# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

Carmen Lúcia Voigt

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM PEIXES (GEOPHAGUS BRASILIENSIS, CYPRINUS CARPIO), ÁGUA E SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO DE ALAGADOS EM PONTA GROSSA/PR E AVALIAÇÃO DA BIOCONCENTRAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO

## CARMEN LÚCIA VOIGT

# QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM PEIXES (GEOPHAGUS BRASILIENSIS, CYPRINUS CARPIO), ÁGUA E SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO DE ALAGADOS EM PONTA GROSSA/PR E AVALIAÇÃO DA BIOCONCENTRAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para obtenção do título de Doutor.

**Orientador:** Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

### Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Voigt, Carmen Lúcia

V891

Quantificação de metais em peixes (Geophagus Brasiliensis, Cyprinus Carpio), água e sedimento do reservatório de Alagados em Ponta Grossa/PR e avaliação da bioconcentração e bioacumulação/ Carmen Lúcia Voigt. Ponta Grossa, 2015. 134f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química Analítica), Universidade Estadual de Londrina, Universidade Estadual de Ponta Grossa e Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos.

1.Metais. 2.Reservatório. 3.Bioconcentração. 4.Bioacumulação. 5. Geophagus brasiliensis. I. Campos, Sandro Xavier de. II. Universidade Estadual de Londrina. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Doutorado em Química. III.

CDD: 597.5

## TERMO DE APROVAÇÃO

## Carmen Lúcia Voigt

"QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM PEIXES (Geophagus brasiliensis, Cyprinus carpio), ÁGUA E SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO DE ALAGADOS EM PONTA GROSSA/PR E AVALIAÇÃO DA BIOCONCENTRAÇÃO E BIOACUMULAÇÃO."

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Sandro Kavier de Campos

UEPG/PR

Profa Dia. Eny Maria Vieira

USP/SP

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

UTFPR/PR

Profa. Dra. Maria Cristina Solci

UEL/PR

Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara

UEPG/PR

Ponta Grossa, 20 de março de 2015.

Dedico esta tese ao meu querido pai Arnaldo pelo auxílio neste trabalho de todas as formas, desde o incentivo até a efetiva coleta dos peixes no reservatório, com tamanha empolgação pela pesquisa.

Dedico também à minha amada mãe Rosana, ao meu dedicado esposo Ronaldo e minha linda filha Camila, com a esperança de que entendam, um dia, as minhas muitas ausências.

Conscientemente, sacrifiquei por este trabalho o tempo que poderia ter dedicado a vocês, mas creio que foi por uma boa causa.

Sem vocês nenhuma conquista valeria a pena!!

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Senhor Deus por me guiar, não apenas neste trabalho de tese, mas em todas as áreas da minha vida, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as difículdades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, meu esposo e filha amados e aos meus pais queridos por todo incentivo, apoio, ajuda, compreensão, carinho e paciência nesta jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos pela oportunidade de atuar nesta pesquisa, pela liberdade que me deu para que eu pudesse "andar com minhas próprias pernas", que eu buscasse métodos e escolhesse os rumos deste trabalho, aprimorando meus conhecimentos na área, desenvolvendo-me como profissional.

Aos professores e colegas da UFPR, Prof. Dr. Ciro A. de O. Ribeiro, Prof. Dr. Marco A. F. Randi e Halina B. Doria pela parceria nesta pesquisa e apoio para amostragem dos órgãos dos peixes.

Ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley, da UEL, pelo fornecimento de Material de Referência Certificado de sedimento.

Ao Prof. Dr. Adalto Bianchini, da FURG, pelo fornecimento de Material de Referência Certificado de tecido de mexilhão.

Às professoras Dra. Maria Cristina Solci (UEL) e Dra. Sueli Pércio Quináia (UNICENTRO) por abrirem as portas de seus laboratórios para que eu pudesse dar sequência à minha pesquisa com os ensinamentos de seus alunos e técnicos.

Ao Jurandir Pereira Pinto, colega de doutorado e técnico da UEL, pelo conhecimento transmitido.

À Camila Kulek de Andrade, da UNICENTRO, por toda ajuda e transmissão de conhecimento em GFAAS e principalmente pela amizade.

À Daiane Finger, colega de doutorado da UNICENTRO, pela amizade e auxílio com as análises de PCA.

Ao Prof. Dr. Francisco Serbena, coordenador do complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG, por confiar no meu trabalho como técnica e permitir minha utilização nos equipamentos suprindo todas as minhas necessidades.

Aos colegas Nilson Sabino e Luiza Chaves Simão, técnicos do C-Labmu, por me treinarem e ensinarem as técnicas de FAAS no período em que trabalhei neste laboratório.

Às técnicas e bolsistas técnicas do C-Labmu: Simone, Rachel, Juliane, Josiane, Vanessa, Ariane e Bárbara, pela amizade, pelas palavras de incentivo e por me aguentarem "monopolizando" alguns equipamentos do laboratório.

Aos colegas do Grupo de Química Analítica Ambiental e Sanitária (QAAS): Grasiele, Bruna, Rosimara, Cleber, Tatiana, Thiago e Cinthia, pela amizade e momentos de descontração nestes anos e em especial à Grasiele Cavallini pelo auxílio nas análises físico-químicas e microbiológicas e ao Cleber P. da Silva pelo auxílio nas análises estatísticas desta pesquisa.

Aos professores e colegas do Doutorado em Química, pela amizade, ensinamentos e pelos ótimos momentos em todos os Encontros do Doutorado [ED<sub>3</sub>AQ].

Aos professores participantes da banca de avaliação desta tese por todas as sugestões e contribuições neste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

"Percebi que, por ler muito, sabia tanto
quanto os meus professores, mas
mesmo assim não me comparava a eles.

Vi que é fácil possuir erudição e conhecimento,
mas que isso não faria de mim um cientista.

O homem da ciência não é o que
acumula na cabeça fatos e leis.

É o que domina os métodos de trabalho
e se atira à pesquisa.

Cientista não é o que guarda,
é o que acrescenta.

Cientista não é o que sabe,
é o que procura."

(Álvaro Ozório de Almeida)

#### **RESUMO**

A partir da concentração na água e sedimento, a bioconcentração e bioacumulação de Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinadas em brânquias, fígado e músculo de Geophagus brasiliensis e brânquias e figado de Cyprinus carpio do Reservatório de Alagados, Ponta Grossa, Paraná, Brasil. Os metais foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (AAS) sendo realizado estudo sobre as relações existentes dos metais com o peso corporal, o tamanho e gênero das espécies. Os níveis de metais nas águas do reservatório foram inferiores aos níveis máximos permitidos pela legislação, com exceção do Cd e Fe. Nos sedimentos Cu, Cd, Cr e Ni apresentaram concentrações acima do Nível Limiar de Efeitos adversos à comunidade biológica e nenhum dos metais analisados ultrapassou os níveis de efeitos prováveis adversos. Altas concentrações de metais biodisponíveis foram encontradas no sedimento. Em G. brasiliensis. Pb e Cr excederam os limites estipulados na legislação para o consumo humano de peixe. Os metais Cu, Pb, Ag, As, Cd, Co e Ni tiveram maiores concentrações médias no figado e os metais Fe, Mn e Zn tiveram maiores concentrações médias nas brânquias do G. brasiliensis. A análise estatística não mostrou diferenças substanciais nos níveis de concentração de metais entre peso corporal, o tamanho e gênero do G. brasiliensis e os três tecidos analisados. O figado de G. brasiliensis tem maior afinidade para bioconcentração que músculo e maior afinidade para bioconcentração de Cu, Co, Cd, Cr, Ag e Ni do que as brânquias, que tiveram a maior afinidade para a bioconcentração de Mn, Zn e Fe. Quanto à bioacumulação de metais em G. brasiliensis, o figado tem maior afinidade para bioacumulação de metais que músculo e maior afinidade para bioacumulação de Cu, Co, Cd, Cr, Ag, Pb, Ni e As do que as brânquias. A bioconcentração e bioacumulação dos metais nos tecidos de G. brasiliensis seguiu a tendência global do Fígado > Brânquias > Músculo. Em C. carpio, os metais Mn, Zn, Co, Cd, Cr e Al tiveram maiores concentrações médias nas brânquias e os metais Cu e Fe tiveram maiores concentrações médias no figado. A correlação de Pearson mostrou que alguns metais aumentam significativamente com o aumento do peso e o tamanho dos espécimes de C. carpio, sendo Al, Cr, Ni (P< 0,01) e Cu, Fe (P<0,05). A análise estatística indicou que não há diferenças substanciais nos níveis de concentração de metais entre o gênero de C. carpio e os dois tecidos analisados. O figado de C. carpio tem maior afinidade para bioconcentração dos metais Cu, Zn e Fe do que as brânquias que possuem maior afinidade para bioconcentração dos metais Mn, Co, Cd, Cr, Ag e Ni. Para bioacumulação em C. carpio o figado tem maior afinidade para bioacumulação dos metais Cu, Ag, Ni e Fe do que as brânquias que possuem maior afinidade para bioacumulação de Mn, Zn, Co, Cd, Cr, Pb e Al. Em geral, as maiores concentrações de metais ocorreram nos maiores espécimes de C. carpio analisados. O Reservatório de Alagados possui contaminação por metais e as espécies Geophagus brasiliensis e Cyprinus carpio podem ser usadas como bioindicadoras de contaminação ambiental.

**Palavras-chaves**: metais, reservatório, bioconcentração, bioacumulação, *Geophagus brasiliensis*, *Cyprinus carpio*.

#### **ABSTRACT**

From the concentration in water and sediment, bioconcentration and bioaccumulation of Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn were determined in gills, liver and muscles of Geophagus brasiliensis and gills and liver of Cyprinus carpio in the Alagados Reservoir, Ponta Grossa, Paraná, Brazil. Metals were quantified through atomic absorption spectrometry (AAS) and a study was carried out on the existing relations between metal and body weight, size and genre of this species. The level of metals in the waters of the reservoir was lower than the maximum levels allowed by legislation, except for that of Cd and Fe. In sediments, Cu, Cd, Cr and Ni presented concentrations above the threshold effect level adverse biological community and none of the analyzed metals exceeded the levels of probable effects level adverse. High concentrations of bioavailable metals were found in the sediment. In G. brasiliensis. Pb and Cr exceeded the limits stipulated in legislation for human consumption of fish. The metals Cu, Pb, Ag, As, Cd, Co and Ni had higher average concentrations in the liver and Fe, Mn and Zn had higher average concentrations in the gills G. brasiliensis. Statistical analysis did not showed significant differences in levels of metal concentration between body weight, size and gender of G. brasiliensis and the three analyzed tissues. The liver G. brasiliensis has higher affinity for that muscle bioconcentration and higher affinity for bioconcentration Cu, Co, Cd, Cr, Ni and Ag than the gills, that had the greatest affinity for bioconcentration Mn, Zn and Fe. How much bioaccumulation of metals in G. brasiliensis, the liver has greater affinity for metals muscle bioaccumulation and higher affinity for bioaccumulation Cu, Co, Cd, Cr, Ag, Pb, Ni and As than the gills. Bioconcentration and bioaccumulation of metals in G. brasiliensis tissues followed the global trend of Liver > Gills > Muscle. In C. carpio, the metals Mn, Zn, Co, Cd, Cr and Al had higher average concentrations in the gills and the metals Cu and Fe had higher average concentrations in the liver. The Pearson correlation showed that some metals significantly increase with the increase in the weight and size of C. carpio specimens, these being Al, Cr, Ni (P < 0.01), Cu, Fe (P < 0.05). Statistical analysis indicated that no significant differences in levels of metal concentration between gender C. carpio and the two analyzed tissues. The liver of C. carpio has more affinity for bioconcentration of Cu, Zn and Fe than the gills which have higher affinity for bioconcentration of metals Mn, Co, Cd, Cr, Ag and Ni. For bioaccumulation in C. carpio the liver has more affinity for bioaccumulation of Cu, Ag, Ni and Fe than the gills which have higher affinity for bioaccumulation Mn, Zn, Co, Cd, Cr, Pb and Al. In general, higher concentrations of metals occurred in the larger C. carpio specimens analyzed. The Alagados Reservoir has metal contamination and Geophagus brasiliensis and Cyprinus carpio species can be used as bio-indicators of environmental contamination.

**Keywords:** metals, reservoir, bioconcentration, bioaccumulation, *Geophagus brasiliensis*, *Cyprinus carpio*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Movimento de contaminantes no meio ambiente
<b>Figura 2:</b> Distribuição da Bacia hidrográfica do Manacial de Alagados entre os municípios de Ponta Grossa, Carambeí e Castro
<b>Figura 3:</b> Mapa da Localização do Reservatório de Alagados em Ponta Grossa, Paraná/Brasi Em destaque pontos de coleta: P1, P2, P3, P4
<b>Figura 4:</b> Ponto de coleta 1, alto do reservatório (P1 = latitude 24°59'40" S e longitud 49°59'36" O)
<b>Figura 5:</b> Ponto de coleta 2, margens com agricultura (P2 = latitude 25°00'23" S e longitud 50°00'46" O)
<b>Figura 6:</b> Ponto de coleta 3, margens no início de habitações (P3 = latitude 25°01'03" S longitude 50°02'08" O)
<b>Figura 7:</b> Ponto de coleta 4, próximo à barragem, no fim das habitações, em frente à Estaçã de Captação da SANEPAR (P4 = latitude 25°01'08" S e longitude 50°03'39 O)
<b>Figura 8:</b> Coleta das amostras de água em saquetos de plástico. A) Abertura Saqueto estér de amostragem; B) Amostra coletada
<b>Figura 9:</b> Coletor de sedimento Ekman – Birge. A) Coletor vazio; B) Coletor com amostra d sedimento
<b>Figura 10:</b> Amostra de <i>Geophagus brasiliensis</i> do Reservatório d Alagados
<b>Figura 11:</b> Coleta de <i>Geophagus brasiliensis</i> do Reservatório de Alagados. A) Preparo d tarrafa; B) Lançamento da tarrafa no reservatório; C) Tarrafa caindo sobre as águas d reservatório
Figura 12: Amostra de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 13:</b> Amostragem do fígado de <i>Geophagus brasiliensis</i> .A) Abertura do espécime; El Retirada do fígado; C) fígado do espécime para análise
<b>Figura 14:</b> Filtro utilizado na análise de <i>E. coli</i> . A) análise realizada em água potável; E análise realizada na água do Reservatório de Alagados
<b>Figura 15:</b> Petrifilm ilustrando microrganismos mesófilos aeróbios na água do Reservatóri de Alagados

microbio	ológi	cos da água do	os 4	por	itos ai	mo	Principais dos strados no Res	erva	tório de A	laga	ados.A) Por	ntos
							is em amostra					
_						-	is dos metais n			_		
							oais dos metais Alagados					
_		•					nas amostras o					
							pais dos metai vatório de Alag					
							biodisponível					
							biodisponível					
_							biodisponível					
_							biodisponível					
_							biodisponível					
_		,					biodisponível					
							biodisponível					
_							biodisponível					
_							biodisponível					
_							biodisponível					

<b>Figura 32:</b> Concentração de Pb total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados
<b>Figura 33:</b> Concentração de Zn total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados
<b>Figura 34:</b> Análise de Componentes Principais dos metais em amostras de músculo, fígado e brânquias de <i>Geophagus brasilensis</i> do Reservatório de Alagados. A) Tecidos de <i>G. brasiliensis</i> ; B) Distribuição dos metais
<b>Figura 35:</b> Análise de Componentes Principais do FBC dos metais nas brânquias, fígado e músculo de <i>Geophagus brasiliensis</i> do Reservatório de Alagados92
<b>Figura 36:</b> Análise de Componentes Principais do FBA dos metais nas brânquias, fígado e músculo de <i>Geophagus brasiliensis</i> do Reservatório de Alagados94
<b>Figura 37:</b> Análise de Componentes Principais dos metais em brânquias de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 38:</b> Análise de Componentes Principais dos metais em figado de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 39:</b> Análise de Componentes Principais do figado (A) e brânquias (B) de <i>Cyprinus carpio</i>
<b>Figura 40:</b> Análise de Variância – ANOVA One Way com teste de Tukey para Al em brânquias e figado de <i>Cyprinus carpio</i>
<b>Figura 41:</b> Análise de Componentes Principais do FBC dos metais nas brânquias dos quatro grupos de <i>C. carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 42:</b> Análise de Componentes Principais do FBC dos metais no figado dos quatro grupos de <i>C. carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 43:</b> de Componentes Principais do FBA dos metais totais e biodisponíveis nas brânquias dos quatro grupos de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Figura 44:</b> Análise de Componentes Principais do FBA dos metais totais e biodisponíveis no figado dos quatro grupos de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados
<b>Fluxograma 1:</b> Método de digestão de amostras de água do Reservatório de Alagados
<b>Fluxograma 2:</b> Método de digestão de amostras de sedimento biodisponível do Reservatório de Alagados
<b>Fluxograma 3:</b> Método de digestão de amostras de sedimento total e peixes do Reservatório de Alagados

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Métodos utilizados para realização análises físico-químicas e microbiológicas a água do reservatório de Alagados
Tabela 2:    Soluções padrão de metais utilizadas nas análises de absorça      atômica
Tabela 3: Parâmetros instrumentais e faixas de calibração utilizadas para análise de absorça         atômica
Tabela 4: Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) dos meta         analisados
Tabela 5: Resultados caracterização físico-química e microbiológica da água do Reservatór de Alagados
Tabela 6: Concentração de metais nas amostras de água do reservatório de Alagados nos pontos de coleta.
<b>Tabela 7:</b> Índice de recuperação de metais no Material de Referência Certificado e sedimento marinho (MESS-2) pelo método de digestão e análi propostos
Tabela 8: Concentração dos metais totais nas amostras de sedimento do Reservatório e         Alagados nos 4 pontos de amostragem
Tabela 9: Concentração dos metais biodisponíveis nas amostras de sedimento of Reservatório de Alagados nos 4 pontos amostragem
<b>Tabela 10:</b> Índice de recuperação de metais no Material de Referência Certificado tecido e mexilhão utilizando método de digestão e análise propostos para <i>Geophagus brasiliensis Cyprinus carpio</i> .
Tabela 11: Concentração de metais em amostras de músculo, brânquias e figado de machos de fêmeas de Geophagus brasiliensis.
Tabela 12: Intervalo de peso corporal e tamanho (comprimento) dos espécimes of Geophagus brasiliensis do Reservatório de Alagados
Tabela 13:    Fator de Bioconcentração (FBC) nos tecidos de Geophago brasiliensis
Tabela 14:    Fatores de Bioacumulação (FBA <sub>T</sub> e FBA <sub>B</sub> ) nos tecidos de Geophage      brasiliensis.    9
Tabela    15:    Grupos    de Cyprinus carpio    coletadas no Reservatório      Alagados

<b>Tabela 16:</b> Médias das concentrações de metais em brânquias nos grupos de <i>Cyprinus carpie</i> do Reservatório de Alagados, expressos em μgg <sup>-1</sup> , média ± desvio padrão (n=3)
<b>Tabela 17:</b> Médias das concentrações de metais em figado nos grupos de <i>Cyprinus carpio</i> do Reservatório de Alagados, expressos em μgg <sup>-1</sup> , média ± desvio padrão (n=3)
Tabela 18: Matriz de Correlação de Pearson para os metais analisados, tamanho e peso         corporal dos espécimes de Cyprinus carpio.       105
Tabela19:       Fator de Bioconcentração de metais nas brânquias e figado de Cyprinu.         carpio
Tabela 20: Fatores de Bioacumulação (FBA) de metais nas brânquias de Cyprinu.      110: Carpio.
Tabela 21: Fatores de Bioacumulação (FBA) de metais no figado de Cyprinu.         carpio

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA - Análise de Variância

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

US-EPA (Environmental Protection Agency of United States) - Agência de Proteção

Ambiental dos Estados Unidos

**CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

**CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente

**FAAS** (**Flame Atomic Absorption Spectrometry**) - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

**FAO (Food and Agriculture Organization)** - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação

FBA - Fator de Bioacumulação

FBA<sub>B</sub> - Fator de Bioacumulação em relação ao sedimento Biodisponível

FBA<sub>T</sub> - Fator de Bioacumulação em relação ao sedimento Total

**FBC** - Fator de Bioconcentração

**GFAAS** (**Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**) - Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

IAP - Instituto Ambiental do Paraná

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MRC - Material de Referência Certificado

**NUCLEAM** - Núcleo de Estudos em Meio Ambiente

PCA (Principal Component Analysis) - Análise de Componentes Principais

PEL (Probable Effect Level) - Nível Provável de Efeitos Adversos à Comunidade Biológica

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná

TEL (Threshold Effect Level) - Nível Limiar de Efeitos Adversos à Comunidade Biológica

WHO (World Health Organization) - Organização Mundial da Saúde

## **SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. Reservatórios	22
2.2. Contaminação por Metais em Reservatório	24
2.2.1. Contaminação por Metais em Água	25
2.2.2. Contaminação por Metais em Sedimento	27
2.2.3. Contaminação por Metais em Peixe	30
2.3. Bioconcentração e Bioacumulação de Metais	32
2.4. Bioindicadores	34
2.5. Reservatório de Alagados	38
3. OBJETIVOS	41
4. PARTE EXPERIMENTAL	43
4.1. Área de Estudo	43
4.2. Amostragem	44
4.2.1. Água	47
4.2.2. Sedimento	47
4.2.3. Peixe	48
4.3. Determinações Físico-químicas e Microbiológicas	51
4.4. Determinações de Metais	51
4.5. Fator de Bioconcentração (FBC)	55
4.6. Fator de Bioacumulação (FBA)	55
4.7. Análise Estatística	56
4.8. Verificação da Exatidão da Metodologia	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1. Caracterização Físico-Química e Microbiológica da Água do Reservatóri Alagados	
5.2. Concentração de Metais no Reservatório de Alagados	66
5.2.1. Concentração de Metais emAmostras de Água	66
5.2.2. Concentração de Metais em Amostras de Sedimento	70
5.3. Concentração de Metais em Geophagus brasiliensis	85
5.3.1. Concentração de Metais nos Tecidos	85

5.3.2. Concentração dos Metais em Relação ao Peso corporal, Tamanho e Gênero	89
5.3.3. Fator de Bioconcentração (FBC)	90
5.3.4. Fator de Bioacumulação (FBA)	93
5.4. Concentração de Metais em <i>Cyprinus carpio</i>	96
5.4.1. Concentração de Metais nos Tecidos	96
5.4.2. Concentração dos Metais em Relação ao Peso corporal, Tamanho e Gênero	101
5.4.3. Fator de Bioconcentração (FBC)	106
5.4.4. Fator de Bioacumulação (FBA)	109
6. CONCLUSÕES	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

Metais ocorrem na natureza, mas as atividades humanas têm contribuído para aumento do nível de suas concentrações em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais, tornando-os biodisponíveis.¹ Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por não possuírem caráter de biodegradação, de maneira que podem acumular-se no ambiente onde, independendo da concentração, podem ser tóxicas.² Contaminação por metais em reservatórios tornou-se um assunto de grande preocupação nas últimas décadas, não só pela ameaça ao abastecimento público de água, mas também pelos perigos devido ao consumo de pescado.³

Os metais a partir de fontes naturais e antrópicas são continuamente liberados para o ambiente aquático, tendem a acumular nos sedimentos, sendo estes excelentes reservatórios ou fontes de metais além de outras substâncias químicas; são considerados substratos para uma grande variedade de organismos que vivem na água, os quais processam matéria orgânica, e servem de alimento para níveis tróficos superiores.<sup>4</sup>

A maior fração de metais é imobilizada nos sedimentos sob formas não biodisponíveis, levando a um decréscimo na concentração disponível para a biota. <sup>5</sup> Entretanto, existe liberação de metais dos sedimentos para os corpos d'água, podendo haver um aumento na concentração destes elementos nestes sistemas, tornando-os biodisponíveis, ou seja, capazes de serem incorporados por organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente estão em contato com ou fazem uso dos recursos hídricos. <sup>6</sup> Nestas condições podem afetar a biota, sendo incorporados ao longo da cadeia alimentar e consequentemente podendo causar danos também à saúde humana. <sup>7,8</sup> Portanto a biodisponibilidade dos metais no sedimento ou compartimentos abióticos é a fração da concentração de metal total que pode ser assimilada pelos organismos. <sup>9</sup>

Entre os elementos químicos conhecidos 53 são designados como metais, e destes apenas 17 são biodisponíveis e importantes para o ecossistema. <sup>10</sup> Atenção recente tem sido dada em países desenvolvidos e em desenvolvimento sobre a distribuição anômala de metais nas águas, sedimentos e peixes que são de fundamental importância para a compreensão do comportamento dos metais em reservatórios. <sup>11</sup> Além da análise dos metais no sedimento e na água, é importante identificar também a extensão da concentração de metais na biota, e considerar seu impacto potencial na cadeia trófica e seu risco à saúde humana. Isto porque a

simples verificação da concentração de metais no sedimento e na água não é capaz de afirmar, com absoluta segurança, que os metais não seriam incorporados pela biota.

A bioconcentração e a bioacumulação de metais são índices do estado de contaminação do corpo de água e sedimento, respectivamente, sendo uma ferramenta útil para estudar a função biológica dos metais em organismos aquáticos, especialmente nos peixes que tendem a acumular contaminantes em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação. Portanto a bioacumulação e bioconcentração são processos muito importantes dentre as diversas consequências da presença de metais nos ecossistemas aquáticos, pois os metais se acumulam nos organismos a partir da exposição direta ao sedimento ou água, ou seja, contato com ambiente contaminado, ou progressivamente pela cadeia trófica, indicando assimilação via alimentação (Figura 1).

Muitos organismos apresentam um forte potencial para bioacumular níveis elevados de metais a partir de seu ambiente. Monitorar e avaliar a qualidade de ambientes aquáticos através do uso de bioindicadores tem sido objeto de considerável interesse nos últimos anos, devido à preocupação de que os níveis elevados dos metais podem ter efeitos prejudiciais sobre vários organismos através da bioacumulação. <sup>14,15</sup> Cada espécie de peixe tem uma forma em particular para acumular (e/ou eliminar) metais quando exposto a tais contaminantes, espécies com níveis tróficos relativamente baixos são expostas à contaminação mais baixa, mas da mesma forma encontram-se submetidos ao estresse químico que pode ocasionar alterações em órgãos-alvos. <sup>16</sup>

Os processos de bioconcentração e bioacumulação de metais dependerão além da espécie de peixe e seu nível trófico, do local de amostragem, modo de alimentação, tipo de absorção realizada pelo organismo, tamanho das partículas ou da fase em que os metais se encontram (dissolvidos ou particulados).<sup>17</sup>

Sendo assim, reservatórios são particularmente interessantes para avaliar a bioconcentração e bioacumulação que ocorre em organismos devido sua complexidade e acúmulo de contaminantes em seus compartimentos. O Reservatório de Alagados abastece água para três cidades do estado do Paraná, Brasil e recebe poluentes de diferentes fontes como agrícola, agropecuária, resíduos domésticos, atividades de construção ao longo das margens, sendo assim tornou-se propício para o estudo das espécies *Geophagus brasiliensis* e *Cyprinus carpio* que habitam este ambiente.

TRANSPORTE REGIONAL **EVAPORAÇÃO** DEPOSIÇÃO DERIVA BECA EROSAD DO VENTO **AGUA RESIDUAL ESCOAMENTO ESCOAMENTO** INFILTRAÇÃO INFILTRAÇÃO DESCARGA DE ÁGUA **SUBTERRÂNEA PARA O RIO** REMOÇÃO PELA PE8GA TRANSPORTE RIO ABAIXO DESORÇÃO E DIFUSÃO DIFUSÃO DA INGESTAO ELIMINAÇÃO DE **BORÇÃO PELO** RES DUOS SORÇÃO PELOS PARTICULADOS EDIMENTO DE FUNDO SUSPENSOS DIFUSÃO DESORÇÃO RESUSPENSÃO DIFUSÃO (DURANTE RESIDUO ENTERRADO A DECOMPOSIÇÃO DE TECIDO ANIMAL

Figura 1: Movimento de contaminantes no meio ambiente.

Fonte: Adaptado USGS<sup>18</sup>

Apesar de sua ampla distribuição geográfica no Brasil, trabalhos de avaliação de metais em *Geophagus brasiliensis*, conhecidos como cará, são escassos. A etimologia do nome desta espécie em estudo advém do grego (geo=terra e phaigen=comer), referindo-se ao fato de revolver o sedimento com a boca. Uma espécie onívora nativa do Brasil, habitante natural de ambientes lênticos, como lagos e reservatórios, se adapta muito bem nas regiões de águas quentes e frias. O macho cresce mais rápido do que as fêmeas; possuem hábitos de fazer ninhos e de cuidado com a prole (as fêmeas protegem as larvas na boca). Tem como característica versatilidade, territorialismo, resistência e está sujeito à bioconcentração por diversos tipos de poluentes. 19-23 A escolha da espécie é adequada devido seu hábito residente, fácil captura e por sua abundância no reservatório estudado, sendo uma das mais consumidas pelos pescadores. Além disso, é um bioindicador de contaminação ambiental e tem uma dieta variada de toda a coluna de água, incluindo os sedimentos, em que muitos produtos químicos são depositados. 24,25

Outra espécie, *Cyprinus carpio*, conhecido como carpa comum, também pode ser usada como bioindicador de poluição ambiental. São omnívoras, alimentando-se, principalmente, de zooplâncton e zoobentos, resíduos, sedimentos e partes de plantas aquáticas, aceitando e convertendo bem os mais variados tipos de alimentos de origem animal ou vegetal. Diversas razões contribuem e explicam sua distribuição e estudo por todo planeta: esta espécie apresenta uma grande tolerância tanto no que se diz respeito à temperatura, desde 4°C até 35°C, como à qualidade da água, tolerando baixos níveis de oxigênio dissolvido. Portanto é capaz de viver em todos os tipos de águas com correntes lentas ou paradas, sendo um importante peixe de água doce resistente a ambientes altamente poluídos. <sup>26-28</sup>

Vários estudos avaliaram contaminação por metais em órgãos de *Cyprinus carpio*, realizando comparação com outras espécies em ambientes iguais ou diferentes, mostrando concentração dos metais na água e sedimento para avaliar a poluição por estes contaminantes. Outros estudos de *Cyprinus carpio* foram realizados nas partes comestíveis do peixe para comparação da bioacumulação de metais em relação a outras espécies, devido à espécie ser muito difundida como peixe de criação para consumo humano. Estes estudos mostraram que *Cyprinus carpio* acumula metais em altas concentrações dependendo do ambiente e para isto utilizou-se espécimes com tamanhos semelhantes para comparação com outras espécies. No entanto há poucos relatos de avaliação de contaminação por metais em *C. carpio* de diferentes pesos e tamanhos. 37

Desta forma, o presente estudo investiga a bioacumulação e bioconcentração dos metais Cu, Mn, Zn, Fe, Co, Cd, Cr, Ag, Pb, Ni, Al e As em diferentes tecidos de *Geophagus brasiliensis* (fígado, músculo e brânquias) e *Cyprinus carpio* (brânquias e fígado), do Reservatório de Alagados em Ponta Grossa/PR, Brasil, a partir das concentrações de metais no sedimento e na água. Além disso investigam-se as relações existentes entre as concentrações de metais encontradas nos tecidos dos peixes com o peso corporal, o tamanho (comprimento) e gênero das espécies.

#### 2.1. Reservatórios

Várias terminologias são usadas para designar os lagos artificiais, oriundos do represamento de um rio, tais como: represas, reservatórios, lagos, entre outras, que nada mais são do que sinônimos, pois são ecossistemas que possuem a mesma origem e finalidade.<sup>38</sup> A construção de reservatórios é uma das mais antigas intervenções humanas nos sistemas naturais e tem sido uma importante atividade no Brasil nas últimas décadas.<sup>39</sup> O Brasil é um dos países da América do sul com maior potencial hídrico para a construção de grandes reservatórios destinados a produção de energia elétrica, fato explicado pelas condições encontradas nos mais diversos sistemas fluviais, que favorecem os represamentos de água para diversas finalidades além da produção de energia elétrica como abastecimento, irrigação, navegação, recreação, saneamento, entre outros.<sup>40</sup>

Em consequência do desenvolvimento econômico do Brasil, vão sendo construídas inúmeras barragens que resultaram na formação de um grande número de ecossistemas lacustres artificiais. Constata-se que muitos rios brasileiros tiveram grande parte de seu curso segmentado em reservatórios. Esta prática teve auge no país nas décadas de 60 e 70, época em que a capacitação tecnológica e de mão de obra foi atingida, sendo construídas várias barragens em cascata nos rios Paranaíba, Grande, Tietê, Paranapanema e Paraná, possibilitando melhor aproveitamento dos recursos hídricos por meio dos usos múltiplos da água. 41,42

Os reservatórios tornam o potencial hidroelétrico dos rios aproveitável, viabilizam seu uso como vias navegáveis interiores e possibilitam a utilização mais racional da água através da regularização de vazões mantendo o progresso das populações e sustentabilidade do desenvolvimento econômico. A energia hidroelétrica representa mais de 90% da energia utilizada em países em desenvolvimento. Cerca de metade dos reservatórios construídos tem a finalidade de acumular água para projetos de irrigação e acredita-se que estas contribuam com 12 a 16% da produção mundial de alimentos. Além disso, ao menos 75 países têm construído grandes reservatórios para controlar inundações.<sup>43</sup>

Portanto, os reservatórios apresentam uma série de benefícios como: produção de energia elétrica renovável, fonte de água para abastecimento, geração de oportunidades para o turismo e o esporte, desenvolvimento da aquicultura, navegação e implantação de corredores

hidroviários, aumento do potencial de irrigação e desenvolvimento da agropecuária local, controle de enchentes e inundações e regularização de vazões.<sup>42</sup>

Apesar destes benefícios, globalmente os ambientes lacustres estão mostrando uma tendência de degradação, exigindo esforços globais concentrados para proteger a qualidade dos lagos através da implantação de medidas de gestão adequadas. Reservatórios podem ser considerados sistemas intermediários entre rios e lagos naturais, apresentando processos mais variáveis e complexos que os desses ambientes. Antes do represamento, ocorre o desmatamento, o desvio do rio, a retirada da vegetação, a captura e translocação da fauna silvestre e a remoção da população ribeirinha ou de áreas verdes que serão inundadas. Devido à mudança no fluxo d'água, da decomposição da vegetação inundada e de outros processos que dependem da vazão e do tempo de residência da água, ocorridos durante o enchimento e após o início do funcionamento da represa, decorrem várias alterações físicas, químicas e biológicas no ecossistema. 45

Em função de suas características morfométricas tipo detríticos, onde a presença de rios tributários contribui com a entrada de nutrientes, poluentes e sólidos em suspensão atuando sobre as características de heterogeneidade dos reservatórios e de sua posição na bacia, o reservatório funciona como um depositário de todos os eventos presentes e passados de sua bacia de drenagem, e a dinâmica, estrutura, funcionamento e caracterização do ecossistema aquático repousa, em parte, sob a influência externa. O lançamento de efluentes urbanos, industriais e agrícolas e o uso indevido da terra às margens dos lagos são os principais problemas que acarretam prejuízos, muitas vezes irreversíveis aos ecossistemas aquáticos e à qualidade das águas, tornando-as impróprias para o abastecimento público e comprometendo a qualidade de vida da população local.

A importância da preservação da água está diretamente ligada a sua escassez e distribuição irregular no mundo. O armazenamento de água em reservatórios procura amenizar a questão de escassez e da dependência das chuvas, porém, o adensamento populacional, a ocupação irregular e agricultura extencionista, sem visão da multifuncionalidade da água, vêm causando forte pressão sobre esse recurso. Destaca-se ainda, que o crescente desenvolvimento urbano e a agricultura intensiva ao longo da bacia hidrográfica, promovem o enriquecimento de nutrientes nos corpos de água, favorecendo o acelerado processo de eutrofização causando sérios problemas econômicos e ambientais, comprometendo a qualidade de água e seus usos. So

Dois grupos de substâncias que possuem relevância no equilíbrio natural dos ecossistemas aquáticos devem ser consideradas: os nutrientes, que promovem o crescimento

biológico e, consequentemente, a redução dos níveis de oxigênio, e a escassa degradação de dejetos e substâncias químicas sintéticas que podem causar múltiplos e adversos efeitos no ecossistema aquático. Entre essas substâncias, encontram-se os aromáticos policíclicos, pesticidas, materiais radioativos e metais, podendo afetar e colocar em risco a vida dos organismos que habitam esse meio.<sup>6</sup>

Os metais, entre as substâncias citadas, merecem atenção especial, pois não são facilmente eliminados do ecossistema aquático por processos naturais, em contraste com os poluentes orgânicos, e porque formam complexos com minerais e substâncias orgânicas.

Os principais processos de transformação que ocorrem no ambiente aquático são a hidrólise, a fotólise, a complexação e a biodegradação. Esses processos são importantes porque determinam a persistência dos contaminantes no ambiente.<sup>51</sup>

Alguns metais são componentes naturais dos organismos, sendo que a maioria é encontrada em concentrações traço. Estes elementos podem ser classificados como essenciais e não essenciais, devido a alguns deles possuírem funções biológicas conhecidas.<sup>52</sup>

## 2.2. Contaminação por Metais em Reservatório

Contaminante é todo elemento ou composto que ocorre em concentrações mais elevadas que as naturais. A definição de poluente é qualquer matéria ou energia que interfira na saúde e segurança da população, além de prejudicar suas atividades sociais e econômicas. Porém, a presença de contaminantes pode alterar qualitativa ou quantitativamente alterar as características naturais do ambiente, e também sua utilização, gerando assim efeitos negativos e constituindo poluição. O contaminante torna-se então, um poluente. Por exemplo, um lançamento de uma pequena carga de esgoto doméstico em um rio provoca a diminuição do teor de oxigênio de suas águas, mas se esta diminuição de oxigênio não afetar a vida dos peixes nem dos seres que lhes servem de alimento, então o impacto ambiental provocado pelo esgoto lançado no rio não é uma poluição, mas sim uma contaminação; caso afete, esse fato torna-se uma poluição.

Os ecossistemas aquáticos são considerados receptores finais de contaminantes liberados no ambiente, estando susceptíveis à ação de contaminantes aéreos, que chegam aos corpos d'água por deposição atmosférica; contaminantes terrestres, que atingem os ambientes aquáticos através de escoamento destes pelas chuvas; e de efluentes domésticos e industriais, que são lançados sem tratamento diretamente neste ecossistema. Dentre os contaminantes ambientais, encontram-se os metais, que são altamente resistentes à degradação. Com a

crescente contribuição antrópica na liberação de metais para os corpos d'água, verifica-se o aumento dos níveis de metais nestes sistemas, o que gera preocupação no sentido de toxicidade inerente (biodisponibilidade), ou seja, a capacidade destes elementos químicos serem incorporados por organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente estão em contato ou fazem uso dos recursos hídricos.<sup>6</sup>

Alguns metais são componentes naturais dos organismos, sendo que a maioria é encontrada em concentrações traço. Os metais que apresentam número atômico superior a 22 são considerados metais pesados, apesar deste termo não ser muito mais utilizado. Alguns desses elementos são considerados essenciais devido sua funcionalidade metabólica (sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio), e alguns não essenciais, pois não possuem função definida no organismo (arsênio, chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio), no entanto ambos podem ser tóxicos, quando presentes em altas concentrações.<sup>54</sup>

Os metais contaminantes são oriundos de várias fontes, como os resíduos urbanos e aterros sanitários que causam contaminação, sobretudo na ocorrência de tempestades e enchentes, com carreamento de altas concentrações de metais aos reservatórios, podendo ocorrer o mesmo a partir do solo agrícola, se contaminado com metais por fertilizantes, por exemplo. <sup>55</sup> Os fertilizantes utilizados para suprir micronutrientes no solo possuem uma composição, que além dos elementos desejáveis, também, em geral, contém metais pesados tóxicos. Estudos comprovaram presença de Cd, Pb e Cr em fertilizantes e plantas de soja que utilizarem estes fertilizantes. <sup>56</sup>

## 2.2.1. Contaminação por Metais em Água

O desenvolvimento da sociedade humana está diretamente relacionado ao uso dos recursos naturais como a água. Lagos, rios, reservatórios, áreas alagadas são fontes permanentes de água para as necessidades humanas, para a produção de alimentos e para as atividades industriais.<sup>39</sup> A água é de fundamental importância pra todo ecossistema terrestre. Para o homem, em particular, está diretamente associada às atividades fundamentais tais como: abastecimento público e industrial, sanitarismo, irrigação agrícola, produção de energia elétrica, transporte, lazer, entre outras.<sup>57,58</sup>

No entanto, a utilização irracional destes recursos tem provocado grandes e sérias alterações na estrutura e funcionamento dos ecossistemas, gerando muitos problemas para a humanidade.<sup>50</sup> A água é essencial à vida e todos os organismos vivos do planeta Terra

dependem da água para sua sobrevivência. O suprimento de água doce de boa qualidade é essencial para o desenvolvimento econômico, para a qualidade de vida das populações humanas e para a sustentabilidade dos ciclos no planeta.<sup>41</sup>

A qualidade da água em lagos e reservatórios é determinada por um conjunto de fatores relacionados com processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na bacia de drenagem do próprio corpo d'água. A ação antrópica sobre o meio aquático é a principal responsável pela maioria das alterações nos recursos hídricos. Os reservatórios têm sido usados como depósitos por muitos anos, o que tem alterado profundamente o estado natural do meio aquático. As alterações da qualidade da água representam uma das maiores evidências do impacto das atividades humanas sobre a biosfera. <sup>59</sup>

A poluição aquática consiste na adição de qualquer substância que altere sua composição química, temperatura ou composição microbiológica. Há cinco fontes de contaminação em águas superficiais, sendo elas: contaminação natural, não associada à atividade humana, causada por chuvas, escoamento superficial, salinização, decomposição de vegetais e animais; contaminação industrial, gerada por resíduos líquidos, sólidos e gasosos dos processos industriais; contaminação urbana, oriunda dos esgotos domésticos; contaminação agropastoril, causada pelo uso de defensivos agrícolas, fertilizantes, excrementos de animais e erosão; contaminação acidental que podem chegar aos corpos d'água.<sup>60</sup>

Um dos problemas da qualidade da água é a contaminação por metais, pois estes possuem baixa degradabilidade, alto poder de bioacumulação e toxicidade aos organismos vivos. A mobilização dos metais, presentes no material suspenso e no sedimento são potencialmente perigosos, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. <sup>50</sup>

A água é a principal via de transporte de metais, que poderá ser realizado de duas formas físicas: como espécies dissolvidas ou como espécies associadas a partículas sólidas.<sup>6</sup> Se o transporte de metal não ocorre, ele pode estar precipitado, tornando-se insolúvel em determinadas condições físico-químicas e, assim, sem risco, no momento, para este ambiente. O que definirá a solubilização ou não do elemento são os parâmetros físico-químicos da água tais como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão (principalmente MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>), oxigênio dissolvido e temperatura. Estas características influenciam todos os estágios de transferência do metal, desde sua fonte até as cadeias alimentares.<sup>61</sup> Alguns processos promovem a remoção dos metais da coluna d'água e entre

eles pode-se citar a adsorção em hidróxidos de ferro, manganês e possivelmente alumínio, que em geral são os elementos mais abundantes em lagos. A adsorção ou complexação com material orgânico particulado, a adsorção ou consumo pelo fitoplâncton e a exportação em formas dissolvidas ou particulados para fora do sistema também são frequentes. Os três primeiros processos fornecem metais para o sedimento que é outro compartimento abiótico de suma importância no ambiente aquático por ser, geralmente, o destino final para a maior porção do metal presente no sistema aquático. 62,63

## 2.2.2. Contaminação por Metais em Sedimento

O termo sedimento vem do latim e de acordo com uma tradução etimológica literal significa deposição ou aquilo que é passível de se depositar. Os sedimentos podem ser definidos como coleção de partículas minerais e orgânicas encontradas no fundo de lagos, reservatórios, rios, baías, estuários e oceanos, importantes por fornecer substrato para grande variedade de organismos, bem como funcionar como reservatório de inúmeros contaminantes aquáticos de baixa solubilidade, desempenhando, desta forma, importante função nos processos de assimilação, transporte e deposição dos mesmos. Constitui-se, portanto, em fonte primária de contaminação para os organismos bentônicos e, secundária para a coluna d'água.<sup>64</sup>

A origem do sedimento tem início, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas que começa pelo intemperismo, o qual é o conjunto de modificações de ordem física e química que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra. Os produtos do intemperismo, rocha alterada e solo, estão sujeitos aos outros processos do ciclo supérgeno, ou seja, erosão, transporte e sedimentação. Entretanto, é importante ressaltar que os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo constituído por o que se pode chamar de "partículas" da rochamãe e do próprio solo. A partir do momento em que esta partícula começa a sofrer transporte mecânico em superfície, ela passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão).<sup>65</sup>

Portanto, o sedimento é caracterizado como partículas de materiais pouco espessos, oriundas do intemperismo de rocha e solos ou da decomposição de animais, que cobrem fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles normalmente são constituídos de uma mistura de minerais com dimensões granulométricas finas, médias e

grossas, incluindo argilas, silte e areia, quando se trata de sedimentos de origem detrítica; e materiais orgânicos, tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. A proporção de minerais para matéria orgânica varia consideravelmente em um local para outro. 66 Para os sedimentos de origem química há concentração elevada dos elementos na bacia de sedimentação, permitindo a precipitação dos mesmos, devido à saturação do meio. Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais, material orgânico ou de misturas salinas (evaporitos) em graus variados.

Os sedimentos têm sido reconhecidos, além da água, como o maior depósito de poluentes no ambiente aquático mesmo quando as concentrações na água são baixas ou inexpressivas. O transporte e a deposição de sedimentos são processos dominantes em reservatórios, influenciando de forma significativa os mecanismos e processos de funcionamento do sistema. O sedimento, por seu peso e volume, não é somente o maior poluente da água, mas também grande transportador de pesticidas, metais, resíduos orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos provenientes das atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica.<sup>50</sup>

Nos sedimentos a concentração de metais pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença e ausência de matéria orgânica e espécies complexantes. O tempo de residência dos metais nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização. A disponibilidade dos metais nos sedimentos depende de quão forte é a interação ligante/suporte. Importantes suportes geoquímicos são: óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (ácidos húmicos) e sulfetos metálicos. 67

Superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter um excesso de energia em sua superfície devido ao desequilíbrio das forças químicas que ocorrem nas superfícies dos átomos, íons e moléculas. O valor desta energia superfícial pode ser diminuído pela redução da área superfícial que, normalmente, é acompanhada pela agregação de partículas ou por adsorção de espécies presentes no soluto. Os metais retidos nos sedimentos de fundo geralmente estão associados à fração granulométrica fina, inferior a 63 µm, em decorrência da grande área superfícial destas partículas.<sup>6</sup> Os sedimentos retêm quantidades significativas de metais tóxicos, na forma precipitada ou complexada, a partir de condições físico-químicas apropriadas.<sup>68</sup> Desta forma o acúmulo de contaminantes nos sedimentos tende a ocorrer tanto por mecanismos físico-químicos, como a floculação e precipitação direta, quanto por adsorção no material particulado e posterior deposição de fundo. Por isso, a contaminação dos

sedimentos é utilizada como um importante indicador ambiental de poluição, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais.<sup>69</sup>

A sedimentação também contribui para o processo de eutrofização em lagos e reservatórios, pois o material orgânico transportado para dentro do lago é decomposto e, durante esse processo, o oxigênio disponível é utilizado e os nutrientes são liberados. Estes e outros nutrientes transportados pelos sedimentos aceleram a atividade biológica e a superprodução de plantas e animais, que ao morrerem se acumulam no fundo do reservatório, aumentando a parcela de sedimentos de origem autóctone.<sup>70</sup>

A biodisponibilidade dos contaminantes no sedimento está associada ao seu comportamento de partição com a matéria orgânica presente, além dos processos absortivos que ocorrem entre metais e as partículas de granulação fina, como exemplo, as argilas. Os metais de associação fraca que geralmente se encontram ligados ao sedimento podem ser facilmente rompidos pela biota, recebendo a denominação de biodisponíveis.<sup>6,71</sup>

Os metais podem ser retidos no compartimento sedimentar através de processos como a) incorporação direta pelos minerais secundários e eventual co-precipitação destes metais com os hidróxidos de manganês e ferro, que são, por si só, os maiores processos de incorporação de metais nos sedimentos; b) substituição de um elemento por outro, como o Pb substituindo o K ou Ca (troca catiônica), em minerais secundários, do tipo argilas; c) retenção desses metais pesados através da precipitação, a qual ocorre quando a constante de solubilidade, K ou material pouco solúvel é excedida, ocorrendo a precipitação de componentes específicos. Para os metais, componentes de baixa solubilidade ocorrem, devido a suas associações com os ânions comuns no ambiente, como hidróxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos; d) complexação de íons metálicos pela matéria orgânica, que também participa na precipitação de espécies de metais retirando estes íons metálicos da solução e contribuindo para os sedimentos. 72

A agricultura por sua vez, constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição por metais em sedimentos, as principais fontes são: impurezas em fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn; pesticidas: Cu, As, Hg, Mn; preservativos de madeira: As, Cu, Cr; dejetos de produção intensiva de porcos e aves: Cu, As, Zn.<sup>73</sup> Estudos mostram que metais como Zn, Mn, Co e Pb estão presentes em sedimento e são originários das impurezas de fertilizantes e pesticidas aplicados aos solos agrícolas.<sup>74</sup>

Dessa forma, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, traçando um histórico da poluição no ambiente. A determinação de concentrações metálicas neste tipo de matriz geológica pode fornecer importantes informações a respeito do ambiente estudado e a contaminação em organismos aquáticos, como os peixes, que tendem a acumular os contaminantes do meio. 68,75

## 2.2.3. Contaminação por Metais em Peixe

A contaminação com metais tem sido relatada em organismos aquáticos, <sup>76</sup> os efeitos tóxicos dos metais no ecossistema estão associados à capacidade de bioacumulação na cadeia trófica, sendo que seus efeitos podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota, tais como fitoplânctons, zooplânctons, bentos, peixes, pássaros e humanos. <sup>77,78</sup> Desta forma os poluentes acumulam-se na cadeia alimentar e são responsáveis pelos efeitos adversos e morte destes organismos. <sup>79</sup> Assim, os peixes têm sido utilizados na avaliação de saúde dos ecossistemas aquáticos e as alterações fisiológicas e morfológicas encontradas nestes servem como biomarcadores de poluição ambiental.

Os metais contidos nos peixes normalmente estão relacionados com a descarga de efluentes industriais em baias, rios, lagos, reservatórios e oceanos. A captação e o acúmulo de metais pelos organismos aquáticos dependem das propriedades químicas e físicas da água e do sedimento. Os organismos aquáticos são capazes de concentrar metais em níveis superiores aos encontrados na água, sendo assim, são responsáveis por grande parte da dinâmica destes poluentes no ambiente.

Independente da fonte, em um ambiente contaminado todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, no entanto, alguns desses elementos são essenciais dependendo da dose e da forma química, enquanto outros são extremamente danosos aos organismos vivos não desempenhando função biológica.<sup>81</sup>

Os metais ou seus compostos facilmente contaminam os peixes, que podem ser expostos a uma mistura de elementos ou compostos químicos tanto em contato com a água e ou por meio da dieta, através dos alimentos que ingere. O acúmulo e toxicidade dependem não só da concentração química total no ambiente, mas também de como o peixe pode facilmente absorver estas distintas espécies químicas e sobre como a especificidade química afeta a distribuição do metal no organismo. Assim, o produto químico será mais ou menos

biodisponível para um local de ação, dependendo das suas características e dos atributos dos organismos.<sup>22,82,83</sup>

Os metais distribuem-se por todo o organismo, afetando múltiplos órgãos e interagindo com enzimas, organelas e membranas celulares, podendo causar problemas neurológicos, hepáticos, câncer, malformações congênitas, anomalias reprodutivas e a morte. A Os metais possuem a capacidade de formar complexos com substâncias orgânicas ligando-se a grupos sulfídricos, hidroxílicos, carboxílicos, imidazol e resíduos aminos de proteínas, peptídeos e aminoácidos. Estes elementos são transferidos por meio do sangue para órgãos-alvo, onde se associam as estruturas celulares e alguns íons metálicos se ligam a metalotioneínas e se acumulam em lipofucinas ou em grânulos amorfos, influenciando na distribuição destes elementos no organismo dos animais e afetando a biodisponibilidade dentro da célula, fedural de su liberação pelo organismo vivo, fazendo com que alcancem concentrações até 1000 vezes maior que as do meio ambiente.

As proteínas conhecidas como metalotioneínas, que possuem elevado teor de cisteína e capacidade de formar complexos, auxiliam na remoção de metais através das fezes e urina. Alguns animais são capazes de excretar uma porção de metal maior do que a absorvida do meio contaminado, mantendo a concentração no corpo a nível normal, evitando o efeito patológico que ocorre quando a velocidade de absorção excede a detoxificação e excreção. 89

Inseridos na cadeia alimentar aquática ou tendo como importante sítio de captação o epitélio das brânquias, importante devido absorção e filtração da água, os metais ou seus compostos facilmente atingem os peixes, concentrando-se em diversas áreas corporais, notadamente os músculos e as vísceras. 83,90-92 O contato direto das brânquias com o ambiente aquático a torna um órgão indicador no que diz respeito à contaminação ambiental, sendo particularmente sensíveis à presença de contaminantes no meio e os primeiros a reagir às condições desfavoráveis de um ambiente. 93

A brânquia é um órgão multifuncional, que participa do transporte de íons, trocas gasosas, regulação ácido-base e excreção. Também são consideradas importantes órgãos-alvo

da intoxicação aguda por metais em peixes, constituem órgãos importantes na depuração de metais. Sendo considerados como órgãos dominantes na depuração de alguns metais, em especial o Zn, Cu e o Cd, pela atuação da bombas proteicas de membrana, como as Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> ATPases e anidrases carbônicas. Em estudos de impacto ambiental, as brânquias apresentam diversas alterações patológicas indicativas como hiperplasia da células de revestimento, o desenvolvimento do epitélio interlamelar e o início de fusão apical das lamelas 95,96

Músculos de peixe são comumente analisados para determinar concentrações de contaminantes e para avaliar os riscos para a saúde, pois é a parte principal consumida por seres humanos. Peixe pode ser considerado como um dos indicadores mais significativos em sistemas de água doce para o impacto da poluição por metais. Palguns peixes apresentam concentrações de metais nos músculos permitidas para o consumo humano, porém suas vísceras podem conter acima do permitido, podendo causar problemas às indústrias de óleo de figado e ração animal que utilizam essas víscera. Altas concentrações de metais nos músculos dos peixes, são detectadas apenas quando há elevada contaminação dos órgãos acumuladores e/ou do ambiente aquático. Pa

O fígado é um órgão alvo destes elementos, pois participa intensamente do metabolismo animal promovendo a síntese e detoxicação do metabolismo. Contudo em peixes super expostos a contaminantes pode se observar alterações histopatológicas no fígado como: presença de centro de melanomacrófagos, melanomacrófagos livres, hemorragia, infiltração leucocitária, vacuolização e necrose. 99 Assim sendo, pode-se delimitar o estudo de metais em peixes pelas análises das brânquias, músculo e fígado.

O conhecimento a respeito da mobilidade e concentração destes elementos tóxicos na cadeia trófica tem importância prática e imediata quando se admite a possibilidade de contaminação humana e isto tem incentivado a pesquisa de sua biodisponibilidade, bioconcentração e bioacumulação em organismos aquáticos diversos. 100,101

## 2.3. Bioconcentração e Bioacumulação de Metais

A adsorção de contaminantes, através do meio circundante, não considerando a alimentação, define-se como bioconcentração, enquanto a adsorção via alimento é definido como bioacumulação. <sup>86,90</sup> Quando a concentração no tecido de um organismo excede aquele no alimento ou no nível trófico adjacente, ocorre a biomagnificação. <sup>102</sup>

Dentre os contaminantes que atingem o sistema aquático, os metais são motivo de preocupação, pois são elementos não degradáveis, que permanecem por um longo tempo nesse ambiente e atingem toda a cadeia trófica. Devido ao processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais, concentrações aparentemente baixas na coluna d'água e no sedimento, podem ser potencialmente acumuladas pelos organismos (bioacumulação e bioconcentração), podendo atingir níveis tóxicos. Os processos de biomagnificação de metais é uma das formas pelas quais estes elementos atingem altas concentrações na biota, uma vez que os níveis de alguns metais aumentam progressivamente ao longo da cadeia alimentar alcançando níveis bem elevados nos organismos que ocupam o topo da cadeia trófica. 103

Os metais podem estar dissolvidos, sendo então prontamente incorporados aos organismos que estão em contato direto ou indireto com os recursos hídricos, ou ainda, adsorvidos a compartimentos abióticos. <sup>89</sup> O sedimento é importante por ser o compartimento de maior acumulação, reprocessamento e transferência de metais, funcionando como depósito e fonte dos mesmos. Reflete a qualidade em torno da poluição pelos metais e possibilita a avaliação da intensidade de um impacto ambiental. <sup>6</sup> Os metais são retidos no compartimento sedimentar por processos de adsorção (sorção física), troca catiônica (sorção química), precipitação, complexação, floculação ou são incorporados em posições inertes do sedimento. <sup>88</sup> Portanto os organismos aquáticos são considerados componentes ativos, transformando o equilíbrio químico estático da água e do sedimento em um equilíbrio biológico dinâmico. <sup>6</sup>

Além do estudo da qualidade da água e dos sedimentos em ambientes modificados como os reservatórios de usos múltiplos, surge a necessidade de estudos sobre a composição química (macronutrientes, micronutrientes e metais tóxicos), bioacumulação e bioconcentração de metais biologicamente essenciais (Cu, Fe, Zn e Mn) e metais tóxicos não essenciais (Cd, Cr, Pb), em organismos aquáticos como peixes, moluscos e plantas aquáticas. A maioria dos metais pode sofrer enriquecimento por bioacumulação na cadeia alimentar, desde as plantas aquáticas e invertebrados, até os peixes e os mamíferos e, via de regra, quanto maior o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal. 104

Vários metais podem ser tóxicos aos peixes e a outros organismos aquáticos que acumulam estes contaminantes em seus tecidos, dentre eles estão os metais: Hg, Cd, Cu, Cr, Ni, Al, Mn e Zn. Esses metais podem ser comumente encontrados em baixa concentração nos ambientes aquáticos, porém mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, ocorrem grandes riscos de contaminação dentro da cadeia trófica, pois a presença desses poluentes nas águas ou sedimentos causa

preocupação em razão do risco de ocorrência da bioacumulação e biomagnificação, dada a capacidade dos organismos aquáticos em absorver e bioacumular contaminantes presentes nestes compartimentos. <sup>105,106</sup>

A bioacumulação de metais nos organismos aquáticos está relacionada às características do ambiente como as propriedades químicas e físicas da água, dos sedimentos e da biodisponibilidade dos metais, atingindo grande parte dos diferentes extratos que constituem os ecossistemas aquáticos e a maioria desses poluentes apresentam potencial tóxico comprovado, ou seja, são capazes de induzir efeitos deletérios aos organismos vivos expostos. 90,107 A absorção destes elementos em peixes ocorre por meio da dieta ou da exposição da superfície das brânquias e pele à água contaminada, no entanto, alguns fatores podem afetar seu acúmulo no organismo dos animais como a idade e os hábitos alimentares. 82,108,109

A descarga de metais em ambientes aquáticos resulta em respostas físicas, químicas e biológicas, ocasionando mudanças nos processos enzimáticos e acumulação nos tecidos.<sup>38</sup> Mudanças ocorrem também na densidade, diversidade, estrutura da comunidade e composição das espécies e populações.<sup>88</sup> Portanto, a presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade dos peixes, das comunidades bentônicas, perifítica e plactônica, causando desequilíbrio do ecossistema.<sup>6</sup>

Evidenciar sinais de degradação e risco ambiental ocasionado pela má utilização da água, por meio dos elementos que constituem esse ecossistema como os bioindicadores, são essenciais para o desenvolvimento sustentável, a proteção do ambiente aquático. Os peixes podem ser uma ferramenta de confiança no monitoramento dos ecossistemas aquáticos, servindo como bioindicadores, ou seja, indicadores biológicos dos efeitos adversos ao ecossistema, devido às características ecológicas como períodos de vida, ocupação de vários níveis tróficos, tipo de alimentação, distribuição espacial, longevidade, sensibilidade, fácil identificação e ainda seu interesse econômico. 110

#### 2.4. Bioindicadores

O biomonitoramento é um instrumento de avaliação da qualidade ambiental dentro de uma escala espacial e temporal definidas. A definição de biomonitoramento mais aceita é o uso sistemático das respostas dos bioindicadores para avaliar e monitorar mudanças ocorridas no ambiente. Os programas de biomonitoramento são, em geral, utilizados na detecção do

problema e posterior controle do mesmo. Existem vários níveis de estudos dos efeitos, indo desde a resposta de um indivíduo até da comunidade como um todo. A abordagem vai depender da questão a ser respondida. Conforme esta questão, o período de observação pode variar de poucos dias a vários anos.<sup>111</sup> Com frequência, o biomonitoramento é usado para definir reações, dependentes de uma variável temporal, a um fator ambiental antrópico ou modificado antropicamente, manifestadas através de respostas mensuráveis provenientes do bioindicador. Essas respostas têm que ser comparáveis com situações padronizadas.<sup>112</sup>

O termo bioindicador é utilizado para espécies sentinelas, ou seja, aquela que reflete os primeiros efeitos da contaminação de seu habitat. A avaliação ambiental utilizando espécies acumuladoras é baseada na capacidade que muitas plantas e animais possuem em bioacumular alta quantidade de contaminantes do ambiente. Portanto bioindicadores podem ser definidos como organismos ou sistemas biológicos que reagem a alterações ambientais com a modificação de suas funções vitais normais e/ou da sua composição química, refletindo o atual quadro ambiental, ou, em outros termos, sinalizando um evento ou condição num sistema biológico ou amostra, que fornece uma medida de exposição, efeito ou susceptibilidade. Possibilitam o estabelecimento de uma relação estatística simples entre a concentração encontrada na fonte de contaminante, e a observada em seu tecido. 115,116

Tipos básicos de bioindicadores são chamados de "indicadores sensíveis" e "indicadores acumuladores", mas também podem ser não específicos (quando a mesma reação pode ser provocada por diferentes fatores antrópicos) e específicos (quando somente um fator ambiental provoca a reação). Se o bioindicador reage modificando seu comportamento com um desvio significante em relação ao comportamento normal, então ele é um bioindicador sensível. Se ele, ao contrário, acumula influências antrópicas sem, contudo, mostrar danos passíveis de ser reconhecidos, em um curto espaço de tempo, ele é denominado bioindicador acumulativo. [111,112]

O bioindicador, no entanto, deve possuir algumas características como, sobreviver em ambientes saudáveis, mas também apresentar resistência relativa ao contaminante que está exposto, ser abundante no ambiente e de fácil captura, adaptando-se facilmente a ensaios laboratoriais. Organismos pertencentes ao topo da cadeia alimentar são comumente utilizados como bioindicadores, pois possuem intrínseca relação com todos os níveis tróficos, indicando respostas de efeitos crônicos, acumulativos e persistentes no nível de cadeia e efeitos diretos no indivíduo. Nos ecossistemas aquáticos, os peixes são preferencialmente utilizados como indicadores de qualidade da água por serem organismos sensíveis aos efeitos

da poluição e constituírem os produtos finais de um sistema complexo formado pelo ambiente. 118,119

Uma vantagem muito especial na utilização de peixes como bioindicadores é o fato de que, em todas as culturas, eles possuem valor histórico e social. Isto é, o público em geral pode entender e sentir-se envolvido com as condições das comunidades de peixes. Além disto, peixes são consumidos por humanos, o que os torna valiosos, não somente para medir o risco ecológico e a saúde pública, como também para ações de educação ambiental. Outras vantagens estão relacionadas aos peixes como bioindicadores, das quais podem ser citadas:

- a utilização de espécies que representam variadas categorias tróficas e utilizam alimentos de origem terrestre e aquática;
- sua posição no topo da cadeia alimentar aquática, quando comparada com organismos de níveis tróficos mais baixos, oferece uma visão integrada do corpo hídrico, pois são reflexo do que ocorre nesses níveis inferiores;
- podem estar presentes em comunidades aquáticas de todos os tamanhos, como arroios, pequenos e grandes rios, represas e lagoas e, inclusive, nos mares;
- são bons indicadores de efeitos em longo prazo e condições do habitat numa escala ampla, pois têm ciclos de vida mais longos que alguns outros organismos utilizados como bioindicadores, além de ocuparem o espaço numa escala bem maior da história física, química e biológica desse ambiente.
  - são relativamente fáceis de coletar e identificar. 120

Desta forma, os bioindicadores podem ser espécies, grupos de espécies ou comunidades biológicas. Suas funções vitais se correlacionam tão estreitamente com determinados fatores ambientais, que podem ser empregados como indicadores na avaliação de uma dada área, sendo importantes ferramentas do biomonitoramento, correlacionando um determinado fator antrópico ou um fator natural com um potencial impactante. A bioindicação não trata predominantemente da indicação da existência, do vigor ou da intensidade de um fator ambiental, mas sim da reação do sistema biológico, ou bioindicador. Os bioindicadores mais utilizados são aqueles capazes de diferenciar entre oscilações naturais (p.ex. mudanças fenológicas, ciclos sazonais de chuva e seca) e estresses antrópicos. Os peixes podem ser usados como bioindicadores para metais, indicando o nível de contaminação e biodisponibilidade destes na região em que vivem, mesmo apresentando alguma mobilidade.

A bioindicação permite a utilização das respostas de um sistema biológico qualquer a um agente estressor, como forma de se analisar sua ação e planejar formas de controle e

monitoramento da recuperação da normalidade. Um agente estressor é qualquer fator biótico ou abiótico, que atuando isoladamente ou em conjunto, altera o equilíbrio de um sistema biológico, que passa a se expressar de maneira anormal. As implicações práticas desse desequilíbrio são: a necessidade de avaliar através de estudos e medições; a necessidade de prognosticar quanto à frequência, duração, abrangência, etc; a necessidade de mitigar, através de ações; e a necessidade de compensar, através da reposição ou recuperação da condição ambiental anterior. O processo de retorno à condição de equilíbrio pode ser por meio de ações naturais ou antrópicas. Sendo assim trata-se do reconhecimento do efeito de um fator ambiental. 105,111

Influências antrópicas são, em parte, novos fatores ambientais, provocando modificações antrópicas em fatores ambientais já existentes e com isso modificações em parâmetros do sistema biológico. Nisso baseia-se a principal diferença entre o monitoramento de parâmetros físicos e químicos da bioindicação de fatores ambientais. No monitoramento físico-químico aborda-se a qualidade e quantidade de fatores, podendo-se eventualmente inferir-se sobre os efeitos biológicos, enquanto que na bioindicação obtêm-se informações sobre os efeitos no sistema biológico, podendo-se eventualmente inferir sobre a qualidade e quantidade do fator estressor.<sup>112</sup>

Devido ao fato de revolverem o fundo dos rios estes peixes são responsáveis por grande parte da dinâmica dos poluentes no ambiente, estando mais expostos aos materiais sedimentados como os metais. Esta exposição faz com que bioacumulem contaminantes ambientais com maior facilidade, concentrando elementos traço em níveis superiores aos encontrados na água.<sup>75</sup> O peixe é considerado um alimento de grande valor nutricional, principalmente pelo seu rico valor proteico e seu elevado nível de micronutrientes, sendo seu consumo um hábito diário em muitas comunidades. A principal via de intoxicação de seres humanos por poluentes orgânicos e inorgânicos está associada aos sistemas aquáticos, sendo comum por meio do consumo de itens de pescado contaminados.<sup>123</sup>

Devido a sua íntima relação com o ambiente os produtos da pesca são fruto do local a que são expostos, sendo assim, plantas aquáticas, algas, crustáceos, moluscos, peixes, mamíferos, aves, e outros animais que dependem desse ecossistema para sobreviver, podem ser utilizados como bioindicadores, fornecendo informações sobre a contaminação ambiental e as consequências da poluição sobre os organismos vivos, servindo de estudos de segurança alimentar. <sup>75,105</sup>

Os bioindicadores fornecem sinais rápidos sobre problemas ambientais, mesmo antes de o homem perceber sua ocorrência e amplitude; permitem que se identifiquem as causas e

efeitos entre os agentes estressores e as respostas biológicas; oferecem um panorama da resposta integrada dos organismos a modificações ambientais e permitem avaliar a efetividade de ações mitigadoras tomadas para contornar os problemas criados pelo homem.<sup>121</sup>

#### 2.5. Reservatório de Alagados

O Reservatório de Alagados é uma barragem artificial, Alagados é a designação utilizada para nomear a área inundada pelo represamento das águas do rio Pitangui, pertencente à bacia do rio Tibagi<sup>124</sup> por ocasião da construção de uma barragem, em 1929, pela Companhia Prada de Eletricidade S/A, com a finalidade de controlar a vazão do rio, possibilitando o aumento da capacidade de geração de energia elétrica pela usina Pitangui. Além do Rio Pitangui, que foi represado, vários outros deságuam nesse lago, destacando-se o Rio Jotuba e, de menor extensão, o Rio Catanduva, que no conjunto formam uma rede de drenagem, banhando uma área com aproximadamente 375,5 km². 125

Em 1967, o Serviço de Água e Saneamento de Ponta Grossa - SAS iniciou o "Projeto Alagados" que tinha por objetivo implantar o novo sistema de abastecimento de água para a cidade, aproveitando as águas dessa represa. Essa bacia hidrográfica é responsável pelo abastecimento de água à cidade de Ponta Grossa, sendo aproximadamente 38% provenientes do Reservatório de Alagados e o restante da captação, a jusante da barragem, diretamente do rio Pitangui, porém bem mais próximo da cidade, já no perímetro urbano. 126

O reservatório apresenta uma extensão de 10,7 km no trecho compreendido entre a barragem e a foz do Rio Pitangui e de 9,0 km da mesma barragem até a foz do rio Jotuba. As irregularidades do relevo e a sinuosidade das margens determinam larguras que variam de 200 a 800 metros. Portanto o Reservatório de Alagados tem extensão aproximada de 15 km, largura média de 500 metros e profundidade variando de 15 metros na região próxima à barragem e de 2 a 5 metros no restante da área. A vazão máxima do reservatório é de 13 m³/s e a vazão mínima de 6 m³/s, resultando em aproximadamente 9,4 m³/s de média, segundo dados da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Baseado nesses dados, o tempo de residência da represa seria de cerca de 43 dias. Baseado nesses

Em um estudo realizado pela SANEPAR em 2010, notou-se que 40% da bacia hidrográfica do Reservatório de Alagados é utilizado para agricultura anual, enquanto 20% da região é ocupada por floresta em estágio avançado, 5% por florestas em estágio inicial e 22% da área é destinada a pastagens e campos, remetendo à pecuária local. Para finalizar, 11% da bacia é constituída por mata ciliar. As regiões ao centro e na cabeceira da bacia apresentam

uma boa cobertura de mata ciliar ao redor dos córregos. Existem, porém, algumas regiões de corpos hídricos que estão com carência de mata ciliar ou outras irregularidades, como ocupação urbana das margens.<sup>129</sup>

Áreas de preservação permanente estão, em parte, comprometidas com o avanço da agricultura e das criações de animais próximas às nascentes, corpos hídricos e às margens do reservatório, que não se adéquam à legislação ambiental em vigência. Atividade de lazer, balneário, pesca, prática de esqui aquático e passeios de barcos a motor são corriqueiros, sendo o reservatório paulatinamente utilizado para irrigação, dessedentação de animais e, por fim, para abastecimento público. Atualmente as águas são captadas pela Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) responsável por aproximadamente 40% do abastecimento de água da cidade de Ponta Grossa. 129

Na região de estudo, pode ser observado que as condições antrópicas podem comprometer a qualidade e a quantidade da água destinada ao abastecimento público e aos animais domésticos e silvestres. A maior parte da bacia hidrográfica de Alagados é utilizada em atividades agrícolas, predominando o sistema de plantio direto. Outro problema encontrado na região é a ação dos agricultores que terceirizam com pessoas desinformadas a lavagem das sacarias de adubo químico em arroios que deságuam no reservatório, ocasionando eutrofização dos corpos hídricos. 126

As atividades agrícolas como o cultivo de soja, milho, feijão, trigo, cevada, aveia e sorgo e pecuárias como suinocultura, avicultura e bovinocultura são praticadas no entorno do reservatório e são as principais fontes de poluição e com o passar dos anos, o lago formado tornou-se eutrófico. A existência de um aterro de resíduos sólidos em Carambeí, próximo ao reservatório em estudo, também pode estar contribuindo para esta eutrofização. Neste aterro de Carambeí, a disposição é realizada diretamente no solo, sem nenhum processo de impermeabilização. Considerando que o solo é constituído de material de granulação variável, inconsolidado, friável e de fácil percolação de líquidos, o chorume produzido infiltra-se podendo atingir o lençol freático. 126

A região é caracterizada por agricultura mecanizada e com utilização de insumos agrícolas modernos, como a adubação química, sementes melhoradas, agrotóxicos e colheitadeiras. Os insumos são adquiridos pelos agricultores, cerca de 70%, através de cooperativas e o restante, 30%, através das revendas. As 27 adubações químicas são realizadas de acordo com a recomendação da análise do solo. 126

Atividades realizadas a céu aberto como áreas de exploração minerária caracterizada pela extração de bens minerais de utilização imediata na construção civil como areia, brita,

cascalho e saibro, de baixo valor agregado são feitos de forma clandestina e sem planejamento técnico, contribuindo com processos erosivos acentuados, resultando em considerável assoreamento no leito dos rios e da represa.<sup>132</sup>

Estudos já realizados no Reservatório de Alagados apresentaram indicações da presença de coliformes em quantidade elevada, bem como o desenvolvimento da eutrofização do lago. Crescimento excessivo de algas foi atribuído à expressiva quantidade de nutrientes, acelerada pela introdução dos esgotos domésticos e aqueles resultantes das atividades agropecuárias desenvolvidas nas bacias do rio Jotuba e Pitangui, seus tributários e demais córregos que deságuam diretamente no lago. Há também contribuição na eutrofização com o acúmulo de dejetos de bovinos e equinos, que são conduzidos diretamente aos corpos hídricos, devido ao excessivo volume e falta de manejo da condução dos excrementos a um local adequado por parte do pecuarista. Há la la manejo da condução dos excrementos a um local adequado por parte do pecuarista.

O Reservatório de Alagados apresenta grande variedade de peixes como lambaris (Astyanax spp), tilápias (Oreochromis niloticus), bagres (Luciopimelodus Platanus), traíras (Hoplias malabaricus), carpas (Cyprinus carpio) e carás (Geophagus brasiliensis). Os dois últimos são objeto de estudo deste trabalho devido sua abundância no reservatório, em relação às demais espécies citadas, facilidade de pesca e maior consumo pela população local.

A importância do Reservatório de Alagados como um dos principais recursos hídricos do estado do Paraná e da região dos Campos Gerais o qualifica como um ambiente prioritário para pesquisas sobre a qualidade de sua água, sedimento e peixes. A ocupação de suas margens com grandes áreas de plantio durante décadas representa uma grande preocupação sobre o grau de contaminação deste ambiente ocasionado por substâncias com grande potencial de toxicidade, sendo acumulativas na biota e no bento, representando uma ameaça à saúde humana.

Uma vez conhecidas a função e importância dos reservatórios e a interação dos contaminantes neste ambiente com os organismos aquáticos, avaliou-se o Reservatório de Alagados em Ponta Grossa/PR, tendo este trabalho de tese como os principais objetivos:

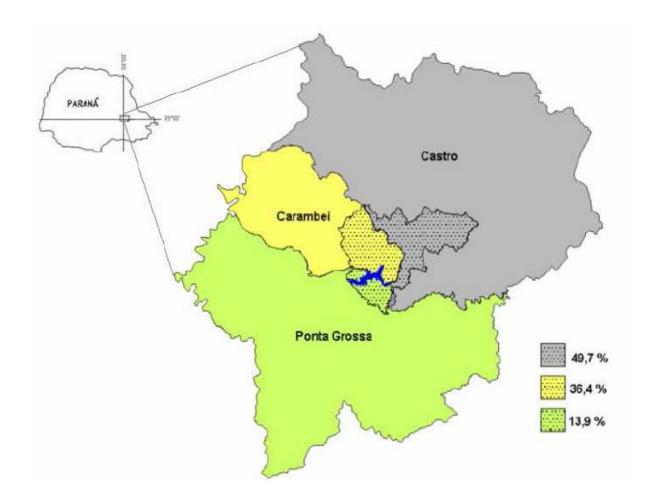
- 1. Caracterização da água do reservatório: realizar análises físico-químicas e microbiológicas na água do reservatório para compreender a dinâmica de possíveis contaminantes neste compartimento ambiental.
- **2. Quantificação de metais na água:** determinar os metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, na água do reservatório para comparar com a legislação e avaliar a interação deste compartimento ambiental com os organismos aquáticos.
- **3. Quantificação de metais no sedimento:** determinar, de forma total e biodisponível, os metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no sedimento do reservatório para comparar com a legislação e avaliar a interação deste compartimento ambiental com os organismos aquáticos.
- **4. Quantificação de metais em** *Geophagus brasiliensis*: determinar os metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em músculo, brânquias e figado de *Geophagus brasiliensis* do reservatório para comparar com a legislação para consumo por humanos.
- **5.** Avaliação das relações entre metais em *Geophagus brasiliensis:* realizar estudo sobre as relações existentes dos metais nos tecidos, sendo: músculo, fígado e brânquias, com o peso corporal, o tamanho e gênero da espécie.
- **6.** Avaliação da bioconcentração e bioacumulação em *Geophagus brasiliensis:* calcular e avaliar os fatores de bioconcentração e bioacumulação dos metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em *Geophagus brasiliensis* a partir das concentrações destes metais em água e sedimento, respectivamente.

- **7. Quantificação de metais em** *Cyprinus carpio*: determinar os metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em brânquias e figado de *Cyprinus carpio* do reservatório para compreender em qual tecido ocorre maior acumulação para uso da espécie como bioindicador.
- **8.** Avaliação das relações entre metais em *Cyprinus carpio:* realizar estudo sobre as relações existentes dos metais nos tecidos, sendo: fígado e brânquias, com o peso corporal, o tamanho e gênero da espécie.
- **9. Avaliação da bioconcentração e bioacumulação em** *Cyprinus carpio:* calcular e avaliar os fatores de bioconcentração e bioacumulação dos metais Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em *Geophagus brasiliensis* a partir das concentrações destes metais em água e sedimento, respectivamente.

## 4.1. Área de Estudo

A bacia hidrográfica do manancial de Alagados está inserida na região dos Campos Gerais, no quadrante sudeste do Paraná, quase totalmente no Primeiro Planalto, limitada pelas coordenadas geográficas 24°52' a 25°05' de latitude S e 49°46' a 50°06' de longitude W de Greenwich (UTM – Projeção Universal Transversa de Mercator: 592.000 a 624.000 e 7.226.300 a 7.249.800), serve de fonte de abastecimento de água e envolve a área espacial de três municípios do estado do Paraná, sendo distribuída em 13,9% no município de Ponta Grossa, 36,4% no município de Carambeí e 49,7% no município de Castro (Figura 2).

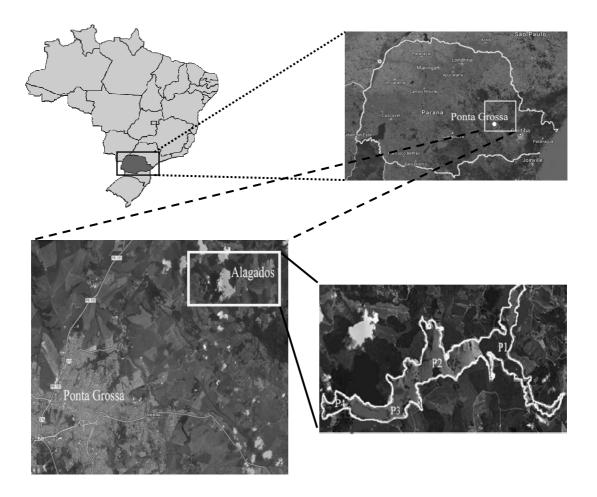
**Figura 2:** Distribuição da Bacia hidrográfica do Manacial de Alagados entre os municípios de Ponta Grossa, Carambeí e Castro.



Fonte: NUCLEAM, 2002. 126

A Figura 3 mostra o Reservatório de Alagados, nos Campos Gerais, e os 4 pontos de amostragem.

**Figura 3:** Mapa da Localização do Reservatório de Alagados em Ponta Grossa, Paraná/Brasil. Em destaque pontos de coleta: P1, P2, P3, P4.



Fonte: A Autora (Adaptação pelo Google Mapas)

# 4.2. Amostragem

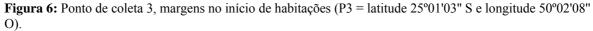
As coletas foram realizadas entre os meses de março e maio de 2013 com o auxílio de barco a motor, utilizado com autorização IAP (Instituto ambiental do Paraná), seguindo-se os critérios do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da CETESB<sup>135</sup> e Manual Técnico EPA.<sup>136</sup> As Figuras 4 a 7 mostram os pontos de coleta de água e sedimento do Reservatório de Alagados.

**Figura 4:** Ponto de coleta 1, alto do reservatório (P1 = latitude 24°59'40" S e longitude 49°59'36" O).

Fonte: A Autora

**Figura 5:** Ponto de coleta 2, margens com agricultura (P2 = latitude 25°00'23" S e longitude 50°00'46" O).







Fonte: A Autora

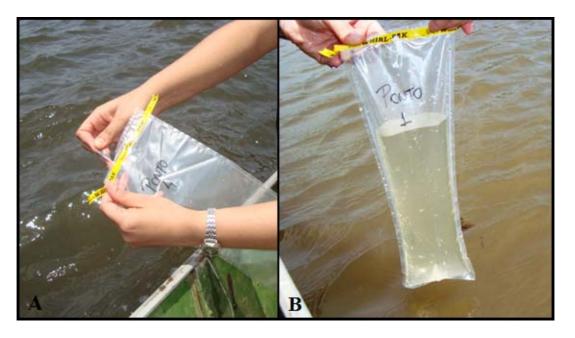
**Figura 7:** Ponto de coleta 4, próximo à barragem, no fim das habitações, em frente à Estação de Captação da SANEPAR (P4 = latitude 25°01'08" S e longitude 50°03'39" O).



# 4.2.1. Água

As amostras de água foram coletadas superficialmente no reservatório, em torno de 50 com de coluna d'água, e acondicionadas em saquetos de plástico estéril (Figura 8), para evitar a contaminação e interferências nas análises microbiológicas. Nas amostras para determinação de metais, por espectrometria de absorção atômica, adicionou-se ácido nítrico no momento da coleta, mantendo pH abaixo de 2 para conservação da mesma. Imediatamente após adição de ácido, colocaram-se as amostras em caixa de isopor com gelo a 4°C e posteriormente em laboratório, foram armazenadas em geladeira à 4°C até realização das análises. Coletou-se 3 litros de água em cada ponto de amostragem, sendo um litro para análises microbiológicas, outro litro para análises físico-químicas e o terceiro litro para análise de metais.

**Figura 8:** Coleta das amostras de água em saquetos de plástico. A) Abertura Saqueto estéril de amostragem; B) Amostra coletada.



Fonte: A Autora

#### 4.2.2. Sedimento

Para a coleta das amostras de sedimento utilizou-se coletor específico, metálico, tipo Ekman – Birge 225 cm² de área amostral em aço inox com acabamento jateado; mensageiro em inox, caixa para transporte e 15 metros de cabo 4 mm adaptado na extremidade de um medidor com haste longa de alumínio. Esta coleta foi realizada buscando o meio do

reservatório, portanto não foi próximo às margens, mas se buscou o nível mais profundo em cada ponto de coleta. O sedimento coletado foi superficial, ou seja, assim que o coletor tocou o fundo do reservatório, acionou-se a trava para fechar sua abertura e trazer o sedimento para a superfície, sendo profundidade do reservatório no ponto 1 de 2,60 m, no ponto 2 de 4,30 m, no ponto 3 de 6,50 m e no ponto 4 de 7,80 m.

As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro, anteriormente lavados com éter etílico e acetona, colocadas em caixa de isopor a 4°C no momento da coleta e posteriormente armazenadas em freezer à -20°C até realização das análises. A Figura 9 mostra o coletor utilizado na amostragem do sedimento.

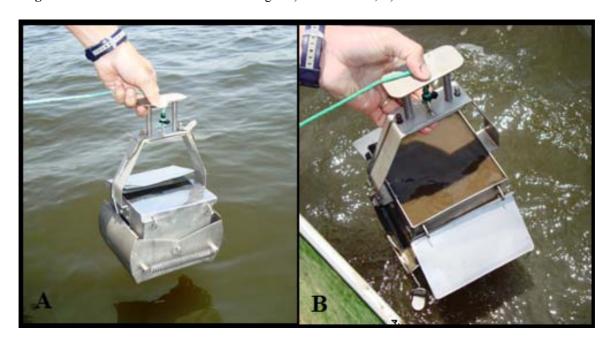


Figura 9: Coletor de sedimento Ekman – Birge. A) Coletor vazio; B) Coletor com amostra de sedimento.

Fonte: A Autora

#### 4.2.3. Peixe

Ao longo do Reservatório de Alagados cinquenta e cinco espécimes de carás, *Geophagus brasiliensis*, foram coletados utilizando tarrafa malha 5 e dezoito espécimes de carpa, *Cyprinus carpio*, foram coletados com rede de espera malha 10. A Figura 10 mostra um exemplar de *Geophagus brasiliensis* coletado no reservatório de Alagados e sua coleta é representada pela Figura 11. A Figura 12 ilustra uma amostra de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados.

Figura 10: Amostra de Geophagus brasiliensis do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

**Figura 11:** Coleta de *Geophagus brasiliensis* do Reservatório de Alagados. A) Preparo da tarrafa; B) Lançamento da tarrafa no reservatório; C) Tarrafa caindo sobre as águas do reservatório.



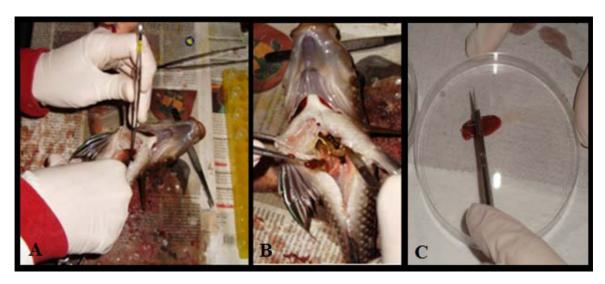


Figura 12: Amostra de Cyprinus carpio do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

Todos os peixes coletados foram anestesiados com MS-222 (1gL<sup>-1</sup>) e sacrificados por secção medular. Os peixes foram pesados e medidos antes da separação do figado, brânquias e músculo, nos carás e figado e brânquias nas carpas. Estes tecidos foram armazenados em freezer a -20°C e posteriormente liofilizados (Terroni ®), sendo armazenadas em dessecador até realização das digestões para análises. A Figura 13 ilustra a retirada do figado de um espécime de *Geophagus brasiliensis* do Reservatório de Alagados.

**Figura 13:** Amostragem do fígado de *Geophagus brasiliensis*. A) Abertura do espécime; B) Retirada do fígado; C) fígado do espécime para análise.



## 4.3. Determinações Físico-químicas e Microbiológicas

As análises de caracterização da água do Reservatório de Alagados são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Métodos utilizados para realização análises físico-químicas e microbiológicas na água do reservatório de Alagados.

DETERMINAÇÕES	MÉTODO		
Nitrito	Colorimétrico (4500B)*		
N Amoniacal (mgL <sup>-1</sup> )	Titrimétrico (4500-NH3 B)*		
Cloro livre (mgL <sup>-1</sup> )	Colorimétrico (4500G)*		
Fosfato (mgL <sup>-1</sup> )	Colorimétrico (4500P)*		
Sílica (mgL <sup>-1</sup> )	Colorimétrico (4500C)*		
Turbidez (NTU)	Nefelométrico (2130B)*		
Cor Verdadeira (uC)	Espectrofotométrico (2120C)*		
рН	pHmetro		
DBO5 (mgL <sup>-1</sup> )	Oximétrico (5210B)*		
$DQO (mgL^{-1})$	Espectrofotométrico (5220D)*		
$OD (mgL^{-1})$	Oximétrico (4500OG)*		
$ST (mgL^{-1})$	Gravimétrico (2540B)*		
$OG (mgL^{-1})$	Extração Soxhlet (5520D)*		
Dureza (mgL <sup>-1</sup> )	Complexométrico NBR 5761***		
CTM (UFCmL <sup>-1</sup> )	Petrifilm**		
C.p. (NMP100mL <sup>-1</sup> )	Tubos múltiplos (CETESB L5.213)		
CT (UFC100mL <sup>-1</sup> )	Membranas filtrantes (9222B)*		
E. Coli (UFC100mL <sup>-1</sup> )	Membranas filtrantes (9222B)*		

N: Nitrogênio; OD: Oxigênio Dissolvido; ST: Sólidos Totais; OG: Óleos e Graxas; CTM: Contagem Total de Mesófilos; C.p.: Clostridium perfringens; CT: Coliformes Totais; E. coli: Escherichia coli; UFC: unidade formado de colônia; NMP: nº mais provável.

Fonte: A Autora

## 4.4. Determinações de Metais

Para as amostras de água utilizou-se digestão pelo Método US-EPA 3005A, 140 conforme etapas principais apresentadas no Fluxograma 1. Para realização de digestão dos metais biodisponíveis no sedimento utilizou-se método descrito por Cotta et al. (2006) 141

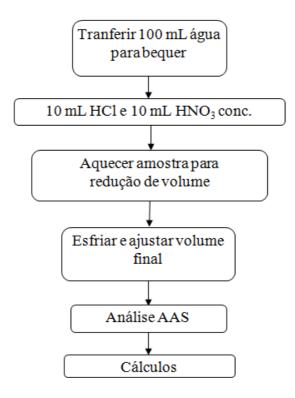
<sup>\*</sup>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999. 137

<sup>\*\*</sup>Vanderzant e Splitistoesser, 2001. 138

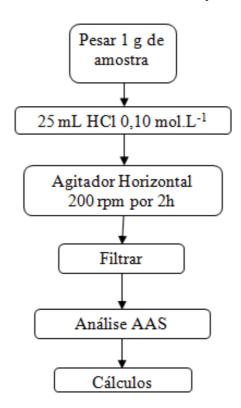
<sup>\*\*\*</sup>ABNT, 1984.139

conforme etapas principais apresentadas no Fluxograma 2. E para as amostras de sedimento totais e tecidos de peixes utilizou-se Método US-EPA 3050B<sup>142</sup> conforme etapas principais apresentadas no Fluxograma 3.

Fluxograma 1: Método de digestão de amostras de água do Reservatório de Alagados.



Fluxograma 2: Método de digestão de amostras de sedimento biodisponível do Reservatório de Alagados.



Homogeneização amostra. 0,5 gamostra em tubo digestor 10 mL HNO<sub>3</sub> 1:1 refluxo 2,5 ml HNO<sub>3</sub> e 10 mL HCl  $10 \, \mathrm{min}$ conc. refluxo 15 min 5 mL HNO3 conc. refluxo 30 Filtrar e lavar com 5 mL min, repetir até dig. completa HCl quente e 20 mL água quente Evaporar até 5 mL -Adicionar 5 mL HCl e esfriar aquecer 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, Análise GFAAS continuar até parar sair bolhas Reduzir volume a 5 mL e add 10 mL Cálculos HCl conc. refluxo por 15 min Análise FAAS Filtrar e aferir volume

Fluxograma 3: Método de digestão de amostras de sedimento total e peixes do Reservatório de Alagados.

As digestões foram realizadas em triplicata para cada amostra, com realização de branco. Quantificaram-se os metais cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), prata (Ag), chumbo (Pb), níquel (Ni), alumínio (Al) e arsênio (As). Sendo realizadas curvas analíticas com os padrões dos elementos citados. Para o

preparo das soluções padrão utilizou-se água ultrapura (Ultrapurificador de Água e Osmose Reversa Gehaka<sup>®</sup>) e as soluções estoque de 1000 mgL<sup>-1</sup> Qhemis High Purity<sup>®</sup> (Tabela 2).

Tabela 2: Soluções padrão de metais utilizadas nas análises de absorção atômica.

Metais	Padrão	Rastreado ao SRM/NIST-USA
Ag	PAAG 1000-0125	928
Al	PAAL 1000-0125	928
As	PAAS 1000-0125	928
Cd	PACD 1000-0125	928
Co	PACO 1000-0125	928
Cr	PACR 1000-0125	136f
Cu	PACU 1000-0125	136f
Fe	PAFE 1000-0125	928
Mn	PAMN 1000-0125	928
Ni	PANI 1000-0125	928
Pb	PAPB 1000-0125	928
Zn	PAZN 1000-0125	928

<sup>\*</sup> SRM: Standard Reference Material; NIST: National Institute of Standards and Technology of USA.

Fonte: A Autora

As determinações de arsênio, para amostras sólidas, e demais metais para as amostras de água, foram conduzidas com um espectrômetro de absorção atômica (Varian<sup>®</sup>, AA 240Z), com atomização eletrotérmica em forno de grafite (modelo GTA 120), equipado com corretor Zeeman transversal para correção de fundo, amostrador automático (modelo PSD 120). Utilizou-se lâmpada de catodo-oco e argônio como gás inerte de arraste num fluxo de 0,3 Lmin<sup>-1</sup>. Tubos de grafite recobertos piroliticamente foram utilizados em todas as determinações. Utilizou-se esta técnica para o As e metais em água, devido características da superficie de atomização adequada da técnica, tendo um programa de aquecimento da amostra seletivo que busca a minimização dos interferentes de matriz, detectando menores quantidades de metais nas amostras, portanto mais sensível.

As determinações dos demais metais, para as amostras sólidas, foram conduzidas em espectrômetro de absorção atômica de chama (Varian<sup>®</sup>, AA 240FS), utilizando como acessório o sistema diluidor automático SIPS, equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo e lâmpadas de catodo-oco para cada elemento (Tabela 3). Utilizou-se chama

redutora óxido nitroso/acetileno, com fluxo de 10,24 Lmin<sup>-1</sup> e 6,95 Lmin<sup>-1</sup>, respectivamente para o metal alumínio e chama oxidante de ar/acetileno, com fluxo de 13,50 Lmin<sup>-1</sup> e 2,00 Lmin<sup>-1</sup>, respectivamente, para os demais metais.

Tabela 3: Parâmetros instrumentais e faixas de calibração utilizadas para análise de absorção atômica.

Metais	Intensidade de Corrente (mA)	Comprimento de Onda (nm)	Largura da Fenda (nm)	Faixa de Calibração (µgmL <sup>-1</sup> )
Ag	4	328,1	0,5	0,02 - 10,00
Al	10	309,3	0,5	0,30 - 250,00
As	10,0	193,7	0,5	0,03 - 150,00
Cd	4	228,8	0,5	0,02 - 3,00
Co	7	240,7	0,2	0,05 - 15,00
Cr	7	357,9	0,2	0,06 - 15,00
Cu	10	324,8	0,5	0,03 - 10,00
Fe	5	248,3	0,5	0,06 - 15,00
Mn	5	279,5	0,2	0,02 - 5,00
Ni	4	232	0,2	0,10 - 20,00
Pb	10	217	1	0,10 - 30,00
Zn	5	213,9	1	0,01 - 2,00

Fonte: A Autora

#### 4.5. Fator de Bioconcentração (FBC)

O fator de bioconcentração (FBC) é resultado da absorção, distribuição e eliminação de uma substância em todo o organismo após a exposição através da água.  $^{143}$  O cálculo foi realizado pela razão entre a concentração do metal encontrado no tecido do peixe ( $M_{tecido}$ ), expresso em  $\mu gg^{-1}$  peso seco, pela concentração do metal encontrado na água ( $M_{água}$ ), expresso como  $\mu gmL^{-1}$ :

$$FBC=M_{tecido}/M_{água}$$
 (Eq. 1)

## 4.6. Fator de Bioacumulação (FBA)

O fator de bioacumulação (FBA) é utilizado para determinar a tendência da acumulação de um dado composto/elemento a partir do alimento ou sedimento, 144 tendo sido

calculado como a razão entre a concentração do metal encontrado no tecido do peixe ( $M_{tecido}$ ) pela concentração do metal encontrado no sedimento ( $M_{sedimento}$ ), expressos em  $\mu gg^{-1}$ :

$$FBA = M_{\text{tecido}}/M_{\text{sedimento}}$$
 (Eq. 2)

#### 4.7. Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os softwares Action – versão 2.7, ASSISTAT 7.7 beta, R Project for Statistical Computing e PAST – versão 3.04. 145

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para analisar a normalidade da distribuição de dados de metais em *Geophagus brasiliensis*.

Análise de Variância (ANOVA) com Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) através do teste de Tukey foi utilizado para testar as diferenças significativas entre as concentrações médias de metais entre músculo, brânquias, fígado, peso corporal, tamanho e gênero do *G.brasiliensis*. Para os conjuntos de dados que não seguem a distribuição normal, utilizou-se teste não paramétrico de Mann-Whitney para identificar todas as possíveis diferenças entre as amostras.<sup>146</sup>

Análise de Variância (ANOVA - One Way) com teste de Tukey foi utilizada para testar as diferenças significativas entre as concentrações médias de metais entre brânquias, fígado, peso corporal, tamanho e gênero de *Cyprinus carpio*. O coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado para avaliar as correlações significativas existentes entre as variáveis analisadas. Realizou-se Análise de Componentes Principais (ACP) das brânquias e fígado de *C. carpio*.

Valores inferiores a 0,01 (1%) foram considerados como sendo estatisticamente significativos (P < 0,01) apresentando 99% de confiança, assim como valores inferiores a 0,05 (5%), ou seja, P < 0,05, apresentando 95% de confiança.

#### 4.8. Verificação da Exatidão da Metodologia

A exatidão do método de digestão proposto para análise de metais em *Geophagus* brasiliensis e Cyprinus carpio foi verificada a partir da análise de material de referência certificado por European Reference Materials ERM-CE278 (tecido de mexilhão) do Instituto

para Materiais de Referência e Medidas da Europa (Institute for Reference Materials and Measurements – IRMM), contendo os metais As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn.

Para o sedimento, avaliou-se a exatidão do método de digestão proposto para análise de metais por material de referência certificado MESS-3 (sedimento marinho) do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (National Research Council Canada – NRCC) contendo os metais Cu, Mn, Zn, Co, Cr, Cd, Pb e Ni.

Para que o método seja considerado satisfatório é necessário que a técnica analítica apresente sensibilidade adequada para quantificação daqueles elementos presentes em menores quantidades, neste sentido, os Limites de Detecção e Limites de Quantificação dos metais analisados foram avaliados pela técnica de absorção atômica e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) dos metais analisados.

	Amostras Sólidas			Amostras Líquidas		
Metais	Coeficiente de Correlação (r)	LD (µgg <sup>-1</sup> )	LQ (µgg <sup>-1</sup> )	Coeficiente de Correlação (r)	LD (µgmL <sup>-1</sup> )	LQ (µgmL <sup>-1</sup> )
Ag	0,9987	0,1094	0,3047	0,9981	0,0065	0,0071
Al	0,9995	2,1429	7,1429	0,9989	0,1826	0,2341
As	0,9998	0,0533	0,1576	0,9995	0,1213	0,2376
Cd	0,9994	0,0018	0,0059	0,9989	0,0018	0,0059
Co	0,9997	0,0171	0,1902	0,9987	0,0041	0,0050
Cr	0,9989	0,1034	0,3448	0,9981	0,0182	0,0201
Cu	0,9998	0,2691	0,8969	0,9988	0,0027	0,0038
Fe	0,9994	0,9164	3,0548	0,9991	0,6092	0,9125
Mn	0,9999	0,1613	0,5376	0,9992	0,0216	0,0304
Ni	0,9996	0,0612	0,2041	0,9997	0,0046	0,0061
Pb	0,9986	0,1637	0,5455	0,9989	0,0264	0,0522
Zn	0,9997	0,2163	0,7209	0,9996	0,0022	0,0037

# 5.1. Caracterização Físico-Química e Microbiológica da Água do Reservatório de Alagados

Do ponto de vista biológico, os reservatórios constituem uma rede interativa dinâmica e complexa entre os organismos e o seu ambiente físico-químico, resultado de permanentes processos de respostas às funções de forças climatológicas e aos efeitos produzidos pela manipulação do sistema de barragens.<sup>39</sup> Os resultados físico-químicos e microbiológicos da água do Reservatório de Alagados nos quatro pontos amostrados são apresentados na Tabela 5.

A Tabela 5 mostra os resultados das análises comparadas com os limites permitidos pela legislação, <sup>147</sup> assim é possível observar que cloro livre teve valores acima nos quatro pontos amostrados. Chama-se cloro livre o cloro presente na água nas formas do ácido hipocloroso (HOCl) ou do íon hipoclorito (OCl). O cloreto é o ânion Cl que se apresenta nas águas subterrâneas através de solos e rochas, nas águas superficiais a presença de íon cloro era utilizada como indicador da contaminação por esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 6 g de cloreto por dia, podendo-se associar a elevação do nível de cloro livre em um rio com o lançamento de esgotos sanitários. Hoje, porém, o teste microbiológico de coliformes é mais preciso para esta função. O íon cloro apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocar alterações na pressão osmótica em células de microrganismos. <sup>148</sup>

Portanto a presença de cloro livre elevada no Reservatório de Alagados pode indicar que existe contaminação oriunda de esgotos sanitários e/ou dejetos de animais. Isto pode ser comprovado pela análise de Coliformes totais que também teve valores acima do limite máximo permitido nos quatro pontos de amostragem do reservatório. Estudos já realizados no Reservatório de Alagados apresentaram indicações da presença de coliformes em quantidade elevada, bem como o desenvolvimento da eutrofização do lago, com crescimento excessivo de algas. Este crescimento de algas é atribuído à expressiva quantidade de nutrientes, acelerada pela introdução dos esgotos domésticos e aqueles resultantes das atividades agropecuárias desenvolvidas nas bacias do rio Jotuba e Pitangui, seus tributários e demais córregos que deságuam diretamente no lago. 149

Os cursos d'água apresentam vida microbiológica bem determinada, importante na autorregeneração e detoxificação destes sistemas. Todavia, quando esta água é contaminada

com esgotos domésticos, passa a apresentar bactérias do gênero coliformes, que atuam como indicadores de poluição de origem fecal, pois ocorrem em grande número na flora intestinal humana e de animais de sangue quente. 148

Tabela 5: Resultados caracterização físico-química e microbiológica da água do Reservatório de Alagados.

DETERMINAÇÕES	P1	P2	P3	P4	CONAMA
Nitrito	ND	ND	ND	ND	máx. 1,0 mg.L <sup>-1</sup>
N Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	$0,95 \pm 0,03$	$0,72\pm0,02$	$0,61 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$	máx. 3,7 mg.L <sup>-1</sup>
Cloro livre (mg.L <sup>-1</sup> )	$0,13 \pm 0,02$	$0.11 \pm 0.04$	$0,1 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,02$	0,01 mg.L <sup>-1</sup>
Fosfato (mg.L <sup>-1</sup> )	$9,5 \pm 0,12$	$6,6\pm0,02$	$5,9 \pm 0,15$	$6,1 \pm 0,20$	_
Sílica (mg.L <sup>-1</sup> )	$26,0 \pm 0,15$	$9,4 \pm 0,20$	$7,1 \pm 0,31$	$7,2 \pm 0,25$	-
Turbidez (NTU)	$14,2 \pm 0,08$	$13,6 \pm 0,02$	$10,9 \pm 0,21$	$11,1 \pm 0,42$	máx. 100 UNT
Cor Verdadeira uC	$79,0 \pm 1,00$	$99,0 \pm 2,64$	$84 \pm 2{,}00$	$82 \pm 1,00$	máx. 75 mg Pt/L
рН	$6,51 \pm 0,67$	$6,64 \pm 0,58$	$6,69 \pm 0,52$	$6,75 \pm 0,48$	6,00 a 9,00
DBO5 (mg.L <sup>-1</sup> )	$2,5\pm0,07$	$2,61 \pm 0,05$	$2,95\pm0,09$	$3,4 \pm 0,08$	máx. 10 mg.L <sup>-1</sup>
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	$28,0 \pm 1,73$	$31,0 \pm 1,52$	$32,0 \pm 1,00$	$32,0 \pm 2,16$	_
$OD (mg.L^{-1})$	$8,09 \pm 0,66$	$8,48 \pm 0,30$	$8,\!81\pm0,\!70$	$9,17 \pm 0,52$	Sup. a 5 mg.L <sup>-1</sup>
$ST (mg.L^{-1})$	$70,0 \pm 2,35$	$54,0 \pm 2,90$	$48,0 \pm 1,60$	$43,0 \pm 2,15$	$500 \text{ mg.L}^{-1}$
$OG(mg.L^{-1})$	$0,75\pm0,02$	$0,55 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,08$	$0,\!49\pm0,\!09$	Ausente
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	$26,0 \pm 1,09$	$28,0 \pm 1,17$	$24,0 \pm 2,06$	$20,0 \pm 1,80$	_
CTM (UFC/mL)	$844,0 \pm 50,33$	$1309 \pm 71,52$	$841,0 \pm 13,22$	$1089,0 \pm 60,27$	_
<i>C.p.</i> (NMP/100mL)	$1100,0 \pm 30,12$	$2200,0 \pm 50,22$	$300,0 \pm 33,18$	$800,0 \pm 48,16$	_
CT (UFC/100mL)	$2000,0 \pm 50,35$	$1300,0 \pm 80,31$	$2500,0 \pm 73,28$	$2600,0 \pm 65,25$	máx. 1000/100mL
Colifagos (UFP/100mL)	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	_
E. Coli (UFC/100mL)	$64,0 \pm 10,22$	$26,0 \pm 15,18$	$10,0 \pm 2,15$	$15,0 \pm 1,20$	

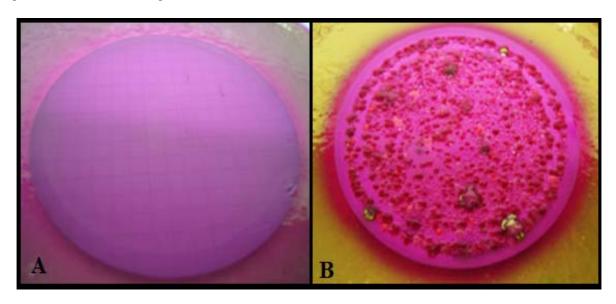
N: Nitrogênio; OD: Oxigênio Dissolvido; ST: Sólidos Totais; OG: Óleos e Graxas; CTM: Contagem Total de Mesófilos; C.p.: Clostridium perfringens; CT: Coliformes Totais; E. coli: Escherichia coli; CV: Cor Verdadeira; DBO5: Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias; DQO: Demanda Química de Oxigênio.

P1: Ponto Coleta 1; P2: Ponto Coleta 2; P3: Ponto Coleta 3; P4: Ponto Coleta 4. Média±DP (n=3); ND: Não Detectado

Fonte: A Autora

A presença de coliformes é usada como indicador sanitário, pois, apesar de não serem patogênicas em sua maioria, indicam que o ecossistema foi contaminado com esgoto e assim, outros patógenos podem estar presentes, causando transmissão de doenças à comunidade. Como ocorre no Reservatório de Alagados que apresenta microrganismos patogênicos como a *E. coli*, encontrada nos quatro pontos amostrados (Figura 14).

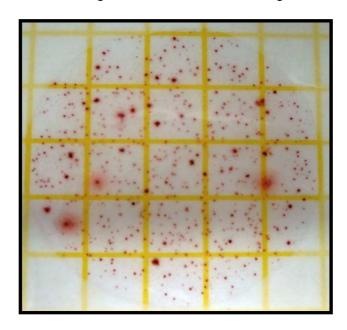
**Figura 14:** Filtro utilizado na análise de *E. coli*. A) análise realizada em água potável; B) análise realizada na água do Reservatório de Alagados.



Fonte: A Autora

As análises microbiológicas realizadas mostram que há uma alta contagem de microrganismos mesófilos (CTM) nas águas do reservatório (Figura 15) e que há uma variação destes microrganismos no curso do reservatório, sendo indicadores de bactérias em geral.

Figura 15: Petrifilm ilustrando microrganismos mesófilos aeróbios na água do Reservatório de Alagados.



Os reservatórios são habitados normalmente por muitos tipos de bactérias que são importantes porque se alimentam de matérias orgânicas e consomem a carga poluidora lançada na água. Elas são as principais responsáveis pela autodepuração - limpeza do rio. Quando um rio recebe esgoto, passa a ter outros tipos de bactérias que não são da água e podem causar doenças às pessoas. Portanto também se realizou análise de colifagos e *Clostridium perfringens*.

Colifago é o nome genérico aplicado a bacteriófagos que atacam bactérias do grupo coliforme. Acredita-se que se os colifagos estejam presentes sempre que as bactérias coliformes são isoladas. Atualmente, a detecção de níveis de bacteriófagos na água poluída por esgoto tem sido proposta por diversos autores como forma de avaliar o nível de contaminação dessa água. A descrição de uma correlação entre níveis de colifagos e coliformes tem estabelecido a importância do bacteriófago como um indicador de contaminação fecal. Apesar de altas contagens de coliformes, os resultados de colifagos no reservatório mostraram-se menores que 1 UFC/100 mL. Já os resultados de *Clostridium perfringens* tiveram altos valores.

O *C. perfringens* é uma bactéria considerada como parte da microbiota intestinal normal do homem e de animais. <sup>151</sup> As células vegetativas de *C. perfringens* encontram no intestino condições adequadas para sua esporulação, os esporos são eliminados nas fezes e dessa forma chegam ao meio aquático onde apresentam excepcional longevidade, em função da grande resistência a condições ambientais desfavoráveis. Por este motivo são úteis na detecção de contaminação fecal remota, em situações nas quais outros indicadores, como *Escherichia coli*, já não se encontrariam presentes. <sup>152</sup> Desta forma estes resultados só comprovam que há contaminação no Reservatório de Alagados, provavelmente e principalmente por dejetos de animais, devido reservatório apresentar atividade pecuária intensiva. <sup>126</sup>

A Tabela 5 também apresenta valores acima do permitido pela resolução CONAMA 357 para as análises físico-químicas: óleos e graxas e cor verdadeira. Os óleos e graxas são constituintes importantes das águas residuárias, geralmente provem dos alimentos e constituem um grupo de compostos significativos, principalmente na composição dos esgotos municipais. Em águas naturais, a presença de óleos e graxas pode ser resultado da decomposição do zooplancton, das formas superiores de vida aquática, despejos industriais e sanitários ou como fração livre de petróleo em solução, onde pode formar uma película na interface da água ar causando danos à vegetação aquática e, em geral a todas as formas de vida aquática em função de dificultar a aeração superficial, podendo ocorrer acúmulo de óleos

e graxas nas margens dos outros cursos d'água, afetando diretamente todo ecossistema envolvido. Uma das principais características dos óleos e graxas é a sua alta resistência à degradação em meio anaeróbio. Assim, as águas do Reservatório de Alagados podem ter apresentado óleos e graxas acima do estabelecido por estes motivos e também pela utilização de barcos a motor para pesca e lazer.

Cor de uma amostra de água é o grau de redução de intensidade que ocorre com a luz ao atravessá-la, devido à presença de sólidos dissolvidos, tais como coloides orgânicos: contaminação natural (ácido húmico, ácido fúlvico); efluentes industriais (indústrias de celulose e papel – lignina e celulose, indústrias têxteis – anilinas, curtumes – tanino) e colóides inorgânicos: Ferro e Manganês. A cor da água é consequência de substâncias dissolvidas. Quando pura, e em grandes volumes, a água é azulada. Quando rica em ferro, é arroxeada. Quando rica em manganês, é negra e, quando rica em ácidos húmicos, é amarelada. 148

Assim a cor da água no reservatório em estudo está acima do permitido pela legislação, e apesar de estarem dentro dos limites estipulados, sólidos totais, sílica e turbidez se associam à cor das águas. A turbidez das águas naturais superficiais é decorrente do carreamento de solos (processos erosivos em estações chuvosas), esgotos sanitários e efluentes industriais e fontes difusas (áreas urbanas e rurais). A água fica turva quando recebe certa quantidade de partículas que permanecem, por algum tempo, em suspensão e podem ser do próprio solo quando não há mata ciliar, ou provenientes de atividades minerarias, como portos de areia, exploração de argila indústrias, ou mesmo de esgoto das cidades.

O Reservatório de Alagados possui extração de bens minerais como areia e saibro 133 que podem influenciar nos parâmetros analisados. A sílica no ambiente aquático é proveniente principalmente da decomposição de minerais como silicato de alumínio, frequentes em rochas sedimentares 1 e a medição dos sólidos totais é importante para definir as condições ambientais baseadas nas premissas de que estes sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática em geral, podendo danificar os leitos de desova de peixes, reterem bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, resultando em decomposição anaeróbia.

Com relação á matéria orgânica presente nos sedimentos, a decomposição pode ocorrer tanto por processos aeróbios como anaeróbios. O processo de decomposição desses materiais pode ocorrer ainda na coluna de água, durante o processo de sedimentação. Estes processos ocorrem de forma mais significativa nas camadas mais profundas da coluna de água, consumindo parte ou totalmente o oxigênio disponível neste ambiente. Com a degradação da matéria orgânica são liberados novamente para o meio líquido os nutrientes

nela presentes, como nitrogênio, fósforo, cátions e outros. Esses elementos normalmente são liberados em formas solúveis e são rapidamente incorporados à dinâmica físico-química da água intersticial do sedimento.<sup>154</sup>

Portanto, outros parâmetros foram analisados nas águas do Reservatório de Alagados, conforme Tabela 5. A dureza foi medida para avaliar a água corrente em relação aos íons de metais alcalino-terrosos, especialmente cálcio e magnésio, onde se verificou que os valores são baixos. O fosfato foi analisado na água do reservatório devido sua origem natural ser devido à dissolução de compostos do solo, carregados pela chuva (lixiviação) e pela decomposição de matéria orgânica e sua origem antrópica ser devido aos despejos industriais e domésticos, aos detergentes, fertilizantes e são eliminados nos excretas dos animais no pastoreio e dessedentação, como relatado no Reservatório de Alagados, 155 sendo de grande importância para avaliação do reservatório, pelo estudo do fosfato ter importância ambiental em função de seu papel no processo de eutrofização. 156

Não há limites de fosfato exigidos pela legislação para comparação, mas é possível observar que há maiores concentrações de fosfato no ponto 1 do reservatório em estudo, ocorrendo decréscimo nos demais pontos amostrados. Isto provavelmente ocorreu pela influência da criação de suínos nas regiões próximas ao ponto 1,<sup>157</sup> devido efluentes gerados por este tipo de criação e sua infiltração e carreamento para o reservatório. O fosfato detectado também pode ser proveniente de adubos, a base de fósforo, ou da decomposição de materiais orgânicos e esgoto.

Avaliaram-se também as concentrações de nitrogênio amoniacal e nitrito que ficaram dentro dos limites da resolução CONAMA 357. Esta avaliação é importante devido nitrogênio amoniacal ser uma substância tóxica não persistente e não cumulativa e, sua concentração, que normalmente é baixa, não causa nenhum dano fisiológico aos seres humanos e animais, entretanto grandes quantidades podem causar sufocamento de peixes. Nitrogênio amoniacal, indica dejetos de origem animal e vegetal. À medida que vão ocorrendo os processos de autodepuração, no corpo d'água, o nitrogênio amoniacal vai sendo oxidado a nitrito e posteriormente a nitrato. 148

Não ocorreu detecção de nitrito nas amostras. Nitrito, íon NO<sup>2-</sup>, é uma forma intermediária do nitrogênio, que pode resultar tanto da oxidação da amônia pelos Nitrosomonas em condições aeróbias, como da redução de nitratos em condições anaeróbias. Dificilmente a concentração de nitritos em águas naturais ou em águas residuárias passa de 1 mgL<sup>-1</sup>, e em geral as águas naturais têm menos de 0,1 mgL<sup>-1</sup>, mas pode atingir altas concentrações em águas profundas. <sup>158</sup>

A DBO<sub>5</sub>, DQO e OD também foram avaliados, cujos valores ficaram dentro dos limites estipulados, conforme resultados exibidos na Tabela 5, sendo importante esta avaliação devido DBO ser a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável, ou seja, a DBO indica que quanto maior o valor de DBO, maior serão os níveis de matéria orgânica na amostra.

DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico, o aumento da concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial. E os níveis de OD também indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática. Águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. 159

A Figura 16 mostra a Análise de Componentes Principais (ACP ou PCA) dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados nas águas do Reservatório de Alagados relacionando com os quatro pontos de amostragem.

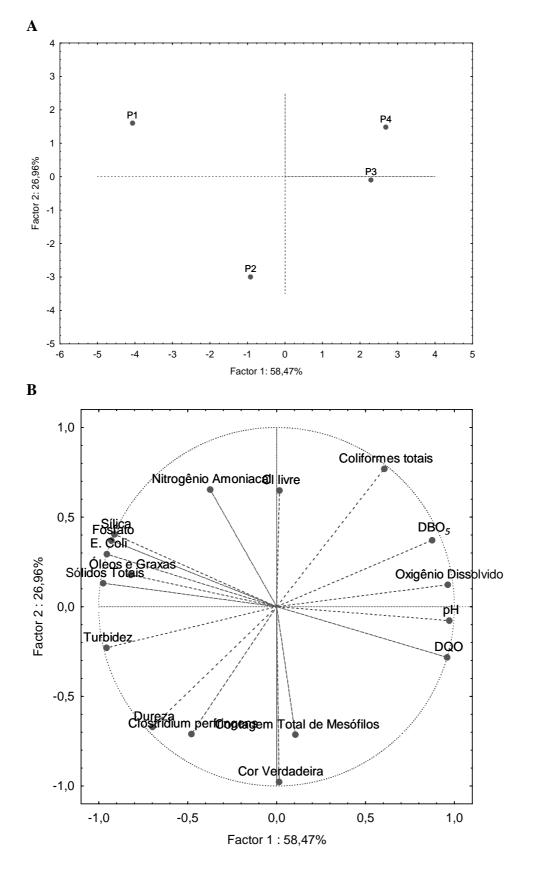
Pela Figura 16 e Tabela 5 pode-se perceber que o Ponto 1 apresenta maiores concentrações de Nitrogênio amoniacal, fosfato, sílica, sólidos totais, óleos e graxas e *E. coli*, provavelmente por este ponto de amostragem estar mais próximo de criações pecuárias e ter mais baixo nível de água.

O Ponto 2 apresentou maiores contagem de microrganismos, sendo CTM e *C. perfringens* e cor verdadeira. Este ponto possui maior quantidade de margens com agricultura, podendo ter sido obtidos estes resultados devido grande adubagem no local para plantio.

O Ponto 3 e 4 apresentaram concentrações semelhantes para os resultados de DQO, pH e OD. No Ponto 4, DBO<sub>5</sub> e Coliformes totais tiveram seus maiores valores, sendo este ponto a barragem, fim das margens com habitações, entretanto ao longo do reservatório, nos demais pontos amostrados, ocorreram valores semelhantes destes parâmetros, indicando que todo reservatório possui contaminação e não apenas o Ponto 4.

Os resultados gerais evidenciam possíveis contaminações oriundas de esgotos sanitários, excrementos de animais, adubos e fertilizantes químicos. O reservatório de Alagados é circundado por grandes criações de suínos, bovinos e aves que podem influenciar nestes resultados obtidos. E por ser um reservatório em estágio eutrófico, apresenta maior quantidade de matéria orgânica em suspensão e nos sedimentos.

**Figura 16:** Análise de Componentes Principais dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água dos 4 pontos amostrados no Reservatório de Alagados.A) Pontos amostrados; B) Distribuição dos parâmetros.



A consequência aguda da eutrofização é um imediato desequilíbrio do balanço do oxigênio dissolvido na água, em consequência do aumento da população de algas e plantas a demanda por oxigênio aumenta. Nessa situação, ocorre a solubilização do fosfato, aumentando a concentração de gás sulfídrico, metano e amônia. Além disso, pode haver a floração de cianobactérias que produzem fortes odores e sabores à água e eventual liberação de toxinas e mortandade de peixes e outros animais. 160,161 Floração de cianobactérias foi relatada no Reservatório de Alagados sugerindo correlação com os parâmetros físico-químicos analisados. 149 Desta forma é importante conhecer a dinâmica físico-química e microbiológica do reservatório, caracterizar o ambiente para entender as relações existentes com os organismos vivos que nele habitam.

# 5.2. Concentração de Metais no Reservatório de Alagados

# 5.2.1. Concentração de Metais em Amostras de Água

Os resultados da análise dos metais nas amostras de água do Reservatório de Alagados nos quatro pontos amostrados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração de metais nas amostras de água do reservatório de Alagados nos 4 pontos de coleta.

Metais (ugmL <sup>-1</sup> )	P1	P2	Р3	P4	CONAMA (ugmL <sup>-1</sup> )
Ag	$0,0101 \pm 0,0070$	$0,0070 \pm 0,0002$	$0,0076 \pm 0,0007$	$0,0103 \pm 0,0011$	máx. 0,01
Al	ND	ND	ND	ND	máx. 0,1
As	ND	ND	ND	ND	máx. 0,01
Cd	$0,0021 \pm 0,0007$	$0,0018 \pm 0,0001$	$0,0020 \pm 0,0003$	$0,0021 \pm 0,0003$	máx. 0,001
Co	$0,0153 \pm 0,0012$	$0,0039 \pm 0,0006$	$0,0169 \pm 0,0019$	$0,0197 \pm 0,0018$	máx. 0,05
Cr	$0,0240 \pm 0,0016$	$0,0214 \pm 0,0012$	$0,0254 \pm 0,0015$	$0,0231 \pm 0,0011$	máx. 0,05
Cu	$0,0040 \pm 0,0019$	$0,0075 \pm 0,0013$	$0,0067 \pm 0,0010$	$0,0061 \pm 0,0009$	máx. 0,009
Fe	$2,5392 \pm 0,0186$	$1,8916 \pm 0,0270$	$1,6019 \pm 0,0112$	$1,5745 \pm 0,0125$	máx. 0,3
Mn	$0.0342 \pm 0.0014$	$0,0436 \pm 0,0013$	$0,0528 \pm 0,0011$	$0,0607 \pm 0,0110$	máx. 0,1
Ni	$0,0067 \pm 0,0009$	$0,0075 \pm 0,0022$	$0,0070 \pm 0,0009$	$0,0068 \pm 0,0013$	máx. 0,025
Pb	ND	ND	ND	ND	máx. 0,01
Zn	$0,0081 \pm 0,0007$	$0,0072 \pm 0,0008$	$0,0073 \pm 0,0010$	$0,0041 \pm 0,0006$	máx. 0,18

média±DP (n=3); ND: Não Detectado

Avaliando a Tabela 6, relativa aos quatro pontos amostrados, verifica-se que apenas a concentração de Fe e Cd apresentam concentrações acima do limite máximo permitido pela resolução CONAMA<sup>147</sup>. Nos pontos 1 e 4 a concentração de Ag atinge o limite máximo permitido. Os metais Cu, Mn, Zn, Co, Cr e Ni tiveram suas concentrações abaixo dos limites estipulados pela CONAMA e pela US-EPA<sup>162,163</sup> nos quatro pontos de amostragem. E os metais Pb, Al e As não foram detectados pelas técnicas utilizadas. Chumbo e alumínio são pouco solúveis em pH levemente ácido, como é o caso do reservatório de Alagados, e tendem a formar precipitados na presença de outros íons, podendo estar presentes em pontos isolados, bem como ocorrerem como um gradiente em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica empregada neste trabalho.

A Figura 17 mostra a média das concentrações dos metais analisados em amostras de água dos quatro pontos de coleta do reservatório.

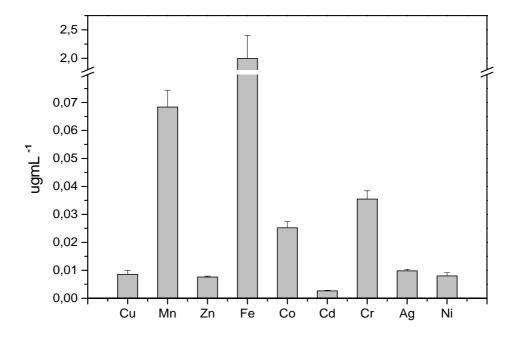


Figura17: Concentração média de metais em amostras de água do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

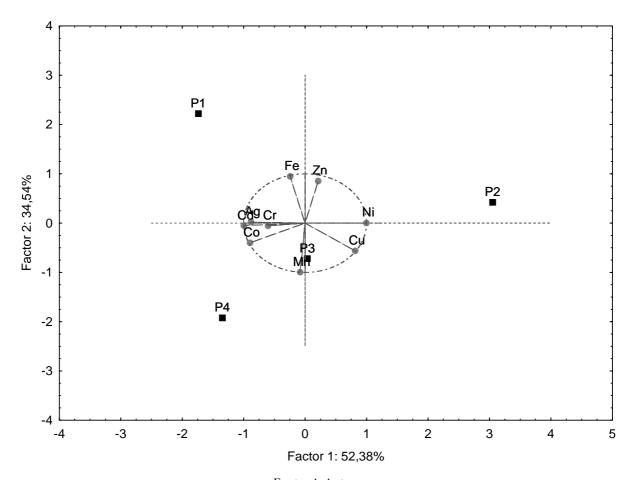
Avaliando a Figura 17 é possível verificar a diferença nas concentrações de cada metal detectado nas amostras de água do Reservatório de Alagados. Portanto a tendência geral global de metais na água segue a seguinte ordem: Fe > Mn > Cr > Co > Ag > Cu > Ni > Zn > Cd. Percebe-se que Fe apresenta elevada concentração em relação aos demais metais

quantificados. O ferro é considerado importante elemento constituinte dos solos e substratos rochosos, considerados compostos naturais das águas, é um metal essencial ao organismo, entretanto em altas concentrações, como na água do Reservatório de Alagados, pode causar danos à saúde.

E apesar do Cd ser o metal com menor concentração na água do reservatório, seus níveis estão acima da legislação. Na sistematização de liberação de metais para o ambiente, numa análise genérica, sabe-se que o cádmio é encontrado nas águas naturais devido uso como inseticida, além de vários outros fatores. Não apresenta nenhuma qualidade que o torne benéfico ou essencial para os seres vivos. É um metal que não têm função biológica conhecida, tem elevado potencial tóxico, pode apresentar efeitos crônicos ou agudos e acumula-se em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. 164,165

Na Figura 18, é possível verificar na PCA a correlação existente entre os pontos amostrados e a quantificação de metais na água do reservatório.

**Figura 18:** Análise de componentes principais dos metais nas amostras de água dos 4 pontos amostrados no Reservatório de Alagados.



Cada ponto amostrado no reservatório apresenta uma carga maior de algum metal, esta verificação só é possível através da análise da PCA na Figura 18 que pode ser correlacionada com a Tabela 6. O Ponto 1 exibe uma concentração de Fe maior que os demais pontos. Percebeu-se, na caracterização da água do reservatório, que o ponto 1 apresentou maiores teores de sólidos totais, corroborando para uma alta concentração de ferro. Este ponto do reservatório pode estar sofrendo erosões, pois tem seu menor nível perante todo o lago formado. Isto auxiliaria na explicação da correlação destes fatores encontrados neste ponto.

As amostras de água do ponto de coleta 2 exibem maiores concentrações de Ni e Cu. Algumas formas de agricultura intensiva podem originar graves contaminações de corpos de água por cobre que é amplamente adicionado à ração para porcos sendo eliminada em grandes quantidades pelos animais. Desta forma podem ocorrer concentrações elevadas de cobre no solo agrícola se as mesmas áreas são alteradas com estrume de porcos por vários anos. 166,167 O Reservatório de Alagados possui ao entorno, entre outras, criação suína, que pode afetar o ponto 1 e 2. Também no Ponto 2 existe maior área de plantio, sendo as margens com agricultura, podendo explicar possíveis concentrações altas deste metal, valendo ressaltar que todo o reservatório apresentou detecção de Cu.

As amostras de água do ponto de coleta 3, no inicio da habitações, não mostrou concentrações significativamente altas de determinado metal, mas Cr teve leve concentração maior que os demais pontos. E o Ponto 4, na barragem do reservatório, apresentou inclinação de maiores concentrações de Mn, Co, Cd e Ag. Entretanto todos os metais analisados tiveram suas concentrações semelhantes ao longo do reservatório, dificultando a avaliação da contaminação destes metais apenas verificando os resultados na água.

As águas intersticiais (água do sedimento) podem apresentar altas concentrações de metais e são capazes de influenciar as concentrações de metais nas águas superficiais por meio de processos como a difusão, consolidação e bioturvação. Assim, as concentrações de metais no sedimento são maiores do que na coluna d'água. Portanto, a análise do sedimento é uma fonte de dados fundamental sobre a poluição no meio aquático, sendo que a concentração de metais no sedimento em níveis elevados pode ser indicadora de poluição por influência antrópica. Assim, essa análise torna-se importante porque permite a detecção de metais que podem estar ausentes ou em baixas concentrações na coluna d'água e sua distribuição nos sedimentos fornece um registro da história espacial e temporal da poluição em um ecossistema. 69

# 5.2.2. Concentração de Metais em Amostras de Sedimento

Para quantificação dos metais no sedimento do Reservatório de Alagados utilizou-se método de digestão padrão EPA 3050B<sup>142</sup>, entretanto, para avaliar a determinação dos metais, em relação à técnica e método empregado, utilizou-se Material de Referência Certificado (MRC) MESS-2, sedimento marinho. Pois se sabe que digestão com ataque ácido é uma das metodologias mais usadas para se determinar metais, já que este método consegue extrair uma alta porcentagem dos componentes adsorvidos às partículas de sedimento. <sup>170,171</sup> A Tabela 7 apresenta o percentual de recuperação dos metais existentes no MRC.

**Tabela 7:** Índice de recuperação de metais no Material de Referência Certificado de sedimento marinho (MESS-2) pelo método de digestão e análise propostos.

Metal	Valor Certificado (µgg <sup>-1</sup> )	Valor Medido (µgg <sup>-1</sup> )	% de Recuperação
Cu	$39,3 \pm 2,0$	$39,7 \pm 1,2$	101,0
Mn	$365,0 \pm 21,0$	$343,0 \pm 11,2$	93,9
Zn	$172,0 \pm 1,6$	$178,2 \pm 0,9$	103,6
Co	$13.8 \pm 1.4$	$12,9 \pm 1,1$	93,5
Cr	$106,0 \pm 8,0$	$98,7 \pm 3,8$	93,1
Cd	$0,24 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,02$	91,7
Pb	$21,9 \pm 1,2$	$19,9 \pm 1,0$	90,9
Ni	$49,3 \pm 1,8$	$45,1 \pm 1,5$	91,5

Média  $\pm$  DP

Fonte: A Autora

A Tabela 7 exibe altos percentuais de recuperação, mostrando que o método e técnica utilizados são válidos, desta forma estendeu-se para os demais metais que não pertenciam ao MRC, mas que foram quantificados no presente trabalho.

A Tabela 8 mostra os resultados dos metais totais no sedimento do Reservatório de Alagados nos quatro pontos amostrados.

Tabela 8: Concentração	dos metais totais nas amos	stras de sedimento do Reserva	tório de Alagados nos 4 pontos
de amostragem.			

Metais Totais	P1	P2	Р3	P4	Média Geral	TELa	PEL <sup>b</sup>
$\overline{Ag}$	$4,08 \pm 0,32$	$4,55 \pm 0,11$	$5,66 \pm 0,16$	$5,17 \pm 0,32$	$4,86 \pm 0,69$	_	_
Al*	$76,39 \pm 2,06$	$72,11 \pm 6,52$	$79,01 \pm 1,66$	$74,23 \pm 2,08$	$75,44 \pm 2,96$	_	_
As	$1,99 \pm 0,20$	$8,30 \pm 0,20$	$6,26 \pm 0,41$	$3,91 \pm 0,17$	$5,12 \pm 2,74$	5,9	17
Cd	$2,14 \pm 0,07$	$2,39 \pm 0,23$	$2,38 \pm 0,26$	$4,07 \pm 0,31$	$2,74 \pm 0,89$	0,60	3,50
Co	$27,03 \pm 1,53$	$27,34 \pm 0,70$	$28,21 \pm 0,93$	$29,43 \pm 0,69$	$28,00 \pm 1,07$	_	_
Cr	$33,48 \pm 0,90$	$39,24 \pm 0,73$	$43,33 \pm 2,06$	$44,66 \pm 2,51$	$40,18 \pm 5,02$	37,3	90
Cu	$29,20 \pm 0,67$	$43,77 \pm 0,57$	$44,87 \pm 1,52$	$43,46 \pm 1,03$	$40,32 \pm 7,44$	35,70	197,00
Fe*	$44,57 \pm 2,31$	$43,59 \pm 3,75$	$62,05 \pm 6,65$	$62,09 \pm 1,90$	$53,08 \pm 1,04$	_	_
Mn	$340,85 \pm 9,99$	$277,95 \pm 3,38$	$318,50 \pm 0,38$	$408,27 \pm 7,81$	$336,39 \pm 54,53$	_	_
Ni	$27,69 \pm 1,21$	$27,80 \pm 1,93$	$24,21 \pm 1,42$	$30,88 \pm 2,77$	$27,65 \pm 2,72$	18,00	36,00
Pb	$27,51 \pm 1,38$	$33,49 \pm 0,96$	$34,90 \pm 1,14$	$31,96 \pm 0,55$	$31,96 \pm 3,20$	35,00	91,30
Zn	$81,13 \pm 2,30$	$71,44 \pm 2,50$	$58,51 \pm 1,80$	$52,62 \pm 1,57$	$65,93 \pm 12,82$	123,00	315,00

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>TEL (Threshold Effect Level): Nível Limiar de Efeitos adversos à comunidade biológica (efeitos possíveis); <sup>b</sup>PEL (Probable Effect Level): Nível de Efeitos Adversos Prováveis à comunidade biológica (efeitos prováveis); P1: Ponto Coleta 1; P2: Ponto Coleta 2; P3: Ponto Coleta 3; P4: Ponto Coleta 4; média±desvio padrão, n=3; (-) não existe critério para este parâmetro; \* resultados expressos mgg<sup>-1</sup>, demais resultados expressos em μgg<sup>-1</sup>.

Por meio dos resultados da Tabela 8 pode-se verificar que a tendência de metais totais no sedimento em P1 foi Al > Fe > Mn > Zn > Cr > Cu  $\geq$  Ni  $\geq$  Pb  $\geq$  Co > Ag > Cd > As, em P2 foi Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni  $\geq$  Co > As > Ag > Cd, em P3 foi Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Co > Ni > As > Ag > Cd e P4 foi Al > Fe > Mn > Zn > Cr > Cu >Pb > Ni > Co > Ag > Cd > As. Os metais Al, Fe, Mn, Zn, Ag e Cd tiveram a mesma tendência nos quatro pontos amostrados e demais metais tiveram uma pequena alteração da tendência entre os pontos.

Os sedimentos são excelentes reservatórios ou fontes de metais, assim tanto as águas de mananciais e os sedimentos de rios e reservatórios que abastecem as populações, quanto os peixes que se alimentam de materiais retirados do fundo desses locais apresentam concentração de poluentes, mesmo anos após cessar a aplicação destes em regiões vizinhas.<sup>89</sup> Desta forma, o Reservatório de Alagados possui metais nos seus compartimentos acumulados ao longo dos anos.

A concentração dos metais totais nas amostras de sedimento do Reservatório de Alagados foi comparada com valores propostos internacionalmente para sedimentos pela

Environment Canada, <sup>172</sup> o Zn está abaixo dos limites estabelecidos, apresentando concentrações médias abaixo de TEL nos quatro pontos amostrados. O Pb também apresentou concentração inferior a TEL, entretanto os valores encontrados no sedimento nos quatro pontos ficaram muito próximos ao valor limite, sugerindo uma possível associação com os efeitos biológicos adversos nos organismo que vivem neste meio.

Cu e Cr apresentaram concentrações superiores a TEL em P2, P3 e P4. A concentração do Ni ficou acima de TEL nos quatro pontos amostrados. Os metais Cu, Cr e Ni podem estar associados a possíveis efeitos biológicos adversos por apresentarem concentrações acima de TEL, entretanto estão abaixo de PEL, ou seja, abaixo do nível de efeitos adversos prováveis à comunidade biológica.

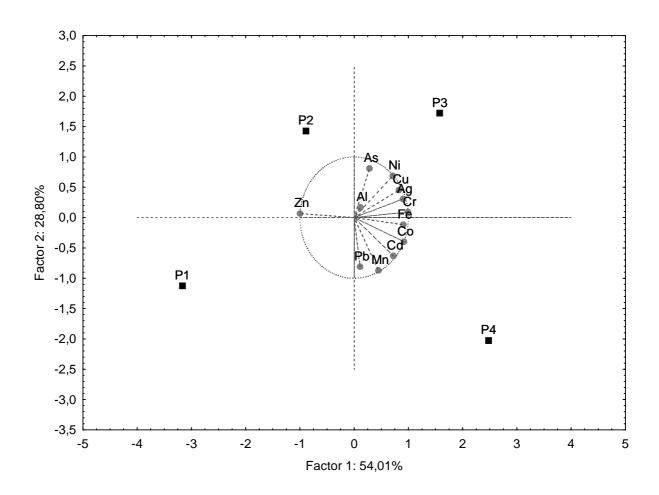
A concentração do Cd foi acima de TEL nos pontos amostrais P1, P2 e P3, entretanto estas concentrações ficaram abaixo de PEL, o que não ocorreu em P4 que apresentou concentração de Cd acima de PEL indicando que podem estar ocorrendo efeitos adversos à comunidade biológica através deste metal que está mais concentrado no fim do reservatório, próximo à barragem. Os metais Mn, Co, Ag, Fe e Al não possuem valores de referência para sedimentos. Em geral, nenhum dos metais analisados ultrapassou os níveis de PEL.

Com relação aos pontos de amostragem do Reservatório de Alagados, Zn teve sua maior concentração em P1 em relação aos demais pontos, conforme verificado pela Tabela 8, ou seja, no início do reservatório, com proximidade à municípios que possuem produção intensiva de porcos e aves. A presença de Zn no meio, além de outros, deve-se a dejetos destes animais, podendo ser uma das causas da maior quantificação em P1.

As concentrações de Mn e Cd foram maiores em P4, próximo à barragem e Cr e Cu tiveram baixas concentrações em P1 em relação aos outros três pontos amostrados, podendo ter sofrido acúmulo ao longo do reservatório devido estes metais serem originários de impurezas de fertilizantes e pesticidas que podem ter sido usados nas plantações ao redor do Reservatório de Alagados. Desta forma o ponto 1 teria menor quantidade destes metais por possuir pouca agricultura, sendo esta mais intensa após P2 até P4, ou seja, ao longo do reservatório.

A Figura 19 mostra a correlação existente entre os pontos amostrados e a quantificação de metais nas amostras de sedimento do reservatório, podendo ser avaliado juntamente com os resultados mencionados da Tabela 8.

**Figura 19:** Análise de Componentes Principais dos metais totais nas amostras de sedimento dos 4 pontos amostrados no Reservatório de Alagados.



A Figura19 mostra que as concentrações de quase todos os metais, com exceção do Zn, estão mais expressivas nos pontos de amostragem 3 e 4, ou seja, onde a proximidade da barragem pode concentrar mais os metais nos sedimentos ao longo do tempo.

Próximos aos reservatórios, os metais são oriundos de fontes naturais como lavagem geológica de solos e rochas, diretamente expostos à água, e por meio de fontes antrópicas como efluentes domésticos e industriais, pelo processo de mineração, pela aplicação de pesticidas na agricultura e através de precipitação em áreas com poluição atmosférica, 173,174 mais de 90% da carga de metais está associada ao material particulado em suspensão e ao sedimento. Em geral, quando liberados no corpo hídrico os metais primeiramente são adsorvidos por partículas orgânicas ou inorgânicas e são então incorporados ao sedimento pelo processo de sedimentação, resultando em níveis mais elevados de metais neste compartimento. 176

Nos reservatórios os relevos são mais planos e de menor energia potencial hídrica, por seleção, a granulometria do material depositado no fundo toma características cada vez mais finas, proporcional à competência do curso d'água, <sup>68</sup> assim os sedimentos tendem a cumular maiores concentrações de metais. Metais são perigosos porque uma vez que entram no ambiente aquático eles não são destruídos. <sup>177</sup>

A Figura 20 mostra a média das concentrações dos metais analisados nas amostras de sedimento nos quatro pontos de coleta.

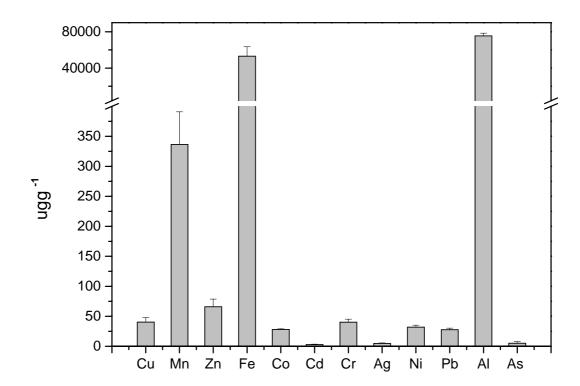


Figura 20: Concentração média de metais nas amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

A Figura 20 auxilia na identificação das maiores concentrações de metais totais nas amostras de sedimento do reservatório. Assim é possível avaliar a tendência geral global de metais no sedimento do Reservatório de Alagados, que segue a seguinte ordem: Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Co > Pb > As > Ag > Cd.

Avaliando média geral dos metais no sedimento do Reservatório de Alagados os metais Zn (65,93  $\pm$  12,82), Pb (27,65  $\pm$  2,72) e As (5,12  $\pm$  2,74) estão abaixo dos limites estabelecidos pela Environment Canada<sup>172</sup>, estes metais apresentaram concentrações médias

abaixo de TEL. Os metais Cu  $(40,32 \pm 7,44)$ , Cd  $(2,74 \pm 0,89)$ , Cr  $(40,18 \pm 5,02)$  e Ni  $(31,97 \pm 3,20)$  apresentaram concentrações acima de TEL, mostrando que podem estar associados a possíveis efeitos biológicos adversos, entretanto estão abaixo de PEL.

Assim como no estudo realizado na Croácia, o aumento das concentrações de Cd em sedimentos está correlacionado com o aumento de suas concentrações em água, que pode ser de origem natural. Levando-se em conta que a remoção de traços de metais da água ocorre por co-precipitação de carbonatos, apenas Cd e em parte os teores de Zn em sedimentos podem ser explicados.<sup>178</sup>

Apesar do Al não ter sido encontrado na água pelas técnicas utilizadas, no sedimento este metal atingiu alta concentração, podendo ser explicado pelo solo argiloso na região. Pode-se perceber que há uma tendência de altas concentrações de Fe e Mn na água e no sedimento do Reservatório de Alagados e uma tendência de baixas concentrações de Cd entre os metais detectados. Ferro e manganês são considerados importantes elementos constituintes dos solos e substratos rochosos podendo influenciar na concentração elevada encontrada no Reservatório de Alagados.

Ultimamente, devido ao crescimento populacional e à intensificação de atividades humanas que envolvem os elementos analisados, a concentração de metais tem aumentado de forma generalizada nos corpos d'água em níveis que ameaçam a biota aquática bem como os organismos terrestres, incluindo o homem, que dela suprem. Estudos mostram que metais como Zn, Mn, Co e Pb estão presentes em sedimento e são originários das impurezas de fertilizantes e pesticidas aplicados aos solos agrícolas.<sup>74</sup> O Reservatório de Alagados possui grande área com agricultura e esta constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de contaminação por metais.<sup>73</sup>

Os metais acumulam-se nos sedimentos e mudanças nas condições ambientais podem afetar sua biodisponibilidade, portanto a análise do sedimento é uma fonte de dados fundamental sobre a poluição no meio aquático. Assim, avaliaram-se os metais biodisponíveis no sedimento do Reservatório de Alagados conforme Tabela 9.

Tabela 9: Concentração	dos metais biodisponíveis nas	amostras de sedimento do	Reservatório de Alagados nos
4 pontos de amostragem.			

Metais Biodisponíveis	P1	P2	Р3	P4	Média Geral
$\overline{Ag}$	$0,48 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,12$	$0,73 \pm 0,09$	$0,32\pm0,02$	$0,57 \pm 0,21$
Al	$320,63 \pm 6,31$	$874,23 \pm 25,24$	$1107,78 \pm 68,10$	$704,29 \pm 17,21$	$751,73 \pm 331,59$
As	$0.17 \pm 0.002$	$0,24 \pm 0,002$	$0.16 \pm 0.003$	$0,24 \pm 0,004$	$0,20 \pm 0,04$
Cd	$0.03 \pm 0.002$	$0.02 \pm 0.006$	$0.03 \pm 0.004$	$0,007 \pm 0,002$	$0,02 \pm 0,01$
Co	$1,22 \pm 0,22$	$0.33 \pm 0.06$	$0.34 \pm 0.19$	$0,26 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,45$
Cr	$2,46 \pm 0,16$	$2,82 \pm 0,20$	$2,83 \pm 0,31$	$2,50 \pm 0,24$	$2,65 \pm 0,20$
Cu	$6,12 \pm 0,48$	$8,61 \pm 0,46$	$8,86 \pm 0,42$	$7,15 \pm 0,02$	$7,68 \pm 1,28$
Fe	$3693,62 \pm 308,47$	$3711,33 \pm 173,72$	$6772,49 \pm 686,27$	$6431,76 \pm 514,52$	$5152,30 \pm 1679,89$
Mn	$186,05 \pm 6,55$	$154,36 \pm 4,21$	$193,27 \pm 8,00$	$209,65 \pm 11,87$	$185,83 \pm 23,19$
Ni	$0.84 \pm 0.08$	$0.83 \pm 0.07$	$0.83 \pm 0.11$	$0,76\pm0,04$	$0.81 \pm 0.03$
Pb	$2,36 \pm 0,17$	$3,08 \pm 0,17$	$2,33 \pm 0,16$	$1,86 \pm 0,07$	$2,40 \pm 0,50$
Zn	$12,84 \pm 0,74$	$7,94 \pm 0,37$	$6,65 \pm 0,16$	$5,19 \pm 0,17$	$8,15 \pm 3,32$

P1: Ponto Coleta 1; P2: Ponto Coleta 2; P3: Ponto Coleta 3; P4: Ponto Coleta 4; Média  $\pm$  DP (n=3); resultados expressos em  $\mu gg^{-1}$ .

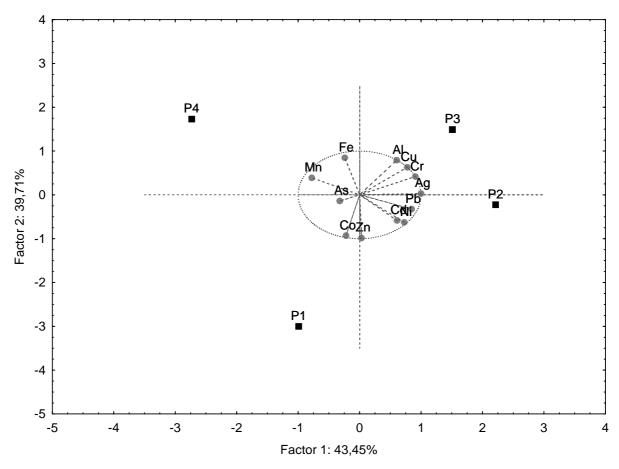
Fonte: A Autora

Os resultados da Tabela 9 mostram que a tendência de metais biodisponíveis no sedimento em P1 foi Fe > Al > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Co > Ni > Ag > As > Cd, em P2 foi Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > Ag > Co > As > Cd, em P3 foi Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > Ag > Co > As > Cd, em P3 foi Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Cr > Pb > Ni > Ag > Co > As > Cd e P4 foi Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Cr > Pb > Ni > Ag > Co > As > Cd e P4 foi Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Cr > Pb > Ni > Ag > Co > As > Cd. Os metais Fe, Al, Mn, As e Cd tiveram a mesma tendência nos quatro pontos amostrados e demais metais tiveram uma pequena alteração da tendência entre os pontos. E a tendência geral global dos metais biodisponíveis no sedimento segue a seguinte ordem: Fe > Al > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Ag > Co > As > Cd.

A Figura 21 mostra a correlação existente entre os pontos amostrados e a quantificação de metais biodisponíveis no sedimento do reservatório, podendo ser avaliado juntamente com os resultados mencionados da Tabela 9.

É possível observar na Figura 21 que os metais biodisponíveis no sedimento estão ao longo de todos os pontos do Reservatório de Alagados, ou seja, na maioria dos metais analisados há uma constância na biodisponibilidade no sedimento no reservatório, provavelmente pela deposição deste sedimento no meio.

**Figura 21:** Análise de Componentes Principais dos metais biodisponíveis nas amostras de sedimento dos 4 pontos amostrados no Reservatório de Alagados.



Nos sedimentos a concentração de metais pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença e ausência de matéria orgânica e espécies complexantes. A biodisponibilidade dos metais nos sedimentos depende de diversos fatores como processos de resuspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação) e também depende de reação redox, considerando a força da interação ligante/suporte. Importantes suportes geoquímicos são: óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (ácidos húmicos) e sulfetos metálicos.<sup>67,141</sup>

Assim é possível observar, em geral, que a concentração dos metais biodisponíveis no sedimento é bem menor que a concentração dos metais totais (Figuras 22 a 33), entretanto mostram que altas concentrações são disponíveis para o meio, podendo afetar os organismos do reservatório, incluindo os peixes.

Figura 22: Concentração de Ag total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

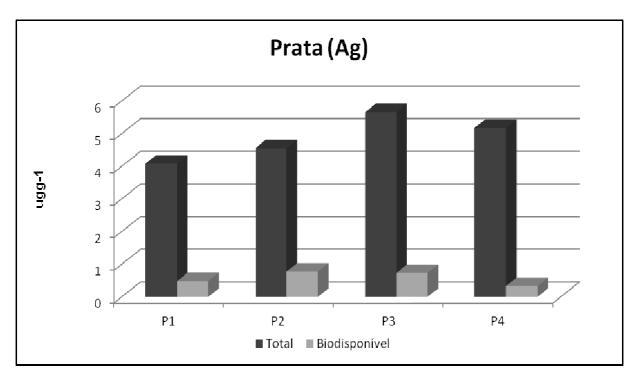


Figura 23: Concentração de Al total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

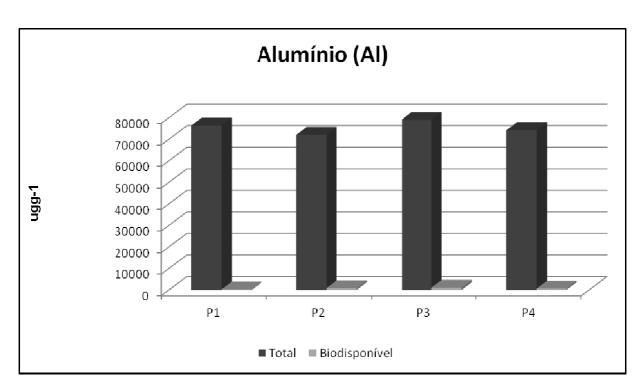


Figura 24: Concentração de As total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

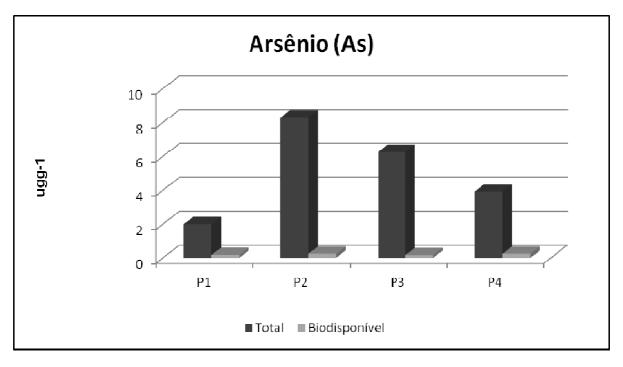


Figura 25: Concentração de Cd total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

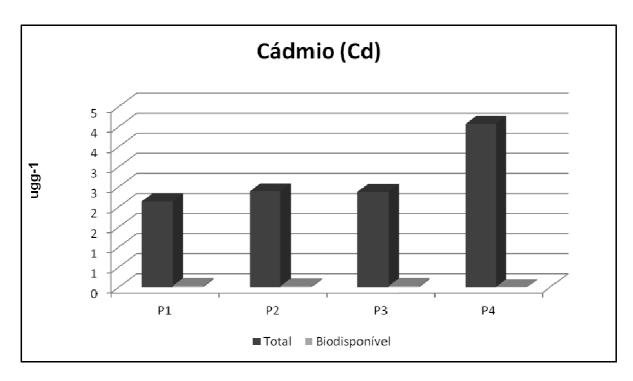


Figura 26: Concentração de Co total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

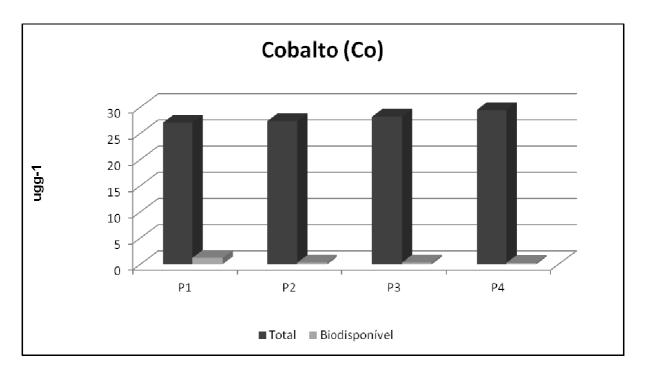


Figura 27: Concentração de Cr total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

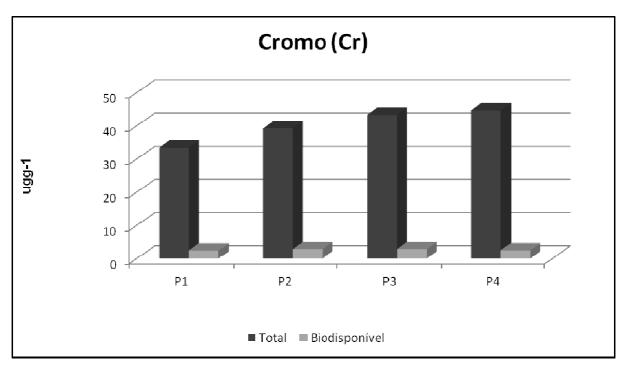


Figura 28: Concentração de Cu total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

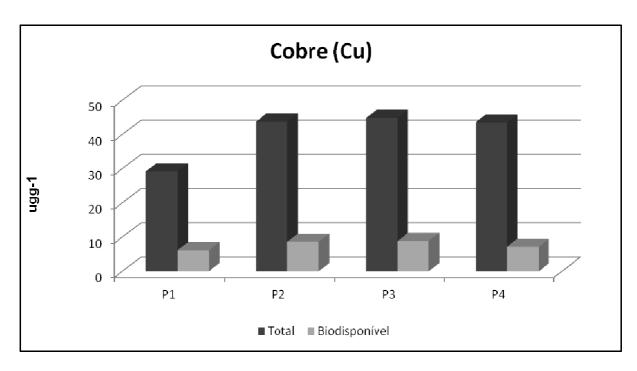


Figura 29: Concentração de Fe total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

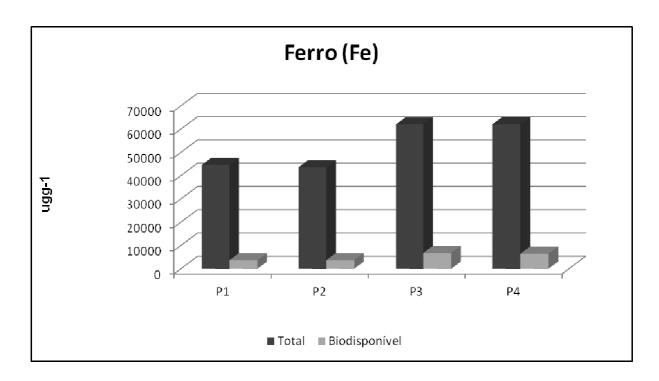


Figura 30: Concentração de Mn total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

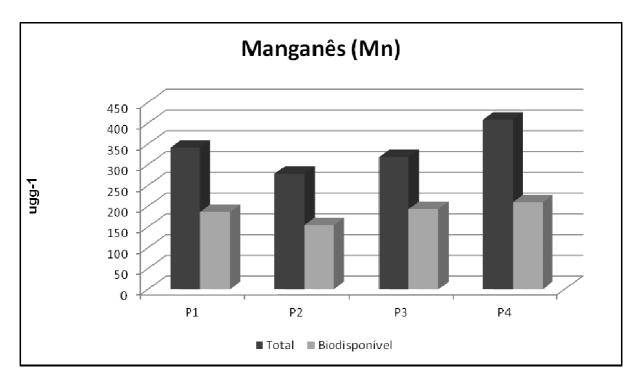


Figura 31: Concentração de Ni total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

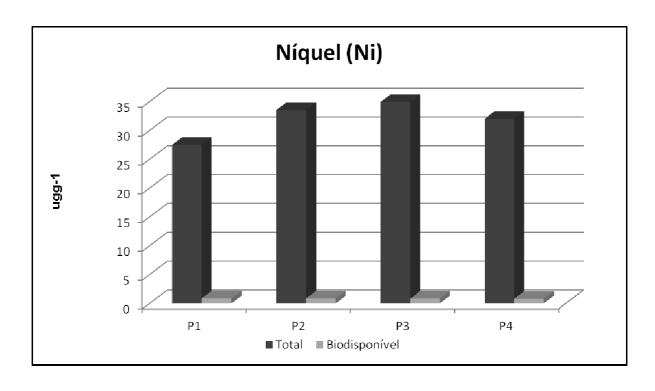


Figura 32: Concentração de Pb total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.

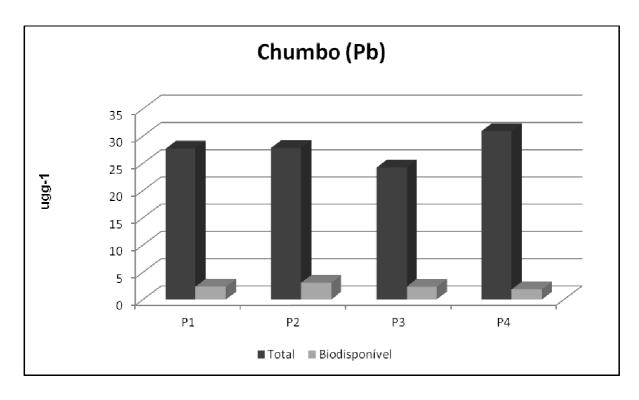
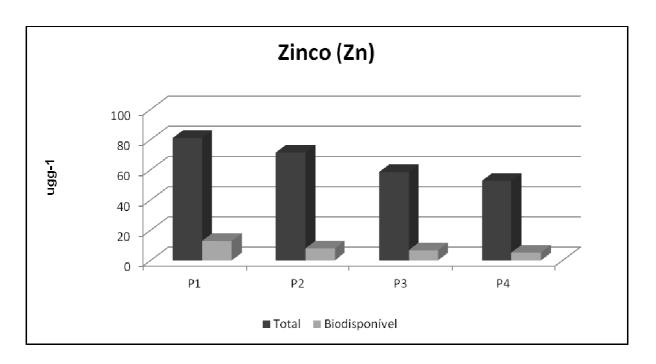


Figura 33: Concentração de Zn total e biodisponível em amostras de sedimento do Reservatório de Alagados.



A quantificação de metais no Reservatório de Alagados é importante para compreender os níveis de concentração de metais encontrados nos tecidos do *Geophagus brasiliensis* e *Cyprinus carpio*, pois o acúmulo de metais em peixes está normalmente associado à contaminação da água e do sedimento por esses elementos, dependendo do hábito alimentar do animal que pode se efetivar por meio da cadeia trófica e eventualmente causar danos à saúde humana.<sup>6</sup>

Para quantificação dos metais nos peixes (*Geophagus brasiliensis* e *Cyprinus carpio*) do Reservatório de Alagados utilizou-se método de digestão padrão EPA 3050B<sup>142</sup>, entretanto, para avaliar a determinação dos metais, em relação à técnica e método empregado, utilizou-se Material de Referência Certificado (MRC) por European Reference Materials ERM-CE278 (tecido de mexilhão). A Tabela 10 apresenta o percentual de recuperação dos metais existentes no MRC.

**Tabela 10:** Índice de recuperação de metais no Material de Referência Certificado tecido de mexilhão utilizando método de digestão e análise propostos para *Geophagus brasiliensis* e *Cyprinus carpio*.

Metal	Valor Certificado (µgg <sup>-1</sup> )	Valor Medido (µgg <sup>-1</sup> )	% de Recuperação
As	$6,07 \pm 0,13$	$5,50 \pm 0,15$	91
Cd	$0,348 \pm 0,007$	$0.32 \pm 0.01$	92
Cr	$0,78 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,02$	90
Cu	$9,45 \pm 0,13$	$10,01 \pm 0,15$	106
Mn	$7,69 \pm 0,23$	$7,92 \pm 0,19$	103
Pb	$2,00 \pm 0,04$	$1,81 \pm 0,05$	91
Zn	$83,10 \pm 1,7$	$82,00 \pm 2,0$	99

Média ± DP

Fonte: A Autora

A Tabela 10 exibe altos percentuais de recuperação, mostrando que o método e técnica utilizados são válidos, desta forma estendeu-se para os demais metais que não pertenciam ao MRC, mas que foram quantificados no presente trabalho.

## 5.3. Concentração de Metais em Geophagus brasiliensis

## 5.3.1. Concentração de Metais nos Tecidos

A concentração de metais em Geophagus brasiliensis é apresentada na Tabela 11.

**Tabela 11:** Concentração de metais em amostras de músculo, brânquias e figado de machos e de fêmeas de *Geophagus brasiliensis*.

Metais	Músculo		Brân	quias	Fíg	Fígado	
Metals	Macho	Fêmea	Macho	Fêmea	Macho	Fêmea	
Ag	$3,81 \pm 1,05$	$3,72 \pm 1,16$	$9,34 \pm 3,74$	$9,02 \pm 3,35$	$14,62 \pm 8,77$	$14,52 \pm 6,42$	
Al	$766,42 \pm 247,65$	$839,87 \pm 238,83$	$2822,26 \pm 663,98$	$2231,44 \pm 729,25$	$2110,32 \pm 547,31$	$2197,41 \pm 596,91$	
As	ND	ND	$3,38 \pm 1,62$	$2,76 \pm 1,91$	$4,15 \pm 2,21$	$4,47 \pm 2,58$	
Cd	$0,002 \pm 0,001$	$0,002 \pm 0,001$	$0.05 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.03$	$0,20 \pm 0,05$	
Co	$7,87 \pm 0,88$	$7,55 \pm 1,18$	$10,31 \pm 5,00$	$8,94 \pm 3,33$	$40,54 \pm 8,42$	$42,51 \pm 12,02$	
Cr	$4,02 \pm 1,68$	$4,41 \pm 1,79$	$8,12 \pm 2,73$	$6,86 \pm 2,37$	$8,15 \pm 3,13$	$6,94 \pm 2,08$	
Cu	$27,55 \pm 8,65$	$24,29 \pm 10,47$	$4,07 \pm 2,51$	$3,83 \pm 1,97$	$57,06 \pm 5,72$	$56,79 \pm 19,37$	
Fe	$20,37 \pm 19,47$	$18,41 \pm 14,64$	$575,30 \pm 276,56$	$401,17 \pm 139,59$	$30,51 \pm 5,11$	$36,74 \pm 7,48$	
Mn	$6,75 \pm 1,60$	$6,71 \pm 1,92$	$39,63 \pm 11,11$	$38,05 \pm 10,89$	$20,96 \pm 4,27$	$22,04 \pm 2,64$	
Ni	$3,70 \pm 1,35$	$3,27 \pm 1,39$	$5,96 \pm 1,51$	$5,19 \pm 1,84$	$11,84 \pm 1,58$	$11,83 \pm 2,62$	
Pb	$1,91 \pm 1,31$	$2,43 \pm 1,54$	$2,84 \pm 1,37$	$2,44 \pm 1,37$	$20,53 \pm 7,51$	$17,52 \pm 5,59$	
Zn	$23,18 \pm 4,48$	$23,04 \pm 6,60$	$81,44 \pm 11,75$	$79,05 \pm 15,74$	$49,06 \pm 8,93$	$46,25 \pm 14,33$	

Resultados expressos em µgg<sup>-1</sup>, média ± DP (n=3); ND: não detectado

Fonte: A Autora

Apenas os metais Cd, Pb e As, dos analisados, possuem limites para alimentos propostos pela FAO/WHO<sup>179</sup>, dentre estes o Cd e o As estão abaixo do limite de 1,0 μgg<sup>-1</sup> e não detectado, respectivamente, em relação ao músculo que é a parte consumida por humanos. O Pb apresenta concentração acima do limite que é de 2 μgg<sup>-1</sup>, para as fêmeas, estando abaixo do limite nos machos de *G. brasiliensis*. O chumbo está relacionado a danos neurodegenerativos e é potencialmente genotóxico em peixes. <sup>119,180</sup> O Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 e a Portaria n º 685, de 27 de agosto de 1998 da ANVISA estabelecem níveis máximos de contaminantes em alimentos e segundo estes níveis, as amostras analisadas possuem concentração de Cu, Ni e Zn abaixo dos limites, sendo estes de 30; 5 e 50 μgg<sup>-1</sup>, respectivamente. O metal Cr possui nível máximo de 0,1 μgg<sup>-1</sup> segundo a ANVISA e as amostras de *G. brasiliensis* apresentam concentração acima do limite tanto para machos como para fêmeas. Portanto há contaminação por Pb e Cr nos peixes analisados.

Essencialmente, peixes assimilam metais por ingestão de material particulado em suspensão na água, por ingestão de alimentos, por troca iônica de metais dissolvidos através

de membranas lipofílicas, por exemplo, as brânquias, e adsorção em superfícies de tecido e de membrana. Distribuição do metal entre os diferentes tecidos depende do modo de exposição, isto é, da dieta e/ou exposição aquosa, e pode servir como um indicador de poluição.<sup>12</sup>

A tendência geral global de metais no músculo do *G. brasiliensis* foi Al > Cu > Zn > Fe> Co > Mn > Cr > Ag > Ni > Pb > Cd > As. Para as brânquias foi Al > Fe > Zn > Mn > Co > Ag > Cr > Ni > Cu > As > Pb > Cd. Para o figado foi Al > Cu > Zn > Co > Fe > Mn > Pb > Ag > Ni > Cr > As > Cd. Pode-se perceber que há uma tendência de altas concentrações de Al, Zn, Fe e Mn em todos os tecidos analisados, assim como no sedimento do Reservatório de Alagados, surgindo a hipótese de contaminação no *G. brasiliensis* devido sua interação com o sedimento.

Para o músculo e brânquias a mesma tendência foi relacionada aos metais Co e Cr; para as brânquias e o figado o metal Cd apresentou mesma tendência e para o músculo e figado os metais Cu, Mn Ag e Ni mostraram mesma relação nas tendências.

Nas brânquias o Fe apresentou alta concentração em relação aos outros tecidos do *G. brasiliensis*. Devido à essencialidade de Fe e exigência para função do transporte de oxigênio no sangue, este elemento é encontrado em concentrações elevadas. Portanto é previsto bioconcentrações altas em condições de contaminações ambientais, sendo um dos meios utilizados para informar os critérios de qualidade da água. 182

O teste de Shapiro-Wilk indicou a não normalidade da distribuição dos dados. Assim, aplicou-se o teste de Mann-Whitney devido ao não pareamento dos dados entre os níveis observados. A comparação entre os pares de níveis (fígado x músculo, músculo x brânquias e fígado x brânquias), apresentou P < 0.05, indicando que os resultados médios de metais são diferentes nos três tecidos do G. brasiliensis, com a exceção do C0 e Pb que apresentam P > 0.05 para o músculo e brânquias, indicando não haver diferença estatística entre as concentrações destes metais em tais tecidos. Da mesma forma, os metais C1 e C2 Al apresentaram C3 e C3 não possuem diferença estatística nas concentrações destes metais entre o fígado e C3 brânquias.

Portanto os metais Pb e Co, estatisticamente, apresentam concentrações médias iguais no músculo e nas brânquias, diferindo apenas no fígado que apresentou concentrações médias maiores. Os metais Cr e Al apresentam, estatisticamente, concentrações iguais no fígado e nas brânquias, diferindo apenas no músculo que apresentou concentrações médias menores. Os metais Cu, Pb, Ag, As, Cd, Co e Ni tiveram maiores concentrações médias no fígado e os metais Fe, Mn e Zn tiveram maiores concentrações médias nas brânquias do *G. brasiliensis*. Estes resultados também podem ser observados na PCA exibida na Figura 34.

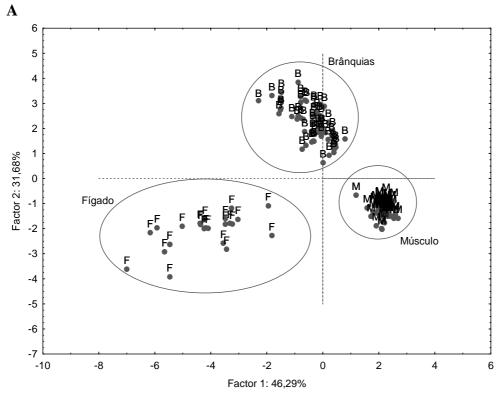
Assim como no presente estudo, quatro espécies de peixes comestíveis (*Tor putitora*, *Cirrhinus mrigala*, *Labeo calbasu e Channa punctatus*) de um reservatório do Paquistão apresentaram concentrações de metais no fígado e brânquias relativamente elevadas, em comparação com o músculo. Da mesma forma, quatro espécies de peixes do Lago Titicaca (*Odontesthes bonariensis, Orestias luteus, Orestias agassii e Trichomycterus rivulatus*) identificaram o tecido do fígado como o principal depositário para todos os metais analisados (Cu, Zn, Cd, Pb, Co, Fe). 184

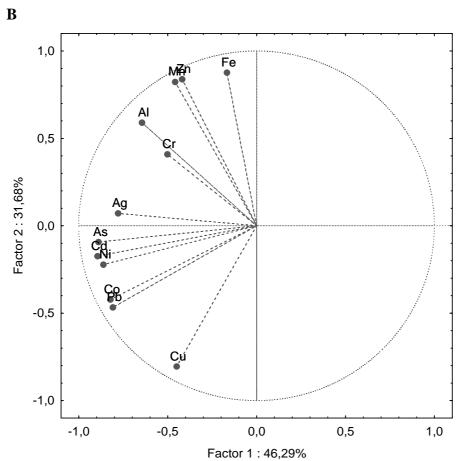
Fígado e brânquias, como órgãos metabolicamente ativos, são os órgãos-alvo para a acumulação de metais, enquanto que a acumulação no tecido muscular é menor, isto devido mais alta atividade metabólica no fígado, por estar envolvido em atividades de armazenamento e excreção, agindo como um repositório final de metais. Os metais são transportados para o fígado a partir de outros tecidos para eliminação subsequente; hepatócitos sequestram, transportam e/ou excretam metais tóxicos. 185-188

Os tecidos analisados foram selecionados devidos suas funções. A brânquia é um órgão multifuncional, que participa do transporte de íons, trocas gasosas, regulação ácidobase e excreção. Também são consideradas importantes órgãos-alvo da intoxicação aguda por metais em peixes, pois constituem órgãos importantes na depuração de metais. Tanto metais dissolvidos na água como aqueles provenientes da dieta dos peixes entram nas brânquias pelos compartimentos sanguíneos e são excretados pelo epitélio branquial. O figado, assim como a brânquia, acumula poluentes de vários tipos em doses muito mais elevadas do que as encontradas no meio ambiente. A literatura mostra que também, em muitos casos, o figado tem um importante papel no armazenamento de contaminantes, desintoxicação, redistribuição e transformação desses elementos no organismo. 189

Os peixes são considerados uma fonte de proteína importante para a saúde humana e a avaliação do músculo do *G. brasiliensis* é imprescindível para conhecer as concentrações de metais que podem estar sendo consumidas pela população que tem acesso ao Reservatório de Alagados. Apesar do músculo do *G. brasiliensis* apresentar as menores concentrações de metais, em relação ao figado e brânquias que não são consumidos, a população que consome estes peixes está acumulando metais em seu organismo, podendo ocorrer concentração em órgãos levando á danos para saúde.

**Figura 34:** Análise de Componentes Principais dos metais em amostras de músculo, fígado e brânquias de *Geophagus brasilensis* do Reservatório de Alagados. A) Tecidos de *G. brasiliensis*; B) Distribuição dos metais.





### 5.3.2. Concentração dos Metais em Relação ao Peso corporal, Tamanho e Gênero

A Tabela 12 apresenta os intervalos de peso corporal e tamanho (comprimento) dos espécimes de *Geophagus brasiliensis*, assim como número de machos e fêmeas analisados.

**Tabela 12:** Intervalo de peso corporal e tamanho (comprimento) dos espécimes de *Geophagus brasiliensis* do Reservatório de Alagados.

Gênero	Espécimes	Peso Corporal (g)	Tamanho (cm)
Macho	38	59,5 - 278,0	14,5 - 25,0
Fêmea	17	64,6 - 145,4	15,0 - 19,0

Fonte: A Autora

A análise estatística indicou não normalidade da distribuição dos dados, sendo P > 0.05, portanto não identificou diferenças significativas nos níveis de concentração de metais entre o gênero de G. brasiliensis e os três tecidos analisados. Diferente dos resultados encontrados para a espécie marinha  $Lethrinus\ lentjan$ , que apresentou concentrações médias de metal no figado e músculo da fêmea superior aos encontrados no peixe macho.  $^{190}$ 

A falta de uma relação entre o gênero e os metais nos tecidos do *G. brasiliensis*, observada pode ser devido às mesmas condições ambientais a que os animais estão expostos, bem como a variação mínima na dieta. Estudo sobre *G. brasiliensis* mostrou que não há diferenças marcantes na composição da dieta entre os gêneros (masculino/feminino) e maturidade sexual (indivíduos imaturos/maduro). Machos de *G. brasiliensis* investem mais energia no crescimento, resultando em taxas de crescimento maiores do corpo e tamanhos maiores do que as fêmeas.<sup>191</sup> Desta forma, necessariamente, o macho não deveria ter maiores concentrações de metais que a fêmea da espécie, pois o aumento de tamanho do macho permitiria que ele tivesse uma concentração menor de metais em seus tecidos.

Da mesma forma ocorrida com o gênero, as relações entre as concentrações dos metais no músculo, brânquias e figado e o tamanho (comprimento) do G. brasiliensis não tiveram diferenças estatísticas significativas (P>0.05). Estudo realizado em peixes bentônicos ( $Mullus\ barbatus$ ) e bentopelágicos ( $Pagellus\ erythrinus$ ) marinhos mostraram que o tamanho dos organismos não desempenha um papel importante na concentração de metais e que o gênero não é estatisticamente significante para ambas as espécies.  $^{146}$ 

O peso corporal não mostrou diferenças estatísticas significativas (P > 0.05) em relação à concentração dos metais analisados nos tecidos do G. brasiliensis. Assim como no estudo de seis espécies de peixes ( $Sparus \ auratus$ ,  $Atherina \ hepsetus$ ,  $Mugil \ cephalus$ , Trigla

*Cuculus*, *Sardina pilchardus* e *Scomberesox saurus*) do nordeste do Mar Mediterrâneo que não tiveram variações estatísticas significativas em relação ao músculo, figado e brânquias e o tamanho do peixe (comprimento e peso). <sup>193</sup>

#### 5.3.3. Fator de Bioconcentração (FBC)

Como os sedimentos possuem grande capacidade de acumular metais, mesmo se as quantidades desses elementos na água forem baixas, animais associados ao fundo, ou que se alimentam de detritos e organismos bentônicos, como o *Geophagus brasiliensis*, estarão mais sujeitos a acumulá-los em seus tecidos e conhecendo as concentrações de metais na água e no sedimento podem-se fazer inferências sobre a contaminação no *G. brasiliensis* do Reservatório de Alagados.

Resultados de metais nas amostras de água foram utilizados para avaliar a bioconcentração de metais em *Geophagus brasiliensis*. A Tabela 13 apresenta o fator de bioconcentração dos metais no músculo, brânquias e figado de *G. brasiliensis* do Reservatório de Alagados.

Tabela 13: Fator de Bioconcentração (FBC) nos tecidos de Geophagus brasiliensis.

35	FBC				
Metais	Músculo	Brânquias	Fígado		
Ag	383,70	932,40	1397,30		
Al	-	-	-		
As	-	-	-		
Cd	1,00	19,00	64,40		
Co	303,90	372,30	1556,20		
Cr	121,20	204,50	205,40		
Cu	2956,90	457,30	6367,50		
Fe	9,50	227,90	17,80		
Mn	98,40	563,70	300,80		
Ni	425,80	678,60	1394,60		
Pb	-	-	-		
Zn	3040,10	10506,70	6070,10		

<sup>(-)</sup>Valor não calculado devido não detecção destes metais na água do Reservatório de Alagados.

Com base nos resultados obtidos de FBC é possível verificar que o figado tem maior afinidade para bioconcentração de metais que músculo e maior afinidade para bioconcentração de Cu, Co, Cd, Cr, Ag e Ni do que as brânquias do *G. brasiliensis*. O Zn teve maior FBC entre os três tecidos, sendo muito superior aos fatores encontrados para os demais metais. Nas brânquias e no músculo o FBC do Zn foi maior do que para outros metais analisados nestes dois tecidos, sendo que no figado este valor foi muito próximo ao valor encontrado para o Cu que atingiu maior valor deste metal neste tecido. Assim como no *G. brasiliensis*, trabalho realizado com *Sander lucioperca*, *Silurus glanis*, *Lota lota* e *Cyprinus carpio* do Rio Danúbio (Sérvia) mostrou que o Zn apresentou maior FBC nos mesmos três tecidos das quatro espécies.<sup>143</sup>

Apesar da concentração do Zn ter ficado abaixo dos limites estabelecidos para água, sedimento e no *G. brasiliensis* do Reservatório de Alagados, como verificado anteriormente neste trabalho, a bioconcentração nos tecidos do peixe foi elevada, mostrando que o Zn mostra uma tendência maior em concentrarem-se nos tecidos animais, sua presença no meio ocorre por possíveis impurezas em fertilizantes e dejetos de produção intensiva de porcos e aves, que ocorrem no Reservatório de Alagados.

O tipo de substância química, as propriedades metabólicas dos tecidos, e o grau de poluição ambiental afetam os níveis do FBC. 194 Portanto brânquias tiveram a maior afinidade para a bioconcentração de Mn, Zn e Fe, entrando em acordo com os resultados obtidos na água do reservatório onde Fe apresentou concentração acima dos limites estipulados e Mn foi determinado com tendência de altas concentrações. O figado teve a maior afinidade para os metais Cu, Co, Cd, Cr, Ag e Ni no *G. brasiliensis*, mesmo verificando que as concentrações destes metais estavam abaixo dos limites estabelecidos para água do reservatório, com exceção do Cd, mostrando que a bioconcentração neste tecido é mais intensa mesmo em níveis baixos no meio ambiente. O FBC do Cr foi estudado em carpas que, assim como no *G. brasiliensis*, apresentaram maiores afinidades para bioconcentração deste metal no figado. 195

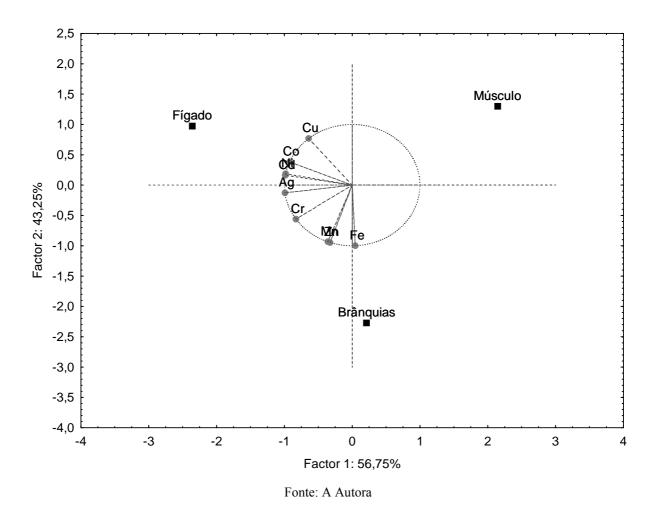
O músculo do *G. brasiliensis* tem mais baixa afinidade entre todos os metais analisados em relação à água do reservatório, com exceção do Cu que apresenta menor FBC nas brânquias. Pb, Al e As não foram detectados nas águas superficiais pelas técnicas utilizadas, desta forma não foi possível calcular o fator de bioconcentração destes metais nos tecidos de *G. brasiliensis*.

A tendência geral global do FBC dos metais no músculo do *G. brasiliensis* foi Zn > Cu > Ni > Ag > Co> Cr > Mn > Fe > Cd, nas brânquias foi Zn > Ag > Ni > Mn > Cu > Co > Fe > Cr > Cd e no figado foi Cu > Zn > Co > Ag > Ni > Mn > Cr > Cd > Fe. Para o músculo e

brânquias do *G. brasiliensis* a mesma tendência foi encontrada nos FBC dos metais Zn e Ni, para o músculo e fígado o FBC da Ag mostrou mesma tendência. Assim percebe-se que o músculo, parte comestível do peixe, bioconcentra menores quantidade de metais, entretanto exibe tendências similares às brânquias e fígado, que são órgãos-alvos de contaminação, para Zn, Ni e Ag, mesmo em concentrações baixas na água do reservatório, sendo importantes informações para o consumo humano, pois entre estes apenas o Zn é essencial ao organismo e Ni e Ag são tóxicos. As brânquias e o fígado não apresentaram nenhuma tendência em relação ao FBC de todos os metais.

Estes dados descritos também podem ser observados na análise de componentes principais na Figura 35.

**Figura 35:** Análise de Componentes Principais do FBC dos metais nas brânquias, fígado e músculo de *Geophagus brasiliensis* do Reservatório de Alagados.



Deste modo é possível verificar que a bioconcentração dos metais nos tecidos de *G. brasiliensis* segue a tendência do Fígado > Brânquias > Músculo. De fato, sabe-se que metais

têm diferentes afinidades para tecidos específicos e o figado é o tecido mais apropriado para avaliação da contaminação de vestígios metálicos em todo o organismo, devido à sua capacidade de acumulação mais eficaz.<sup>30</sup> Os músculos, apesar de terem mais baixa bioconcentração de metais que brânquias e figado, são apropriados para avaliação de contaminação por desempenharem papel importante na nutrição humana, deste modo o fator de bioconcentração e exposição à concentração de metais pode assegurar se o nível de metais nos tecidos não está sendo transferido na cadeia trófica.<sup>11</sup>

# 5.3.4. Fator de Bioacumulação (FBA)

Resultados de metais nas amostras de sedimento foram utilizados para avaliar a bioacumulação de metais *Geophagus brasiliensis*. A Tabela 14 apresenta o fator de bioacumulação dos metais no músculo, brânquias e figado de *G. brasiliensis* do Reservatório de Alagados em relação aos metais totais (FBA<sub>T</sub>) e biodisponíveis (FBA<sub>B</sub>) no sedimento.

**Tabela 14:** Fatores de Bioacumulação (FBA<sub>T</sub> e FBA<sub>B</sub>) nos tecidos de *Geophagus brasiliensis*.

Motois	$\mathbf{FBA_T}$				$\mathbf{FBA_B}$			
Metais	Músculo	Brânquias	Fígado	N	Iúsculo	Brânquias	Fígado	
Ag	0,784	1,955	2,994		5,900	14,300	22,900	
Al	0,011	0,030	0,029		1,100	3,200	2,900	
As	-	0,682	0,854		-	17,400	25,800	
Cd	0,001	0,018	0,055		0,100	1,700	6,400	
Co	0,107	0,143	0,607		5,700	7,000	31,200	
Cr	0,107	0,180	0,182		1,700	2,800	2,800	
Cu	0,629	0,097	1,411		3,600	0,600	8,000	
Fe	0,000	0,009	0,001		0,000	0,100	0,000	
Mn	0,020	0,116	0,065		0,000	0,200	0,100	
Ni	0,124	0,196	0,428		4,100	6,500	14,100	
Pb	0,071	0,080	0,577		1,000	1,200	8,500	
Zn	0,351	1,210	0,714		2,900	9,900	5,900	

As não foi detectado em músculo de G. brasiliensis.

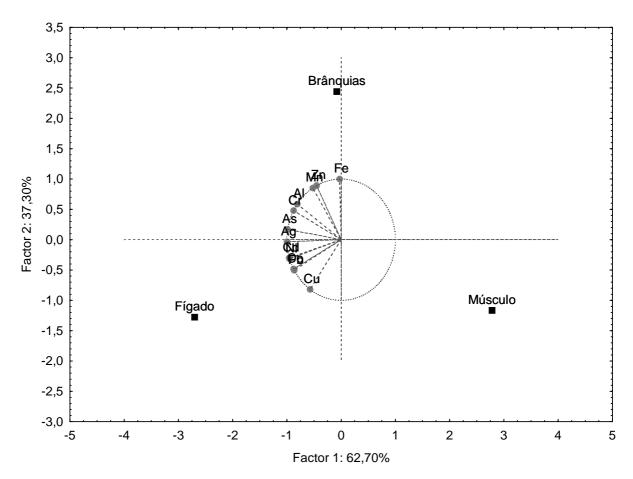
Fonte: A Autora

Para calcular o FBA utiliza-se a concentração de metal total encontrada no sedimento e a concentração de metal biodisponível encontrada no mesmo em relação à concentração nos

tecidos do *G. brasiliensis*. Desta forma observa-se grande diferença entre os valores em mesmo tecido na Tabela 14, isto ocorre devido a fração de metal biodisponível no sedimento ser menor em relação ao metal total no mesmo compartimento. Deste modo é possível concluir que a biodisponibilidade dos metais tende a aumentar o FBA nos tecidos de *G. brasiliensis*.

Os resultados do FBA mostram que o figado tem maior afinidade para bioacumulação de metais que músculo e maior afinidade para bioacumulação de Cu, Co, Cd, Cr, Ag, Pb, Ni e As do que as brânquias do *G. brasiliensis*, tanto para análise dos metais totais quanto para os metais biodisponíveis no sedimento. Podendo ser observados estes resultados na análise de componentes principais na Figura 36 que mostra o FBA em relação aos tecidos analisados, tanto para metais totais quanto para biodisponíveis.

**Figura 36:** Análise de Componentes Principais do FBA dos metais nas brânquias, fígado e músculo de *Geophagus brasiliensis* do Reservatório de Alagados.



Assim o figado bioacumula maior quantidade de metais em relação aos outros tecidos analisados, mesmo que as concentrações de alguns metais como o Zn, Pb e As estiverem abaixo da concentrações estabelecidas para sedimento do Reservatório de Alagados, do mesmo modo o Co, que apresentou baixa concentração na água do reservatório, teve maior FBA no figado e este valor foi superior aos fatores encontrados para os demais metais nos três tecidos analisados, mostrando que há alta tendência em acumular-se neste tecido.

Brânquias do *G. brasiliensis* tiveram a maior afinidade para a bioacumulação de Zn e Al, em relação à bioacumulação no músculo e no fígado, quando comparadas aos metais biodisponíveis. Para os metais totais em sedimento, além de Zn e Al, os metais Mn e Fe também tiveram maior afinidade para a bioacumulação nas brânquias em relação ao músculo e fígado. Conforme apresentado anteriormente, Al teve maior concentração em sedimentos segundo tendência global. O músculo tem mais baixa afinidade entre todos os metais analisados em relação ao sedimento do reservatório, com exceção do Cu que apresenta menor FBA nas brânquias.

O Cr teve afinidade para a bioacumulação igual para brânquias e figado do *G. brasiliensis*, apesar da água do reservatório apresentar baixa concentração deste metal, o sedimento apresentou níveis acima de TEL,conforme verificado anteriormente neste trabalho, mostrando que podem estar associados a possíveis efeitos biológicos adversos em organismos aquáticos.

A interação biótica é mais intensa em sistemas fechados, como em reservatórios, com ocorrência de condições adversas associadas às variáveis ambientais. Estes fatores podem contribuir para um aumento do estresse no peixe, aumentando, assim, a ocorrência de anomalias graves como verificado nas brânquias de *G. brasiliensis* do Reservatório de Lajes. <sup>196</sup>

O músculo e as brânquias do *G. brasiliensis* apresentaram mesma tendência do FBA<sub>T</sub> dos metais Ag, Ni, Cr e Co, FBA<sub>B</sub> não apresentou nenhuma tendência entre os metais.

As brânquias e o figado apresentaram mesma tendência do FBA<sub>T</sub> dos metais Ag e As e para FBA<sub>B</sub>, as brânquias e o figado apresentaram mesma tendência dos metais Mn e Fe, comprovando os resultados verificados para sedimento e água do reservatório.

O músculo e o figado do *G. brasiliensis* apresentaram mesma tendência do FBA<sub>T</sub> dos metais Ag, Cu e Cd, FBA<sub>B</sub> não apresentou nenhuma tendência entre os metais.

Deste modo é possível verificar que a bioacumulação dos metais nos tecidos de *G. brasiliensis* segue a tendência global do Fígado > Brânquias > Músculo.

Músculos são partes importantes do peixe devido o consumo por seres humanos. Se ocorrer aumento na concentração de metal acima do nível limiar, ele pode causar efeitos graves para a saúde. 183

Com os fatores de bioconcentração e bioacumulação avaliados no *G. brasiliensis* percebe-se que a exposição dos tecidos aos metais influenciam estes fatores. Estes dados têm sido investigados e ilustram a importância das rotas de absorção que podem ser diferentes entre as espécies e para diferentes metais. <sup>197</sup> Alguns parâmetros influenciam na acumulação e concentração dos metais poluentes nos tecidos dos organismos, podendo-se considerar como os mais importantes, a concentração de metal a que o organismo está exposto através da água e do sedimento. Porém, outros fatores também influenciam na acumulação de metais, nos graus de mobilidade, atividade e biodisponibilidade tais como variações sazonais, temperatura, pH, dureza da água, competição com outros metais, ligação com ânions e parâmetros bióticos, como tamanho e idade dos indivíduos. <sup>189,199</sup>

Assim, os resultados de bioacumulação e bioconcentração de metais nos tecidos do *G. brasiliensis* são muito importantes para entender a ação dos metais no organismo aquático e acumulação na cadeia alimentar.

#### 5.4. Concentração de Metais em Cyprinus carpio

### 5.4.1. Concentração de Metais nos Tecidos

Devido grande variação de peso e tamanho dos indivíduos, os espécimes de *Cyprinus carpio* foram divididos em 4 grupos conforme Tabela 15. As médias das concentrações de metais nas brânquias e figado de *C. carpio* são apresentadas na Tabela 16 e 17.

**Tabela 15:** Grupos de *Cyprinus carpio* coletadas no Reservatório de Alagados.

Grupos	Espécimes	Peso Corporal (kg)	Tamanho (cm)
1	5	4,87 - 6,67	66 - 78
2	6	7,15 - 8,74	82 - 87
3	5	9,14 - 14,5	75 - 82
4	2	31,00 - 32,00	126 - 130

**Tabela 16:** Médias das concentrações de metais em brânquias nos grupos de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados, expressos em μgg<sup>-1</sup>, média±desvio padrão (n= 3).

Metais		Brânquias				
Metals	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupos	
Ag	$2,0\ 2\pm0,22$	$1,83 \pm 0,33$	$2,06 \pm 0,31$	$1,81 \pm 0,03$	$1,93 \pm 0,13$	
Al	$156,79 \pm 105,22$	$167,81 \pm 44,20$	$286,54 \pm 254,09$	$755,72 \pm 114,25$	$341,71 \pm 282,18$	
Cd	$2,56 \pm 0,58$	$3,47 \pm 3,02$	$5,08 \pm 4,13$	$8,65 \pm 0,25$	$4,94 \pm 2,68$	
Co	$13,63 \pm 1,41$	$12,65 \pm 2,18$	$14,79 \pm 3,78$	$18,88 \pm 0,95$	$14,99 \pm 2,73$	
Cr	$14,19 \pm 1,26$	$10,56 \pm 5,44$	$16,10 \pm 11,64$	$50,68 \pm 22,30$	$22,88 \pm 18,67$	
Cu	$11,77 \pm 4,87$	$8,70 \pm 4,48$	$9,20 \pm 2,62$	$6,41 \pm 0,37$	$9,02 \pm 2,19$	
Fe	$572,10 \pm 118,32$	$526,32 \pm 74,75$	$564,87 \pm 235,26$	$1313,12 \pm 51,47$	$744,10 \pm 379,87$	
Mn	$57,16 \pm 21,02$	$44,51 \pm 5,90$	$36,47 \pm 13,27$	$53,33 \pm 0,99$	$47,87 \pm 9,26$	
Ni	$0,95 \pm 0,20$	$0,86 \pm 0,43$	$1,04 \pm 0,20$	$1,34 \pm 0,20$	$1,05 \pm 0,20$	
Pb	$4,63 \pm 0,39$	$5,33 \pm 0,26$	$4,84 \pm 0,61$	$5,04 \pm 0,10$	$4,96 \pm 0,29$	
Zn	$1648,91 \pm 442,76$	$2475,36 \pm 1174,89$	$2370,05 \pm 1042,95$	$85,35 \pm 0,16$	$1644,92 \pm 1102,68$	

Fonte: A Autora

**Tabela 17:** Médias das concentrações de metais em figado nos grupos de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados, expressos em  $\mu gg^{-1}$ , média $\pm$ desvio padrão (n= 3).

Metais		Fígado					
Metais	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupos		
Ag	$2,38 \pm 0,52$	$2,33 \pm 0,42$	$2,03 \pm 0,31$	$2,56 \pm 0,67$	$2,32 \pm 0,21$		
Al	$181,53 \pm 85,42$	$261,87 \pm 26,12$	$209,29 \pm 70,73$	$386,68 \pm 81,50$	$259,84 \pm 90,88$		
Cd	$4,34 \pm 0,72$	$3,33 \pm 1,03$	$4,30 \pm 0,94$	$2,32 \pm 0,09$	$3,57 \pm 0,95$		
Co	$10,51 \pm 0,71$	$9,75 \pm 0,98$	$11,43 \pm 0,66$	$9,46 \pm 0,14$	$10,29 \pm 0,87$		
Cr	ND	ND	ND	ND	ND		
Cu	$21,97 \pm 7,41$	$27,57 \pm 10,46$	$27,49 \pm 6,85$	$72,23 \pm 5,94$	$37,32 \pm 23,42$		
Fe	$2154,79 \pm 654,65$	$1666,18 \pm 558,18$	$2078,80 \pm 350,85$	$3065,47 \pm 164,77$	$2241,31 \pm 589,88$		
Mn	$1,72 \pm 0,26$	$2,34 \pm 0,65$	$2,38 \pm 1,36$	$5,46 \pm 0,12$	$2,98 \pm 1,68$		
Ni	$1,16 \pm 0,13$	$1,13 \pm 0,14$	$1,22 \pm 0,23$	$1,70 \pm 0,08$	$1,30 \pm 0,26$		
Pb	$4,80 \pm 0,62$	$4,34 \pm 0,44$	$4,48 \pm 0,43$	$5,22 \pm 0,17$	$4,71 \pm 0,39$		
Zn	$398,76 \pm 119,63$	$374,08 \pm 156,16$	$406,84 \pm 198,43$	$174,54 \pm 0,33$	$338,56 \pm 110,22$		

É possível verificar nas Tabelas 16 e 17 que o desvio padrão calculado muitas vezes está muito próximo do valor obtido do metal para aquele grupo, isto se deve ao fato dos tamanhos dos peixes serem muito diferentes e as análises serem realizadas em cada indivíduo, e não em pool, assim ocorreram muitas variações nas concentrações de metais em cada organismo.

Avaliaram-se as quantidades de metais em tecidos de *Cyprinus carpio* para entender como ocorre a bioacumulação destes metais no organismo aquático e sua relação com o sedimento e a água. Avaliou-se a espécie como um bioindicador de contaminação.

A tendência geral global da concentração de metais em *C. carpio*, tomando-se a média entre os Grupos, nas brânquias segue a seguinte ordem Zn > Fe > Al > Mn > Cr > Co > Cu > Pb > Cd > Ag > Ni, e no figado segue a seguinte ordem Fe > Zn > Al > Cu > Co > Pb > Cd > Mn > Ag > Ni > Cr. O metal Al foi o único a mostrar mesma relação nas tendências entre brânquias e figado de *Cyprinus carpio*. Os metais Zn, Fe e Al foram os que tiveram maiores concentrações encontradas nas amostras de figado e brânquias. Fe a Al também tiveram altas concentrações no sedimento do Reservatório de Alagados, surgindo a hipótese de contaminação em *Cyprinus carpio* por estes metais devido sua interação com o sedimento. Não se realizou análise de As nestes tecidos devido problemas técnicos.

A distribuição dos metais entre os diferentes órgãos de peixes depende do modo que ocorre a exposição ao poluente, podendo o animal servir como um bioindicador de poluição. <sup>12</sup> Fígado e brânquias, como órgãos metabolicamente ativos, são os órgãos-alvo para a acumulação de metais, por isso foram escolhidos para avaliação dos espécimes do Reservatório de Alagados. <sup>185,186,188</sup>

Realizou-se análise de variância (ANOVA) com experimento inteiramente casualizado (DIC) através do teste de Tukey para avaliar a relação existente das concentrações de metais entre o figado e as brânquias de *Cyprinus carpio*. Para isto utilizou-se as médias dos quatro grupos apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Observou-se que os metais Cu, Mn, Zn, Fe e Co, apresentaram significância, P = 0,0001, ou seja, P < 0,01 diferindo fortemente entre as concentrações encontradas no figado das concentrações encontradas nas brânquias de C. carpio. Entre estes metais o Cu e o Fe tiveram maiores concentrações no figado em relação às brânquias. Da mesma forma que se verificou neste trabalho, estudos mostraram que Cu apresentou maiores concentrações no figado de  $Cyprinus\ carpio$  em relação a outros tecidos e a outras espécies de peixes, sugerindo que a dieta é a mais importante via de acúmulo de cobre em animais aquáticos, e a escolha alimentar influencia na carga corporal de cobre.  $^{30}$  As brânquias são consideradas como órgãos

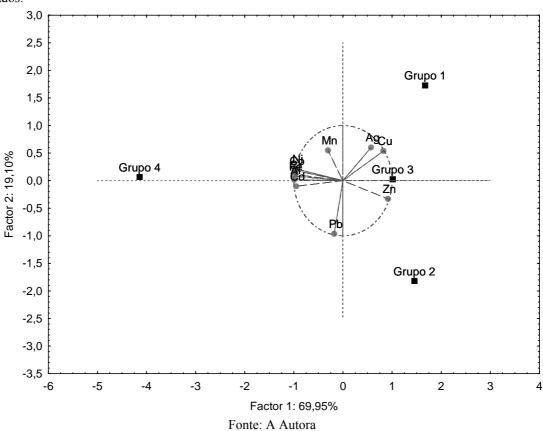
dominantes na depuração de alguns metais, como o cobre e o cádmio.<sup>94</sup> Sendo assim, as menores concentrações de Cu observadas indicam habilidade desse órgão em metabolizar tal metal.

Com os metais Mn e Zn ocorreu o inverso, tiveram maiores concentrações nas brânquias em relação ao fígado. Os metais Ag (P = 0.0167), Pb (P = 0.0381) e Ni (P = 0.0158) apresentaram significância diferindo moderadamente entre os dois tecidos P < 0.05, ou seja, suas concentrações no fígado e nas brânquias de *Cyprinus carpio* foram próximas, no entanto as concentrações de Ag e Ni foram maiores no fígado em relação às brânquias e as concentrações de Pb maiores nas brânquias em relação ao fígado.

Os metais Al (P = 0,6817) e Cd (P = 0,5568) não diferem estatisticamente entre as concentrações nos dois tecidos, pois apresentaram P > 0,05. Não se realizou a ANOVA para o Cr devido ao fato das concentrações no figado estarem abaixo do limite de quantificação da técnica, sendo detectado este metal apenas nas brânquias, mostrando que este tecido é o mais afetado por este metal.

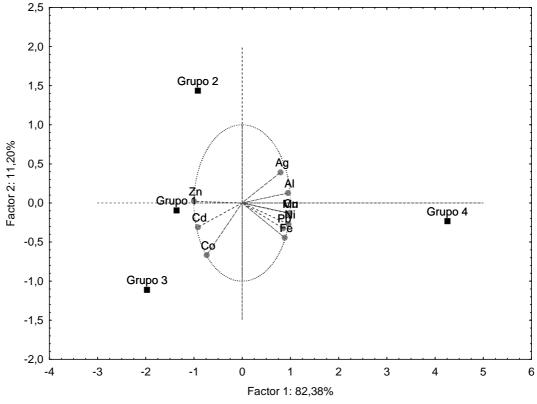
As altas concentrações de alguns metais nas brânquias podem ser devido à complexação com o muco, sendo impossível removê-los completamente entre as lamelas, antes do preparo da amostra para análise. Assim alta concentração de vários metais pode ser observada nas brânquias. Por outro lado, sabe-se que mais altas atividades metabólicas ocorrem no figado. Por estar envolvido em atividades de armazenamento e excreção, este tecido age como um repositório final de metais que são transportados para o figado a partir de outros tecidos para eliminação subsequente. Assim, é possível que alguns metais tenham maiores concentrações neste órgão. As Figuras 37 e 38 mostram PCA dos metais em relação aos grupos de *C. carpio* analisados.

As Figuras 37 e 38 exibem a maior concentração de alguns metais em relação aos grupos de *Cyprinus carpio* analisados, verificando-se que há maior número de metais com maiores concentrações no Grupo 4, ou seja, no grupo em que há os maiores indivíduos analisados. Assim é possível prever que há grande influência do tamanho e peso corporal dos espécimes em relação aos metais a serem discutidos na sequência.



**Figura 37**: Análise de Componentes Principais dos metais em brânquias de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados.

**Figura 38:** Análise de Componentes Principais dos metais em figado de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados.



# 5.4.2. Concentração dos Metais em Relação ao Peso corporal, Tamanho e Gênero

A Figura 39 mostra a Análise de Componentes Principais dos metais analisados nas amostras de fígado e brânquias de *Cyprinus carpio*, os dados foram autoescalados fazendo análise por covariância, em fator de coordenadas por componentes principais.

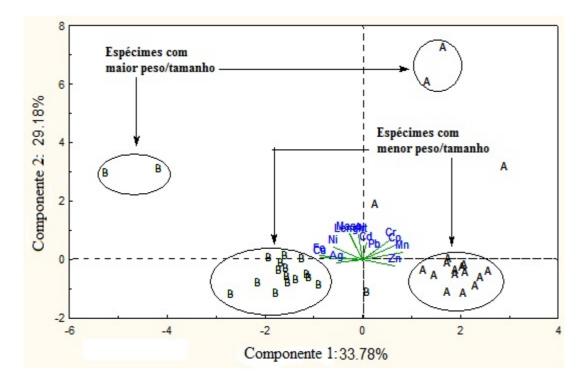


Figura 39: Análise de Componentes Principais do figado (A) e brânquias (B) de Cyprinus carpio.

Fonte: A Autora

É possível perceber pela PCA apresentada na Figura 39 que os espécimes de *C. carpio* que possuem maior tamanho e peso corporal separam-se dos espécimes menores, isto ocorre devido os espécimes maiores acumularem maior quantidade de alguns metais.

Nas brânquias foram encontradas maiores concentrações de Al em espécimes com maior peso corporal, como observado nos grupos da Tabela 16, no figado ocorre pequena variação deste metal, porém é perceptível que o Grupo 4 apresenta maiores concentrações deste metal que os demais grupos, assim verifica-se que há acúmulo de Al em função do peso em brânquias e figado de C. carpio. Estes resultados são sustentados pela Análise de Variância (ANOVA One-Way) com teste de Tukey mostrada na Figura 40, onde foi encontrada significância P < 0.05 na relação peso com Al.

-100 -200 -300 Peso/Tamanho dos espécimes

**Figura 40:** Análise de Variância – ANOVA One Way com teste de Tukey para Al em brânquias e figado de *Cyprinus carpio*.

O Al é o metal que possui maior concentração total no sedimento do Reservatório de Alagados, conforme visto na Tabela 8, além disto, é o segundo metal com maior concentração biodisponível. O Al é considerado um elemento não essencial e a exposição de peixes a elevadas concentrações de Al leva à asfixia, relacionada com a regulação iônica, sendo sua toxicidade relacionada com o pH da água. 104

Assim como o Al, o Cd tem sua concentração aumentada nas brânquias em função do aumento de peso corporal/tamanho de *C. carpio*. Conforme verificado na análise do sedimento do Reservatório de Alagados, Cd apresentou valores acima de TEL, sugerindo possíveis efeitos adversos à comunidade biológica. Para o Co não há variação significativa de sua concentração segundo ANOVA, P > 0,05, podendo ser observado nas Tabelas 16 e 17 que as médias são semelhantes tanto para brânquias quanto para figado de *C. carpio*, porém há uma pequena variação da concentração em relação ao Grupo 4 com aumento deste metal nas brânquias dos espécimes maiores.

A ANOVA mostrou que não há significância, P > 0.05, para o Fe, entretanto a concentração de Fe nas brânquias e figado de *C. carpio* tende a uma similaridade nos Grupos 1, 2 e 3, conforme Tabelas 16 e 17, mas o Grupo 4, onde os espécimes possuem tamanhos bem maiores que os demais, a quantidade de Fe é muito maior em função deste aumento de peso corporal/tamanho. O Fe é essencial para o transporte de oxigênio no sangue dos peixes e por isso este elemento é encontrado em concentrações elevadas. Entretanto é previsto que altas bioacumulações ocorram em condições de contaminações ambientais. Como observado na Tabela 9, o Fe é o metal com maior concentração biodisponível no sedimento do Reservatório de Alagados, podendo estar causando este acúmulo em *C. carpio* do Grupo 4 devido maior tempo de interação destes espécimes com o sedimento.

A concentração de Cu não variou significativamente, P > 0,05, mas sua concentração aumenta em função do peso corporal/tamanho de C. carpio apenas no figado, possuindo similaridade entre os Grupos 1 a 3 e alta concentração no Grupo 4, observado na Tabela17. Nas brânquias ocorre pouca variação entre os grupos. Na análise do sedimento do Reservatório de Alagados pode-se observar que Cu teve sua concentração total acima de TEL, caracterizando possíveis efeitos adversos aos organismos aquáticos.

Não há significância para o metal Zn, P > 0,05. Suas concentrações médias nas brânquias e no figado de C. carpio são semelhantes entre os Grupos 1 a 3, porém no Grupo 4 há grande diminuição da concentração em função do peso corporal/tamanho dos espécimes, conforme Tabelas 16 e 17. Conforme estudo em  $Cyprinus\ carpio$ , a absorção de Zn diminui no organismo com complexação entre diferentes ligantes orgânicos. Desta forma, possíveis ligantes orgânicos podem ter complexado o Zn no organismo do peixe, fazendo com que seu acúmulo fosse menor e ao longo dos anos nos órgãos de C. carpio, fazendo com que os espécimes maiores possuam menor concentração.

O Cr foi detectado apenas nas amostras de brânquias, mostrando pela ANOVA pouca variação entre os Grupos 1, 2 e 3, entretanto teve alto valor no Grupo 4, conforme Tabela 16, indicando que há grande bioacumulação de Cr em *C. carpio* com o aumento de tamanho. Da mesma forma que Al e Cu, a concentração total de Cr ficou acima de TEL no sedimento do Reservatório de Alagados, mostrando que *C. carpio* está sujeita a possíveis efeitos adversos.

ANOVA mostrou que os metais Ni, Pb, Ag e Mn não apresentaram variação significativa, P > 0.05, para o figado e as brânquias de *Cyprinus carpio*. Entre estes metais, apenas o Ni apresentou concentração total acima de TEL no sedimento do Reservatório de Alagados, os demais ficaram abaixo deste limite, indicando que raro efeito adverso pode ocorrer em C. carpio.

Quando se comparam as concentrações de metais nos órgãos de *C. carpio* e no sedimento do Reservatório de Alagados, é possível perceber que há relações existentes, pois uma das formas de exposição de *C. carpio* aos metais seria através de sua dieta alimentar. Além de alimentos de origem vegetal e animal, *C. Carpio* ingere sedimento superficial que está em contato direto com a coluna d'água, possui maior concentração de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos, grande atividade microbiana e acúmulo de poluentes como os metais.<sup>38</sup>

Entretanto, percebe-se que entre os metais analisados apenas o Al possui significância nas amostras de fígado e brânquias de  $C.\ carpio$ , para os demais metais não existe variância significativa quando se compara o peso corporal pela concentração de metal, P>0.05 e também não existe significância do tamanho em relação às concentrações de metal, P>0.05. Portanto, estatisticamente, os metais Ag, Pb e Ni apresentam concentrações médias iguais no fígado e nas brânquias. Os metais Mn, Zn, Co, Cd, Cr e Al tiveram maiores concentrações médias nas brânquias e os metais Cu e Fe tiveram maiores concentrações médias no fígado de  $Cyprinus\ carpio$ .

Entre os espécimes analisados de *Cyprinus carpio*, doze eram fêmeas e seis eram machos. A análise estatística indicou não normalidade da distribuição dos dados, sendo P > 0,05, portanto não identificou diferenças substanciais nos níveis de concentração de metais entre o gênero de *C. carpio* e os dois tecidos analisados.

Para verificar a correlação entre as variáveis analisadas em *Cyprinus carpio* utilizou-se a Correlação de Pearson (Tabela 18), não se realizou correlação com gênero devido não significância estatística destes dados. O coeficiente de correlação de Pearson mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas. É um índice adimensional com valores situados ente -1 e 1, que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados. Quando valor é igual a 1 significa uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis e se for igual a -1 significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui.<sup>202</sup>

Os pares de variáveis com coeficientes de correlação positivos e valores de P menores que 0,05 tendem a aumentar juntos. Para os pares com coeficientes de correlação negativos e os valores de P menores que 0,05, uma variável tende a diminuir, enquanto a outra variável aumenta. Para os pares com P-valores maiores que 0,05 não há uma relação significativa entre as duas variáveis, ou seja, os valores sublinhados na Tabela 5 possuem moderada correlação por possuírem P < 0,05. Os valores em negrito possuem forte correlação, pois possuem P < 0,01.

**Tabela 18:** Matriz de Correlação de Pearson para os metais analisados, tamanho e peso corporal dos espécimes de *Cyprinus carpio*.

	Cu	Mn	Zn	Fe	Ag	Pb	Ni	Al	Co	Cd	Cr	Tam	Peso
Cu	1,000	0,563	-0,446	0,723	0,521	-0,150	0,589	0,062	-0,549	-0,229	-0,468	0,376	0,420
*	1,000	0,000	0,006	0,000	0,001	0,383	0,000	0,719	0,001	0,178	0,004	0,024	0,011
Mn		1,000	0,531	-0,732	-0,344	0,326	-0,343	0,139	0,668	0,074	0,675	0,005	0,029
*		1,000	0,001	0,000	0,040	0,052	0,040	0,417	0,000	0,669	0,000	0,975	0,867
Zn			1,000	-0,673	-0,208	0,217	-0,282	-0,345	0,295	-0,154	0,210	-0,237	-0,297
*			1,000	0,000	0,223	0,203	0,096		0,081			0,164	0,078
Fe				1,000	0,323	-0,173	0,577	0,153	-0,455	0,073	-0,419	0,324	0,339
*				1,000	0,055	0,314	0,000	0,373	0,005	0,672	0,011	0,054	0,043
Ag					1,000	0,114	0,222	0,049	-0,409	-0,102	-0,337	0,009	0,018
*					1,000	0,507	0,193	0,776	0,013	0,554	0,044	0,957	0,917
Pb						1,000	-0,101	0,189	0,040	0,182	0,192	0,241	0,228
*						1,000	0,556	0,270	0,816	0,288	0,262	0,157	0,181
Ni							1,000	0,343	-0,150	0,192	0,005	0,479	0,495
*							1,000	0,041	0,383	0,263	0,976	0,003	0,002
Al								1,000	0,301	0,597	0,581	0,672	0,727
*								1,000	0,075	0,000	0,000	0,000	0,000
Co									1,000	0,240	0,841	0,218	0,252
*									1,000	0,158	0,000	0,201	0,138
Cd										1,000	0,369	0,214	0,311
*										1,000	0,027	0,209	0,065
Cr											1,000	0,401	0,428
*											1,000	0,015	0,009
Tam												1,000	0,960
*												1,000	0,000
Peso													1,000
*													1,000

Tam: Tamanho;\*: P -valores.

Fonte: A Autora

Assim, é possível observar pela Tabela 18 que fortes correlações existem para algumas variáveis, por exemplo, o Fe tem uma forte correlação positiva com Cu e Ni, ou seja, a concentração de Fe tende a aumentar em *C. carpio* quando aumenta concentração de Cu e Ni.

Correlações fortes negativas com o Fe mostram que quando concentrações deste metal aumentam, as concentrações de Mn, Zn e Co tendem a diminuir. Correlação moderada positiva com o Fe é verificada correlacionando com o peso dos espécimes, ou seja, as concentrações de Fe aumentam com o aumento de peso de *C. carpio*. É possível observar mesmas tendências destes metais nas relações de peso corporal e tamanho vistos na PCA.

Além da correlação de Ni com Fe, ocorre moderada correlação positiva de Ni com Al. As concentrações de Ni também aumentam quando aumenta o peso e o tamanho dos espécimes. A concentração de Al está correlacionada fortemente com o Cd e Cr de forma

positiva, ou seja, quando a concentração de Al aumenta, também aumenta a concentração de Cd e Cr, assim como a concentração de Al aumenta com o peso e tamanho dos espécimes de *C. carpio*. Correlação moderada negativa ocorre entre Al e Zn.

A correlação de Cr com os metais Mn, Al e Co é forte e positiva, assim quando Cr aumenta sua concentração no organismo, os metais Mn, Al e Co também aumentam suas concentrações e com o metal Cu é negativa em *C. carpio*, diminuindo este metal com o aumento de Cr. Moderadamente o Cr tem correlação positiva com o Cd. A concentração de Cr aumenta quando aumenta o tamanho dos espécimes numa correlação moderada e também aumenta quando aumenta o peso dos espécimes numa forte correlação.

O metal Pb não apresentou correlação significativa com as demais variáveis analisadas em *Cyprinus carpio*. Verificou-se anteriormente que Pb teve concentrações semelhantes nas brânquias e figado dos espécimes, mesmo possuindo pesos e tamanhos diferentes. O processo de absorção do chumbo proveniente de fontes ambientais depende da quantidade do metal nas vias de introdução e de seu estado físico e químico. A absorção é também influenciada pelas características relacionadas ao hospedeiro como idade, estado fisiológico, condição nutricional e, possivelmente, fatores genéticos. <sup>104</sup>

### 5.4.3. Fator de Bioconcentração (FBC)

O FBC é resultado da absorção, distribuição e eliminação de uma substância em todo o organismo após a exposição através da água, <sup>143</sup> portanto resultados de metais nas amostras de água do Reservatório de Alagados foram utilizados para avaliar a bioconcentração de metais em *Cyprinus carpio*. A Tabela 19 apresenta o fator de bioconcentração dos metais nas brânquias e figado de *C. Carpio* do Reservatório de Alagados.

A tendência geral global do FBC dos metais nas brânquias de *Cyprinus carpio* segue a seguinte ordem: Zn >> Cd > Cu > Co > Mn > Cr > Fe > Ag > Ni e os metais no figado seguem a seguinte ordem: Zn >> Cu > Cd > Fe > Co > Ag > Ni > Mn > Cr. O Zn apresentou mesma tendência do FBC para as brânquias e para o figado e possuindo FBC muito mais elevado que os demais metais, sendo, portanto o metal que mais bioconcentra nestes dois tecidos de *Cyprinus carpio*. O Zn participa do metabolismo de cerca de 90 enzimas nos organismos vivos. Contudo em concentrações consideradas como tóxicas agudas podem afetar os peixes principalmente na fase juvenil induzindo a obstrução das brânquias.<sup>203</sup>

**Tabela19:** Fator de Bioconcentração de metais nas brânquias e figado de *Cyprinus carpio*.

Metais	Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Grupo 4		Média dos Grupos	
	В	F	В	F	В	F	В	F	В	F
Ag	231,75	272,54	209,41	267,02	236,86	233,11	207,97	293,38	221,50	266,51
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	1294,70	2191,29	1752,51	1679,56	2564,00	2172,18	4365,28	1171,33	2494,12	1803,59
Co	977,28	753,47	906,80	699,30	1060,02	819,08	1353,06	678,14	1074,29	737,50
Cr	604,96	-	450,21	-	686,75	-	2160,64	-	975,64	-
Cu	1943,27	3626,39	1435,60	4549,76	1519,02	4536,32	1059,15	11918,50	1489,26	6157,75
Fe	300,82	1133,04	276,75	876,11	297,02	1093,08	690,47	1611,89	391,27	1178,53
Mn	1195,81	36,08	931,11	49,01	763,00	49,99	1115,58	114,37	1001,38	62,36
Ni	137,14	166,07	124,08	162,18	149,02	174,65	192,88	243,94	150,78	186,71
Pb	-	=	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	248032,57	59983,62	372349,75	56269,96	356509,25	61199,18	12839,63	26255,12	247432,80	50926,97

\*B: Brânquias; F: Fígado; Cr não foi detectado em figado de *C. carpio* e As, Pb e Al não foram detectados na água do Reservatório de Alagados, portanto o FBC não foi calculado para estes metais.

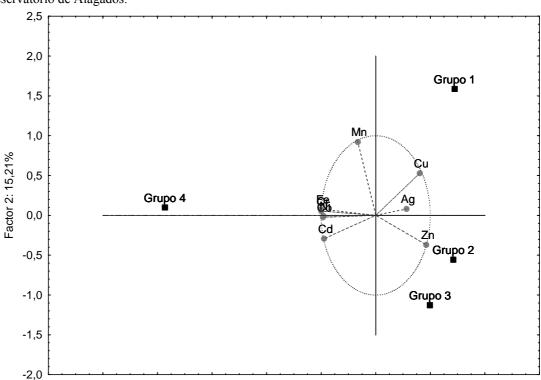
Fonte: A Autora

Com base nos resultados obtidos do FBC é possível verificar que o figado tem maior afinidade para bioconcentração dos metais Cu, Zn e Fe do que as brânquias de *Cyprinus carpio* que possuem maior afinidade para bioconcentração dos demais metais analisados, ou seja, Mn, Co, Cd, Cr, Ag e Ni.

Para comparação dos grupos de *C. carpio* montou-se PCA com os FBC das brânquias (Figura 41) e FBC do figado (Figura 42).

Como é possível verificar nas Figuras 41 e 42, quando se comparam os grupos de *C. carpio* é possível verificar que a bioconcentração tem algumas variações em relação ao tamanho e peso corporal dos indivíduos, assim o Cu teve maior bioconcentração nas brânquias no Grupo 1, em peixes menores, tendo diminuição da concentração nos demais grupos, com aumento peixes. O inverso ocorreu no figado, sendo maior bioacumulação de Cu no Grupo 4, sendo mais que o dobro do fator encontrado para os demais grupos. Na água o Cu pode estar dissolvido ou associado aos coloides ou materiais particulados e possui grande afinidade com matéria orgânica. <sup>204</sup> O figado é um órgão de armazenamento e, portanto, o mais susceptível a toxicidade, sendo um dos tecidos mais ricos em cobre. <sup>205,206</sup>

O Zn teve menor bioconcentração no Grupo 4, tanto em brânquias quanto no figado, sendo peixes maiores. A bioconcentração de Zn nos demais grupos foi bem maior em relação ao Grupo 4 e com valores muito semelhantes.



**Figura 41:** Análise de Componentes Principais do FBC dos metais nas brânquias dos quatro grupos de *C. carpio* do Reservatório de Alagados.

**Figura 42:** Análise de Componentes Principais do FBC dos metais no figado dos quatro grupos de *C. carpio* do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

-2

-1

Factor 1: 74,24%

0

1

2

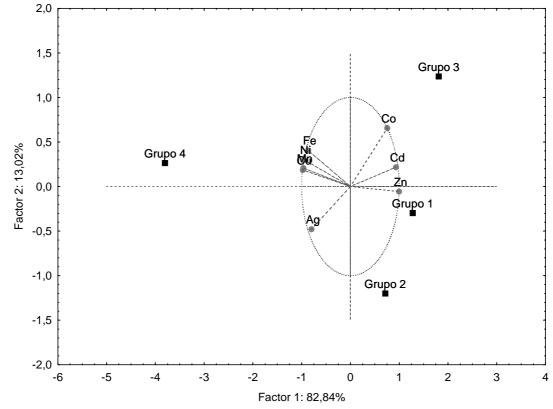
3

-6

-5

-4

-3



Fonte: A Autora

Nas brânquias a bioconcentração dos metais Co, Cd, Cr, Ni e Fe foi maior no Grupo 4, entretanto Ni teve fatores muito próximos nos quatro grupos. O Grupo 1 apresentou altas bioconcentrações nas brânquias dos metais Cu e Mn em relação aos demais grupos. E Zn bioconcentrou-se mais nas brânquias do Grupo 2. Os metais Ag e Ni tiveram bioconcentração no figado e brânquias similares entre os quatro grupos analisados. Para o figado os metais Co e Fe também apresentaram similaridades entre os quatro grupos analisados.

O Cr não foi detectado no figado de *C. carpio*, portanto não pode ser calculado o FBC. Pb, Al e As não foram detectados na água do Reservatório impossibilitando o cálculo do FBC destes metais em *C. carpio*.

Com estes dados comprovados pelas PCA's das Figuras 41 e 42, é possível verificar que, em geral, as maiores concentrações de metais ocorreram no Grupo 4, com os maiores espécimes analisados, comprovando que a bioconcentração dos metais tem relação com o tempo de vida de *C. carpio*, pois à medida que os peixes eram maiores, possuíam mais tempo de vida e com isso ocorreu maior interação com os metais na água do Reservatório de Alagados.

## 5.4.4. Fator de Bioacumulação (FBA)

O FBA é utilizado para determinar a tendência da acumulação de um dado composto/elemento em organismos aquáticos a partir do alimento ou sedimento. 144 O FBA nas brânquias de *Cyprinus carpio* é apresentado na Tabela 20 e o FBA no figado na Tabela 21. Estas tabelas apresentam a bioacumulação dos metais em relação aos 4 Grupos específicos de tamanhos/peso corporal, conforme Tabela 15, assim como o FBA da Média dos Grupos para avaliação geral nos indivíduos. No ambiente aquático, os metais podem expressar seu potencial poluente nos sedimentos, apresentando efeitos colaterais ou subletais nas plantas (fitoplâncton) e animais (zooplâncton), bioacumulando-se ao longo da cadeia alimentar atingindo níveis tróficos superiores incluindo peixes, aves e humanos. Alteram o equilíbrio da biota aquática, por meio da contaminação ambiental e os distúrbios decorrentes da superexposição. 77

Para realização do FBA utilizou-se a média dos resultados da concentração de metais em sedimento nos 4 pontos amostrados do Reservatório de Alagados, tanto para a determinação dos metais totais (FBA<sub>T</sub>) quanto para os metais biodisponíveis (FBA<sub>B</sub>).

Tabela 20: Fatores de Bioacumulação (FBA) de metais nas brânquias de Cyprinus carpio.

Metais	Grupo 1		Grupo 2		Gru	Grupo 3		Grupo 4		Média dos	
	$FBA_T$	FBA <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	FBA <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	<b>FBA</b> <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	<b>FBA</b> <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	FBA <sub>B</sub>	
Ag	0,42	3,55	0,37	3,21	0,43	3,63	0,37	3,19	0,40	3,40	
Al	0,002	0,209	0,002	0,223	0,004	0,381	0,010	1,005	0,005	0,45	
Cd	0,94	128,39	1,27	173,79	1,86	254,26	3,16	432,89	1,81	247,33	
Co	0,49	25,26	0,45	23,44	0,53	27,40	0,67	34,97	0,54	27,76	
Cr	0,35	5,36	0,26	3,99	0,40	6,08	1,26	19,13	0,57	8,64	
Cu	0,29	1,53	0,22	1,13	0,23	1,20	0,16	0,84	0,22	1,18	
Fe	0,01	0,11	0,01	0,10	0,01	0,11	0,02	0,25	0,01	0,14	
Mn	0,17	0,31	0,13	0,24	0,11	0,20	0,16	0,29	0,14	0,26	
Ni	0,03	1,19	0,03	1,07	0,04	1,29	0,05	1,67	0,04	1,30	
Pb	0,15	1,93	0,17	2,22	0,15	2,02	0,16	2,10	0,16	2,07	
Zn	25,01	202,32	37,55	303,73	35,95	290,80	1,29	10,47	24,95	201,83	

Fonte: A Autora

Tabela 21: Fatores de Bioacumulação (FBA) de metais no figado de Cyprinus carpio.

Metais	Grupo 1		Grupo 2		Gru	Grupo 3		Grupo 4		Média dos	
	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	FBA <sub>B</sub>	$FBA_T$	FBA <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	FBA <sub>B</sub>	$FBA_T$	FBA <sub>B</sub>	<b>FBA</b> <sub>T</sub>	<b>FBA</b> <sub>B</sub>	
Ag	0,49	4,18	0,48	4,09	0,42	3,57	0,53	4,50	0,48	4,09	
Al	0,002	0,241	0,003	0,348	0,003	0,278	0,005	0,514	0,003	0,35	
Cd	1,59	217,30	1,22	166,56	1,57	215,41	0,85	116,16	1,31	178,86	
Co	0,38	19,47	0,35	18,07	0,41	21,17	0,34	17,53	0,37	19,06	
Cu	0,55	2,86	0,68	3,59	0,68	3,58	1,79	9,41	0,93	4,86	
Fe	0,04	0,42	0,03	0,32	0,04	0,40	0,06	0,59	0,04	0,44	
Mn	0,005	0,009	0,007	0,013	0,007	0,013	0,016	0,029	0,01	0,02	
Ni	0,04	1,44	0,04	1,40	0,04	1,51	0,06	2,11	0,05	1,61	
Pb	0,15	2,00	0,14	1,81	0,14	1,87	0,16	2,18	0,15	1,97	
Zn	6,05	48,93	5,67	45,90	6,17	49,92	2,65	21,42	5,14	41,54	

Fonte: A Autora

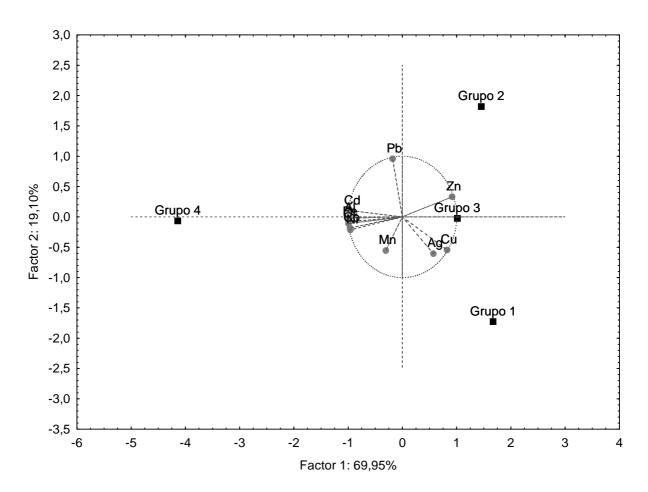
Como o FBA é calculado utilizando a relação entre a concentração do metal nos órgãos do peixe e a concentração de metal total (FBA<sub>T</sub>) e biodisponível (FBA<sub>B</sub>) encontrado no sedimento, observa-se que os fatores expostos nas Tabelas 20 e 21 diferem muito em valores, sendo bioacumulação mais elevada quando se analisa o metal biodisponível no sedimento, pois sua fração é menor em relação ao metal total, porém desta forma é possível observar que a biodisponibilidade do metal tende a aumentar o fator de bioacumulação nos tecidos de *Cyprinus carpio*.

A tendência geral global do  $FBA_T$  dos metais nas brânquias de *Cyprinus carpio* segue a seguinte ordem  $Zn >> Cd > Cr > Co > Ag > Cu > Pb > Mn > Ni > Fe > Al e para <math>FBA_B$  segue a seguinte ordem  $Cd > Zn >> Co > Cr > Ag > Pb > Ni > Cu > Al > Mn > Fe. A tendência geral global do <math>FBA_T$  dos metais no figado de *Cyprinus carpio* segue a seguinte ordem  $Zn > Cd > Cu > Ag > Co > Pb > Ni > Fe > Mn > Al > Cr e para <math>FBA_B$  segue a seguinte ordem Zn > Cd > Zn > Co > Cu > Ag > Pb > Ni > Fe > Al > Mn > Cr.

Os metais Zn e Cd tiveram mesma tendência do FBA para as brânquias e figado, tanto para sedimento total quanto para biodisponível, ou seja, estes dados mostram que estes dois metais foram os que mais bioacumularam nos órgãos de *Cyprinus carpio*.

As Figuras 43 e 44 mostram Análise de Componentes Principais dos fatores de bioacumulação nas brânquias e no fígado, respectivamente, em relação aos metais totais e biodisponíveis no sedimento.

**Figura 43:** Análise de Componentes Principais do FBA dos metais totais e biodisponíveis nas brânquias dos quatro grupos de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados.



Fonte: A Autora

2,5 2,0 Grupo 2 1,5 1,0 Factor 2: 11,20% 0,5 0,0 Grupo 4 -0,5Grupo 3 -1,0 -1,5 -2,0 -3 -2 -1 0 3 5 6 Factor 1: 82,38%

**Figura 44:** Análise de Componentes Principais do FBA dos metais totais e biodisponíveis no figado dos quatro grupos de *Cyprinus carpio* do Reservatório de Alagados.

Fonte: A Autora

Após a ingestão e absorção dos metais pelo organismo, esse passará pelo processo de transporte e distribuição e poderá ser biotransformado, acumulado e/ou excretado (modificado ou não). Em cada estágio, este metal poderá estar presente sob diferentes formas físicas e químicas e poderá ter papéis físiológicos importantes e participar de processos biológicos vitais, ainda que, se apresente em doses elevadas, possa causar efeitos tóxicos ao organismo.

Com base nos resultados obtidos dos FBA é possível verificar que o figado tem maior afinidade para bioacumulação dos metais Cu, Ag, Ni e Fe do que as brânquias de *Cyprinus carpio* que possuem maior afinidade para bioacumulação dos demais metais analisados, ou seja, Mn, Zn, Co, Cd, Cr, Pb e Al. A mesma tendência foi observada estatisticamente nas concentrações dos metais analisados entre os órgãos, como verificado anteriormente.

A brânquia é um órgão multifuncional, que participa do transporte de íons, trocas gasosas, regulação ácido-base e excreção. Também são consideradas importantes órgãos-alvo

da intoxicação aguda por metais em peixes. Tanto metais dissolvidos na água como aqueles provenientes da dieta dos peixes entram nas brânquias pelos compartimentos sanguíneos e podem ser excretados pelo epitélio branquial. O figado, assim como a brânquia, acumula poluentes de vários tipos em doses muito mais elevadas do que as encontradas no meio ambiente, tendo um importante papel no armazenamento de contaminantes, desintoxicação, redistribuição e transformação desses elementos no organismo. 189

O Cd teve maior FBA nos dois órgãos de *C. carpio* analisados, sendo muito superior aos fatores encontrados para os demais metais, com exceção do Zn relacionado às brânquias que também teve alto valor de bioacumulação. O Co foi o terceiro metal a possuir maior bioacumulação nos órgãos analisados. Portanto Cd, Zn e Co foram os metais que tiveram maior FBA nas brânquias e no figado de *Cyprinus carpio*.

Quando se comparam os grupos de *C. carpio*, nas Figuras 43 e 44, é possível verificar que a bioacumulação tem algumas variações em relação ao tamanho e peso corporal dos indivíduos, assim o Cu teve maior bioacumulação nas brânquias no Grupo 1, em peixes menores, tendo diminuição da concentração nos demais grupos, com aumento peixes. O inverso ocorreu no figado, sendo maior bioacumulação de Cu no Grupo 4. O Zn teve menor bioacumulação no Grupo 4, tanto em brânquias quanto no figado, sendo peixes maiores. A bioacumulação de Zn nos demais grupos foi bem maior em relação ao Grupo 4 e com valores muito semelhantes.

Nas brânquias a bioacumulação dos metais Co, Cd, Cr e Al foi maior no Grupo 4. O figado apresentou alta bioacumulação de Al no Grupo 4. Os metais Mn, Ag, Pb, Ni e Fe tiveram bioacumulação no figado e brânquias similares entre os quatro grupos analisados. Para o figado os metais Cd e Co também apresentaram similaridades entre os quatro grupos analisados.

Com a análise dos resultados é possível verificar que, em geral, as maiores concentrações de metais ocorreram no Grupo 4, com os maiores espécimes analisados, refletindo na bioacumulação dos metais relacionada com o tempo de vida destes animais, pois quanto maiores os peixes, mais tempo de vida estes possuem e mais contato com os metais no ambiente estes tiveram.

A verificação e avaliação dos efeitos da poluição ambiental através de sistemas biológicos são chamadas de bioindicação. Entre os efeitos ecológicos de bioindicação, a bioacumulação traduz o acúmulo do poluente nos organismos em relação à quantidade do poluente presente no sedimento.<sup>207</sup> Portanto, os bioindicadores devem ter uma relevância biológica para informar sobre a possível contaminação do respectivo ecossistema. Entre os

fatores que caracterizam esta relevância, um dos mais importantes é a sua posição trófica, isto é, quanto mais baixo for seu nível trófico e quanto mais ele servir de alimento para os níveis superiores da cadeia trófica, maior é a relevância biológica do organismo como bioindicador porque através de sua contaminação toda a cadeia trófica pode se contaminar. Sendo assim, *Cyprinus carpio* torna-se um bom bioindicador de contaminação por metais.

Após avaliação do Reservatório de Alagados e seus compartimentos, este trabalho de tese teve como conclusões principais:

- O Reservatório de Alagados está passando por estágio eutrófico, apresenta grande quantidade de matéria orgânica em suspensão evidenciada pelos resultados físico-químicos e microbiológicos na água. Os resultados de cloro livre, óleos e graxas, cor verdadeira e coliformes totais ficaram acima dos limites estabelecidos na legislação, além das águas apresentarem *E. coli*, microrganismos mesófilos, colifagos e *C. perfringens* que mostram elevada carga microbiológica no reservatório. Os resultados gerais evidenciam possíveis contaminações oriundas de despejos domésticos, excrementos de animais, resíduos de pesticidas e adubos e fertilizantes químicos.
- Os níveis da maioria dos metais analisados nas águas do reservatório foram inferiores aos níveis máximos permitidos pela legislação. Porém, mesmo em baixos níveis estes metais podem concentrar-se nos compartimentos ambientais. Cd e Fe foram exceção, ultrapassando os limites máximos permitidos para estes metais. Assim, a água está contaminada por metais que podem estar sendo acumulados na cadeia trófica existente no reservatório.
- Nos sedimentos a análise de metais totais indicou que Cu, Cd, Cr e Ni apresentaram concentrações acima de TEL, podendo estar associados a possíveis efeitos adversos à comunidade biológica. Em relação aos pontos de coleta de sedimento, as concentrações de quase todos os metais, com exceção do Zn, estão mais concentradas nos pontos 3 e 4 de amostragem, ou seja, onde a proximidade da barragem pode concentrar mais os metais nos sedimentos devido curso do reservatório. Portanto o sedimento está contaminado por metais que podem alterar as concentrações na água e na biota do reservatório.
- Altas concentrações de metais biodisponíveis foram encontradas no sedimento, entretanto estes valores são bem menores que os metais totais, no entanto mostram que altas concentrações são disponíveis para o meio, podendo afetar os organismos do reservatório, incluindo os peixes.

- Em relação à quantificação de metais em *Geophagus brasiliensis*, as concentrações de Pb e Cr excederam os limites estipulados na legislação para o consumo humano de peixe. Altas concentrações de Al, Zn, Fe e Mn foram determinadas em todos os tecidos analisados, assim como no sedimento do Reservatório de Alagados, surgindo à hipótese de contaminação no *G. brasiliensis* devido sua interação com o sedimento. Como *G. brasiliensis* é o peixe mais consumido do reservatório, sabe-se que os metais podem estar acumulando-se na cadeia alimentar.
- A análise estatística não identificou diferenças substanciais nos níveis de concentração de metais entre peso corporal, o tamanho (comprimento) e gênero do *Geophagus brasiliensis* e os três tecidos analisados. Podendo estes resultados ser devido às mesmas condições ambientais a que os animais estão expostos, bem como a variação mínima na dieta, ou por apresentaram uma variação pequena de tamanho e peso.
- Quanto à bioconcentração de metais em *G. brasiliensis*, o fígado tem maior afinidade para bioconcentração de Cu, Co, Cd, Cr, Ag e Ni do que as brânquias que bioconcentraram mais Mn, Zn e Fe. O Zn teve maior FBC nos três tecidos. O músculo do *G. brasiliensis* tem mais baixa afinidade entre todos os metais analisados, assim a bioconcentração dos metais nos tecidos de *G. brasiliensis* seguiu a tendência do Fígado > Brânquias > Músculo.
- Quanto à bioacumulação de metais em *Geophagus brasiliensis*, o figado tem maior afinidade para bioacumulação Cu, Co, Cd, Cr, Ag, Pb, Ni e As do que as brânquias que bioacumularam mais Zn e Al, tanto para análise dos metais totais quanto para os metais biodisponíveis no sedimento. A bioacumulação dos metais nos tecidos de *G. brasiliensis* seguiu a tendência global do Fígado > Brânquias > Músculo. Assim o figado bioacumula maior quantidade de metais em relação aos outros tecidos analisados, mesmo que as concentrações de metais estejam abaixo das concentrações estabelecidas para sedimento do Reservatório de Alagados.
- Em relação à quantificação de metais em *Cyprinus carpio*, os metais Zn, Fe e Al foram os que tiveram maiores concentrações encontradas nas amostras de figado e brânquias. Fe a Al também tiveram altas concentrações no sedimento do Reservatório de Alagados, surgindo à hipótese de contaminação em *Cyprinus carpio* por estes metais devido sua interação com o sedimento.

- A análise estatística indicou que os espécimes de *Cyprinus carpio* que possuem maior tamanho e peso corporal acumulam maior quantidade de alguns metais em seu organismo, tanto nas brânquias quanto no figado. Indicou também que não há diferenças substanciais nos níveis de concentração de metais entre o gênero de *C. carpio* e os dois tecidos analisados, desta forma não há influência do sexo dos espécimes em relação à concentração de metais em seu organismo.
- Quanto à bioconcentração de metais em *Cyprinus carpio*, o figado tem maior afinidade para bioconcentração de Cu, Zn e Fe do que as brânquias que possuem maior afinidade para bioconcentração de Mn, Co, Cd, Cr, Ag e Ni. As maiores concentrações de metais ocorreram no Grupo 4, com os maiores espécimes analisados, comprovando a relação entre tamanho e peso corporal, indicando que quanto mais tempo o peixe estiver em contato com compartimento contaminado, neste caso a água do reservatório, maior será a quantidade de metais em seu organismo.
- Quanto à bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio*, o figado tem maior afinidade para bioacumulação dos metais Cu, Ag, Ni e Fe do que as brânquias que possuem maior afinidade para bioacumulação de Mn, Zn, Co, Cd, Cr, Pb e Al. Em geral, as maiores concentrações de metais ocorreram no Grupo 4, com os maiores espécimes analisados, refletindo na bioacumulação dos metais relacionada com o tempo de vida destes animais, sendo portanto relacionada com maiores pesos e tamanhos.

O Reservatório de Alagados possui contaminação por metais, sendo poluído por Fe e Cd, provavelmente causados pelo uso indevido da terra às suas margens. A agricultura é intensiva ao longo da bacia hidrográfica, assim como pecuária, promovendo o enriquecimento de nutrientes nos corpos de água, com carreamento de excrementos, resíduos de pesticidas, fertilizantes e adubos químicos, favorecendo a aceleração do processo de eutrofização. *Geophagus brasiliensis* e *Cyprinus carpio* podem ser usadas como espécies bioindicadoras de contaminação por metais em água e sedimento de reservatórios devido sua capacidade de bioconcentrar e bioacumular estes contaminantes em seu organismo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. OLIVEIRA, M. R. de. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig,no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007. 149f. Tese (Doutorado em Geologia Econômica e Aplicada), Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências. Minas Gerais, 2007. 149f.
- 2. BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.
- 3. TERRA, B.F.; ARAÚJO, F.G.; CALZA, C.F.; LOPES, R.T.; TEIXEIRA, P. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. **Water Air Soil Pollution.** v. 187, p. 275–284, 2008.
- 4. CHAPMAN, P. M. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. **The Science of the Total Environment**, v. 97/98, p. 815-825, 1990.
- 5. TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in mangrove swamp in Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**. v. 31, n. 4-12, p. 254-261, 1995.
- 6. FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T. **Metal Pollution in the Aquatic environment**. Berlin: Spring-Verlag, 1983. 486 p
- 7. SHIVASTAVA, P.; SAXENA, A; SWARUP, A. Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India. Lakes & Reservoirs: **Research and Management.** v. 8, p. 1–4, 2003.
- 8. KHAN, R.; ISRAILI, S.H.; AHMAD, H.;, MOHAN, A. Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water Bodies and its Suitability for Irrigation around the Neyevli Lignite Mines and Associated Industrial Complex, Tamil Nadu, India. **Mine Water and the Environment.** v. 24, p. 155–161, 2005.
- 9. SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag. 1984. 349p.
- 10. CARRANZA-ÁLVAREZ, C.; ALONSO-CASTRO, A.J.; ALFARO-DE LA TORRE, M.C.; GARCIA-DE LA CRUZ, R.F. Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. **Water Air Soil Pollution.** v.188, p. 297–309, 2008.
- 11. SINGH, A.K.; SRIVASTAVA, S.C.; VERMA, P.; ANSARI, A.; VERMA, A. Hazard assessment of metals in invasive fish species of the Yamuna River, India in relation to bioaccumulation factor and exposure concentration for human health Implications. **Environmental Monitoring Assessment**. v. 2186, n.6, p. 3823-36, 2014.
- 12. SHAH, A.Q.; KAZI, T.G.;, ARAIN, M.B.; JAMALI, M.K.; AFRIDI, H.I.; JALBANI, N.; BAIG, J.A.; KANDHRO, G.A. Accumulation of arsenic in different fresh water fish species potential contribution to high arsenic intakes. **Food Chemistry**. v. 112, p. 520–524, 2009.

- 13. LAWS, E.A. **Aquatic pollution: na introductory text**. 2 Ed. Interscience publication. New York: John Wiley & Sons, INC, 1993. 611p.
- 14. LASHEEN, M.R.; ABDEL-GAWAD, F.K.; ALANENY, A.; ABD EL BARY, H.M.H. Fish as Bio Indicators in Aquatic Environmental Pollution Assessment: A Case Study in Abu-Rawash Area, Egypt. **World Applied Sciences Journal** v. 19, n. 2, p. 265-275, 2012.
- 15. JESUS, I.S.; MEDEIROS, R.L.S.; CESTARI, M.M.; BEZERRA, M.A.; AFFONSO, P.R.A.M. Analysis of Metal Contamination and Bioindicator Potential of Predatory Fish Species Along Contas River Basin in Northeastern Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.** 2014.
- 16. PEAKALL, D.; BURGER, J. Methodologies for assessing exposure to metals: Speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 56, p. 110–121, 2003.
- 17. ASUQUO, F.E.; EWA-OBOHO, I.; ASUQUO, E.F.; UDO, P.J. Fish species used as biomarker for heavy metal and hydrocarbon contamination for Cross river, Nigeria. **The Environmentalist.** v. 2, p. 29–37, 2004.
- 18. USGS UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Pesticides in stream sediment and aquatic biota.** Disponível em: < http://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/pubs/fs09200/fs09200.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2015.
- 19. HIDETOSHI, N. **Dicionário dos Peixes do Brasil**. 1 ed. São Paulo: Editerra. 1984. 482 p.
- 20. KULLANDER, S.O. Cichlidae (Cichlids) (2003) In: **Checklist of the Freshwater Fishes of South and Central America**, REIS, R.E.; KULLANDER, S.O.; FERRARIS Jr., C.J. Porto Alegre: EDIPUCRS, Brasil, 605-654.
- 21. ABELHA, M.C.; GOULERT, E. Oportunismo trófico de *Geophagus brasiliensis* (Quoy & Gaimard, 1824)(Osteichthyes, Cichlidae) no reservatório de Capivari, Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum. Biological Sciences** v. 26, n. 1, p. 37-45, 2004.
- 22. ROCHA, O; ESPÍNDOLA, E.L.G.; FENERICH-VERANI, N.; VERANI, J.R.; RIETZLER, A.C. Espécies invasoras em águas doces: estudos de caso e propostas de manejo, 2005. 416 p
- 23. DI GIULIO, R.T.; HINTON, D.E. **The toxicology of fishes**. New York: CRC Press. Taylor e Francis Group, 2008, 1071 p.
- 24. BENINCÁ, C.; RAMSDORF, W.; VICARI, T.; , de OLIVEIRA RIBEIRO, C.A.; de ALMEIDA, M.I.; de ASSIS, H.C.S.; CESTARI, M.M. Chronic genetic damages in *Geophagus brasiliensis* exposed to anthropic impact in Estuarine Lakes at Santa Catarina Coast–Southern of Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment** v. 184, n. 4, p. 2045-2056, 2012.

- 25. OSÓRIO, F.H.;, SILVA, L.F.O.; PIANCINI, L.D.S.; AZEVEDO, A.C.B.; LIEBEL, S.; YAMAMOTO, F.Y.; PHILIPPI, V.P.; SILVA OLIVEIRA, M.L.; ORTOLANI-MACHADO, C.F.; FILIPAK NETO, F.; CESTARI, M.M.; SILVA DE ASSIS, H.C.; OLIVEIRA RIBEIRO, C.A. Water quality assessment of the Tubarão River through chemical analysis and biomarkers in the Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. **Environmental Science Pollution Research**. 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-1512-5.
- 26. CASTAGNOLLI, N. Piscicultura de Água Doce. Ed. FUNEP, Jaboticabal, SP, 1992. 189 p.
- 27. TAMASSIA, S.T.J.; GRAEFF, A.; SCHAPPO, C.L.; APPEL, H.B.; AMARAL JR., H., CASACA, J de M.; KNIESS, V.; TOMAZELLI JR., O. Ciprinicultura o modelo de Santa Catarina. In: Cyrino, E., Urbinati, E., Fracalossi, D., Castagnolli, N. **Tópicos Especiais em Piscicultura de Água Doce Tropical Intensiva**. Ed. TecArt, São Paulo, SP, 2004, p.267-305.
- 28. ABEDI, Z.; KHALESI, M.; ESKANDARI, S.K.; RAHMANI, H. Comparison of lethal concentrations (LC50-96 h) of CdCl2, CrCl3, and Pb (NO3)2 in common carp (*Cyprinus carpio*) and Sutchi Catfish (*Pangasius hypophthalmus*). **Iranian Journal of Toxicology.** v. 6, n. 18, p. 672–680, 2012.
- 29. KARADEDE, H.; UNLÜ, E. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. **Chemosphere.** v. 41, p. 1371-1376, 2000.
- 30. PAPAGIANNIS, I.; KAGALOU, I.; LEONARDOS, J.; PETRIDIS, D.; KALFAKAKOU, V. Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). **Environment International.** v. 30, p. 357–362, 2004.
- 31. MENDIL, D.; ULUÖZLÜ, O.D. Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. **Food Chemistry.** v. 101, p. 739–745, 2007.
- 32. MENDIL, D.; ÜNAL, O.F.; TÜZEN, M.; SOYLAK, M. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilırmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**. v. 48, p. 1383–1392, 2010.
- 33. ZENG, J.; YANG, L.Y.; CHUAI, X.M.; CHEN, X.F.; ZHAO, H.Y.; WU, Q.L. Comparison of metal(loid) concentrations in water, sediments and fish from two large shallow lakes. **International Journal of Environment Science and Technology.** v. 10, p. 1209–1218, 2013.
- 34. CHI, Q.Q.; ZHU, G.W.; LANGDON, A. Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China. **Journal of Environmental Sciences.** v. 19, p. 1500–1504, 2007.
- 35. YI, Y.; YANG, Z.; ZHANG, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. **Environmental Pollution.** v. 159, p. 2575-2585, 2011.

- 36. SARAVI, S.S.S.; SHOKRZADEH, M. Heavy metals contamination in water and three species of most consumed fish sampled from Caspian Sea. **Environmental Monitoring and Assessment.** v. 185, p.10333–10337, 2013.
- 37. YI, Y.J.; ZHANG, S.H. The relationships between fish heavy metal concentrations and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River. **Procedia Environmental Sciences.** v. 13, p. 1699 1707, 2012.
- 38. ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1998. 545 p.
- 39. TUNDISI, J. G. Reservatórios como sistemas complexos: teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos. In: HENRY, R. **Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais**. Botucatu: 1999. cap. 1, p. 21-38.
- 40. PAIVA, M. M. Grandes represas do Brasil. 1 ed. Brasília: Editerra, 1992.143p.
- 41.TUNDISI, J. G. Recursos hídricos. O futuro dos recursos. **Multi Ciência**, 2003. Disponível em: <a href="http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm">http://www.multiciencia.unicamp.br/art03.htm</a> Acesso em: 15 nov. 2014.
- 42. ALBUQUERQUE FILHO, J.L.; SAAD, A.R.; ALVARENGA, M.C. Considerações acerca dos impactos ambientais decorrentes da implantação de reservatórios hidroelétricos com ênfase nos efeitos ocorrentes em aquíferos livres e suas consequências. **Geociências**. v. 29, p. 355-367, 2010.
- 43. POMPEO, M. **Represas**. Universidade de São Paulo, Departamento de Ecologia. São Paulo. Resumo. Disponível em: <a href="http://www.ib.usp.br/limnologia/Represa/">http://www.ib.usp.br/limnologia/Represa/</a> Introducao3.htm>. Acesso em 25 nov. 2014.
- 44. ILEC INTERNATIONAL LAKE ENVIRONMENT COMMITTEE FOUNDATION. **Integrated Lake Basin Management: An Introduction**. Kusatsu, Japan, 2007.
- 45. ESPÍNDOLA, E.L.G.; ROCHA, O.; RIETZLER, A.C. Caracterização Limnológica do Reservatório de Salto Grande (Americana, SP): uma Análise Espacial e Temporal. In: Espíndola, E.L.G.; Leite, M.A.; Dornfeld, C.B. (eds.). **Reservatório Salto Grande (Americana, SP): Caracterização, Impactos e Propostas de Manejo.** Editora Rima. São Carlos. p. 37-54, 2004.
- 46. AGOSTINHO, A.A; GOMES, L.C. **Reservatório de Segredo**: bases ecológicas para o manejo. Maringá: EDUEM, 1997. 150 p.
- 47. SILVA, da S.C. **Heterogeneidade espacial e a qualidade das águas superficiais do reservatório de Guarapiranga**. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 48. TUNDISI, J. G. **Diretrizes para o gerenciamento de lagos**. São Carlos: ILEC/IEE. v.9, 2000.

- 49. NASCIMENTO, N.O. A dimensão da qualidade de água: avaliação da relação entre indicadores sociais, de disponibilidade hídrica, de saneamento e de saúde pública. **Engenharia Sanitária e Ambiental.** v. 10, n. 3, 2005.
- 50. BONAI, N.C. Distribuição de metais pesados nos sedimentos do reservatório da usina hidrelétrica de Itá e avaliação da eficiência de *Eichhornia crassipes* na remediação de águas contaminadas pela atividade agrícola de criação de suínos. 2007, 66f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Comunitária Regional de Chapecó. Chapecó/SC, 2007.
- 51. COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- 52. RODRIGUES, L. **Biocenoses em Reservatórios**: Padrões espaciais e temporais. São Paulo: Rima, 2005. 115 p.
- 53. DOMINGOS, F.X.V. Biomarcadores de contaminação ambiental em peixes e ostras de três estuários brasileiros e cinética de derivados solúveis do petróleo em peixes. 2006, 118p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- 54. MOKHTAR, B.M.; ARIS, A.Z.; MUNUSAMY, Z. Assessment level of heavy metals in *Penaeus Monodon* and *Oreochromis Spp.* In: Selected aquaculture ponds of high densities development area. **European Journal of Scientific Research**, v. 30, n. 3, p. 348-360, 2009.
- 55. CSUROS, M.; CSUROS, S. **Introduction to metals.** Environmental Sampling and Analysis for Metals, p. 1-12, 39-57. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- 56. GONÇALVES JUNIOR, A.C.; LUCHESE, E.B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**. v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.
- 57. FORAN, J.A. Toxic substances in surfaces Waters. **Environmental Science Technology.** v. 24, n. 15, p. 604-608, 1990.
- 58. MILANI, I.C.B.; NIENCHELSKI, L.F.H.; MILANI, M.R. Minimização da contaminação na determinação de metais traços em água naturais. **Engenharia Oceânica e Departamento de Química**. Fundação Federal do Rio Grande. Vetor. Rio Grande, v.15, n. 2, p. 93-99, 2005.
- 59. PORTO, R.L.L.; BRANCO, S.M.; CLEARY, R.W.; COIMBRA, R.M.; EIGER, S.; LUCA, S.J.; NOGUEIRA, V.P.Q.; PORTO, M.F.A. **Hidrologia Ambiental**, 3 ed. São Paulo: Edusp, 1991. 414p.
- 60. DERÍSIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** São Paulo: Campanha de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1992, 201p.
- 61. LAYBAUER, L. Análise de transferência de Metais Pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas de Camaquã, R.S. 1995, 164f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1995.

- 62. BORG, H. Trace element in lakes. In: SALBU, B.; STEINNES, E. **Trace elements in natural waters**. Boca Raton/Florida: CRC Press, p. 177-202, 1995.
- 63. SLOTTON, D.G.; REUTER, E. Heavy metals in intact and resuspended sediments of a Clifornia reservoir, with emphasis on potencial bioavailability of copper and zinc. **Marine and Freshwater Research.** v. 46, p. 257-265, 1995.
- 64. ADAMS, W. L. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON Jr., G. A.; CAIRNS Jr., J. **Handbook of ecotoxicology.** Ewis Publisher CRC Press, 1995. p. 25-46.
- 65. GIANNINI, P.C.F.; RICCOMINI, C. Sedimentos e processos sedimentares. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T.R.; TOLEDO, M.C.; TAIOLI, F. 1 ed. **Decifrando a Terra** (capítulo 9). São Paulo, Oficina de Textos. p.167-180, 2000.
- 66. MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6 ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 843 p.
- 67. JESUS, H.C. de; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimento do sistema estuarino da Ilha de Vitória ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.
- 68. SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 352 p.
- 69. HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; BONETTI, J. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos São Vicente Estuarine System. São Paulo State, Brazil. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 16, n. 6, p. 1140-1149, 2005.
- 70. BONDURANT, D.C.; LIVESEY, R.H. Reservoirs sedimentations studies. In: ACKERMANN, W. C. et al. (Ed.). **Man-made lakes: their problems and environmental effects.** Washington: American Geophysical Union, p. 364-367, 1973.
- 71. WETZEL, R. G. **Limnologia.** Ed da Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1993, 645p.
- 72. FERGUSSON, J. E. **The Heavy Elements. Pergamon Press**. Oxford, New York, Seoul, Tokyo. 1991. 611p.
- 73. ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2ed. Chapman and Hall, 1997. 395 p.
- 74. RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v 35, n. 7, p. 1289-1303, 2000.
- 75. TURKMEN, M.; TURKMEN, A.; TEPE, Y. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas. **Food Chemistry**. v. 113, n. 1, p. 233-237, 2009.

- 76. OLOJO, E.A.A.; OLURIN, K.B.; MBAKA, G.; OLUWEMIMO, A.D. Histopathology of the gills and liver tissues of the African catfish *Clarias gariepinus* exposed to lead. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 117-122, 2005.
- 77. LIMA-JUNIOR, S.E.; CARDONE, I.B., GOITIN, R. Determination of a method for calculation of Allometric condition Factor of fish. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 2, p. 397-400, 2002.
- 78. FERREIRA, G.A.; MACHADO, A.L.S.; ZALMON, I.R. Temporal and spatial variation on heavy metals concentrations in the bivalve *Perna perna* (LINNAEUS, 1758) on the Northem Coast of Rio de Janeiro State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 2, p. 319-327, 2004.
- 79. FARKAS, A., SALANKI, J.; SPECZIAR, A. Relation between growth and the heavy metal concentration in organsofbream, Abramisbrama L. populating lake Balaton. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology.** v. 43, n. 2, p. 236 243, 2002.
- 80. ALMEIDA, J.A.; NOVELLI, E.L.B.; SILVA, M.D.P. Environmental cadmium exposure and metabolic responses of the Nile tilápia, *Oreochromis niloticus*. **Environmental Pollution**. v. 114, n. 2, p. 169-175, 2000.
- 81. TUZEN, M. Determination of heavy metals in fish Samples of the MidDame Lake Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**. v. 80, n. 3, p. 119-123, 2003.
- 82. INÁCIO, A.F. **Metalotioneína e metais em** *Geophagus brasiliensis* **Acará**. 2006. 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola nacional de saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- 83. BJERREGAARD, P.; ANDERSEN, O. Ecotoxicology of metals sources, transport, and effects in the ecosystem. In: NORDBERG, G. F. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. 3 ed. California: Elsevier, cap. 13, p. 251-280, 2007.
- 84. KLASSEN, C.D. Metais pesados e antagonistas dos metais pesados. In: GILMAN, GOODMAN, **As bases farmacológicas da terapêutica**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2006. 323p.
- 85. WHITE, S.L.; RAINBOW, P.S. On the metabolic requirements for copper and zinc mollusks and crustaceans. **Marine Environmental Research**, v. 16, n. 1, p. 215-229, 1985.
- 86. MANCE, G. Pollution threat of heavy metals in aquatic environments. London: Elsevier Applied Science, 1990. 372p.
- 87. JALLEL TARIQ, M.; ASHRAF, M.; AFZAL, M. Pollution status of the Indus river, Pakistan, throught heavy metal and macronutrient contents of fish, sediment, and water. **Pergamon**, n.6, p. 1337-1344, 1996.
- 88. MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. Berlin: Spring-Verlag, 1984. 268p.

- 89. RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. 656p.
- 90. DALLINGER, R. et al. Contamined food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research. **Oecologia**, Berlim, n. 73, p. 91-98, 1987.
- 91. ROCHA, A.A.; PEREIRA, D.N.; PÁDUA, H.B. Produtos de pesca e contaminantes químicos na água da Represa Billings, São Paulo (Brasil). **Rev. Saúde Pública,** v. 19, p. 401-410, 1985.
- 92. NORMAN, C.A.B.M.; MULLER, J. **Ocorrência de metais pesados em tecidos de peixes do rio do Sinos.** Secretaria Municipal do Meio Ambiente, Novo amburgo/RS. Disponível em:<a href="http://www.novohamburgo.rs.gov.br/index.php?language=&subject=11">http://www.novohamburgo.rs.gov.br/index.php?language=&subject=11</a> Acesso em: 21 jun. 2014.
- 93. BARRETO, T. de R. Alterações morfofuncionais e metabólicas no teleósteo da água doce matrinxã, *Brycon cephalus* (GÜNTHER, 1869) exposto ao organofosforado metil paartion (Folisuper 600 BR). 2007. 105f. Dissertação Mestrado em Ciências Fisiológicas. Universidade de São Carlos, 2007.
- 94. ALVORADO, N.E.I.; QUESADA, K.; HYLLAND, I. et al. Quantitative changes in metallothionein expression in target cell-types in the gills of turbot (Scophthalmus maximus) exposed to Cd, Cu, Zn and after a depuration treatment. **Aquatic Toxicological**. v. 77, n. 1, p. 64-77, 2006.
- 95. PEIXOTO, M.N.H.; CRUZ, C.; GOMES, G.R. et al. Toxicidade aguda e efeitos histopatológicos do herbicida diquat na brânquia e no fígado da tilápia nilótica (*Oreochromis niloticus*). **Acta Scientiarium. Biological Sciences**, v. 30, n. 1, p. 77-82, 2008.
- 96. MIRON, D.S.; MORAES, A.G.; BECKER, M et al. Ammonia and pH effects on some metabolic parameters and gill histology of silver cat fish, *Rhamdia quelen* (Heptapteridae). **Aquaculture**, v. 277, n. 4, p. 192-196, 2008.
- 97. BEGUM, A.; AMIN, M.D.N.; KANECO, S.; OHTA, K. Selected elemental composition of the muscle tissue of three species of fish, *Tilapia nilotica, Cirrhina mrigala* and *Clarius batrachus*, from the fresh water Dhanmondi Lake in Bangladesh. **Food Chemistry**. v. 93, p. 439-443, 2005.
- 98. SANTOS, A.A.; RANZANI-PAIVA, M.J.T.; FELIZARDO, N.N. et al. Análise histopatológica de figado de tilápia-do-Nilo, *Oerochromis niloticus*, criada em tanque-rede na represa de Guarapiranga, São Paulo, Brasil. **Boletim do Instituto da Pesca**, v. 30, n. 2, p. 141-145, 2004.
- 99. BENFICA, C. **Biomonitoramento das lagoas estuarinas do Camacho Jaguaruna** (**SC**) e **Santa Marta Laguna (SC); utilizando** *Geophagus brasiliensis* (**Cichlidae**). 2006. 112f. Dissertação (Mestrado em Genética), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- 100. CASAS, S. et al. Relation between metal concentration in water and metal contento of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. **Environmental Toxicology and Chemistry.** v. 27, n. 7, p.1543-1552, 2008.

- 101. VIRGA, R.H.P.; GERALDO, L.P.; SANTOS, F.H.dos. Avaliação da contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 27, n.4, p. 779-785, 2007.
- 102. REINFELDER, J.R.; FISHER, N.S.; LUOMA, S.N.; NICHOLS, J.W.; WANG, W.X. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach. **Science of the Total Environment.** v. 219, p.117–135, 1998.
- 103. ZAGATTO, P.A. & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. 2 ed. São Carlos: Rima, 2008. 486 p.
- 104. AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. 1 ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p
- 105. AKAISHI, F.M. SILVA DE ASSIS, H.C.; JAKOBI, S.C.G. et al. Morphological and neurotoxicological findings in tropical freshwater fish (Atyanax SP.) after waterborne and acute exposure to water soluble fraction (WSF) of crude oil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 244-253, 2004.
- 106. TELES, L.T.; ZARA, L.F.; FURLANETTO, U. L.R.; SILVA JR, N.J. Elementos traço em peixes de interesse comercial do rio Caiapó (Goiás, Brasil) em área sob impacto ambiental. **Estudos**, Goiânia, v. 35, n. 11/12, p. 1055-1067, 2008.
- 107. VIARENGO, A. Heavy metals in marine invertebrates: mechanisms of regulation and mortality at the cellular level, CRC Crit. **Aquatic Sciences.** v. 1, p. 295, 1989.
- 108. PTACHYNSKI, M.D.; PEDLAR, R.M.; EVANS, R.E.; BARON, C.L.; KLAVERKAMP, J.F. Toxicology of dietary nickel in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). **Aquatic Toxicology**. v. 58, n. 3–4, p. 229–247, 2002.
- 109. FURUYA, W.M. **Tabelas brasileiras para a nutrição de tilápia**. Toledo: GFM, 21 ed. 2010.
- 110. CHEVREUIL, M.; CARRU, A.M; CHESTERIKOFF, A.; BOËT, P.; TALES, E.; ALLARDI, J. Contamination of fish from different areas of the river Seine (France) by organic (PCB and pesticides) and metallic (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) micropollutants. **Science of the Total Environment** v. 162, p. 31–42, 1995.
- 111. LIMA, J. S. **O** biomonitoramento como ferramenta complementar na avaliação de impactos ambientais: Discutindo conceitos. EcoTerra Brasil. Junho, 2000. Disponível em: <a href="http://www.ecoterrabrasil.com.br/home/index.php?pg=temas&tipo=temas&cd=92">http://www.ecoterrabrasil.com.br/home/index.php?pg=temas&tipo=temas&cd=92</a> Acesso em: 15 dez. 2014.
- 112. MATSUURA, Koishiro. Bioindicadores em Ecossistemas. Unesco, 2000.
- 113. ADAMS, S. M. Biological indicators of aquatic ecosystem stress. **American Fisheries Society**, v. 3, n. 1, p. 104-122, 2002.

- 114. RAVERA, O.; CENCI, R.; BEONE, G.M. et al. Trace element concentrations in freshwater mussels and marophytes as related to those in their environment. **Journal Limnology**, v. 62, n. 1, p. 61-70, 2003.
- 115. BEEBY, A. What do sentinels stand for environmental pollution. **Journal of Environmental Quality**, v. 112, n. 2, p.285-298, 2001.
- 116. AITIO, A. Biological monitoring and biomarkers. In: NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. Handbook on the toxicology of metals. 3 ed. California: Elsevier, p.65-78, 2007.
- 117. LINS, J.A.P.N.; KIRSCHNIK, P.G.; QUEIROZ, V.S. et al. Uso de peixes como biomarcadores para monitoramento ambiental. **Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 8, n. 4, p. 469-484, 2010.
- 118. SISINNO, C.L.S.; OLIVEIRA-FILHO, E.C.; DUFRAYER, M.C. et al. Toxicity evaluation of a municipal dump leachate using zebrafish Acute Tests. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicological**, v. 64, n. 1, p. 107-113, 2000.
- 119. MARTINEZ, C.B.R.; NAGAE, M.Y.; ZAIA, C.T.B.V.; ZAIA, D.A.M. Acute morphological and physiological effects of lead in the neotropical fish Prochilodus lineatus. **Brazilian Journal of Biology**. v. 64, p. 797-807, 2004.
- 120. FLOTEMERSCH, J.E.; STRIBLING, J.B.; PAUL, M.J.; SNYDER, B.D. Fish. In: FLOTEMERSCH, J.E.; STRIBLING, J.B.; PAUL, M.J. Concepts and approaches for the Bioassessment of Non-wadeable Streams and Rivers. p. 7, 1-7, 26. Ohio: USEPA, 2006.
- 121. CALLISTO, M. et al. **Bioindicadores de Qualidade de Água**. Laboratório de Ecologia de Bentos. Departamento de Biologia Geral, Instituto de Ciências Biológicas. UFMG, 2005.
- 122. PFEIFFER, W.C., LACERDA, C.D., FISZMAN, M., LIMA, N.R.W. Metais pesados no pescado da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, RJ. **Ciência e Cultura**, v. 37, p. 297-302, 1985.
- 123. MACKAY, D.; CLARK, K.E. Predicting the environmental partitioning of organic contaminants and their transfer to biota. In: JONES, K. C. (Ed.). **Organic Contaminants in the Environment.** New York: Elsevier, 1991.
- 124. CERH CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS PR. **Bacias** hidrográficas do Paraná Bacia do rio Tibagi. 2006. 55p.
- 125. SANEPAR COMPANHIA DE SANEMENTO DO PARANÁ. Área da bacia da represa de Alagados. Curitiba, 2007. CD-ROM.
- 126. NUCLEAM NUCLEO DE ESTUDOS EM MEIO AMBIENTE, **Bacia hidrográfica do manancial Alagados. Relatório.** UEPG, Ponta Grossa. 2002.
- 127. GOULART, C. F. **Diagnóstico e zoneamento ambiental da represa de Alagados.** Monografia (Especialização em Gestão Ambiental). Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2001.

- 128. IAP INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da Qualidade da águas dos Reservatórios do Estado do Paraná o Período de 2005 a 2008**. Curitiba, 2009.
- 129. SANEPAR COMPANHIA DE SANEMENTO DO PARANÁ. **Avaliação ambiental da represa do Alagados, manancial de Ponta Grossa PR**. Parecer Técnico 034/2010-USHI. Curitiba, 2010.
- 130. CLEMENTE, Z. Monitoramento do reservatório de Alagados, Ponta Grossa (PR) através de biomarcadores e análise de cianotoxinas. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009.
- 131. CLEMENTE, Z.; BUSATO, R.H.; de OLIVEIRA RIBEIRO, C.A.; CESTARI, M.M.; RAMSDORF, W.A.; MAGALHÃES, V.F.; WOSIACK, A.C., de ASSIS, H.C.S. Analyses of paralytic shellfish toxins and biomarkers in a southern Brazilian reservoir. **Toxicon**. v. 55, n. 2, p. 396-406, 2010.
- 132. ANDRADE FILHO, A.G.; DOMINGUES, A.B.; SHAMNE, T.M. Hidrogramas Unitários nas Seções de Estudo dos Tributários do Manancial Alagados em Ponta Grossa- PR. **Revista de Engenharia e Tecnologia.** v. 2, p. 107 117, 2001.
- 133. WIECHETECK, G.K.; FILHO, A.G.A.; SZÉLIGA M.R.; PILATTI F. Plano de gestão ambiental em áreas de mananciais Estudo de caso na represa Alagados (Ponta Grossa Paraná). Relatório. UEPG Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2004.
- 134. CAPRI, L. **Diagnóstico preliminar das irregularidades ambientais decorrentes da ação antrópica praticadas na represa de Alagados.** Monografia (especialização em Gestão Ambiental). UEPG Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2001.
- 135. CETESB COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO, 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. República Federativa do Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas. Governo do Estado de São Paulo Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Organizadores: Carlos Jesus Brandão et. al. São Paulo: CETESB, Brasília: ANA.
- 136. U.S. EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. 2001. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual.** EPA 823-B-01-002., Office of Water, Washington, DC. Disponível em: <a href="http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/toc.pdf">http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/toc.pdf</a>>. Acesso em: 12 jan. 2015.
- 137. **Standard Methods of Examination of Water and Wastewater,** 20th Edition. American. Public Health Association, 1999.
- 138. VANDERZANT, C.: SPLITTSTOESSER, D.F. Compendium of methods for the microbiological examination of foods. 4 ed. Washigton: American Public Health Association. 2001.
- 139. ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da dureza em água (Método complexométrico)**. NBR 5761:1984.

- 140. U.S. EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. (1992). **Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy.** Method EPA-3005A. Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3005a.pdf">http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3005a.pdf</a> . Acesso em: 12 jan. 2015.
- 141. COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto do Ribeira Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.
- 142. U.S. EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. (1996) **Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils.** Method EPA-3050B. Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf">http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf</a> Acesso em: 12 jan. 2015.
- 143. SUBOTIC, S.; SPASIC, S.; VISNJIC-JEFTIC, Z.; HEGEDIS, A.; KRPO-CETKOVIC, J.; MICKOVIC, B.; SKORIC, S.; LENHARDT, M. Heavy metal and trace element bioaccumulation in target tissues of four edible fish species from the Danube River (Serbia). **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v. 98, p. 196–202, 2013.
- 144. LAU, S.; MOHAMMED, M.A.; YEN, T.C.; SU'UT, S. Accumulation of heavy metals in fresh water molluscs. **Science of the Total Environment** v. 214, p. 113–121, 1998.
- 145. Portal Action. **Software Estatística**. Disponível EM: http://www.portalaction.com.br/. Acesso em: 01 de jun 2014.
- 146. GIANNAKOPOULOU, L.; NEOFITOU, C. Heavy metal concentrations in *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* in relation to body size, gender, and seasonality. **Environmental Science Pollution Research.** v. 21, n. 11, p. 7140-53, 2014.
- 147. CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357, de 17 de março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 01 jan. 2015.
- 148. CETESB COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO, 1978. Normalização Técnica, NT 07 "Análise Físico-Química da Água", 1a. ed. São Paulo, 1978.
- 149. GOMES, J. Avaliação da floração da cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* na represa de Alagados, Ponta Grossa, Paraná. 2011. 104f. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- 150. PEDROSO, M.Z.; FRANÇA, J.P. de; RODRIGUES, P.F.; SANTOS, A. dos; CAMPOS JR., O. Uma síntese sobre colifagos como indicadores de poluição fecal. **Mundo Saúde.** v. 27, n. 4, p. 559-563, 2003.
- 151. HATHEWAY, C.L.; WHALEY, D.N.A.; DOWELL JR., V. R. Epidemiological aspects of Clostridium perfringens foodborne illness. **Food Technology.** v. 34, n. 4, p. 77-79, 1980.

- 152. MEDEMA, G.J.; BAHAR, M.; SCHETS, F.M. Survival of *Cryptosporidium parvum*, *Escherichia coli*, faecal enterococci and *Clostridium perfringens* in river water: Influence of temperature and autochthonous microorganisms. **Water Science and Technology.** v. 35, n.11-12, p. 249-252, 1997.
- 153. VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1996. 243p.
- 154. ANDREOLI, V.C.; CARNEIRO, C. **Gestão integrada de mananciais de abastecimento eutrofizados**. Sanepar. FINEP, Curitiba/PR, 2005.
- 155. MOKAYA, S.K.; MATHOORO, J.M.; LEICHTFRIED, M. Influence of anthropogenic activities on water quality of tropical stream acosystem. **African Journal of Ecology,** v. 42, p. 281-288, 2004.
- 156. MCKELVIE, I.D. Phosphates. In: NOLLET, L.M.L. **Handbook of water analysis**. Cap. 15, p. 273-295. New York: Marcel Dekker, 2000.
- 157. IPARDES INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Cadernos Municipais** Ponta Grossa. Paraná, 2010.
- 158. MELLO, Célia Cardoso de. **Investigando traços de nitrato em águas naturais**. Curitiba, 1999. 30f. Monografía apresentada ao Curso de Especialização em Ensino de Química Experimental para o 2o. Grau, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. 1999.
- 159. LACERDA, L.D. **Ciência Hoje na Escola 4 Meio Ambiente Águas**. SBPC Sociedade Brasileira Para O Progresso Da Ciência. Rio de Janeiro, 1999. 51p.
- 160. SPERLING, E. V. Avaliação do estado trófico de reservatórios tropicais. **Bioengenharia Sanitária e Ambiental**, p. 68-76, 1994.
- 161. MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental.** 4 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 419 p.
- 162. U.S. EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. (2014a). **Ecological Screening Values for Surface Water, Sediment, and Soil,** WSRC-TR-98–00110, Disponível em: <a href="http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/47642uJvjR/webviewable/4764.PDF.">http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/47642uJvjR/webviewable/4764.PDF.</a> Acesso em: 12 jan. 2015.
- 163. U.S. EPA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES. (2014b) Environmental Protection Agency of United States. **Water Quality Criteria**. National Recommended Water Quality Criteria, Disponível em: <a href="http://water.epa.gov/scitech/swgidance/standards/criteria/current/index.cfm#C.">http://water.epa.gov/scitech/swgidance/standards/criteria/current/index.cfm#C.</a> Acesso em: 12 jan. 2015.

- 164. SAVINOV, V.M.; GABRIELSEN, G.W.; SAVINOVA, T.N. Cadmium, zinc, copper, arsenic, selenium and mercury in seabirds from the Barents Sea: levels, inter-specific and geographical differences. **The Science of the Total Environment,** v. 306, n. 1/3, p. 133-158, 2003.
- 165. BURATINI, S. V.; BRENDELLI, A. Bioacumulação, 2006. In: P. A. Zagatto & E. Bertoletti: **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. Rima, pp.: 55-87, 2006.
- 166. ABEL, P. D. Water pollution biology. CRC Press, 2002. 125p.
- 167. FOWLER, B.A.; NORDBERG, G.F.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press. 2011.
- 168. BREKHOVSKIKH, V.F.; VOLKOVA, Z.V.; KATUNIN, D.N.; KAZMIRUK, V.D.; KAZMIRUK, T.N.; OSTROVSKAYA, E.V. Heavy Metals in Bottom Sediment in the Upper and Lower Volga. **Water Resources.** v. 29, n. 5, p. 539–547, 2002.
- 169. DAVIES, O.A., ALLISON, M.E., UYI, H.S., Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus var radula*) from the Elechi Creek, Niger Delta. **African Journal of Biotechnology.** v. 5, n. 10, p. 968-973. 2006.
- 170. GARLIPP, A. B. Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto. 2006. 170 p. Tese (Doutorado em Geodinâmica). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2006.
- 171. AGUIAR, J. E. Comparação de metodologias para a caracterização da geoquímica de matais-traço em sedimento da plataforma continental do Ceará. 2007. 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.
- 172. ENVIRONMENT CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (1999) Summary Tables. Disponível em: < http://www.ec.gc.ca> Accesso em: 01 jan. 2014.
- 173. PEREIRA, M.O.; CALZA, C.; ANJOS, M.J.; LOPES, R.T.; ARAÚJO, F.G. Metal concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** v. 269, n. 3, p. 707–709, 2006.
- 174. EBRAHIMPOUR, M.; MUSHRIFAH, I. Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia. **Environmental Geology.** v. 54, p. 689–698, 2008.
- 175. ZHENG, N.; WANG, Q.; LIANG, Z.; ZHENG, D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. **Environmental Pollution**. v. 154, p. 135-142, 2008.
- 176. BOTTÉ, S.E.; FREIJE, R.H.; MARCOVECCHIO, J.E. Dissolved Heavy Metal (Cd, Pb, Cr, Ni) Concentrations in Surface Water and Porewater from Bahia Blanca Estuary Tidal Flats. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.** v. 79, p. 415–421, 2007.

- 177. WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking water quality, 4th Edns, WHO press, 564, 2011.
- 178. VUKOSAV, P.; MLAKAR, M.; CUKROV, N.; KWOKAL, Z.; PIZETA, I.; PAYLUS, N.; ŠPOLJARIC, I.; VURNEK, M.; BROZINCEVIC, A.; OMANOVIC, D. Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). Environmetal Science and Pollution Research. v. 21, p. 3826–3839, 2014.
- 179. FAO/WHO FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Contaminants & food additives**. Limit test for heavy metals in food additive specifications Explanatory note. Disponível em: <a href="http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/guidelines0/en/">http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/guidelines0/en/</a> Acesso em: 10 abr. 2014.
- 180. MONTEIRO, V.; CAVALCANTE, D.G.S.M.; VILÉLA, M.B.F.A.; SFIA, S.H.; MARTINEZ, C.B.R. In vivo and in vitro exposures for the evaluation of the genotoxic effects oflead on the Neotropical freshwater fish Prochilodus lineatus. **Aquatic Toxicology**. v. 104, p. 291-298. 2011.
- 181. ANVISA AGÊNCIA NACIONLA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. (2014) Disponível em:< http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/contaminantes.htm.> Acesso em: 10 mar. 2014.
- 182. WOOD, C.M.; FARRELL, A.P.; BRAUNER, C.J. **Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Essential Metals**, Vol. 31. Academic Press, 2011, 497p
- 183. MALIK, R.N.; HASHMI, M.Z.; HUMA, Y. Heavy metal accumulation in edible fish species from Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Environmetal Science and Pollution Research**. v. 21, p. 1188–1196, 2014.
- 184. MONROY, M.; MACEDA-VEIGA, A.; de SOSTOA, A. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. **Science of the Total Environment.** v. 487, n. 1, p. 233-244, 2014.
- 185. YILMAZ, F.; ÖZDEMIR, N.; DEMIRAK, A.; LEVENTTUNA, A. Heavy metal levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*. **Food Chemistry.** v. 100, p. 830–835, 2007.
- 186. POLEKSIC, V.; LENHARDT, M.; JARIC, I.; ĐORDEVIC, D.; GACIC, Z.; CVIJANOVIC, G.; RASKOVIC, B. Liver, gills, and skin histopathology and heavy metal content of the Danube starlet (*Acipenser ruthenus Linnaeus*, 1758). **Environmental Toxicology and Chemistry.** v. 29, n. 3, p. 515–521, 2010.
- 187. VISNJIC-JEFTIC, Ž.; JARI, I.; JOVANOVIC, L.J.; SKORIC, S.; SMEDEREVAC-LALIC, M.; NIKCEVIC, M.; LENHARDT, M. Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Ponticshad (*Alosa immaculata* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia). **Microchemical Journal.** v. 95, p. 341–344, 2010.

- 188. JARIC, I.; VISNJIC-JEFTIC, Ž.; CVIJANOVIC, G.; GACIC, Z.; JOVANOVIC, L.J.; SKORIC, S.; LENHARDT, M. Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of starlet (*Acipenserruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. **Microchemical Journal.** v. 98, p. 77–81, 2011.
- 189. LICATA, P.; TROMBETTA, D.; CRISTANI, M.T.; NACCARI, C.; MARTINO, D.; CAL, M.; NACCARI, I.F. Heavy metals in liver and muscles of bluefin (*Thunnus thynnus*) caught in the straits of Messina (Sicily, Italy). **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 107, p. 239-48. 2005.
- 190. AL-YOUSUF, M.H.; EL-SHAHAWI, M.S.; AL-GHAIS, S.M. Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. **Science of the Total Environment** v. 256, n. 2-3, p. 87-94, 2000.
- 191. BASTOS, R.F.; CONDINI, M.V.; VARLA JR. A.S.; GARCIA, A.M. Diet and food consumption of the pearl cichlid *Geophagus brasiliensis* (Teleostei: Cichlidae): relationships with gender and sexual maturity. **Neotropical Ichthyology** v. 9, n. 4, p. 825-830, 2011.
- 193. CANLI, M.; ATLI, G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. **Environmental Pollution** v. 121, n. 1, p. 129-136, 2003.
- 194. UYSAL, K.; KOSE, E.; BULBUL, M.; DONMEZ, M.; ERDOGAN, Y.; KOYUN, M.; ÖMEROGLU, C.; ÖZMAL, F. The comparison of heavy metal accumulation ratios of some fish species in Enne Dame Lake (Kütahya/Turkey). **Environmental Monitoring and Assessment.** v. 157, p. 355–362, 2009.
- 195. PALANIAPPAN, P.L.; KARTHIKEYAN, S. Bioaccumulation and depuration of chromium in the selected organs and whole body tissues of freshwater fish *Cirrhinus mrigala* individually and in a binary solution with nickel. **Journal of Environmental Sciences.** v. 21, p. 229–236, 2009.
- 196. GOMES, I.D.; NASCIMENTO, A.A.; SALES, A.; ARAÚJO, F.G. Can fish gill anomalies be used to assess water quality in freshwater Neotropical systems? **Environmental Monitoring and Assessment.** v. 184, p. 5523–5531, 2012.
- 197. MARSDEN, I.D.; SMITH, B.D.; RAINBOW, P.S. Effects of environmental and physiological variables on the accumulated concentrations of trace metals in the New Zealand cockle *Austrovenus stutchburyi* **Science of the Total Environment** v. 470–471, p. 324–339, 2014.
- 198. KEHRIG, H.A.; COSTA, M.; MALM, O. Estudo da contaminação por metais pesados em peixes e mexilhão da Baia de Guanabara Rio de Janeiro. **Tropical Oceanography.** v. 35, n. 1, p. 32-50, 2007.
- 199. EBRAHIMI, M.; TAHERIANFARD, M. Pathological and Hormonal Changes in Freshwater Fishes Duo to Exposure to Heavy Metals Pollutants. **Water, Air, & Soil Pollution.** v. 217, n. 1, p. 47-55, 2010.

- 200. HEATH, A.G. Water Pollution and Fish Physiology. Florida: CRP press, 1987. 245p.
- 201. GINNEKEN, L.V.; CHOWDHURY, M.J.; BLUST, R. Bioavailability of cadmium and zinc to the common carp, CYPRINUS carpio, in complexing environments: A test for the validity of the free ion activity model. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 18, n. 10, p. 2295 2304, 1999.
- 202. FERREIRA, D. F. Estatística básica. 2. ed. Lavras: UFLA, 2009. 664 p
- 203. MAGIOLI, P.C.P. **Levantamento de metais pesados no estado do Rio de Janeiro**. Projeto Baía de Guanabara Depol FEEMA (Relatório preliminar). Rio de Janeiro:1980, 26p.
- 204. LIMA, I.V.; PEDROZO, M.F.M. **Ecotoxicologia de cobre e seus compostos.** Salvador: Cento de Recursos ambientais CRA (Séries caderno de referências Ambientais), v. 2, 2001. 128p.
- 205. BRITO, F. D. Toxicologia Humana e Geral, 2 ed. Rio de janeiro. Atheneu, 1988. 678p.
- 206. KATOH, Y.; SATO, T. YAMAMOTO, Y. Determination of multielement concentration in normal human organs from Japanese. **Biological Trace Element Research**, v. 90, n. 3, p. 57-70, 2002.
- 207. BELMEJO, L.; MARTOS, H. L. Utilização de *Xiphophorus helleri* como Bioindicador de Poluição Hídrica de Derivados de Petróleo em Condições Tropicais. **Revista Eletrônica de Biologia**, v. 1, n. 2, p. 1-17, 2008.