski 2006), é muito provável que a qualidade de seus sedimentos seja comprometida, uma vez que neles ficam acumulados uma série de compostos químicos (como metais pesados e nutrientes), que quando disponíveis, podem prejudicar não só a cadeia trófica aquática, como também a população humana, uma vez que este rio também é utilizado para captação de água para abastecimento público.

Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar os sedimentos do rio Toledo, através de análises físicas, químicas e ecotoxicológicas, verificando a influência das pressões antrópicas em seu entorno e identificando áreas potencialmente prejudiciais à biota aquática. Especificamente pretendeu-se verificar sua composição granulométrica, determinar concentrações de elementos-traço (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe e Al) nos sedimentos; determinar concentrações de nutrientes (fósforo total e formas nitrogenadas) nos elutriatos de sedimentos; e avaliar a toxicidade de elutriatos através da exposição do microcrustáceo *Daphnia magna*.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de estudo

O rio Toledo está localizado na região oeste do estado do Paraná (Brasil), possui 26,5 km de extensão, tem sua nascente entre os distritos de São Luiz do Oeste e Linha Gramado e sua foz no rio São Francisco Verdadeiro. Para este estudo, foram determinados cinco locais de amostragens (P1, P2, P3, P4 e P5) ao longo do rio, sendo que suas localizações podem ser observadas na Fig. 1, enquanto as posições geográficas e demais informações (como o tamanho da vegetação marginal e tipo de influência antrópica sofrida no local - rural ou urbana) podem ser visualizados na Tabela 1.



**Fig. 1.** Localização do rio Toledo/PR e dos locais de amostragem (P1, P2, P3, P4 e P5). A área em cinza representa a zona urbana de Toledo/PR.

**Tabela 1** Posição geográfica dos locais de amostragem, vegetação marginal e influências antrópicas sofridas.

Locais de amostragem	Posição geográfica	Vegetação marginal (mts)	Influências antrópicas
P1	24°45'45.06"S e 53°35'02.32"O	≅80	Rural
P2	24°44'51.08"S e 53°38'21.43"O	≅100	Rural
P3	24°44'17.40"S e 53°41'20.51"O	≅110	Rural
P4	24°45'11.27"S e 53°45'04.23"O	≅80	Urbana/Industrial
P5	24°45'14.18"S e 53°46'33.82"O	≅230	Urbana/Rural

As informações referentes à vegetação marginal foram obtidas pelo Google Earth

### **Amostragem**

Os sedimentos foram amostrados bimestralmente, entre Jul/2015 e Mai/2016, nos cinco locais, com uso de uma draga do tipo *Petersen*, sendo retirados cerca de 2 kg de sedimentos em cada amostragem. Estes foram acondicionados em sacos plásticos e mantidos resfriados até a chegada ao Laboratório de Limnologia Aplicada do Grupo de Pesquisas em Recursos Pesqueiros e Limnologia (GERPEL, UNIOESTE/*campus* Toledo), onde foram transferidos para frascos de polietileno e armazenados em refrigerador com temperatura inferior à 10°C, até as análises. Os procedimentos de amostragem e preservação das amostras foram realizados de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA 2011).

Dados relativos às precipitações pluviométricas durante o período de amostragem foram fornecidos pela estação meteorológica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR/*campus* Toledo).

### **Composição granulométrica**

As análises de composição granulométrica dos sedimentos foram realizadas na Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS/*campus* Mundo Novo). Para isso, cerca de 150 gramas de cada amostra foram secas em estufa à 60°C, sendo posteriormente homogeneizadas em almofariz e submetidas ao processo de peneiramento (manual), com uma série de peneiras graduadas (4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.062 e <0.062 mm). Por fim, o conteúdo de cada peneira foi pesado e registrado. Os procedimentos foram realizados de acordo com Dias (2004).

Os valores registrados foram submetidos a cálculos de porcentagem simples para determinação da composição granulométrica de cada local de amostragem, sendo que médias foram feitas. Neste estudo, os sedimentos foram classificados e agrupados como: silte + argila (<0.062 mm), areia fina (0.062 a 0.25 mm), areia média (0.25 a 0.5 mm), areia grossa (0.5 a 2 mm) e seixo (>2 mm), seguindo os valores de referência da Escala Granulométrica de Wentworth (1922).

### **Elementos-traço nos sedimentos**

As análises de elementos-traço (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe e Al) foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental (UNIOESTE/*campus* Marechal Cândido Rondon). Para isso, as amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica (AOAC 2005), e a determinação das concentrações dos elementos-traço foi realizada por Espectrometria por

Absorção Atômica, modalidade chama (EAA/chama) (Welz e Sperling 1999), sendo que os resultados foram expressos em mg/Kg.

### **Preparo de elutriatos**

Os elutriatos de cada amostra foram preparados na proporção de uma parte de sedimentos para quatro partes de água de diluição (1:4). A água de diluição, preparada de acordo com os volumes e soluções descritos na NBR 12713 (ABNT 2004), sempre foi aerada por pelo menos 12 horas, para a estabilização do pH e saturação do oxigênio dissolvido. Após pesadas, as misturas foram submetidas à agitação por 30 minutos para a ressuspensão dos sedimentos, sendo posteriormente deixadas em repouso por 1 hora para sedimentação. Após esse período os líquidos sobrenadantes foram retirados, acondicionados em frascos de polietileno e mantidos refrigerados até o seu uso. Os procedimentos foram realizados de acordo com a NBR 15469 (ABNT 2007).

### **Análises de nutrientes dos elutriatos**

As análises foram realizadas no Laboratório de Limnologia Aplicada do Grupo de Pesquisas em Recursos Pesqueiros e Limnologia (GERPEL, UNIOESTE/*campus* Toledo), sendo que foram verificadas as concentrações de fósforo total (APHA 2005), nitrato (Mackereth et al. 1978), nitrito (Strickland e Parson 1972), nitrogênio amoniacal (Koroleff et al. 1976), nitrogênio orgânico (APHA 2005) e nitrogênio total (somatória de nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico) das amostras de elutriatos. Em paralelo às análises de nutrientes, foram feitas leituras de pH das amostras.

### **Cultivo dos organismos-teste**

O cultivo das *Daphnia magna* e os ensaios de toxicidade, foram realizados no Laboratório de Limnologia, Ecotoxicologia e Biomanipulação (LEB) do Instituto de Pesquisas em Aquicultura Ambiental (InPAA/UNIOESTE/*campus* Toledo), sendo que as primeiras matrizes foram provenientes de pré cultivos do laboratório.

As *D. magna* foram cultivadas em recipientes de vidro com capacidade para 2 litros de água de cultivo, com 50 fêmeas adultas em cada. O cultivo foi realizado em incubadora BOD, com fotoperíodo de 16 horas/luz, temperatura entre 18 e 22°C, e para a alimentação foi utilizada a microalga *Scenedesmus subspicatus*, sendo fornecidas  $10^6$  células/mL por fêmea adulta de *D. magna*. A água de cultivo, preparada de acordo com os volumes e soluções descritos na NBR 12713 (ABNT 2004), sempre foi aerada por pelo menos 12 horas (assim

como a água de diluição utilizada no preparo dos elutriatos). As trocas de água de cultivo dos recipientes foram realizadas pelo menos duas vezes por semana, e diariamente foram realizadas limpezas (retirada de carapaças, acúmulo de microalgas, adultas mortas ou debilitadas e para a retirada das neonatas que foram utilizadas nos ensaios de toxicidade). Os procedimentos de cultivo foram realizados de acordo com a NBR 12713 (ABNT 2004).

Para verificar se as condições de cultivo das *D. magna* estavam favoráveis durante o período de estudo, foram realizados ensaios de sensibilidade mensais utilizando diferentes concentrações da substância de referência dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) (Alves e Silvano 2006). Os resultados das  $CE_{50}$  (Concentração efetiva média após 24h de teste), foram avaliados pelo software Trimmed Sperm-Karber (Hamilton et al. 1977), sendo que foram verificados valores entre 1,00 e 1,14mg/L de  $K_2Cr_2O_7$  ao longo do período de estudo, o que indica condições favoráveis, uma vez que os valores estavam de acordo com a ISO 6341 (ISO 2012) que sugere que as  $CE_{50}$  devem estar compreendidas entre 0,6 a 1,7 mg/L para  $K_2Cr_2O_7$ .

### **Ensaio de toxicidade agudos e crônicos com elutriatos**

Os ensaios agudos foram do tipo estático (sem troca de solução e sem alimentação) e tiveram a duração de 48 horas. Para isso, neonatas de *D. magna* com tempo de vida entre 2 e 26 horas foram dispostas em tubos de ensaio contendo 15 ml de elutriatos. Foram feitas 4 réplicas com 5 neonatas em cada, para cada amostra, sendo que como controle foi utilizada água de diluição. Os tubos de ensaio foram acondicionados em incubadora BOD, nas mesmas condições de cultivo. Em paralelo aos ensaios agudos foram feitas leituras de pH das águas de diluição (utilizadas nos controles). Os ensaios foram considerados válidos quando a imobilidade das *D. magna* nos controles não excedeu 10%. Os procedimentos dos ensaios de toxicidade agudos foram realizados de acordo com a NBR 12713 (ABNT 2004).

Os ensaios crônicos foram realizados somente com as amostras que não apresentaram toxicidade aguda às *D. magna*. Nesse caso, os ensaios foram do tipo semi-estático (com troca de solução e alimentação) e tiveram a duração de 21 dias. Dessa maneira, neonatas (2 a 26 horas) foram dispostas em tubos de ensaio com 15 ml de elutriatos, sendo feitas 10 réplicas com um organismo para cada amostra. Em paralelo aos ensaios com elutriatos, foi realizado um ensaio com o controle, com água de cultivo. Trocas de soluções foram feitas nos 7º e 14º dias de ensaios. Leituras diárias foram realizadas nos 7 primeiros dias, sendo que após esse período, as *D. magna* foram contabilizadas três vezes por semana (para verificar possível imobilidade das adultas, e contabilizar e retirar as neonatas). Com a mesma frequência os organismos foram alimentados.



Os efeitos observados durante os ensaios crônicos foram a longevidade das *D. magna* (dias de sobrevivência) e fecundidade (número de neonatas geradas por fêmea). Os ensaios foram considerados válidos para o parâmetro longevidade se a mortalidade das *D. magna* no controle não excedeu 20%, e para o parâmetro fecundidade quando a primeira postura no controle ocorreu em até 9 dias, com uma média de 60 neonatas por fêmea adulta. Nesse caso, os resultados foram expressos como tóxicos quando houve diferenças estatisticamente significativas nos resultados de longevidade e fecundidade entre as amostras e o controle. Os procedimentos dos ensaios crônicos foram realizados de acordo com normas internacionais (OECD 1984; USEPA 2002a, b; APHA 2005; OECD 2011).

### **Análise de dados**

Para verificar se houve diferenças significativas entre os locais e as amostragens, os dados de elementos-traço (sedimentos), nutrientes e pH (elutriatos), foram submetidos a análises de variância (ANOVA), sendo que o nível de significância adotado foi  $p < 0,05$ . Quando os dados não atingiram os pressupostos de normalidade e homocedasticidade, foram avaliados pelo método não-paramétrico de Kruskal-Wallis (Bussab 1986). O software utilizado para as análises foi o Statística 7.0 (STATSOFT INC. 2005).

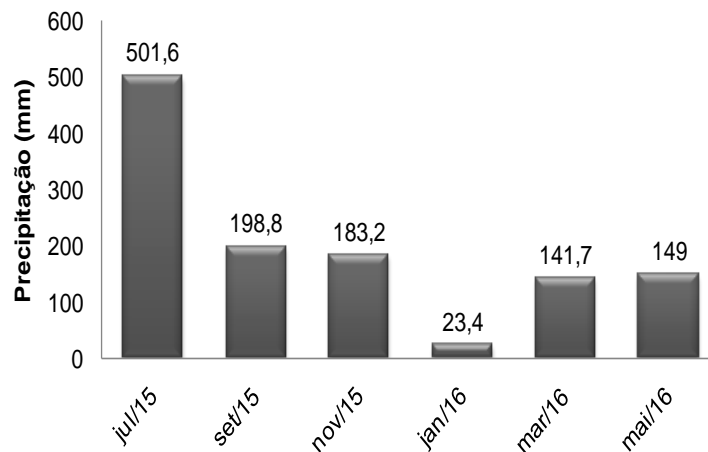
Para sumarizar a distribuição das variáveis químicas (elementos-traço e nutrientes), do pH dos elutriatos e das porcentagens de silte+argila, os dados foram submetidos a uma Análise de Componentes Principais (PCA) (levando em consideração as médias de cada local para cada variável), sendo que os eixos retidos para interpretação foram os que apresentaram as maiores porcentagens de explicação dos dados (Gauch 1982), e foram avaliados pelo software PCord 5.0 (McCune e Mefford 1997).

Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica foram avaliados pelo método não-paramétrico de Kruskal-Wallis, uma vez que os dados não atenderam os pressupostos de normalidade e homocedasticidade. Posteriormente os resultados foram submetidos ao Teste de Comparações Múltiplas, para verificar quais amostras diferiram do controle, tanto para o parâmetro longevidade, quanto fecundidade (Jardim 2008). Os dados também foram avaliados pelo software Statística 7.0.

### 3. RESULTADOS

#### Precipitações pluviométricas

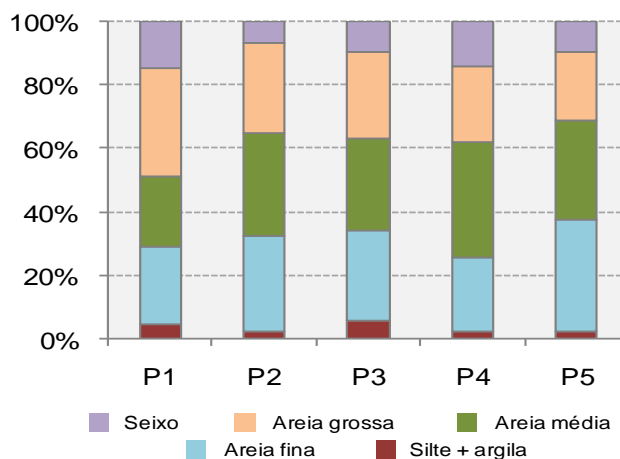
Os dados relativos às precipitações pluviométricas durante o período de estudo indicaram que os valores médios acumulados mensais variaram entre 23,4 e 501,6 mm entre os meses de coleta (Fig. 2), sendo que as maiores médias acumuladas foram registradas nas amostragens de Jul/15, Set/15 e Nov/15 (inverno/primavera) respectivamente, enquanto que as menores médias foram registradas nas amostragens de Jan/16, Mar/16 e Mai/16 (verão/outono).



**Fig. 2** Precipitação pluviométrica mensal entre os meses de junho de 2015 e maio de 2016, (levando-se em consideração as amostragens bimestrais) na cidade de Toledo/Pr. Fonte: PUC de Toledo/PR.

#### Composição granulométrica

Os resultados das análises de composição granulométrica (Fig. 3) indicaram que os sedimentos do local P1 são formados predominantemente por areia grossa (34% das amostras), enquanto que os dos locais P2, P3 e P4, formados por areia média (32%, 29% e 36,4%, respectivamente), e os do P5, por areia fina (35,2% das amostras). Em todos os locais amostrados, foram verificadas menores porções de silte + argila, entretanto, é válido ressaltar que as maiores porções dessas partículas foram observadas nos P3 e P1 (representando 5,9 e 4,6% das amostras, respectivamente).



**Fig. 3** Médias da distribuição granulométrica (%) dos sedimentos do rio Toledo/PR nos cinco locais de amostragem (P1, P2, P3, P4 e P5).

### Elementos-traço nos sedimentos

As análises de elementos-traço indicaram que as maiores concentrações médias para os elementos Cu, Zn, Cd, Pb, Cr e Mn foram observadas em amostras de sedimentos do local P3, seguidas do P2 enquanto que os elementos Fe e Al, foram observados em maiores concentrações em amostras do P1, seguidas dos P5 e P2, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 2. Ao submeter os dados às análises de variância, os resultados indicaram que somente os elementos Cr e Mn diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) entre os locais, sendo que para Cr, as medianas dos locais P2 e P3 diferiram das do P5, enquanto que para Mn, a média do P3, diferiu das dos P4 e P5, como pode ser observado na Fig. 4 (a e b).

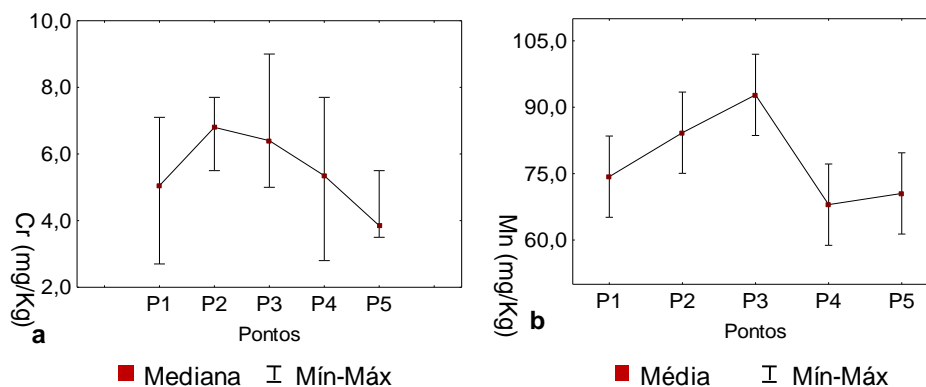
Já em escala temporal houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as amostragens somente para os elementos Cd, Pb, Fe e Al (Fig. 5). Em relação aos metais pesados (Cd e Pb), maiores concentrações médias puderam ser observadas nas amostragens de Jul, Set e Nov/15 (período com maiores índices pluviométricos) sendo que para Cd a média verificada nas amostragens de Jul/15 (1) diferiram das amostragens de Jan, Mar e Mai/16 (4, 5 e 6), enquanto que para Mn, a médias verificada na amostragem de Nov/15 (3) diferiu em Jan e Mar/16 (4 e 5), como pode ser observado na Fig. 5 (a e b). Já em relação aos elementos-traço Fe e Al, maiores concentrações médias puderam ser observadas nas amostragens de Jan, Mar e Mai/16 (período com menores índices pluviométricos), sendo que para Fe a mediana verificada na amostragem de Jul/15 (1) diferiu das amostragens de Mar e Mai/16 (5 e 6), enquanto para Al, as médias verificadas nas amostragens de Jul, Set e Nov/16 (1, 2 e 3) diferiram das de Jan, Mar e Mai (4, 5 e 6), como pode ser observado na Fig. 5 (c e d).

**Tabela 2** Concentrações dos elementos-traço Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Fe e Al (obtidas por EAA/chama) nos sedimentos do rio Toledo/PR entre jul/15 e mai/16 nos cinco locais de amostragens (P1, P2, P3, P4 e P5), com média e desvio padrão (D.P.) para cada elemento por local.

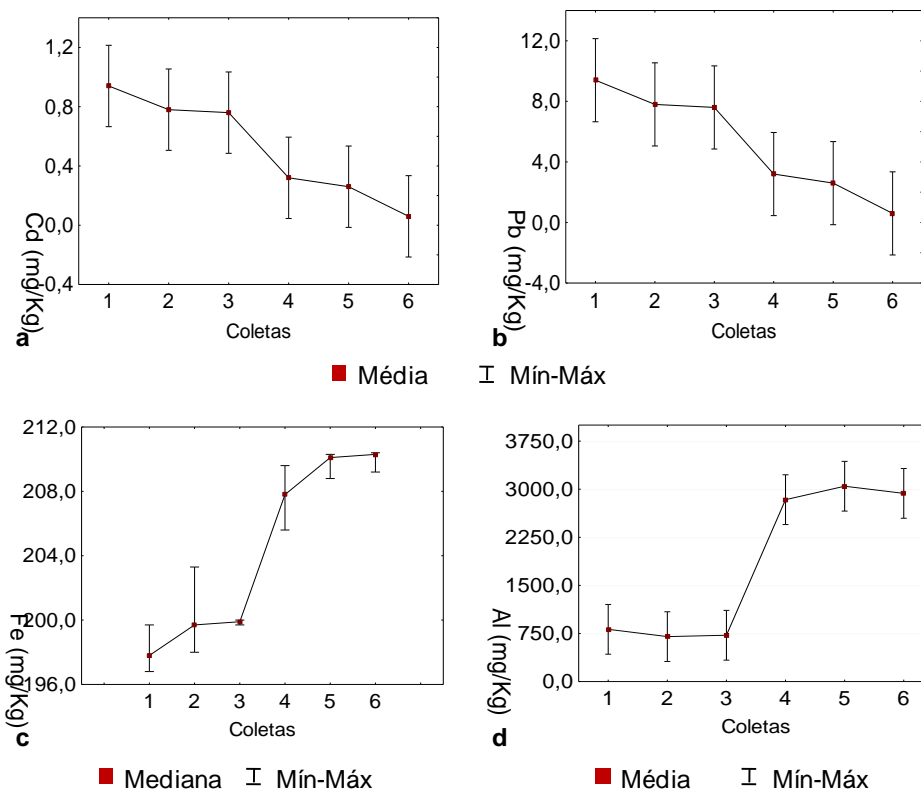
Local	Amostragens	Elementos-traço (mg/Kg)							
		<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>
P1	<u>Jul/15</u>	44,2	16,5	0,8	8,0	2,7	61,9	196,8	953,0
	<u>Set/15</u>	51,4	26,0	0,7	7,0	6,9	85,3	203,3	835,8
	<u>Nov/15</u>	44,1	22,2	0,7	7,0	5,7	70,8	200,0	843,2
	Jan/16	25,0	11,1	0,2	2,0	7,1	61,0	208,3	3435,0
	Mar/16	31,2	16,4	0,1	1,0	4,1	71,4	212,4	3598,1
	Mai/16	44,2	20,7	0,1	1,0	4,4	95,5	211,5	3388,3
	Média e D.P.		40,0±9,8	18,8±5,2	0,4±0,3	4,3±3,3	5,2±1,7	74,3±13,6	<b>205,4±6,4</b>
P2	<u>Jul/15</u>	47,0	25,9	0,8	8,0	7,3	74,3	103,4	880,4
	<u>Set/15</u>	41,5	21,9	0,7	7,0	5,5	84,9	199,4	832,5
	<u>Nov/15</u>	51,0	25,3	1,0	10,0	5,5	87,9	199,9	813,5
	Jan/16	33,7	17,9	0,9	9,0	7,7	84,9	209,6	2761,2
	Mar/16	34,5	16,7	0,2	2,0	6,9	90,8	210,3	3091,3
	Mai/16	36,2	18,0	0,1	1,0	6,7	82,7	210,4	3458,3
	Média e D.P.		40,7±7,1	21,0±4,0	0,6±0,4	6,2±3,8	6,6±0,9	84,3±5,6	188,8±42,2
P3	<u>Jul/15</u>	39,9	20,0	1,8	18,0	5,0	88,3	197,8	941,4
	<u>Set/15</u>	35,7	18,3	0,9	9,0	8,8	86,5	199,7	802,0
	<u>Nov/15</u>	39,6	19,2	1,2	12,0	7,2	79,3	199,7	697,2
	Jan/16	45,2	23,1	0,1	1,0	9,0	91,0	207,8	2811,7
	Mar/16	46,6	22,5	0,2	2,0	5,6	100,9	208,8	3487,4
	Mai/16	63,6	31,9	0,0	0,0	5,4	110,8	209,9	2747,6
	Média e D.P.		<b>45,1±9,9</b>	<b>22,5±5,0</b>	<b>0,7±0,7</b>	<b>7,0±7,2</b>	<b>6,8±1,8</b>	<b>92,8±11,3</b>	204,0±5,4
P4	<u>Jul/15</u>	34,0	19,6	0,6	6,0	4,1	63,3	199,7	850,7
	<u>Set/15</u>	45,0	22,9	0,9	9,0	7,7	72,1	198,0	453,8
	<u>Nov/15</u>	43,2	23,4	0,2	2,0	6,7	71,9	199,9	500,8
	Jan/16	22,4	13,1	0,1	1,0	6,6	58,9	205,8	2262,1
	Mar/16	27,6	15,9	0,5	5,0	3,2	71,6	209,0	3163,1
	Mai/16	28,9	16,8	0,1	1,0	2,8	70,2	210,3	3042,7
	Média e D.P.		33,5±9,0	18,6±4,1	0,4±0,3	4,0±3,2	5,2±2,1	68,0±5,6	203,8±5,3
P5	<u>Jul/15</u>	57,4	29,6	0,7	7,0	5,5	87,7	199,7	449,7
	<u>Set/15</u>	47,2	26,4	0,7	7,0	4,2	77,6	201,6	581,7
	<u>Nov/15</u>	35,8	21,3	0,7	7,0	3,6	65,3H	199,0	757,4
	Jan/16	16,4	10,5	0,3	3,0	4,0	45,1	205,6	2916,5
	Mar/16	33,8	18,3	0,3	3,0	3,7	79,7	210,1	1895,1
	Mai/16	27,0	13,6	0,0	0,0	3,5	67,8	209,2	2038,8
	Média e D.P.		36,3±14,5	20,0±7,3	0,5±0,3	4,5±2,9	4,1±0,7	70,5±14,9	204,2±4,8

No campo “amostragens” os meses grifados representam o período com maiores índices pluviométricos.

Em negrito estão as maiores médias para cada elemento



**Fig. 4** Resultados das análises de variância (distribuição espacial) para (a) Cr (mg/Kg) e (b) Mn (mg/Kg), nos sedimentos do rio Toledo.



**Fig. 5** Resultados das análises de variância (distribuição temporal) para (a) Cd (mg/Kg) (b) Pb (mg/Kg) (c) Fe (mg/Kg) e (d) Al (mg/Kg), nos sedimentos do rio Toledo.

### Análises de nutrientes dos elutriatos

As análises de nutrientes indicaram que as maiores concentrações médias de fósforo total foram observadas nas amostras de elutriatos do local P5, seguidas das do P3. Já as formas nitrogenadas foram observadas em maiores concentrações em amostras do P4, como pode ser observado na Tabela 3. Entretanto, as análises de variância não indicaram diferenças significativas entre os locais e as amostragens ( $p > 0,05$ ).

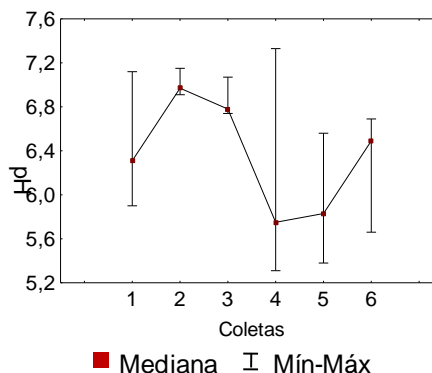
**Tabela 3** Concentração e distribuição de nutrientes (fósforo total e formas nitrogenadas), e valores de pH das amostras de elutriados de sedimentos do rio Toledo/PR entre jul/15 e mai/16 nos cinco locais de amostragens (P1, P2, P3, P4 e P5), com média e desvio padrão (D.P.) para cada nutriente e pH por local.

Local	Amostragens	Nutrientes (mg/L)					pH (elutriatos)	
		Fósforo total	Nitrato	Nitrito	Nitrogênio Amoniacal	Nitrogênio Orgânico		Nitrogênio Total
P1	<u>Jul/15</u>	0,02	0,64	0,03	5,01	1,41	7,09	6,15
	<u>Set/15</u>	0,02	0,18	0,01	2,58	0,48	3,24	7,15
	<u>Nov/15</u>	0,02	0,71	0,02	0,10	1,09	1,92	7,07
	Jan/16	0,01	0,23	0,00	5,01	1,06	6,30	3,43
	Mar/16	0,15	0,24	0,04	0,10	0,85	1,23	5,67
	Mai/16	0,12	0,11	0,03	0,11	1,04	1,29	6,17
	Média e D.P.		0,06±0,06	0,35±0,26	0,02±0,01	2,15±2,41	0,99±0,31	3,51±2,58
P2	<u>Jul/15</u>	0,03	0,79	0,00	0,19	0,42	1,40	5,9
	<u>Set/15</u>	0,09	0,06	0,01	0,09	1,20	1,36	6,91
	<u>Nov/15</u>	0,02	11,50	0,09	0,08	0,73	12,39	6,94
	Jan/16	0,02	1,03	0,05	0,11	1,04	2,22	5,31
	Mar/16	0,10	0,07	0,03	0,11	1,43	1,63	5,83
	Mai/16	0,07	0,65	0,03	0,12	1,26	2,06	6,49
	Média e D.P.		0,05±0,04	2,35±4,50	0,03±0,03	0,12±0,04	1,01±0,37	3,51±4,36
P3	<u>Jul/15</u>	0,03	1,21	0,05	10,28	0,78	12,33	6,31
	<u>Set/15</u>	0,53	0,59	0,12	0,11	1,25	2,06	6,97
	<u>Nov/15</u>	0,02	10,88	0,05	0,10	0,88	11,91	6,78
	Jan/16	0,07	2,53	0,10	0,27	1,30	4,19	5,75
	Mar/16	0,05	0,12	0,02	0,13	0,49	0,75	6,56
	Mai/16	0,32	0,78	0,05	0,15	0,87	1,85	6,69
	Média e D.P.		0,17±0,21	2,68±4,10	0,07±0,04	1,84±4,14	0,93±0,30	5,51±5,24
P4	<u>Jul/15</u>	0,05	3,46	0,00	0,18	0,91	4,55	7,02
	<u>Set/15</u>	0,06	12,75	0,51	3,73	0,64	17,63	6,93
	<u>Nov/15</u>	0,02	3,96	0,04	0,79	1,15	5,94	6,74
	Jan/16	0,02	1,15	0,06	0,10	1,09	2,40	7,33
	Mar/16	0,10	4,28	0,06	43,05	1,30	48,69	5,38
	Mai/16	0,02	0,53	0,07	41,80	2,35	44,76	5,66
	Média e D.P.		0,05±0,03	4,36±4,01	<b>0,12±0,17</b>	<b>14,94±19,48</b>	<b>1,24±0,54</b>	<b>20,66±19,08</b>
P5	<u>Jul/15</u>	0,01	19,78	0,02	4,46	0,67	24,92	7,12
	<u>Set/15</u>	0,02	6,09	0,01	0,09	0,98	7,17	7,03
	<u>Nov/15</u>	1,60	2,29	0,01	9,71	1,51	13,52	6,24
	Jan/16	0,02	0,20	0,06	0,08	0,73	1,07	6,12
	Mar/16	0,08	0,84	0,04	0,20	0,91	1,98	6,49
	Mai/16	0,02	6,65	0,07	0,14	0,83	7,69	6,65
	Média e D.P.		<b>0,29±0,64</b>	<b>5,97±7,27</b>	0,03±0,03	2,45±3,96	0,94±0,30	9,39±8,83

No campo “amostragens” os meses grifados representam o período com maiores índices pluviométricos. Em negrito estão as maiores médias para cada nutriente/pH.

Já em relação ao pH dos elutriados, maiores médias foram observadas nos locais P5 e P4, ao passo que as menores médias foram observadas nos locais P1, P2 e P3, respectivamente (Tabela 3). Já temporalmente, houve uma tendência de menores valores

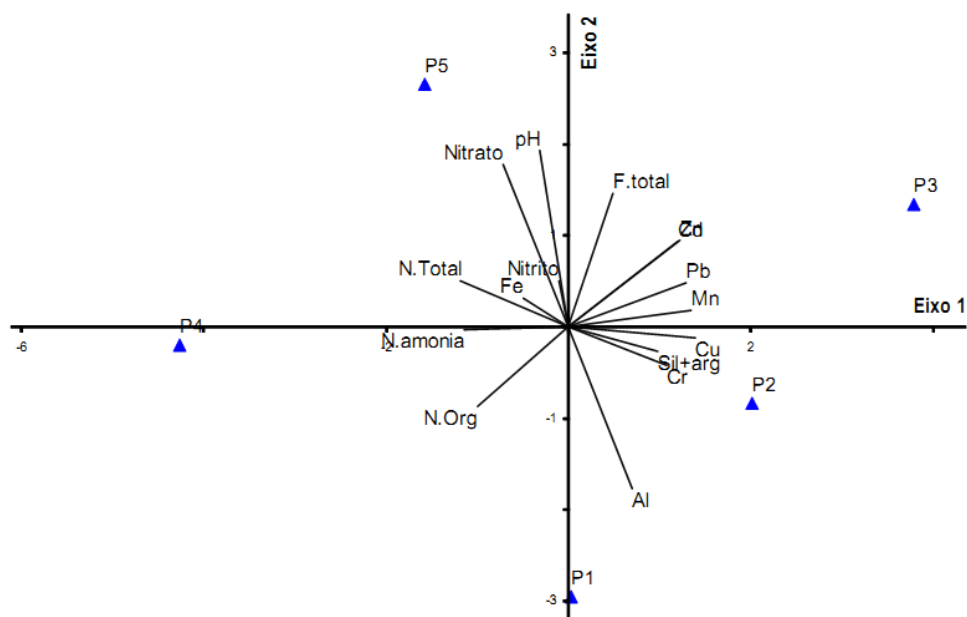
médios de pH nos elutriatos dos sedimentos coletados no período com menores índices pluviométricos. Para essa variável, as análises de variância indicaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) somente entre as amostragens (Fig. 6), sendo que a mediana verificada na amostragem de Set/2015 (2) diferiu das amostragens de Jan, mar e mai/16 (4, 5 e 6), e a mediana da amostragem de Nov/15 (3) também diferiu das de Jan e mar/16 (4 e 5).



**Fig. 6** Resultado da análise de variância (distribuição temporal) para o pH dos elutriatos dos sedimentos.

### **Análise de Componentes Principais (PCA)**

Para verificar a variabilidade dos dados, foram retidos os dois primeiros eixos da PCA, os quais explicaram juntos 71,7% dos dados. A ordenação gerada pelo eixo 1 explicou 48,8% da variabilidade, sendo que as principais variáveis que contribuíram positivamente para a formação do eixo (separando os locais P1, P2 e P3, que sofrem influências antrópicas rurais, dos demais), foram os elementos-traço Cu, Mn e Pb, enquanto que nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico, contribuíram negativamente. Já em relação ao eixo 2, que explicou 22,9% dos dados, pH, nitrato e fósforo total foram as principais variáveis que contribuíram positivamente para a formação do eixo (separando os P3 e P5 dos demais), enquanto que Al, nitrogênio orgânico e Cr, contribuíram negativamente. As ordenações geradas pelos eixos 1 e 2 podem ser observadas na Fig. 7 e os autovetores e autovalores podem ser visualizados na Tabela 4.



**Fig. 7** Resultado da Análise de Componentes Principais (PCA) para os eixos 1 e 2 obtidos pela ordenação dos dados correspondentes às análises dos sedimentos do rio Toledo (PR, Brasil), para os locais de amostragem P1, P2, P3, P4 e P5 e; variáveis físicas e químicas.

**Tabela 4** Autovetores e autovalores gerados pela Análise de Componentes Principais (PCA) (matriz de correlação)

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
Cu	<b>0,980</b>	-0,059
Zn	0,860	0,459
Cd	0,848	0,450
Pb	<b>0,910</b>	0,232
Cr	0,760	-0,202
Mn	<b>0,951</b>	0,090
Fe	-0,344	0,153
Al	0,500	<b>-0,852</b>
Fósforo total	0,344	<b>0,700</b>
Nitrato	0,500	<b>0,851</b>
Nitrito	-0,070	0,243
Nitrogênio amoniacal	<b>-0,802</b>	-0,020
Nitrogênio orgânico	<b>-0,702</b>	<b>-0,420</b>
Nitrogênio total	<b>-0,831</b>	0,240
pH	-0,220	<b>0,929</b>
Silte+argila	0,691	-0,129
Autovalores	7,816	3,658

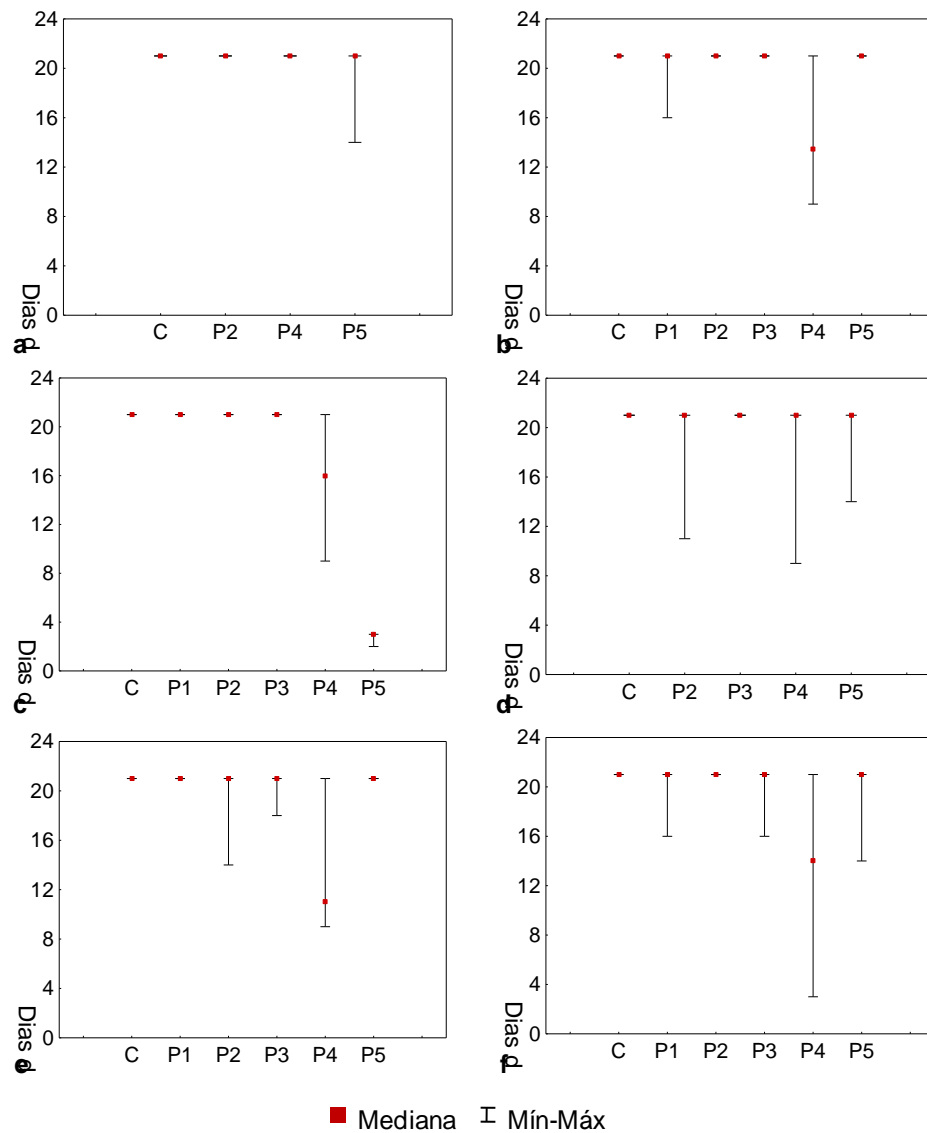
Os valores em negrito são os que mais contribuíram positivamente ou negativamente para a formação dos eixos



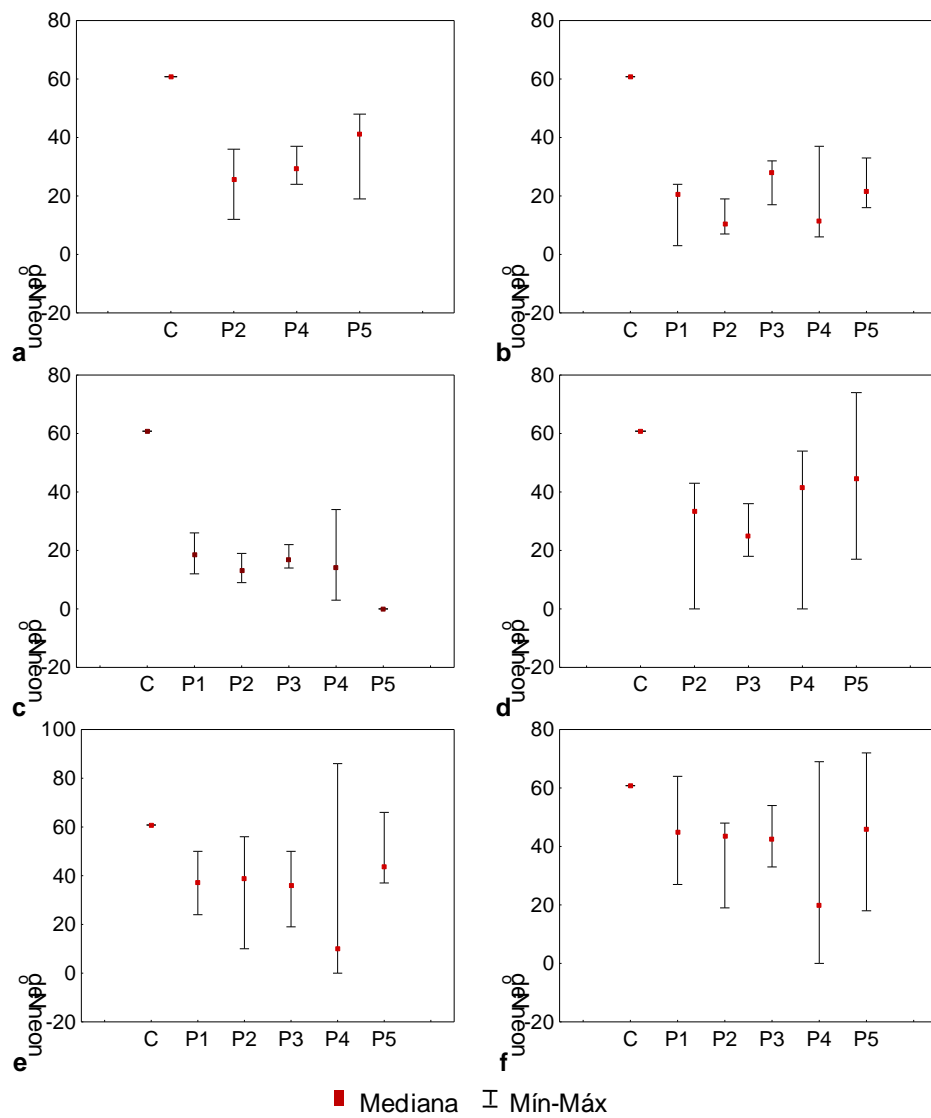
### **Ensaio de toxicidade agudos e crônicos com elutriatos**

Das 30 amostras de elutriatos submetidas aos ensaios de toxicidade, apenas 3 (10% das amostras) indicaram efeito agudo às *D. magna*, (verificada pela imobilidade dos organismos ao final das 48 horas de teste), sendo 2 amostras do local P1 (jul/15 e jan/16) e 1 amostra do P3 (jul/15). Já em relação aos ensaios de toxicidade crônica, ao comparar os resultados obtidos para as 27 amostras restantes com os valores obtidos no controle (60,8 neonatas por fêmea e longevidade de 21 dias com primeira postura no 9º dia de teste), para o parâmetro longevidade foram registrados 3 eventos tóxicos (11% das amostras) e para fecundidade 18 eventos (66,7% das amostras). Em relação às leituras de pH verificadas nos controles dos ensaios de toxicidade agudos, os valores oscilaram entre 7,12 e 7,94, estando de acordo com a NBR 12713 (ABNT 2004), que sugere pH entre 7,00 e 8,00.

Para o parâmetro longevidade, 2 eventos foram observados nas amostras do local P4, e 1 evento nas amostras do P5, comprovado pela redução nos dias de sobrevivência das *D. magna* em relação ao controle. Já para o parâmetro fecundidade, 2 eventos foram registrados nas amostras dos locais P1 e P5, 3 nas amostras do P3, 5 nas amostras do P2, e 6 nas do P4 (todas as coletas), comprovado pela redução no nº de nascimentos de neonatas por fêmea em relação ao controle. Os resultados das análises de variância (Kruskal-Wallis) podem ser observados nas Fig. 8 (a, b, c, d, e, f) e Fig. 9 (a, b, c, d, e, f).



**Fig. 8** Resultados das análises de variância (Kruskal-Wallis) para a longevidade (dias de sobrevivência) das *D. magna* expostas à elutriatos de sedimentos dos cinco pontos de amostragem do rio Toledo nos meses de jul/15 (a), set/15 (b), nov/15 (c), jan/16 (d), mar/16 (e) e mai/16 (f) e controle (C). Os pontos ausentes nas figuras a e d são devido a toxicidade aguda das amostras.



**Fig. 9** Resultados das análises de variância (Kruskal-Wallis) para a fecundidade (nº de neonatas/fêmea) das *D. magna* expostas à elutriatos de sedimentos dos cinco pontos de amostragem do rio Toledo nos meses de jul/15 (a), set/15 (b), nov/15 (c), jan/16 (d), mar/16 (e) e mai/16 (f) e controle (C). Os pontos ausentes nas figuras a e d são devido a toxicidade aguda das amostras.

#### 4. DISCUSSÃO

A quantidade de contaminantes presentes nos ambientes aquáticos tem uma estreita relação com as altas precipitações pluviométricas, uma vez que os contaminantes podem ser carregados por erosão ou escoamento superficial, de áreas urbanas ou rurais para o leito dos rios (Rodrigues et al. 2013). Neste estudo, altas precipitações foram observadas no inverno, enquanto que médias menores foram observadas no verão, padrão atípico para a região de estudo, uma vez que embora não apresente uma estação seca definida, é caracterizada por apresentar verões quentes e chuvosos (Tomm 2001; Nieweglowski 2006).

Os sedimentos do rio Toledo, compostos predominantemente por grãos de areia, sugerem que este compartimento apresente menor capacidade de adsorção e retenção de compostos químicos (Guagliardi et al. 2013). Entretanto, é válido considerar que apesar de encontrados em pequenas quantidades, as frações de argila e silte, principalmente nos pontos mais a montante do rio, podem indicar que esses são os locais mais propícios ao maior acúmulo de matéria orgânica e conseqüentemente maior retenção de contaminantes, graças à maior área superficial específica dessas partículas (Cruz et al. 2013; Amaral 2014).

O fato de terem sido encontradas as maiores médias de elementos-traço nos locais P1, P2 e P3 pode estar relacionado não só com a quantidade de argila e silte presente nas amostras, como também com a contaminação pela entrada de agroquímicos por escoamento superficial, visto que são áreas influenciadas por atividades agrícolas (Merten e Minella 2002; Molisani et al. 2013). Entretanto, é necessário considerar que esses elementos também foram encontrados nos demais pontos comprovando também a contaminação nas áreas sob influências urbanas e industriais (Trindade et al. 2012).

Ao comparar as concentrações dos metais pesados verificadas neste estudo (Cu, Zn, Cd, Pb e Cr), com os limites estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME 2002), somente os elementos Cu (60% das amostras), e Cd (46,6% das amostras) ultrapassaram os limites Tel (*Threshold effect level* – menor probabilidade de efeitos adversos a biota aquática), onde são estabelecidos 35,7 mg/Kg para Cu e 0,6 mg/Kg para Cd. Entretanto, nenhum valor ultrapassou os limites Pel (*Probable effect level*), indicando que embora presentes, as concentrações de metais pesados verificadas neste estudo apresentariam uma menor probabilidade de efeitos adversos a biota aquática.

Apesar de não haverem resoluções vigentes que preconizam limites para Mn, Fe e Al, a determinação de suas concentrações nos sedimentos é de extrema importância, uma vez que pela alta superfície específica desses elementos e sua natureza química, estes podem

adsorver ânions (como o fosfato) e cátions (como metais pesados), podendo formar óxi-hidróxidos, sendo considerados uns dos responsáveis pelo transporte e disponibilidade de contaminantes para a coluna d'água (Gomes et al. 2010; Souza et al. 2015; Coringa et al. 2016).

As maiores concentrações de metais pesados verificadas nos meses com maiores índices pluviométricos não era esperada, uma vez que embora nesse período ocorra o maior aporte desses elementos para os corpos aquáticos por escoamento superficial, há também um aumento da vazão dos rios, podendo provocar a ressuspensão dos sedimentos e consequentemente a diluição desses contaminantes na coluna d'água (Magalhães et al. 2016).

Ao contrário dos elementos-traço verificados nos sedimentos, as maiores médias de nutrientes nos elutriatos foram observadas nos locais P4 (formas nitrogenadas) e P5 (fósforo total). Segundo Froehner e Martins (2008) e Cunha e Calijuri (2008), áreas urbanas e industriais são bastante propícias à uma elevada descarga de nutrientes (principalmente as formas nitrogenadas), oriundas de esgotos domésticos não-tratados e efluentes industriais. O fato do local P5 ser também caracterizado como área rural, sugere ainda a entrada de fósforo proveniente de resíduos da agricultura (Capoane et al. 2014). Apesar disto, é importante considerar o efeito da diluição dos contaminantes ao longo do percurso do rio, sendo a acumulação de fósforo nos sedimentos pode ser um reflexo de contaminações em diferentes locais (Horbe et al. 2013).

Tendo em vista que altas precipitações e vazões tendem a ressuspender os sedimentos para a coluna d'água (elutriação), os resultados deste trabalho para o fósforo total foram comparados com o estudo de Barreto et al. (2014), o qual verificou entre 1,03 mg/L e 1,63 mg/L desse nutriente nas águas do rio Catolé, em período com altas vazões. Os baixos valores aqui encontrados (com exceção de uma amostra do P5) podem estar relacionados principalmente com a adsorção de fósforo por íons metálicos (como Mn, Fe e Al) uma vez que nesses casos constituem-se uma ligação de difícil solubilização (Andreoli e Carneiro 2005), indicando que mesmo em condições de elutriação (como realizadas neste trabalho), dificilmente são disponibilizados para a água.

Em relação ao nitrogênio total, o estudo de Silva e Souza (2013) verificou concentrações entre 4,64 e 4,69 mg/L no rio do Carmo em períodos com altos índices pluviométricos (conforme apontado anteriormente, como um dos responsáveis pela ressuspensão dos sedimentos formando elutriatos). Neste estudo, valores superiores foram disponibilizados nos elutriatos de todos os pontos, principalmente nos do P4, onde houve registros de até 48,69 mg/L.

Da mesma maneira, as formas nitrogenadas oxidativas, nitrato e nitrito, foram comparados com o estudo de Vasco et al. (2011) sobre o rio Poxim. Em períodos com altos índices pluviométricos, o autor verificou concentrações entre 0,82 e 1,90 mg/L para nitrato e entre 0,02 e 0,13 mg/L para nitrito. Neste estudo, resultados semelhantes foram encontrados para nitrito, entretanto, nitrato apresentou-se em concentrações mais elevadas, chegando a uma média de até 4,36 mg/L (P4).

Já em relação ao nitrogênio amoniacal (considerado uma forma nitrogenada reduzida), nas mesmas condições, Aguiar et al. (2014) encontraram uma mediana de 0,108 mg/L, sendo que neste estudo os valores chegaram a atingir a concentração de 48,8 mg/L em elutriatos do P4. Esses resultados sugerem que se o processo de elutriação realizado neste trabalho acontecesse no ambiente natural, os valores ultrapassariam cerca de treze vezes os valores preconizados pela resolução CONAMA n° 357/2005 (BRASIL 2005) para nitrogênio amoniacal, que é de 3,7 mg/L, podendo comprometer a biota aquática.

Em relação aos valores de pH, a maior acidez observada em algumas amostras de elutriatos, principalmente de sedimentos coletados a montante do rio Toledo, podem estar associados a uma maior mobilização de metais para o líquido extrator (lembrando que nos sedimentos dos locais P1, P2 e P3 houveram maiores concentrações de metais), uma vez que com a oxidação provocada pela suspensão de sedimentos (como no caso de elutriação), o pH tende a diminuir de cerca de 7 para 3,7, segundo o estudo de Calmano et al. (1993). Nesse sentido, conforme apontado por Souza et al. (2015), baixos valores de pH aumentam a mobilidade de metais, ao passo que altos valores limitam essa mobilidade e em pH neutros a mobilidade é muito baixa.

De modo geral, a ordenação gerada pela PCA para o eixo 1 (aquele que melhor explica a variabilidade dos dados) confirmou a segregação espacial entre os locais sob influências agrícolas (P1, P2, P3), onde foram verificados maiores concentrações de metais e porções de silte+argila, que nos locais influenciados por áreas urbanas/rurais (P4 e P5, onde foram verificadas maiores concentrações de nutrientes).

Os testes ecotoxicológicos indicaram o comprometimento dos sedimentos do rio Toledo para a biota aquática, devido às atividades desenvolvidas em seu entorno. O fato dos ensaios de toxicidade indicar poucos eventos de toxicidade aguda (10% das amostras) demonstrou a importância da utilização de testes crônicos, uma vez que foi possível verificar efeitos deletérios à longevidade e reprodução das *D. magna* em um período de maior

exposição aos elutriatos, indicando sobretudo agressores em pequenas doses, conforme também apontado por Santo (2007) e Lucheta et al. (2010).

Em amostras ambientais (água e sedimento), é muito difícil afirmar ao certo qual elemento tenha influenciado na toxicidade dos organismos, uma vez que o potencial tóxico de um contaminante pode aumentar ou diminuir conforme a sua interação com outros elementos ou fatores ambientais, podendo ocorrer interações aditivas, sinérgicas ou antagônicas (Gaete e Paredes 1996). Diversos estudos testaram os efeitos de interações de metais à *Daphnia magna*, dos quais se pode citar Tipping e Lofts (2015), Meyer et al. (2015) e Traudt et al. (2016). Para estes autores, a toxicidade aumenta ou diminuiu de acordo com a competição metal-metal pelo ligante biótico e pela supersaturação das águas devido à exposição de metais em altas concentrações.

De um modo geral, os resultados de toxicidade observados em amostras de elutriatos dos locais P1, P2 e P3 (eventos agudos e crônicos), demonstraram a influência das atividades agrícolas sobre a vida dos organismos como consequência das fontes de poluições difusas, que são as mais difíceis de prever e controlar (Prado e Novo 2007). Dentre os elementos potencialmente tóxicos nesses locais destacam-se Cu e Cd, que ultrapassaram os limites Tel, e que associados ao pH ácido, podem ter aumentado sua mobilidade para o líquido extrator (elutriatos).

Em seu estudo sobre a disponibilidade de Cu (metal essencial) e Cd (metal não essencial), Barata et al. (1998), afirmaram que o Cu, encontrado geralmente em concentrações significativas em ambientes aquáticos, apresenta uma maior probabilidade de efeitos crônicos sob a biota ao interagir com outros elementos, ao passo que Cd é mais suscetível de causar eventos de toxicidade aguda. Efeitos agudos a partir da exposição de *Daphnia magna* a concentrações de 0,02 mg/L de Cd foram observados por Guan e Wang (2004). Já em relação a exposição de dafnídeos a Cu, efeitos crônicos sobre a longevidade e insucesso na reprodução foram também observados por Santo (2007) e Piscia et al. (2015).

Em relação aos eventos verificados em amostras do P4, onde efeitos na fecundidade das *D. magna* foram observadas em todas as amostras (além dos efeitos na longevidade), fontes de poluição pontuais puderam ser facilmente identificadas, uma vez que o local segue sob influência urbana, e recebe efluentes industriais e domésticos (Prado e Novo 2007). Dentre as possíveis causas da toxicidade nesse local destacam-se o nitrogênio amoniacal e o nitrogênio total, os quais apresentaram maiores concentrações.

O nitrogênio amoniacal é altamente tóxico quando encontrado em grandes quantidades nos ambientes aquáticos. Em um estudo sobre o tratamento de lixiviados, Maia et al. (2015)

observaram que com a eficiência de 83% na remoção de nitrogênio amoniacal, houve uma diminuição média de 44% na toxicidade de *D. magna*. Suzuki et al. (2013) também observaram que com a remoção de 98% de nitrogênio amoniacal por um tratamento biológico a toxicidade das *D. magna* diminuiu consideravelmente.

Já em relação ao P5 (próximo da foz do rio Toledo), o fato deste local ter apontado uma menor toxicidade nos elutriatos pode estar associado a dois fatores: o efeito da diluição dos contaminantes na água antes de sua chegada ao P5; e à maior cobertura vegetal verificada no seu entorno, podendo impedir a entrada de contaminantes oriundos da agricultura por escoamento superficial ou irrigação da cultura nesses locais (Dellamatrice e Monteiro 2014).



## 5. CONCLUSÕES

Os sedimentos do rio Toledo, formados predominantemente por partículas de areia e menores porções de silte e argila, sugerem menor retenção e adsorção de compostos químicos nesse compartimento. Entretanto, elementos-traço foram verificados em todos os locais amostrados, o que indica impactos em seu entorno, sobretudo nos locais influenciados por atividades agrícolas, uma vez que maiores concentrações foram encontradas nas amostras desses locais.

Porém, ao comparar os valores dos metais pesados com a CCME (2002) apenas Cu e Cd apresentaram concentrações acima dos limites Tel (menor probabilidade de efeitos adversos a biota aquática) e nenhum elemento se apresentou acima dos limites Pel. Já as maiores concentrações de nutrientes nos elutriatos, principalmente nitrogênio amoniacal e nitrogênio total, foram observadas em amostras coletadas em área urbana, o que era esperado, uma vez que são áreas suscetíveis a descargas de efluentes industriais e esgotos domésticos, ricos em nutrientes.

Em relação aos testes de toxicidade com os elutriatos, estes se mostraram uma excelente ferramenta de avaliação, uma vez que ao simular o que poderia ocorrer num ambiente natural (embora tenham sido realizados em escala laboratorial sob condições controladas), graças a disponibilidade de contaminantes, demonstrou a diminuição da qualidade de vida dos organismos-teste, uma vez que embora tenham conseguido sobreviver as amostras, acabaram tendo funções biológicas (sobre a reprodução) comprometidas.

De modo geral, este estudo evidenciou a influência de pressões antrópicas ao longo do rio Toledo, tanto oriundas de áreas rurais, quanto urbanas, uma vez que foram encontrados contaminantes em todas as amostras de sedimentos, e elevadas quantidades de nutrientes nos elutriatos preparados em laboratório. Além disso, demonstrou também riscos a biota aquática, uma vez que efeitos tóxicos agudos ou crônicos sobre os organismos-teste foram em amostras de todos os locais.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Métodos de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea), Rio de Janeiro
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2007) NBR 15469: Ecotoxicologia aquática – Preservação e Preparo das amostras, Rio de Janeiro
- Aguiar COP, Peleja JR, Sousa KNS (2014) Water quality in micro watersheds with agriculture in the municipalities of Santarém and Belterra, Pará. *Rev Árvore* 38: 983-992
- Alves ACB, Silvano J (2006) Assessment of *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea) susceptibility to potassium dichromates. *Ver. Inst. Adolfo Lutz* 65: 5961
- Alves RIS, Sampaio CF, Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL, Segura-Muñoz SI (2014) Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. *Environ Res* 133:149-155
- Amaral AA, Pires SC, Ferrari JL (2014) Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, Estado do Espírito Santo. *Rev Agro@ambiente* 8: 194-203
- ANA – Agência Nacional das Águas (2011) Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Cetesb, São Paulo
- Andreoli VC, Carneiro C (2005) Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Sanepar, Curitiba
- AOAC (2005) Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists, Maryland: AOAC
- APHA – American Public Health Association (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21ª Ed., Washington
- Azevedo FA, Chasin AAM (2003) As bases toxicológicas da Ecotoxicologia, 1ª ed. Rima, São Paulo
- Barata C, Baird DJ, Markich SJ (1998) Influence of genetic and environmental factors on the tolerance of *Daphnia magna* Straus to essential and non-essential metals. *Aquat Toxicol* 42: 115-137

Barreto LV, Fraga MS, Barros FM, Rocha FA, Amorin JS, Carvalho SR, Bonomo P, Silva DP (2014) Relationship between stream flow and water quality in a river section. *Rev Ambient Água* 9: 118-129

BRASIL. Resolução Conama (2005) CONAMA 357/2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Bussab WO (1986) *Análise de variância e de regressão*, Atual

Calmano W, Hong J, Förstner U (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affect by pH and redox potential. *Wat Sci Tech* 28: 223-235

Capoane V, Tiecher T, Shaefer GL, Ciotti LH, Santos DR (2014) Transferência de nitrogênio e fósforo para águas superficiais em uma bacia hidrográfica com agricultura e produção pecuária intensiva no Sul do Brasil. *Ciência Rural* 45: 647-650

CCME – Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protecion of Aquatic Life (2002) Canadian Environmental Quality Guidelines – Summary Tables

Coringa JES, Pezza L, Coringa EAO, Weber OLS (2016) Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé-MT, Brazil. *Acta Amaz* 46: 161-174

Costa CR, Olivi P, Botta CMR, Espindola ELG (2008) A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim Nova* 31: 1820-1830

Cotta JA, Rezende MOO, Piovani MR (2006) Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira -PETAR-, São Paulo, Brasil. *Quim Nova* 29: 40-45

Cruz MAS, Santos LISO, Lima LGLM, Jesus TB (2013) Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). *Geochim Bras* 27: 49-62

Cunha DGF, Calijuri MC (2008) Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguapé-SP. *Engenharia Ambiental* 5: 24-40

Dellamatrice PM, Monteiro RTR (2014) Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Rev bras eng agríc Ambient* 18: 1296-1301

Dias JA (2004) *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*, Universidade do Algarve

Froehner S, Martins RF (2008) Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. *Quím nova* 31: 2020-2026

Gaete H, Paredes K (1996) Toxicidad de mezclas de contaminantes químicos sobre El cladóceros *Daphnia magna*. *Rev Int Contam Ambient* 12: 23-28

Gauch HG (1982) *Multivariate analysis in community ecology*. Cambridge University Press

Gomes MVT, Costa AS, Garcia CAB, Passos EA, Alves JPH (2010) Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de Zinco. *Quim Nova* 33: 2088-2092

Guagliard I, Apollaro C, Scarciglia F, De rosa R (2013) Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy. *Biotechnol Agron Soc Environ* 17: 43-55

Guan R, Wang WX (2004) Cd and Zn uptake kinetics in *Daphnia magna* in relation to Cd history. *Environ Sci Technol* 38: 6051-6058

Gupta SK, Chabukdhara M, Kumar P, Singh J, Bux F (2014) Evaluation of ecological risk of metal contamination in river Gomti, India: A biomonitoring approach. *Ecotoxicol Environ Saf* 110: 49-55

Hamilton MA, Russo RC, Thurston RV (1977) Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. *Environmental Science & Technology* 11: 714-719

Horbe AMC, Queiroz MMA, Moura CAV, Toro MAG (2013) Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários – Amazonas – Brasil. *Acta Amaz* 43: 489-504

Islam MS, Ahmed MK, Raknuzzaman M, Mamun MHA, Islam MK (2015) Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators* 48: 282-291

ISO – International Standard Organization (2012) ISO 6342: Water quality-determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test, USA

Jardim GM, Armas ED, Monteiro RTR (2008) Ecotoxicological assessment of water and sediment of the Corumbataí River, SP, Brazil. *Braz J Biol* 68: 51-59

Knie JLW, Lopes EWB (2004) Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. Fatma/Gtz, Florianópolis

Koroleff F (1976) Determination of nutrients. In Grasshoff K (ed) Methods of seawater analysis, Verlag Chemie Weinheim, New York, pp 117-181

Lemes MJL, Filho PMF, Pires MAF (2003) Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. Quím Nova 26: 13-20

Lucheta F, Feiden IR, Gonçalves SP, Gularte JS, Terra NR (2010) Evaluation of the Gravataí River sediment quality (Rio Grande do Sul-Brazil) using *Daphnia magna* (Straus, 1820) as the test-organism for toxicity assays. Acta Limnol Bras 22: 367-377

Ma X, Zuo H, Tian M, Zhang L, Meng J, Zhou X, Na M, Chang X, Liu Y (2016) Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. Chemosphere 144: 264-272

Mackereth FJH, Heron J, Talling JF (1978) Water analysis: some methods for limnologists, Freshwater Biol Ass Sc Publications

Magalhães DP, Ferrão Filho ASA (2008) A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. Oecol Bras 12: 355-381

Magalhães GC, Fantin-Cruz I, Zeilhofer P, Dores EFGC (2016) Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. Rev Ambient Água 11: 833-850

Maia IS, Restrepo JJB, Junior ABC, Franco D (2015) Evaluation of the biological treatment of landfill leachate Brazilian full-scale system. Eng Sanit Ambient 20: 665-675

Marangoni L B, Vendramini R, Cortez F S, Santos A R, Pereira CDS, Cesar A (2011) Análise ecotoxicológica do sedimento sob influência de dragagem na Baía de Santos – SP. Rev Ceciliana 3: 21-24

Mccune B, Mefford MJ (1997) PC-ORD: multivariate analysis of ecological data. Version 3.0. Oregon: MjM Software Design

Merten GH, Minella JP (2002) Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. Agroecol e Desenvol Rur Sustent 3: 33-38

Meyer JS, Ranville JF, Pontasch M, Gorsuch JW, Adams WJ (2014) Acute toxicity of binary and ternary mixtures of Cd, Cu, and Zn to *Daphnia magna*. Environ Toxicol Chem 34: 799-808

Molisani MM, Esteves FA, Lacerda LD, Rezende CE (2013). Emissões naturais e antrópicas de nitrogênio, fósforo e metais para a bacia do Rio Macaé (Macaé, RJ, Brasil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos. *Quím Nova* 36: 27-33

Nieweglowski AMA (2006) Indicadores de qualidade da água na Bacia Hidrográfica do rio Toledo-PR, Universidade Federal do Paraná

Novelli AA, Losso C, Libralato G, Tagliapietra D, Pantani C, Ghirardini AV (2006) Is the 1:4 elutriation ratio reliable? Ecotoxicological comparison of four different sediment: water proportions. *Ecotoxicol Environ Saf* 65: 306-313

OECD – Guideline for testing of chemicals (1984) *Daphnia* sp., Acute immobilisation test and reproduction test

OECD – Guideline for testing of chemicals (2011) *Daphnia magna* reproduction test. Proposal for updated guideline, 20<sup>a</sup> ed

Paramasivam K, Ramasamy V, Suresh G (2015) Impact of sediment characteristics on heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochim Acta Mol* 137: 397-407

Pereira JC, Guimarães-Silva AK, Júnior HAN, Pacheco-Silva E, Lena JC (2007) Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Quim Nova* 30: 1249-1255

Piscia R, Colombini M, Ponti B, Bettinetti R, Monticelli D, Rossi V, Manca M (2015) Lifetime response of contemporary versus resuspended *Daphnia galeata* Sars (Crustacea, Cladocera) to Cu (II) Chronic Exposure. *Bul of Environ Contam Toxicol* 94: 46-51

Pourabadehei M, Mulligan CN (2016) Resuspension of sediment, a new approach for remediation of contaminated sediment. *Environ Pollut* 213: 63-75

Prado RB, Novo EML (2007) Análise espaço-temporal da relação do estado trófico do reservatório de Barra Bonita-SP com o potencial poluidor da bacia hidrográfica. *Soc Nat* 19: 5-18

Santo MPMPE (2007) Avaliação do efeito do cobre na taxa de ingestão de cladóceros, Universidade de Aveiro

Schepis WR, Medeiros TV, Silva AS, Abessa DMS (2016) Toxicidade aguda e contaminação por metais em sedimentos do rio dos Bugres, Ilha de São Vicente, SP. *Braz J Aquat Sci Technol* 20: 42-53

Silva AG, Souza LD (2013) Efeitos antrópicos e sazonais na qualidade da água do rio do Carmo. *Holos* 5: 122-130

Souza VLB, Lima V, Hazin CA, Fonseca CKL, Santos SO (2015) Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Braz J Rad Sci* 3: 01-13

STATSOFT INC. (2005) *Statistica*, Version 7.0, Tulsa: StatSoft Inc.

Steffen GPK, Steffen RB, Antonioli ZI (2011) Contaminação do solo e água pelo uso de agrotóxicos. *Tecno-Lógica* 15: 15-21

Strickland JDH, Parsons TR (1972) *A practical handbook of seawater analysis*, 2ª Ed. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa

Suzuki LY, Batista AD, Kuroda EK (2013) Estudos ecotoxicológicos de lixiviado de aterro sanitário antes e após várias etapas do tratamento. *Saúde, Saneamento e Meio Ambiente* 9: 202-217

Tipping E, Lofts S (2015) Testing WHAM- $F_{TOX}$  with laboratory data for mixtures of metals (Cu, Zn, Cd, Ag, Pb). *Environ Toxicol Chem* 34: 788-798

Traudt EM, Ranville JF, Smith AS, Meyer JS (2016) A test of the additivity of acute toxicity of binary-metal mixtures of Ni with Cd, Cu, and Zn to *Daphnia magna*, using the inflection point of the concentration-response curves. *Environ Toxicol Chem* 35: 1843-1851

Trindade WM, Horn AH, Ribeiro EV (2012) Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: geoquímica e classificação de risco ambiental. *Geonomos* 20: 64-75

USEPA-U.S – Environmental Protection Agency (2002a) Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms, 5ª ed

USEPA-US – Environmental Protection Agency (2002b) Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organism. 5ª ed

Vasco AN, Britto FB, Pereira APS, Júnior AVM, Garcia CAB, Nogueira LC (2011) Avaliação espacial e temporal da qualidade da água na sub-bacia do rio Poxim, Sergipe, Brasil. *Ambi-Água* 6: 118-130

Wels B, Sperling M (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VHS, Weinheim

Wentworth CK (1922) A scale of grade and class terms for classic sediments. *J. Geol* 30: 377-392