



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

Ciências Ambientais

FREDERICO GUILHERME DE SOUZA BEGHELLI

**AS RELAÇÕES DE ORGANISMOS BENTÔNICOS BIOINDICADORES COM A
POLUIÇÃO POR METAIS E METALOIDES EM REPRESAS DO SISTEMA
CANTAREIRA, SÃO PAULO**

Sorocaba
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

FREDERICO GUILHERME DE SOUZA BEGHELLI

**AS RELAÇÕES DE ORGANISMOS BENTÔNICOS BIOINDICADORES COM A
POLUIÇÃO POR METAIS E METALOIDES EM REPRESAS DO SISTEMA
CANTAREIRA, SÃO PAULO**

Tese apresentada como requisito para obtenção de título de Doutor em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” na Área de Concentração de Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Moschini Carlos

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo

Sorocaba
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



unesp
Sorocaba

Beghelli, Frederico Guilherme de Souza.

As relações de organismos bentônicos bioindicadores com a poluição por metais e metaloides em represas do Sistema Cantareira, São Paulo / Frederico Guilherme de Souza Beghelli, 2016.

184 f.: il.

Orientador: Viviane Moschini Carlos.

Coorientador: Marcelo Luiz Martins Pompêo.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2016.

1. Indicadores biológicos. 2. Água - Qualidade. 3. Metais. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

A todos aqueles que amam,
buscam compreender e sabem
que participam da natureza.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: As relações de organismos bentônicos bioindicadores com a poluição por metais e metalóides em represas do Sistema Cantareira, São Paulo.

AUTOR: FREDERICO GUILHERME DE SOUZA BEGHELLI

ORIENTADORA: VIVIANE MOSCHINI CARLOS

CO-ORIENTADOR: MARCELO LUIZ MARTINS POMPEO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental, pela Comissão Examinadora:

Profa. Dra. VIVIANE MOSCHINI CARLOS
Coordenação de Curso de Engenharia Ambiental - ICTS/ UNESP / UNESP-Sorocaba

Profa. Dra. SHEILA CARDOSO DA SILVA
Programa de Pós-Graduação Ciências Ambientais

Professor Doutor MAURÍCIO CETRA
Departamento de Ciências Humanas / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Prof. Dra. MERCEDES MARCHESE
Laboratório de Bentos / Instituto Nacional de Limnologia

Profa. Dra. SUSANA TRIVINHO STRIXINO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Sorocaba, 12 de maio de 2016

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por todas as condições necessárias a ela. Por ter me concedido qualquer qualidade que eu possa ter, pela sua infinita justiça e misericórdia. Aos meus pais Regina Célia de Souza e Arnaldo Beghelli por terem me educado, dado condições financeiras, de saúde e psicológicas durante meus estudos e minha vida, por seu apoio incondicional e preocupação com meu bem-estar. Agradeço à minha esposa, Jurema da Silva Brasil, por ter me acompanhado, com paciência e compreensão durante esta jornada, especialmente nos momentos finais bem como aos meus irmãos Arnaldo de Souza Beghelli e Mariana de Souza Beghelli por sempre terem me apoiado nas minhas decisões e estado ao meu lado como só irmãos podem fazer.

Agradeço aos meus professores, desde o ensino fundamental, pois jamais chegaria aqui sem o seu trabalho e deixo um agradecimento especial aos meus orientadores e co-orientadores desde a graduação: os professores doutores Odete Rocha e José Valdecir de Lucca; Maria Virgínia Urso Guimarães e André Cordeiro Alves dos Santos; Viviane Moschini Carlos e Marcelo Luiz Martins Pompêo. Todos contribuíram muito para meu desenvolvimento acadêmico e tenho por todos um grande respeito, admiração e amizade. Ao professor André Cordeiro agradeço ainda por ter sido o primeiro a me informar sobre o programa de Pós Graduação na UNESP e me recomendado a profa. Viviane.

A professora Viviane Moschini Carlos deixo um agradecimento especial, por ter me ajudado com muito zelo e paciência a percorrer todo o processo do doutorado. Sempre foi compreensiva com minhas dificuldades, manteve-se aberta ao diálogo e confiou em mim, dando-me autonomia e as condições necessárias para desenvolver meus trabalhos. Permaneceu me orientando, acompanhando durante todo o processo e não hesitou em me corrigir quando necessário. Tenho grande gratidão também pelo professor Marcelo Pompêo que também me acompanhou como co-orientador, com sugestões e questionamentos sempre muito úteis para o desenvolvimento e melhoria dos trabalhos. Esteve muito presente durante todo o doutorado. Agradeço pela confiança e amizade de ambos.

Além de meus orientadores, também pude contar com o auxílio de outros professores pelos quais cultivo profundo respeito e admiração. Agradeço à profa. Dra. Susana Trivinho Strixino, com quem mantive contato durante o doutorado e esteve sempre disposta a ajudar tendo contribuído para minha formação desde a graduação na Universidade Federal de São Carlos. Agradeço a professora Dra. Mercedes Marchese, por ter se disponibilizado a me ensinar sobre identificação de Oligochaeta, área na qual ainda precisamos de recursos humanos no Brasil. Além disso, obrigado por ter sido tão receptiva e disposta a ajudar. Quero que saiba que seus manuais de identificação e o estágio realizado foram fundamentais para a conclusão deste que apresento agora assim como o manual de identificação de Chironomidae publicado pela professora Susana. Agradeço também ao Dr. Humberto Fonseca Mendes por ter se disponibilizado a ver algumas de minhas fotos e dar seu parecer.

Agradeço ao prof. Dr. Maurício Cetra com quem aprendi muito sobre Estatística e Ecologia, já no mestrado. Obrigado por sempre ter se mantido disposto a ensinar e colaborar em meus trabalhos e por ter me estimulado a prosseguir com a carreira acadêmica após o mestrado.

Obrigado Julio (Dr. Julio Lopez Dovál) por ter me auxiliado tanto com suas sugestões e nas atividades de campo e experimentais. Obrigado pelos nossos momentos de discussão sobre como desenvolver melhor o trabalho. Vou sentir saudades disso. Sempre terá um amigo no Brasil!

Meus agradecimentos também a CETESB, especificamente a Wálace Ânderson Almeida Soares por ter se disposto a explicar a metodologia que empregou para realizar a digestão de larvas de Chironomidae.

Agradeço à UNESP e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais pela oportunidade e condições de desenvolver meus estudos. Especialmente aos professores Drs. André Henrique Rosa, Leonardo Fraceto, Gerson Araújo Medeiros e Admilson Írio Ribeiro. São todos excelentes professores que contribuíram para que eu fosse desenvolvendo uma visão mais interdisciplinar e holística durante o doutorado. Obrigado prof. André H. Rosa por ter me ajudado tanto nos trabalhos desenvolvidos.

Agradeço aos amigos Claudia Hitomi Watanabe por estar sempre disposta a me auxiliar com as leituras realizadas no ICP e ao amigo Érik Sartori J. Gontijo pelo auxílio

com a utilização do forno de grafite. Eu não teria feito estas análises sem vocês! Obrigado Dra. Sheila Cardoso Silva por tantas conversas e ideias que contribuíram para os trabalhos, tomadas de decisão e para descontrair também. Obrigado Philipe Riskalla Leal, Sheila e Daniele Frascareli por bons momentos e conversas durante o Congresso de Limnologia, obrigado Philipe e Joelma Matões Santos pela colaboração na manutenção das culturas de *Chironomus*. Obrigado Daniele Frascareli pelo auxílio com outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado.

Muito obrigado, Daniel Gomes por ter, não somente disponibilizado o acesso à represa pela sua propriedade, mas por ter me auxiliado durante as visitas. Agradeço também ao Agnaldo pelo auxílio prestado.

Agradeço a todos os funcionários da UNESP de Sorocaba, muitos dos quais não sei o nome, mas que reconheço a importância de seus serviços e com os quais me deparo todos os dias. Agradeço em especial a Eva de Souza Rodrigues e as técnicas e auxiliares Letícia Boschini Fraga Gonçalves, Sandra Mara Vieira de Camargo Gavetti e Suzan da Silva Lessa, sempre muito dispostas a colaborar. Agradeço ainda aos técnicos e funcionários da USP que apoiaram o trabalho de campo, em especial ao Geison e ao Altemir.

Por fim, agradeço a Coordenação para Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (Capes) pelo financiamento dos primeiros meses de estudo e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo n. 2013/03494-4) pelo financiamento desta pesquisa a partir de agosto de 2013.

RESUMO

Vivemos atualmente, um cenário de crise hídrica mundial. Tal crise inclui tanto aspectos quantitativos quanto qualitativos ameaçando a segurança hídrica das sociedades humanas e os ecossistemas do planeta Terra. No Brasil, a região hidrográfica do Paraná destaca-se como região com maior densidade populacional, desenvolvimento econômico e industrial do país sendo, portanto, a região com maior demanda pelo recurso. No Estado de São Paulo desenha-se uma situação de crise hídrica agravada em ambos os aspectos. Do ponto de vista qualitativo, a Região Metropolitana de São Paulo destaca-se como aquela cujos mananciais encontram-se em situação mais impactada. O Sistema Cantareira, composto por um conjunto de cinco reservatórios é um dos principais sistemas fornecedores de água para esta região de intensas demandas e geradora de grandes impactos ambientais. A poluição de ambientes aquáticos por metais e metaloides é um problema mundial e frequentemente associado aos impactos gerados por regiões urbanas e industrializadas. Um agravante deste tipo de poluição, é o fato de os metais e metaloides não serem metabolizados pela biota, de forma que estes elementos tendem a se acumular, especialmente nos sedimentos, ao longo do tempo, com possibilidade de poluição das águas e dos organismos que habitam os ecossistemas aquáticos. Neste estudo, foram levantados dados referentes a qualidade da água e dos sedimentos de três reservatórios pertencentes ao Sistema Cantareira (Jaguari e Jacaréi sendo consideradas como um único reservatório). Posteriormente, foram realizados estudos da fauna de macroinvertebrados bentônicos destes locais e experimentos com o intuito de se verificarem as respostas destes organismos à poluição das águas e sedimentos por metais e metaloides. Os resultados obtidos, indicaram poluição das águas e dos sedimentos destes reservatórios por diferentes elementos químicos (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). Foi verificado, com dados de campo e testes estatísticos, que alterações morfológicas em larvas de Chironomidae variavam em função do aumento das concentrações de cobre nos sedimentos e que estas concentrações eram suficientes para provocar bioacumulação nos organismos. Posteriormente, demonstrou-se com um experimento *in situ*, que os sedimentos do reservatório Paiva Castro estavam poluídos e foram capazes de induzir efeitos letais e subletais em larvas de *Chironomus sancticaroli*. A realização de um experimento similar em laboratório e com sedimentos formulados resultou na conclusão de que as concentrações de cobre nos sedimentos, de fato induzem efeitos tóxicos sobre as larvas desta espécie, incluindo o aumento de “danos totais” (alterações morfológicas ou morte) a concentrações próximas às registradas no Paiva Castro. Por fim, utilizando-se modelos estatísticos e o conjunto de dados obtidos em campo, foi possível demonstrar os efeitos da toxicidade de diferentes metais (Al, Cr e Cu) em nível de comunidade, fornecendo-se as bases para o desenvolvimento de um índice da comunidade de macroinvertebrados bentônicos específico para poluição por metais para a região de estudo.

Palavras-chave: Sistema Cantareira. Poluição. Metais. Cobre. Macroinvertebrados. *Chironomus*.

ABSTRACT

A global water crisis is in course. This crisis include quantitative and qualitative aspects and it threatens the water security of human societies and of the Earth's ecosystems. In Brazil, the Paraná hydrographic region is the one with highest population density, economic and industrial development. As consequence, it is the hydrographic region in Brazil that demands highest amounts of water. São Paulo state is suffering the effects of the hydrological crisis. Qualitatively, the Metropolitan Region of São Paulo includes some of the most impaired aquatic environments. The Cantareira Complex is formed by five reservoirs. It is one of the main water suppliers of the region, which has high water demand and produces intensive environmental impairments. The pollution of aquatic environments by metals and metalloids is a worldwide problem and it is frequently related to the impairments generated in urban and industrialized regions. A problem related with this type of pollution is the fact that metals and metalloids are not metabolized by biota. As consequence, these chemicals have the tendency to accumulate through the time in the environment, especially in the sediments. Therefore, the pollution of the sediments can favor water pollution and the contamination of organisms living in aquatic ecosystems. In the present research, data referring to water and sediment quality from three reservoirs from Cantareira Complex (Jaguari and Jacaré were considered as a whole) were obtained. Posteriorly, the benthic macroinvertebrates fauna from those reservoirs were analyzed in order to verify the impacts of metal pollution over them. Experiments aiming to verify the responses of these organisms to sediment pollution by metals, especially copper were performed. The results points that water and sediments of the reservoirs analyzed here are polluted by metals and metalloids (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn). From field data and statistical analyses, it could be concluded that morphological alterations in Chironomidae larvae varied as a response to copper concentration in the sediments and that the copper concentrations were sufficiently high to cause bioaccumulation in the organisms. Posteriorly, it was demonstrated by an in situ assay that sediments from Paiva Castro were really contaminated and them induced lethal and sublethal effects on *Chironomus sancticaroli* larvae. A similar experiment performed in laboratory with spiked sediments leads to the conclusion that the copper in the sediments really can produce toxic effects on the larvae. Toxic effects included an increasing in “total damage” probabilities (morphological alteration or death) and they were recorded at concentrations similar to that recorded in the sediments from Paiva Castro reservoir. Another analysis included the use of statistical models to predict response of the organisms collected in the field to the toxicity of metals considering the community level. With this last approach, some basis to the development of a benthic macroinvertebrates community index to the assessment of pollution by metals (Al, Cr e Cu) in the region of Cantareira Complex was provided.

Key words: Cantareira Complex. Pollution. Metals. Copper. Macroinvertebrates. *Chironomus*.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	3
1 INTRODUÇÃO	5
1.1 Água no mundo	5
1.2 A água no Brasil e no Estado de São Paulo	7
1.3 Poluição por metais	13
1.4 Macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores	17
1.5 O Sistema Cantareira	18
1.6 Qualidade dos sedimentos	24
2 RELEVÂNCIA E OBJETIVOS GERAIS	25
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE METAIS E METALÓIDES NOS SEDIMENTOS DA REGIÃO LITORÂNEA DE REPRESAS DO SISTEMA CANTAREIRA/SP	27
1 INTRODUÇÃO	29
2 MATERIAL E MÉTODOS	30
2.1 Amostragem	30
2.2 Caracterização dos sedimentos	31
2.3 Caracterização da água	33
2.4 Estimativa de poluição	33
2.5 Validação analítica	38
2.6 Análises estatísticas	38
3 RESULTADOS	39
3.1 Caracterização dos sedimentos	39
3.2 Caracterização da água	48
4 DISCUSSÃO	53
4.1 Caracterização dos sedimentos	53
4.2 Caracterização da água	57
5 CONCLUSÕES	60
CAPÍTULO 3: EFEITOS DO COBRE DOS SEDIMENTOS SOBRE A COMUNIDADE DE MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS	61
1 INTRODUÇÃO	63
2 MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.1 Macroinvertebrados bentônicos (BMI)	65
2.2 Análises estatísticas	67

3 RESULTADOS	68
3.1 Água e sedimentos.....	68
3.2 Alterações em peças bucais (ALT).....	69
3.3 Bioacumulação	75
4 DISCUSSÃO	78
5 CONCLUSÕES.....	81
CAPÍTULO 4 - EFEITOS DE SEDIMENTOS POLUÍDOS POR METAIS SOBRE LARVAS DE <i>Chironomus sancticarloi</i> Strixino & Strixino, 1981 COM ÊNFASE NOS EFEITOS TÓXICOS DA POLUIÇÃO POR COBRE	82
1 INTRODUÇÃO	84
2 MATERIAL E MÉTODOS	87
2.1 Ensaio <i>in situ</i>	87
2.2 Ensaio <i>ex situ</i>	92
2.4 Análise dos sedimentos	94
2.5 Métricas biológicas e testes estatísticos.....	94
3 RESULTADOS	97
3.1 Variáveis biológicas.....	97
3.2 Ensaio <i>in situ</i>	98
3.3 Ensaio <i>ex situ</i>	101
4 DISCUSSÃO	105
4.1 Caracterização dos sedimentos	105
4.2 Respostas biológicas	106
5 CONCLUSÕES.....	116
CAPÍTULO 5: RESPOSTAS TAXONÔMICAS E NÃO TAXONÔMICAS DOS MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS À TOXICIDADE PROMOVIDA POR METAIS EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS.....	117
1 INTRODUÇÃO	119
2 OBJETIVOS.....	122
3 MATERIAL E MÉTODOS	122
3.1 Amostragem.....	122
3.2 Macroinvertebrados bentônicos (BMI).....	123
3.3 Caracterização ambiental	126
3.4 Toxicidade	126
3.5 Análises estatísticas	126
4 RESULTADOS	130
4.1 Comunidade de macroinvertebrados bentônicos	130

4.2 Caracterização ambiental e toxicidade	135
4.3 Interações entre o componente biótico e abiótico e os modelos lineares de efeitos mistos	138
5 DISCUSSÃO	141
5.1 Caracterização Ambiental e Toxicidade	141
5.2 Respostas biológicas	143
6 CONCLUSÕES.....	154
CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	156

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho traz análises das águas, sedimentos e organismos bioindicadores em três reservatórios pertencentes ao Sistema Cantareira, SP: Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro.

As análises realizadas tiveram como foco a possibilidade de poluição das águas e, especialmente, dos sedimentos destes reservatórios por metais potencialmente tóxicos dada a pressão que sofrem por meio dos usos que se fazem de seu entorno como agricultura, atividades industriais, mineração, urbanização e intenso tráfego de veículos.

O estudo das interações de organismos biológicos com os impactos gerados pelas atividades humanas contribui para a melhor compreensão dos efeitos destes sobre os ecossistemas. Além disso, a utilização de bioindicadores é recomendada pois complementa os resultados obtidos por meio de análises químicas, permite a realização de análises diagnósticas além de permitir a determinação e adequação de limites de segurança.

O presente trabalho foi dividido em uma introdução geral mais quatro capítulos. Na introdução geral, a problemática da crise hídrica é apresentada em nível global, nacional e regional. Trata-se da poluição por metais explicando a gravidade e a magnitude do problema. Uma breve introdução sobre a utilização dos macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores é apresentada e por fim é realizada uma descrição geral do Sistema Cantareira.

O capítulo 2 e posteriores, referem-se ao trabalho realizado nestes reservatórios e experimentos decorrentes. No capítulo 2 é traçada uma caracterização geral das águas e sedimentos dos reservatórios analisados e procura-se determinar se estes compartimentos estão de fato poluídos e por quais metais o estão.

No capítulo seguinte, é feita uma primeira aproximação em relação às consequências biológicas e potencial bioindicador dos organismos analisados. A relação entre as concentrações de metais registradas nos sedimentos e a proporção de alterações morfológicas em larvas de Chironomidae bem como a bioacumulação por cobre são abordadas.

A partir dos resultados obtidos nos capítulos 2 e 3, notou-se a necessidade de se realizarem experimentos controlados para melhor compreensão dos efeitos de sedimentos poluídos por metais, especialmente o cobre, sobre os macroinvertebrados bentônicos. Foram realizados dois testes: um teste *in situ* com sedimento dos pontos onde foram registradas as maiores concentrações de Cu e um segundo teste *ex situ*, com a utilização de sedimento formulado com concentrações pré-determinadas do metal. As respostas biológicas testadas foram mortalidade, tamanho do organismo, alterações morfológicas e danos totais.

Por fim, no capítulo 5, são testados diferentes modelos preditivos considerando-se uma série de métricas e índices biológicos em nível de comunidade e sua relação com a toxicidade das águas e sedimentos por metais. Diferentes resoluções taxonômicas além de métricas e índices funcionais e índices relacionados à tolerância foram testados para a compreensão das respostas biológicas em nível de comunidade.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

RESUMO

Com o desenvolvimento e aumento da população humana, os corpos hídricos vêm sofrendo pressões progressivamente maiores. Tal situação vem provocando uma crise hídrica de dupla face: quantitativa devido às retiradas cada vez mais intensas do recurso para os mais diversos usos e relacionada a agravantes como o aquecimento global e o aumento de consumo per capita e qualitativa, promovida pela devolução de águas poluídas ou entrada direta de agentes poluentes em rios, lagos e reservatórios. Os objetivos deste trabalho foram: realizar um levantamento bibliográfico e delinear a situação de crise hídrica em que vivemos; caracterizar a situação dos recursos hídricos, com ênfase no aspecto de qualidade das águas no estado de São Paulo destacando a Região Metropolitana de São Paulo; realizar um levantamento bibliográfico sucinto, introduzindo ao leitor a relevância dos macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores e o problema específico da poluição de ambientes de água doce por metais e, por fim, caracterizar o Sistema Cantareira com relação à sua relevância, usos do solo e qualidade ambiental. Em um contexto regional, a região hidrográfica do rio Paraná sofre grande pressão antrópica por se tratar da região mais desenvolvida, urbanizada e populosa do país. Em São Paulo desenha-se uma situação problemática, especialmente na região metropolitana (RMSP) onde o Estado vive a problemática da escassez hídrica e apresenta seus principais mananciais poluídos. Neste contexto, relatório recente da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) indica que os sedimentos apresentam nível elevado de toxicidade o que pode servir como alerta devido a possibilidade de poluição das águas ou dos animais via interações tróficas ameaçando, portanto, os ecossistemas aquáticos e a saúde humana. Até fevereiro de 2014 o Sistema Cantareira foi o principal fornecedor de água potável à RMSP atendendo cerca de 17 milhões de pessoas, atualmente a retirada de águas deste sistema foi reduzida devido à crise hídrica que acometeu a região, mas permanece como importante manancial. Devido à expansão urbana o entorno foi gradativamente ocupado e modificado de forma que atualmente, restam 21% de vegetação com remanescentes de mata atlântica. A região sofre ainda com as pressões advindas de indústrias, grandes rodovias, atividades de mineração, agricultura e urbanização. Segundo dados constantes no relatório da CETESB referente ao ano de 2014, os sedimentos do Cantareira já apresentam toxicidade em seus sedimentos promovida pelo acúmulo de metais

Palavras chave: Crise hídrica. Poluição. Sistema Cantareira.

CHAPTER 1: OVERVIEW

ABSTRACT

The development of societies and human population growth has produced increasingly pressures over waterbodies. This situation culminated in a hydric crisis double faced: it is a quantitative crisis because as consequence of increasing withdrawal to attempt wide range of uses. It is related to some aggravating phenomena as global warming and the growing tendency of the water consumption *per capita*. Crisis is also qualitative as consequence of the releasing of waters in bad conditions or direct inputs of pollutants in rivers, lakes and reservoirs. The aims of this work are: to review and provide bibliographic information about the water crisis in course; the characterization of the situation of the water resources emphasizing the water quality aspect with special attention to São Paulo State and the Metropolitan Region of São Paulo; to introduce the reader about the relevance of benthic macroinvertebrates as bioindicators and delineate the specific question about the pollution of continental waters by metals and finally characterize the Cantareira Complex in relation to its relevance, land uses and environmental quality. Considering a regional context, the hydrographic region of Paraná River suffers intense anthropic pressure once it is the most developed, urbanized and populous region in the country. In São Paulo, a problematic situation is drawn, especially in the metropolitan region (RMSP) where the state lives the challenge of water scarcity accompanied by the pollution of its main water sources. On this context, a recent report of the Environmental Agency of São Paulo (CETESB) points to high toxicity of the sediments. This situation could be a warning once that there is a possibility of the pollution of water or animals by trophic interactions threatening aquatic ecosystems and human health. The Cantareira Complex was the major supplier of potable water to the RMSP until February 2014. The complex supplied about 17 million people. Nowadays the water releasing from Cantareira was reduced as consequence of the water crisis that strongly affected the water supplying in the region but it is still one of the main water sources to RMSP. Furthermore, the region of Cantareira Complex is under other pressures as industries, big roads, mining activities, agriculture and urbanization. According to the data from CETESB report about 2014, the sediments from Cantareira presents toxicity promoted by metal accumulation.

Key words: Water crisis. Pollution. Cantareira Complex.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Água no mundo

A água é um recurso fundamental ao desenvolvimento e manutenção da vida na Terra (VÖRÖSMARTY et al., 2015). Com o desenvolvimento da agricultura, das cidades e da industrialização, as águas continentais adquiriram uma relevância progressivamente maior sendo necessárias para além das necessidades básicas do ser humano e manutenção da vida (HANJRA; QURESH, 2010).

Atualmente, as águas são utilizadas para os mais diversos fins como dessedentação, pecuária, agricultura, despejo de efluentes, utilização em processos industriais, pesca, transporte, dentre outros. Para que a água seja mantida em quantidade e qualidade suficientes a estas necessidades, a manutenção dos processos ecológicos é fundamental (JORDA-CAPDEVILA; RODRÍGUEZ-LABAJOS, 2015).

Ao longo dos anos, a demanda de água tem aumentado como consequência, primariamente, do crescimento populacional, mas também como resultado do aumento do consumo de água per capita devido a mudanças no estilo de vida como o consumo de bens industrializados e o aumento na quantidade de alimento consumido por indivíduo, especialmente os de origem animal que necessitam de um maior consumo de água para sua produção.

Somando-se a isto a distribuição desigual de água no mundo, as diferenças econômicas, sociais e tecnológicas – que também são importantes fatores determinantes do acesso ao recurso – e o aquecimento global – um importante agravante da crise hídrica alterando o regime de chuvas, provocando salinização de corpos d'água dulcícolas, aumentando a demanda por irrigação de culturas – desenha-se uma situação de crise hídrica (JURY; VAUX JR., 2007).

Jury e Vaux Jr. (2007, tradução nossa) assim expressaram as proporções desta crise já em percurso:

Sem ações imediatas e cooperação global uma crise, de abastecimento e de qualidade da água, de dimensões inimagináveis deverá confrontar a humanidade limitando a produção de alimentos, acesso à água potável e a sobrevivência de inúmeras espécies no planeta.

Atualmente, considera-se que cerca de 2,4 bilhões de pessoas vivam em áreas sob estresse hídrico (OKI; KANAE, 2006). Estudos apontam que nas próximas décadas de um a dois terços da população mundial estarão vivendo em situação de estresse hídrico, mesmo considerando-se os avanços científicos e tecnológicos. A crise será mais intensa e acometerá inicialmente os países em desenvolvimento e próximos a linha do Equador (OKI e KANAE, 2006; RIJSBERMANM 2006; HANJRA e QURESH, 2010).

Um importante agravante desta situação é a redução da qualidade da água em todo o mundo. Considerando-se a demanda crescente por água e a resultante escassez bem como a poluição Vörösmarty et al. (2010) indicam que cerca de 30 dentre os 47 grandes rios responsáveis por metade das descargas nos oceanos apresentam níveis moderados de risco enquanto oito deles apresentam risco muito elevado em relação à segurança hídrica e 14 em relação à biodiversidade.

Estima-se que cerca de um terço da população mundial já sofra problemas de saúde relacionados à indisponibilidade de água de boa qualidade (SCHWARZENBACH et al., 2010). Esta situação provoca não apenas o aumento dos custos para tratamento da água como também tem implicações sanitárias e ecológicas. A perda de serviços ecológicos e de espécies ainda subestimada pode ter sérias consequências (VÖRÖSMARTY et al., 2010)

Considerando-se tal cenário, torna-se urgente a adoção de medidas de prevenção, controle e alterações de hábitos de forma a se reduzirem os impactos, recuperarem ambientes degradados e evitar-se a escassez de água que certamente terá implicações também na segurança alimentar, perpetuação da desigualdade socioeconômica, economia mundial e bem-estar das populações atuais e futuras (HOEKSTRA et al., 2012; SCHWARZENBACH et al., 2010; VÖRÖSMARTY et al., 2010).

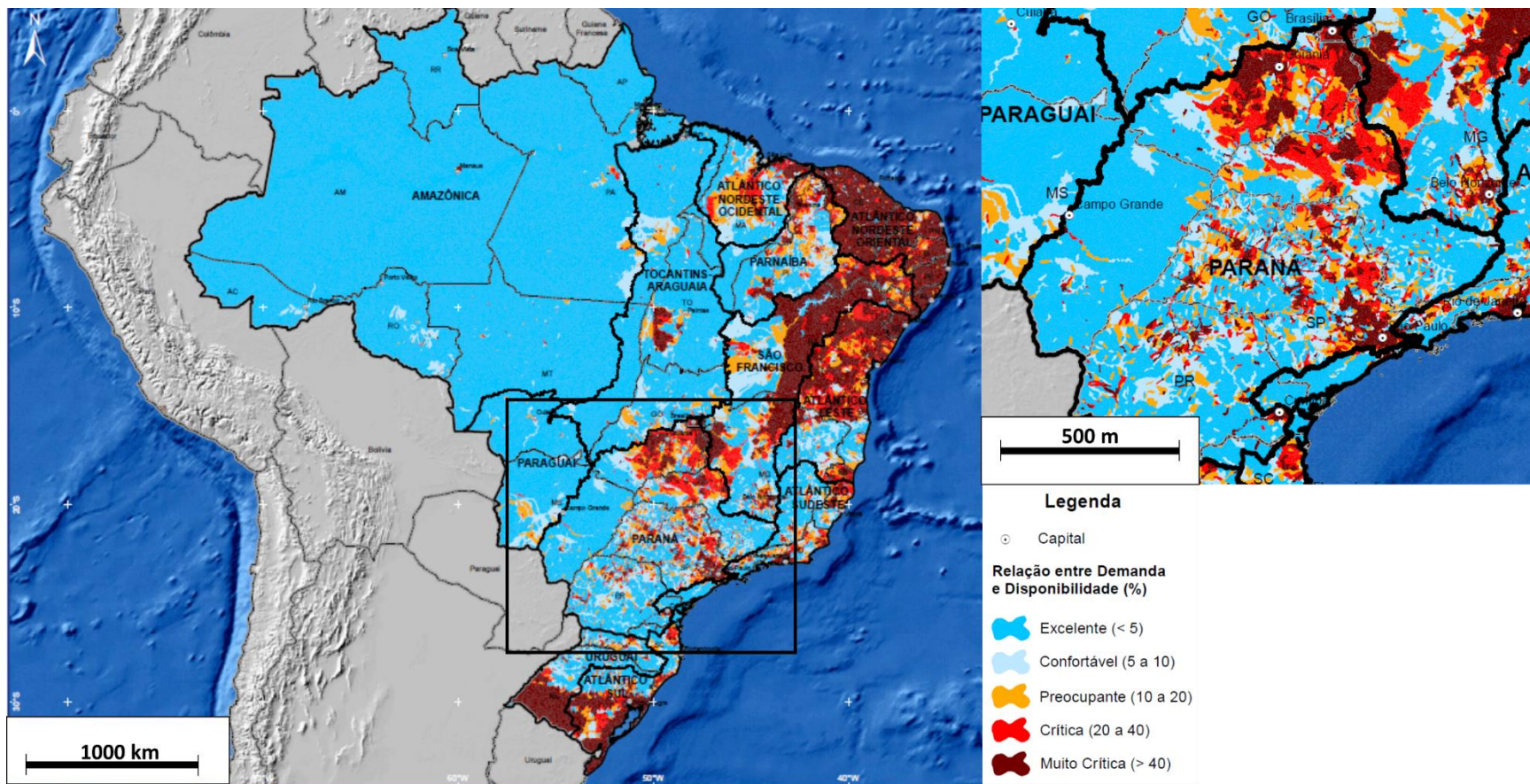
A principal fonte de água doce disponível para uso humano são os rios. Estes, porém, estão sujeitos à grandes variações de volume e disponibilidade devido à sazonalidade. Uma das formas que a humanidade encontrou de amenizar tanto o problema da escassez de água durante períodos de secas quanto o problema de grandes inundações durante as chuvas foi o barramento e controle das águas dos rios, constituindo os reservatórios construções fundamentais para a manutenção e promoção do desenvolvimento das sociedades humanas (OKI; KANAE, 2006; TUNDISI; MATSUMURA TUNDISI, 2008).

Estimativas indicam que o volume de água armazenada de forma artificial varie entre 7200 e 10000 Km³ (OKI; KANAE, 2006; TUNDISI; MATSUMURA TUNDISI, 2008). Comparativamente, a descarga anual de águas nos continentes é da ordem de 45 500 Km³ por ano sendo a capacidade total dos rios de 2 000 Km³ (OKI; KANAE, 2006).

1.2 A água no Brasil e no Estado de São Paulo

O Brasil possui cerca de 14% de toda a água doce do planeta. Porém, esta água não está distribuída de forma homogênea, nem tampouco, de acordo com a demanda pelo recurso. Neste sentido, observa-se maior disponibilidade hídrica na região Norte, onde há uma pequena densidade populacional. Os estados mais populosos possuem, relativamente, baixa disponibilidade do recurso. Um exemplo desta situação é o estado de São Paulo pois possui a terceira menor disponibilidade hídrica social da federação, sendo este valor da ordem de 2 209 m³/hab./ano enquanto em Roraima, a disponibilidade hídrica é de 1 506 488 m³/hab./ano (TUNDISI; MATSUMURA TUNDISI, 2008). A figura 1.1 ilustra esta situação mostrando a relação entre demanda e disponibilidade hídrica no Brasil por região hidrográfica.

Figura 1.1 - Relação entre demanda e disponibilidade hídrica.



Fonte: Agência Nacional das Águas (2013).

Considerando-se a região hidrográfica do Paraná, observam-se duas regiões de estresse hídrico: a região que compreende o sudeste de Goiás e o Oeste de Minas Gerais e a região Sudeste de São Paulo, onde está situada a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Além disso, esta região hidrográfica é aquela com maior população e terceira maior densidade populacional (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2013).

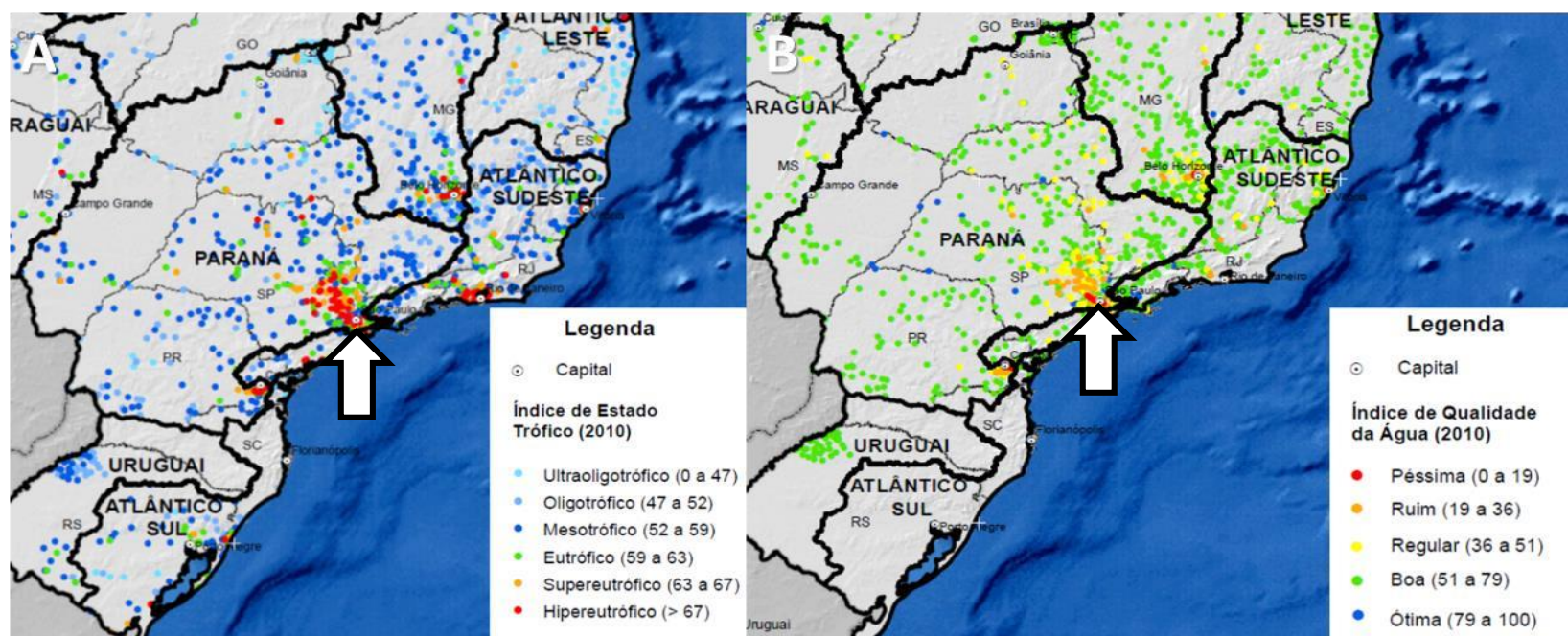
Segundo a Agência Nacional das Águas (2013), esta é a região hidrográfica com a maior demanda por água do país, $736\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, o que equivale a 31% de toda a demanda nacional. Tal consumo de água é reflexo não somente de abrigar a maior população do país, mas também de ser a região com maior desenvolvimento econômico e industrial. Além disso, a população é predominantemente urbana (93%) o que contribui para a degradação dos corpos d'água (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS 2015).

No estado de São Paulo já são visíveis os sinais de uma crise hídrica em curso. Tal cenário pode ser identificado tanto pelos problemas relacionados à disponibilidade do recurso quanto por aqueles relacionados à qualidade da água.

Neste sentido, a RMSP vem sofrendo com a escassez de água. Recentemente, em meados de 2014, o Governo do Estado de São Paulo e a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo viram-se forçados a utilizar o volume técnico (ou “volume morto”) de reservatórios do Sistema Cantareira para dar continuidade ao abastecimento da população (OLIVEIRA FILHO, 2015).

Já com relação à qualidade da água, considerando-se dois índices utilizados pelas agências ambientais, o índice de estado trófico (IET) e o índice de qualidade da água (IQA), observa-se uma concentração de corpos d'água eutrofizados e de qualidade ruim na região da RMSP (figura 1.2).

Figura 1.2 - Qualidade da água na região hidrográfica do Paraná.



Legenda: Mapas mostrando a classificação dos corpos d'água conforme o índice de estado trófico (A) e o índice de qualidade da água (B). As setas indicam a cidade de São Paulo. Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (2013).

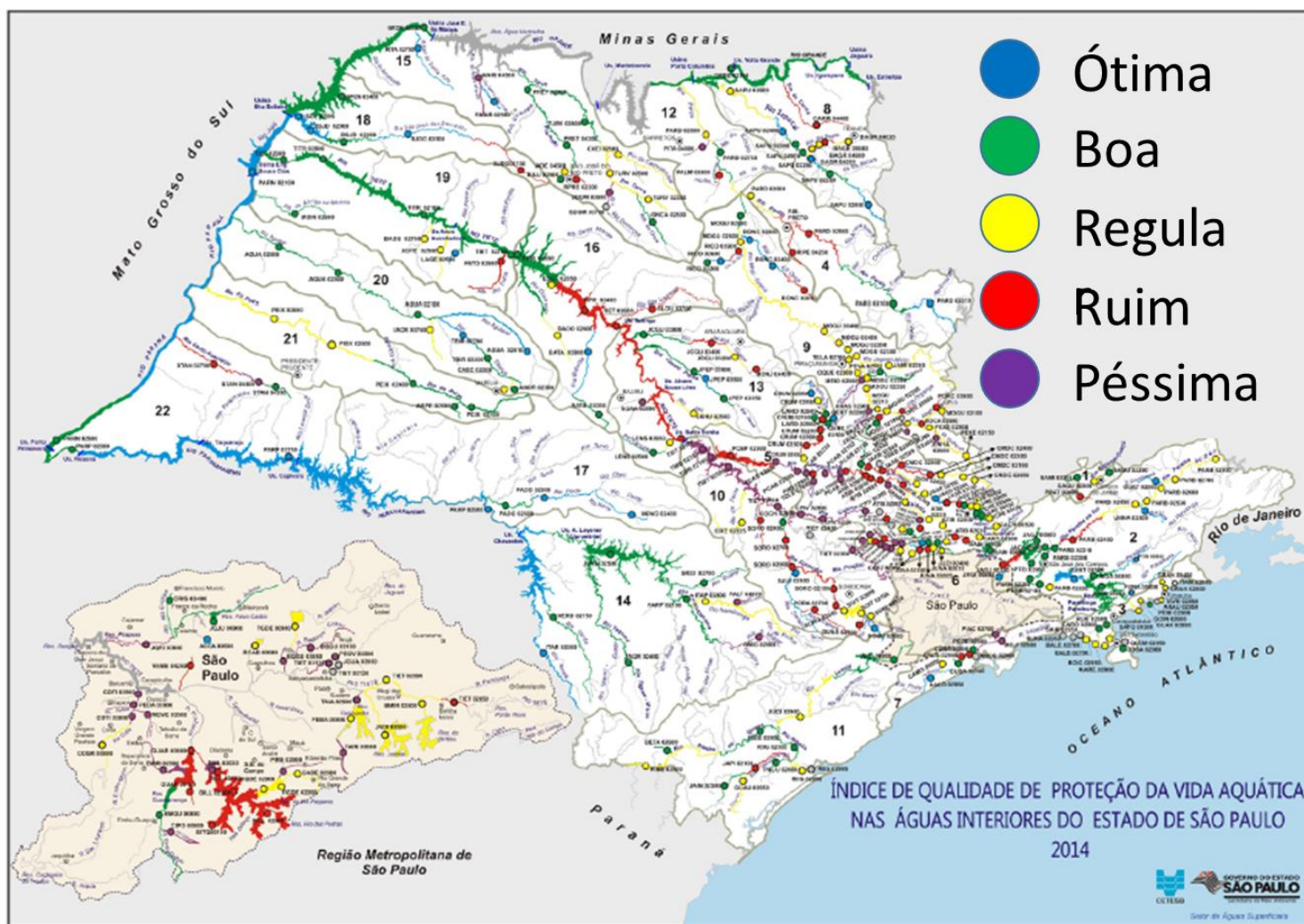
Apesar de tais índices não contemplarem a ampla variedade de poluentes e impactos a que os corpos d'água estão sujeitos, eles servem como diagnóstico da situação geral.

Além destes, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, utiliza o Índice de Proteção à Vida Aquática (IVA) que se baseia na presença e concentração de poluentes químicos e sua toxicidade à biota bem como concentrações de oxigênio dissolvido, pH e trofia. Este índice é mais adequado para interpretação dos riscos à que a biota dos ambientes analisados está exposta.

Dados referentes ao ano de 2014 (CETESB, 2015), indicaram condições ruins ou péssimas em 112 dos 330 (33,94%) pontos analisados estando 94 deles em condições regulares (28,48%) estando 124 (37,58%) pontos em condições boas ou ótimas conforme médias anuais do IVA calculadas pela companhia.

Cinco das 22 bacias hidrográficas analisadas apresentaram classificação ruim ou péssima conforme o IVA calculado em 50% ou mais dos pontos analisados. São elas: Baixada Santista (50%); Baixo Pardo/Rio Grande (50%); Bacia do Piracicaba, Capivari e Jundiaí, PCJ (54%); Alto Tietê (59%) e Sorocaba/Médio Tietê (63%). Analisando-se estes dados e o mapa da figura 1.3, observa-se que as bacias que abastecem a RMSP – Alto Tietê e PCJ) encontram-se em situação ruim ou péssima apresentando valores de IVA que estão entre os três piores resultados do Estado.

Figura 1.3 - Índice de Qualidade de Proteção à Vida Aquática



Fonte: CETESB (2015).

Considerando-se o Estado de São Paulo, segundo o relatório mais recente da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2015), a CETESB, 49% do esgoto produzido no Estado não é tratado, sendo lançado *in natura* ou sem tratamento adequado nos corpos d'água.

Ainda de acordo com o mesmo relatório, as bacias hidrográficas que produzem maior quantidade de esgoto não tratado adequadamente são as bacias do Alto Tietê, com uma carga remanescente de 591 174 Kg/dia e a dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, PCJ, com carga não tratada de 105 209 Kg/dia. Estas bacias são as que concentram a maior população do estado. Porém, mesmo considerando-se valores relativos ao total de esgoto lançado, a situação destas duas bacias - onde está inserido o Sistema Cantareira - é ruim em comparação às demais: a proporção de esgoto tratado é de 50% na do Alto Tietê e 66% na do PCJ sendo, respectivamente, as bacias com a maior e quarta maior proporção de esgotos não tratados.

Com relação a qualidade da água, os dados indicam claramente os problemas enfrentados em relação ao lançamento de esgotos sem tratamento adequado e corpos d'água em processo de eutrofização. Houve aumento nas proporções de não conformidade com os padrões estabelecidos para corpos d'água Classe 2 em relação às concentrações de fósforo (45-48%), oxigênio (31-37%), demanda bioquímica de oxigênio (30-34%) e nitrogênio amoniacal (15-24%) em comparação com a média de 2009 a 2013. Além disso, elevadas proporções de corpos d'água em que os resultados ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação ambiental em relação a testes de toxicidade crônica (26%) e número de cianobactérias (19%) foram registrados indicando, portanto, uma situação preocupante que se desenha no Estado de São Paulo em relação a água.

1.3 Poluição por metais

Os metais, podem ser definidos como elementos químicos que "...conduzem eletricidade, apresentam brilho metálico, são maleáveis e dúcteis formam cátions e óxidos básicos", sendo os metaloides ou semimetais elementos que "...possuem a aparência física e propriedades de um metal, mas comportam-se, quimicamente, como um não metal" (DUFFUS, 2002, tradução própria).

Não basta pertencer a um destes grupos para que o elemento ou composto químico sejam potencialmente tóxicos, dado que sua toxicidade irá depender de inúmeros outros fatores como a espécie biológica em questão, se o metal ou metaloide está formando um composto e qual composto é este, forma iônica do metal se estiver livre, concentração, dentre outros. De forma prática e geral, os elementos químicos podem ser classificados em quatro grandes categorias, os grupos s, d, p e f conforme sua reatividade geral e significado biológico. Os grupos p e d são os que incluem os elementos de interesse toxicológico (figura 1.4, quadro 1.1, DUFFUS, 2002).

Figura 1.4 – Elementos químicos conforme interesse toxicológico

Grupo s			Grupo d										Grupo p					
1												13	14	15	16	17	18	
H	2											B	C	N	O	F	Ne	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	Grupo f								
* Lantanídeos			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
# Actnídeos			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fonte: Duffus (2002).

Quadro 1.1 - Classificação dos elementos conforme reatividade e significado biológico

Grupo	Propriedades
Grupo s	Os íons metálicos-alcálinos, apresentam alta mobilidade formando complexos fracos e agem como eletrólitos. Já os alcalino-terrosos formam complexos mais estáveis e desempenham papéis biológicos mais especializados podendo agir como promotores estruturais e ativadores de enzimas. Os elementos deste grupo não apresentam significado toxicológico.
Grupo p	Geralmente, formam complexos mais estáveis que o grupo s. Os elementos com maior número atômico deste grupo, tendem a ligarem-se fortemente ao enxofre, sendo a principal causa da sua toxicidade.
Grupo d	Apresentam uma ampla faixa de variação com relação às propriedades de óxido-redução e complexação. Apresentam função catalítica na ação de enzimas.
Grupo f	Os lantanídeos e os actinídeos também apresentam ampla faixa de variação em relação às propriedades de óxido-redução e complexação. Porém, geralmente não possuem significado biológico

Fonte: Duffus (2002).

Em ambientes aquáticos continentais, a concentração de alguns elementos metálicos como o arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) tende a ser baixa, da ordem de partículas por milhão (ppm) (ASTDR, 2007; WHO, 2003a, b; 2004; 2005; 2011a, b, c). Os valores médios para ambientes de água doce são reportados no quadro 1.2. Quando sua média global é inferior a 100 ppm (100 mg/L) o elemento pode ser denominado elemento-traço conforme nomenclatura utilizada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 2014). No caso do alumínio (Al), sua concentração em águas naturais não poluídas varia em uma faixa muito ampla, especialmente em função da acidez. Porém, se considerarmos apenas ambientes com pH próximo ao neutro, as concentrações variam entre 0.001 a 0.05 mg/L o que também permite sua classificação como elemento traço para estes ambientes (WHO, 2003c).

Quadro 1.2 – Faixa de variação de diferentes elementos metálicos em ambientes de água doce conforme

Elemento	Faixa de variação em mg/L
Alumínio	0.001 – 0.050 ¹
Arsênio	0.001 – 0.002
Cádmio	< 0.001 – 0.100
Cromo	< 0.001 – 0.002
Chumbo	0.005 – 0.030 ²
Cobre	< 0.001 – 1.000
Níquel	0.008 – 0.017 ^{1,3}
Zinco	0.010 – 0.040

Fontes: ASTDR, (2007); WHO, (2003a, b; 2004; 2005; 2011a, b, c).

Legenda: ¹Valores para ambientes com pH aproximadamente neutro; ² valores obtidos apenas em ambientes dentro dos Estados Unidos; ³ valores baseados em ambientes da Nova Zelândia.

Com relação às necessidades nutricionais da biota, alguns destes elementos são necessários em pequenas quantidades, como é o caso dos metais Cu, Cr, Ni, Fe e Zn em relação a plantas ou animais. Porém, quando em quantidades elevadas ou conforme seu estado, tais elementos podem ocasionar efeitos tóxicos. Outros, como o alumínio, o cádmio, o chumbo, e o arsênio não possuem função biológica evidente mas tendem a interferir seriamente no metabolismo quando ingeridos ou absorvidos (GOYER, 1997; MANAHAN, 2000; ROSABAL et al., 2015).

A poluição de corpos d'água por elementos metálicos é um problema de ocorrência comum em diferentes regiões. As fontes de poluição concentram-se nas áreas urbanizadas estando em geral relacionadas às atividades industriais – em especial metalurgia, galvanização, produção de pigmentos, pilhas e baterias - e em áreas onde há atividades de mineração, sendo ainda relevantes as contribuições por meio de efluentes domésticos, uso de algicidas e agroquímicos (MANAHAN, 2000; EPSTEIN; BASSEIN, 2001; YOKEL; MCNAMARA, 2001; JARUP, 2003; BOGLE et al., 2006; CEMPEL; NIKEL, 2006; WANG et al., 2011; SHARMA et al., 2012).

Um meio adicional, frequentemente negligenciado, de poluição das águas de córregos, rios, lagos e reservatórios por metais, é a água da chuva que se torna poluída ao passar por pavimentos de áreas urbanizadas (SHARIFI et al., 2014) sendo fontes importantes a própria pavimentação e atividades de reparo das vias bem como o tráfego de veículos associado à deposição atmosférica (GUNAWARDENA et al., 2015).

Estima-se que a entrada anual total dos metais Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd e Hg em sistemas aquáticos seja da ordem de 0,3 a 1 milhão de toneladas (SCHWARZENBACH et al 2006). Por serem poluentes persistentes, ou seja, que não se degradam, os metais podem acumular-se em regiões distantes das fontes poluidoras (SCHWARZENBACH et al., 2006). Além disso, estes poluentes podem entrar na teia alimentar e se acumular nos organismos (PAULINO et al., 2014).

Assim sendo, a poluição por metais pode ser detectada na água, refletindo condições transitórias e possibilidade de poluição por ingestão do líquido ou nos sedimentos onde se acumulam ao longo do tempo constituindo-os reservatórios do poluente (MOZETO et al., 2014; SANTOS et al., 2015) que podem retornar à coluna d'água (GIBSON et al., 2015). Por fim, há ainda a possibilidade de acúmulo no componente biótico provocando efeitos em diferentes níveis tróficos (LI et al., 2015) e aumentando as possibilidades de intoxicação humana pelo consumo de animais que acumulem os agentes tóxicos como peixes (SINGH et al., 2014).

1.4 Macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores

Os macroinvertebrados bentônicos são animais com mobilidade reduzida, ocupam uma ampla variedade de ambientes – desde poças temporárias até grandes corpos d'água – apresentam diversidade de hábitos e de espécies, possuem ciclo de vida relativamente longo e vivem em contato direto ou muito próximos aos sedimentos. Além disso, os organismos que compõem esta comunidade possuem hábito predominantemente detritívoro (BLIJSWIJK; COIMBRA; GRAÇA, 2004; MANDAVILLE, 2002).

Este conjunto de características torna os macroinvertebrados bentônicos excelentes bioindicadores da qualidade de ambientes aquáticos pois são capazes de responder a alterações ambientais nos sedimentos (FANNY et al., 2013), água (ARIMORO et al., 2015) e entorno (BRAND; MISERENDINO, 2015). Além disso, por habitarem os sedimentos, estão sujeitos aos efeitos de concentração de metais ao longo do tempo que ocorre neste compartimento (BING et al., 2013). Dado que são organismos de mobilidade reduzida, o uso dos macroinvertebrados como bioindicadores ainda

permite a diferenciação espacial dos impactos e respostas a gradientes de poluição (BEGHELLI et al., 2012; 2014).

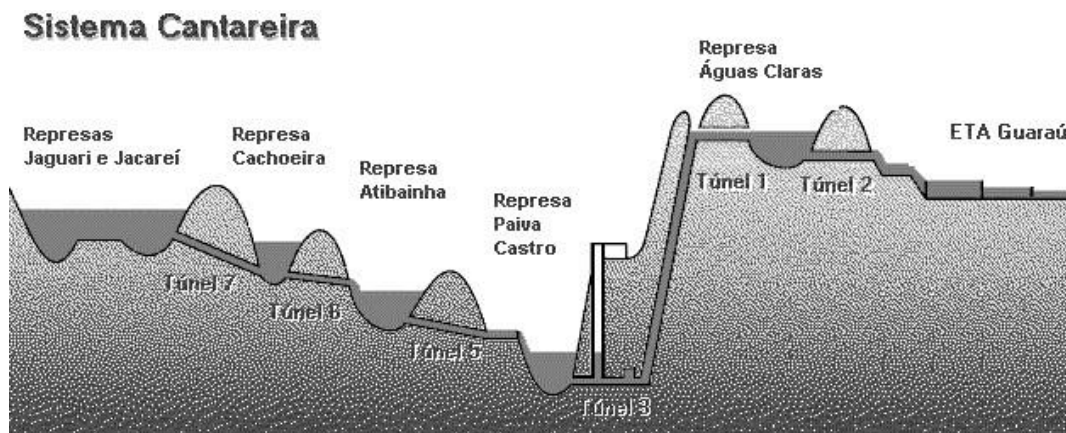
1.5 O Sistema Cantareira

O Sistema Cantareira teve seu início em 1973, com a construção da barragem do rio Juquery (reservatório Paiva Castro). Posteriormente, entraram em operação os reservatórios Cachoeira (1974); Atibainha (1975) e em 1982, o sistema Jaguari-Jacareí, maior do Sistema Cantareira. Este último, opera como um único reservatório com duas barragens (rio Jaguari e rio Jacareí) e suas águas se encontram por meio de uma abertura entre os dois componentes, com 670m de extensão. Considerado um dos maiores sistemas produtores de água do mundo, possui área total de 228 mil ha abrangendo doze municípios em dois estados, sendo oito no estado de Minas Gerais e quatro no estado de São Paulo. O sistema importa águas da Bacia Hidrográfica do Piracicaba para a do Alto Tietê sendo composto por cinco sub-bacias hidrográficas e seis reservatórios interligados (WHATELY; CUNHA, 2007).

O sistema é composto pela reversão das águas dos rios Jaguari, Jacareí, Atibainha, Cachoeira e Juqueri, através de túneis e canais que interligam os reservatórios que recebem águas destes rios com o reservatório de Águas Claras (figuras 1.5 e 1.6) (WHATELY; DINIZ, 2009). Até dezembro de 2013, o Sistema Cantareira era responsável pelo atendimento de 47% da demanda da RMSP que contava, em 2010, com população de aproximadamente 20 milhões de pessoas.

Diante de um quadro de escassez em que a vazão afluente do Sistema Cantareira foi drasticamente reduzida em 2014 em cerca de 25% da média anual entre 1930 a 2013, volumes sucessivamente menores passaram a ser retirados do Sistema havendo uma redução de 56% entre fevereiro de 2014 (início da crise hídrica) e março de 2015 passando a atender, atualmente, aproximadamente 26% das demandas da RMSP (SABESP, 2015a).

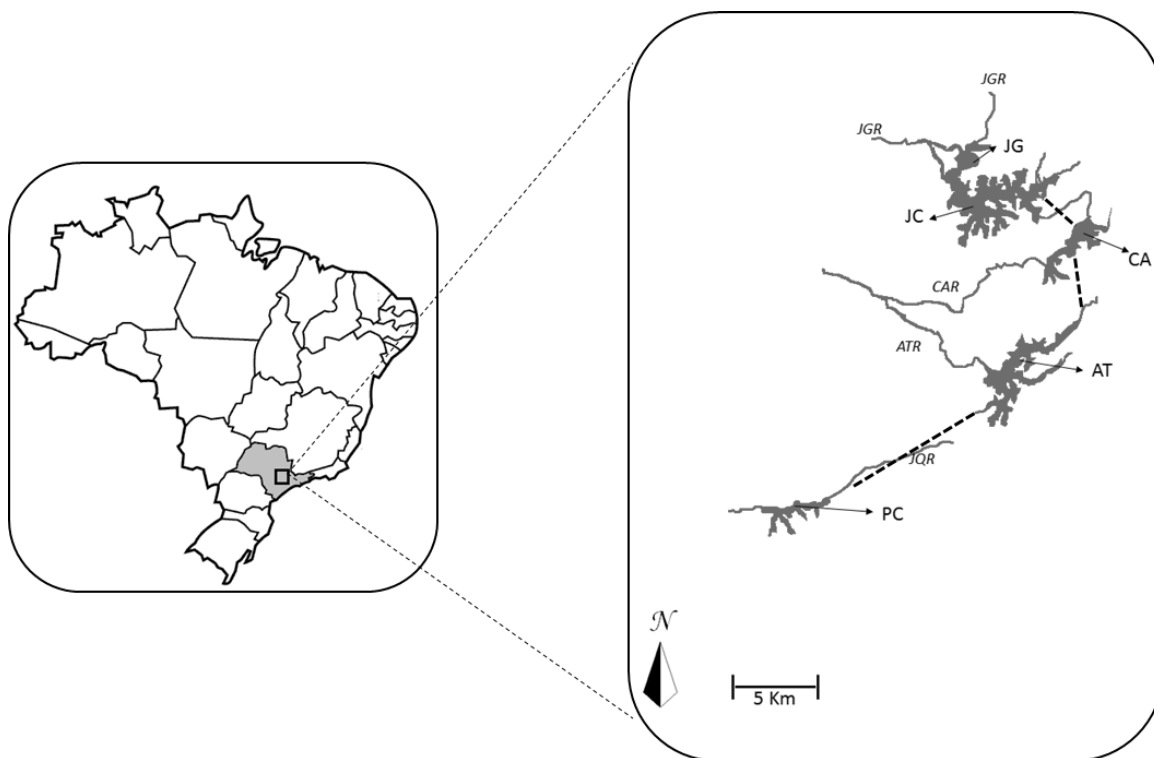
Figura 1.5 - Sistema Cantareira



Fonte: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/Paginas.php?CodPagina=440>. Acessado em 14/01/2013.

Legenda: Desenho esquemático ilustrando o Sistema Cantareira e as represas que o compõem.

Figura 1.6 - Localização dos reservatórios do Sistema Cantareira e seus principais afluentes.



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Quadro a direita: localização aproximada do Sistema Cantareira no estado de São Paulo, Brasil. A esquerda: O Sistema Cantareira com seus principais afluentes - os rios Jaguari (JGR); Cachoeira (CAR), Atibaia (ATR) e Juqueri (JQR) – e reservatórios – Jaguari (JG), Jacaré (JC), Cachoeira (CA), Atibaia (AT, não incluído neste estudo) e Paiva Castro (PC). Os túneis que conectam os reservatórios estão representados por linhas tracejadas.

Os reservatórios Jaguari e Jacaré são interligados por um canal e trabalham como um único reservatório. Estudos anteriores caracterizaram estes reservatórios como oligotróficos, com seu entorno relativamente bem preservado. Porém, com indicativos de processo de eutrofização em curso devido à situação das águas dos rios formadores (NASCIMENTO; BICUDO, 2011) sendo estes os reservatórios de maior trofia do sistema (CETESB, 2015).

O reservatório Cachoeira, localizado no município de Piracaia, ocupa posição intermediária entre os reservatórios Jaguari-Jacareí e Atibainha, recebendo influxos do rio Cachoeira somados às do Jaguari-Jacareí.

O reservatório Atibainha localiza-se a jusante do Cachoeira e a montante do Paiva Castro. Este recebe as águas provenientes do rio Atibaia além dos influxos dos reservatórios anteriores. Sua área inundada localiza-se na cidade de Nazaré Paulista (WHATELY; CUNHA, 2007).

O último reservatório antes das águas serem bombeadas é o Paiva Castro - Rio Juqueri que apresenta o menor volume de regularização dentre os reservatórios do sistema. Por fim, suas águas são transferidas por bombeamento para a represa Águas Claras de onde segue para a estação de tratamento de água (ETA) de Guaraú. (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ, 2002).

Conforme supracitado, o Sistema Cantareira vem passando por uma grave crise que tem afetado o abastecimento público de água à RMSP com relação à quantidade e levantado questionamentos em relação à qualidade da água da reserva técnica que vem sendo utilizada. Tal situação de crise pode ser atribuída a um conjunto de fatores que incluem: estiagem prolongada, crescimento urbano desordenado e falta de planejamento político (OLIVEIRA FILHO, 2015). Devido a maior proximidade do volume técnico com os sedimentos e concentração de substâncias dissolvidas na água, a qualidade da água também pode ser comprometida (BING et al., 2013).

Com relação ao estado trófico, segundo dados não publicados (Pompêo) referentes ao ano de 2013 os reservatórios do Sistema apresentaram condições variando de ultraoligotróficas a mesotróficas conforme índice de estado trófico (CARLSON, 1977 modificado por LAMPARELLI, 2004) calculado a partir de amostras coletadas nas duas estações do ano (seca e chuvosa) não tendo sido observadas mudanças de estado trófico entre elas (Quadro 1.3).

Quadro 1.3 - Índices de estado trófico

Mês	Ponto	IET _{PT}	IET _{CL}	IET _{med}	Classificação
Dezembro	JG	51	59	55	Mesotrófico
	JC	45	56	51	Oligotrófico
	CA	44	50	47	Ultraoligotrófico
	AT	44	50	47	Ultraoligotrófico
	PC	44	50	47	Ultraoligotrófico
Junho	JG	56	58	57	Mesotrófico
	JC	47	51	49	Oligotrófico
	CA	46	47	46	Ultraoligotrófico
	AT	44	50	47	Ultraoligotrófico
	PC	46	49	48	Ultraoligotrófico

Legenda: IET para fósforo total (IET_{PT}), clorofila-a (IET_{CL}) e médio (IET_{med}) calculados para as represas Jaguari (JG), Jacareí (JC), Cachoeira (CA), Atibaia (AT) e Paiva Castro (PC) do Sistema Cantareira e classificação.

Segundo o relatório mais recentemente divulgado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2015) referente ao ano de 2014, os primeiros reservatórios do sistema, Jaguari e Jacareí, encontram-se em processo de eutrofização, passando do estado oligotrófico a eutrófico sendo classificados como mesotróficos pela média anual assim como o reservatório Cachoeira estando este último “...em melhor situação...” por apresentar menor número de cianobactérias.

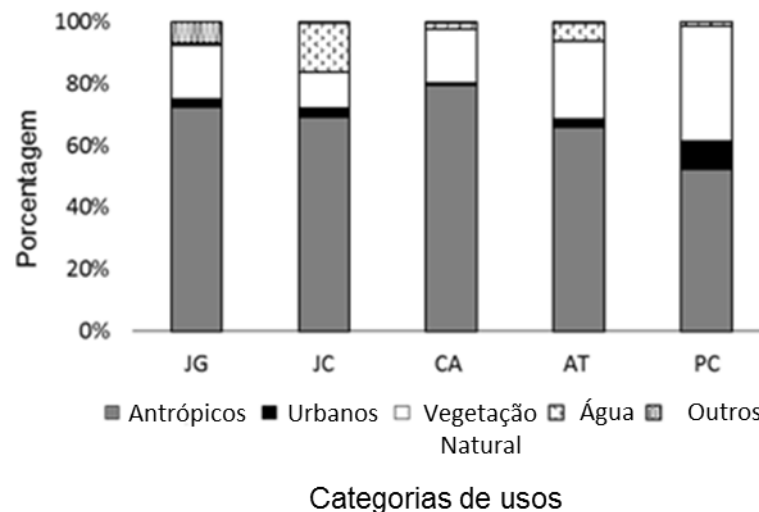
Apesar da qualidade das águas ainda ser considerada aceitável, deve-se procurar reverter o processo de eutrofização especialmente a montante do Sistema conforme sugerido anteriormente quando os primeiros reservatórios ainda se encontravam no estado oligotrófico (NASCIMENTO; BICUDO, 2011).

Segundo Whately e Diniz (2006), o Sistema Cantareira apresenta como principal uso o que os autores classificaram como “campo antrópico”, correspondendo a pastagens, áreas abandonadas e usos indefinidos. Esta classe de uso ocupa 51,6% da área total do Sistema. No total, os usos antrópicos (todos os usos que não vegetação de Mata Atlântica, corpos d’água e ocupação urbana) correspondiam a 69,4% da área total

em 2003 sendo 21% de área com remanescentes de Mata Atlântica e 3,3% de usos urbanos.

Proporcionalmente à área de cada sub-bacia formadora do Sistema, os autores registraram as maiores e menores porcentagens de remanescentes florestais, respectivamente, nos reservatórios Paiva Castro e Jacareí (figura 1.7).

Figura 1.7 - Usos do solo nas bacias do Sistema Cantareira



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Gráfico de barras 100% empilhadas indicando as porcentagens dos diferentes usos do solo em relação à área total de cada sub-bacia – Jaguari (JG), Jacareí (JC), Cachoeira (CA), Atibaia (AT) e Juqueri ou Paiva Castro (PC) - componente do Sistema Cantareira, SP, Brasil. O termo “antrópicos” inclui todos os usos que não corpos d’água, áreas urbanizadas e remanescente da vegetação natural. Adaptado de Whately e Diniz (2006).

Assim sendo, observa-se que há maior degradação do entorno nos primeiros três reservatórios do Sistema. Todavia, o reservatório Paiva Castro, tem a particularidade de apresentar maior porcentagem de área com ocupação urbana.

Além dos dados apresentados, o desenvolvimento de atividades de mineração, atividades industriais no entorno e a presença de rodovias com intenso fluxo (WHATELY; CUNHA, 2006) são realidades regionais com potencial de impactos negativos sobre os corpos hídricos (GOVIL et al., 2011; BHATTACHARYA et al., 2013).

1.6 Qualidade dos sedimentos

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, realizou análises químicas e ensaios ecotoxicológicos com o fim de monitorar a qualidade dos sedimentos nos reservatórios do Sistema Cantareira. Tal análise baseou-se na poluição por agentes químicos, análise da comunidade de macroinvertebrados bentônicos, testes de toxicidade com *Hyallela azteca*, testes de genotoxicidade e ecotoxicidade com *Vibrio fischeri*. Segundo análises da CETESB, a qualidade dos sedimentos dos reservatórios do Sistema Cantareira em 2014 foi considerada regular em relação às variáveis químicas, porém péssima, em relação à toxicidade indicando que os sedimentos apresentam condições adversas aos organismos.

Com o objetivo de determinar valores guia para a determinação a análise de qualidade dos sedimentos, agências ambientais de países como o Canadá e os Estados Unidos utilizam os conceitos de *threshold effect level* (TEL) e *probable effects level* (PEL) como ferramentas de monitoramento. Estes conceitos foram desenvolvidos por Long e Macdonald (1992). Os valores para TEL e PEL foram determinados inicialmente para ambientes costeiros Macdonald (1995) e posteriormente atualizados para ambientes continentais (CCME, 2001), sendo estes valores utilizados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

De acordo com o conceito proposto, as concentrações de poluentes abaixo do valor de TEL, indicam pouca probabilidade de efeitos tóxicos à biota (em geral, em menos de 10% dos casos), valores entre TEL e PEL indicam probabilidade intermediária de efeitos tóxicos e valores acima de PEL indicam efeitos tóxicos prováveis, em geral, com frequência de ocorrência acima de 20% (Macdonald, 1994; CCME, 1995).

Com relação às concentrações de metais nos sedimentos, os dados da CETESB indicam valores entre TEL e PEL (toxicidade moderada, esperam-se efeitos tóxicos entre 10 e 20% da biota) em relação aos metais As, Cr, Ni e Pb com registros de toxicidade por Cr em todos os reservatórios e por As em todos, exceto o Atibainha (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Concentração de metais nos sedimentos

Metal	Unidade	JG	JC	CA	AT	PC	TEL	PEL
Al	mg/g	87,71	96,54	127,38	72,47	103,86	--	--
As	mg/kg	<u>6,97</u>	<u>6,03</u>	<u>7,09</u>	5,41	<u>10,90</u>	5.9	17
Cd	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0.6	3.5
Cr	mg/kg	<u>58,45</u>	<u>47,90</u>	<u>58,60</u>	<u>41,60</u>	<u>58,10</u>	37.3	90
Cu	mg/kg	21,65	14,48	18,40	20,70	35,40	35.7	197
Fe	mg/g	71,27	83,15	81,27	62,62	77,90	--	--
Ni	mg/kg	<u>20,30</u>	11,45	17,00	15,80	<u>19,70</u>	18	35.9
Pb	mg/kg	<u>59,75</u>	30,95	3,30	22,30	<u>45,90</u>	35	91.3
Zn	mg/kg	68,35	54,98	63,40	60,40	86,20	123	315

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2015).

Legenda: Jaguari (JG), Jacareí (JC), Cachoeira (CA), Atibainha (AT) e Paiva Castro (PC). Valores de referência *threshold effect level* (TEL) e *probable effect level* (PEL). Os dados referentes a JG e JC constituem médias dos pontos amostrados. Os valores sublinhados indicam concentrações entre TEL e PEL.

Estes resultados alertam para a necessidade de monitoramento, avaliação de riscos e tomada de medidas preventivas ou corretivas para reverter a situação preocupante em que se encontram os sedimentos do Sistema Cantareira sob risco do desencadeamento de maiores danos ambientais, sociais, econômicos e sanitários. Além disso, a análise da comunidade bentônica deve contribuir para maior compreensão da toxicidade registrada nos sedimentos.

2 RELEVÂNCIA E OBJETIVOS GERAIS

Diante do exposto, considerando-se a crise hídrica, especialmente no que concerne à qualidade dos recursos; a necessidade de monitoramento e compreensão dos efeitos dos poluentes sobre o ambiente e a saúde humana e a situação especialmente preocupante da RMSP no que tange aos problemas mencionados, foram objetivos deste estudo:

- 1) Determinar a qualidade das águas e sedimentos dos reservatórios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro, pertencentes ao Sistema Cantareira (capítulo 2).

- 2) Analisar os efeitos da poluição dos sedimentos e águas por metais sobre os macroinvertebrados bentônicos (capítulos 3,4 e 5).
- 3) Distinguir métricas (bioacumulação, alterações morfológicas, mortalidade, tamanho e composição das comunidades) e índices (diversidade, dominância e de tolerância) confiáveis para o biomonitoramento de ambientes poluídos por metais (capítulos 3, 4 e 5).

CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE METAIS E METALÓIDES NOS SEDIMENTOS DA REGIÃO LITORÂNEA DE REPRESAS DO SISTEMA CANTAREIRA/SP

RESUMO

O Sistema Cantareira é um importante manancial paulista que, atualmente, fornece cerca de 47% da água consumida na RMSP, região que conta com cerca de 20 milhões de habitantes. Os sedimentos constituem um compartimento onde poluentes tendem a se acumular e, portanto, os organismos que vivem em maior contato com eles estão mais expostos aos efeitos adversos que podem ser provocados pelos poluentes que aí se acumulam. Este trabalho teve como objetivos caracterizar os sedimentos e água de fundo da região litorânea de três reservatórios do Sistema Cantareira - Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro – dando ênfase à poluição por metais potencialmente tóxicos. Para tanto, amostras de sedimentos foram coletadas em três pontos amostrais de cada reservatório a uma profundidade de aproximadamente três metros. A caracterização dos sedimentos baseou-se nas proporções de sedimento inorgânico fino e grosso, matéria orgânica e teor de metais. Medidas de oxigênio dissolvido, pH, condutividade elétrica e determinação da concentração de metais foram realizadas para caracterização água. Os metais analisados foram: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn. Os resultados obtidos indicaram a poluição dos sedimentos pelos metais Al, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn em pelo menos um ponto amostral. Com relação a água, os níveis dos metais analisados estiveram de acordo com os limites indicados pela legislação brasileira com exceção às concentrações de Fe e de Cu que ultrapassaram os limites estabelecidos para corpos d'água classe II em pelo menos um ponto amostral. Comparando-se os resultados obtidos com a legislação canadense, além dos metais mencionados, as concentrações dos metais Al e Zn também ultrapassaram valores de referência definidos pelo Conselho Canadense de Ministros do Ambiente para a proteção da vida aquática. Conclui-se que os sedimentos e águas dos reservatórios considerados neste trabalho estão poluídos por metais representando riscos ambientais bem como a possibilidade de gerar danos sanitários, sociais e econômicos no futuro.

Palavras-chave: Qualidade dos sedimentos. Poluição. Metais. Sistema Cantareira.

CHAPTER 2 – CHARACTERIZATION AND ANALYSIS OF METALS AND METALLOIDS WITH POTENTIAL TOXICITY IN THE SEDIMENTS OF LITORAL REGION IN RESERVOIRS OF CANTAREIRA COMPLEX

ABSTRACT

The Cantareira Complex is an important water supplier for 47% of the 20 million people living at RMSP. Sediments constitute a compartment where pollutants tend to accumulate. As result, the organisms that live in straight relation with sediments are highly exposed to the adverse effects caused by pollutants that can accumulate in there. This work aimed to characterize sediments and bottom water from littoral region of three reservoirs of Cantareira Complex – Jaguari-Jacaréí, Cachoeira and Paiva Castro - emphasizing pollution by potentially toxic metals. For this, samplings of sediments were collected at three sampling points in each of the three reservoirs at depths around three meters. Sediment was characterized by the proportions of fine and coarse inorganic and organic matter and metal content. Measures of dissolved oxygen, pH, electric conductance and metals were performed for water characterization. The metals analyzed were Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn. The results obtained points that the sediments are polluted by the metals Al, Cd, Cr, Ni, Pb and Zn, at least in one sampling point. In relation to water, the level of the metals analyzed in this work were below thresholds determined by Brazilian environmental law, exception for Fe and Cu that overpassed the thresholds for waterbodies type Class II in, at least, one sampling point. By comparing the results with Canadian legislation, the previously mentioned metals and Al and Zn overpassed the reference values for aquatic life protection. We conclude that sediments and water from the reservoirs considered in this work are polluted by metals presenting environmental risks and possible sanitary, social and economic damages in the future.

Key words: Sediment quality. Pollution. Metals. Cantareira Complex.

1 INTRODUÇÃO

Pesquisas têm demonstrado que os sedimentos de corpos d'água, especialmente em ambientes lênticos ou com fluxo reduzido, podem atuar como depósito de diferentes elementos, compostos ou substâncias químicas como nitrogênio, fósforo, matéria orgânica, metais e metaloides. Uma vez que ocorram entradas excessivas no ecossistema estas passam a agir como poluentes, pois desregulam o ambiente ocorrendo ainda, no caso de metais e metaloides, efeitos tóxicos à biota. Uma vez em excesso, na coluna d'água, tais elementos, compostos ou substâncias tendem a sedimentar e esta tendência poderá ser maior ou menor conforme condições físicas e químicas da água e dos sedimentos (BING et al., 2013).

A poluição por metais e metaloides pode resultar em efeitos severos sobre a biota e o ecossistema provocando perda de diversidade biológica e bioacumulação (CHIBA et al., 2011), aumento da mortalidade (CAMPAGNA et al., 2013) e induzindo deformações (MARTINEZ et al., 2002). No homem, a ingestão de metais e metaloides em níveis e formas tóxicas está associada a uma série de males que vão desde problemas dérmicos a diferentes tipos de câncer, problemas neurológicos e morte (FU; WANG, 2011).

Além da aplicação histórica de sulfato de cobre no Sistema Cantareira, ele tem sido alvo de preocupações recentes para o governo, agências ambientais e população em geral devido à seca prolongada que afetou o estado de São Paulo em 2014. Como resultado da seca e da falta de planejamento, o sistema atingiu níveis críticos chegando a menos de 8% de sua capacidade. Sob estas condições, as reservas técnicas – águas que ficam abaixo da cota mínima de captação - dos reservatórios Jaguari-Jacaré e Atibainha passaram a ser utilizadas em maio de 2014 com o objetivo de se evitar a falta de água para abastecimento da RMSP (SABESP, 2015a). Tal situação levanta questões sobre a qualidade da água do fundo dos reservatórios dado que, nesta situação, os poluentes estarão mais concentrados devido ao menor volume de água (BING et al., 2013).

No presente estudo, buscou-se realizar a análise dos sedimentos da região litorânea, uma vez que nesta região, há maior interação com o ambiente terrestre

(TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008). Além disto, nesta região, a diversidade biológica é frequentemente maior do que no fundo de reservatórios devido a maior heterogeneidade do ambiente (BEGHELLI et al., 2014).

Foram investigadas as seguintes hipóteses:

- 1- Há poluição por metais nas águas ou sedimentos da região litorânea das represas Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro.
- 2- Há um gradiente de condições ambientais que permite a distinção dos reservatórios.

Assim sendo, diante do reconhecimento da necessidade de se conhecer melhor a qualidade dos sedimentos do Sistema Cantareira e do potencial risco que alguns metais podem representar ao ambiente e, eventualmente à saúde humana, os objetivos deste trabalho foram determinar as concentrações de metais das águas e dos sedimentos da região litorânea dos reservatórios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro e estimar se estes reservatórios estão poluídos por elementos metálicos potencialmente tóxicos e por quais elementos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem

Foram coletadas amostras em três pontos com profundidade aproximada de 3m ($3.23 \pm 0.5\text{m}$) nas represas Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro abrangendo cabeceira, meio e barragem – os reservatórios Jaguari e Jacareí foram considerados em conjunto pois não há mais separação física entre eles (Quadro 2.1).

Quadro 2.1 - Localização georeferenciada dos pontos amostrais

Reservatório	Sigla	Coordenadas	Data
Jacareí	JC1	22°57'13.02"S / 46°18'44.47"O	28/08/2013
Jacareí	JC2	22°58'18.62"S / 46°19'52.27"O	
Jaguari	JG1	22°54'45.87"S / 46°24'24.46"O	
Cachoeira	CA1	23° 0'34.68"S / 46°15'19.22"O	14/08/2013
Cachoeira	CA2	23° 0'36.63"S / 46°17'8.23"O	
Cachoeira	CA3	23° 4'10.29"S / 46°18'42.81"O	
Paiva Castro	PC1	23°19'10.92"S / 46°35'42.35"O	24/07/2013
Paiva Castro	PC2	23°19'35.37"S / 46°37'23.50"O	
Paiva Castro	PC3	23°19'47.32"S / 46°40'23.57"O	

2.2 Caracterização dos sedimentos

As amostras de sedimento foram coletadas com draga tipo Ekman (208 cm²). As amostras foram secas em estufa a 40°C e peneiradas para determinação das frações fina (< 212 µm) e grosseira dos sedimentos. Também foi determinado o teor de matéria orgânica de cada fração peneirada por calcinação a 550 °C por 1h (WETZEL; LIKENS, 1991). Desta forma, foram determinadas as proporções de sedimento inorgânico fino (FIS), sedimento inorgânico grosseiro (CIS), matéria orgânica fina (FOM) e matéria orgânica grosseira (COM).

Com relação aos metais, foram realizadas análises com sedimento total seco a 40° C, baseada no método 3050-B (US-EPA, 1996) conforme segue: toda a vidraria utilizada nos procedimentos de digestão ácida foi previamente lavada, deixada em banho ácido (HNO₃, 10%) por 24h e lavada novamente com água destilada e água Mili-Q. A água utilizada nos procedimentos de diluição foi água Mili-Q.

Foram utilizadas, em triplicada, subamostras de 1,000g de sedimento previamente seco em estufa a 60°C, não peneirado e macerado para cada ponto analisado. Este material foi depositado em béqueres de vidro, forma alta com volume máximo de 250 mL. Também foram preparados três brancos contendo apenas os reagentes utilizados no procedimento.

A digestão ácida foi realizada inicialmente com a adição de 10 mL HNO_3 (1:1, v/v) às amostras que foram cobertas com vidro de relógio para evitar perda de material e colocadas sobre placa aquecedora com controle digital de temperatura a 95 °C (temperatura da amostra) por 15 min. Após este procedimento, as amostras foram resfriadas e então adicionados mais 5 mL de HNO_3 concentrado. A mistura foi novamente aquecida por mais 30 min a, aproximadamente, 95 °C evitando-se a efervescência do material. Tal procedimento foi repetido até que não se observar formação de fumaça marrom, indicando reação completa da mistura com o ácido. Uma vez que a amostra tenha sido completamente oxidada, o material permaneceu coberto, a 95 °C até atingir, aproximadamente, 5 mL.

Para completa digestão da matéria orgânica dos sedimentos, após este último procedimento, foram adicionados 2 mL de água e 5 mL de H_2O_2 (30%) a cada amostra. Estas foram novamente aquecidas até a reação se completar. As amostras foram então resfriadas e novas alíquotas de 1 mL de H_2O_2 foram sendo adicionadas até que o material estivesse completamente digerido respeitando-se o limite máximo de 10 mL de H_2O_2 por amostra. Após verificada a digestão total do material, ele permaneceu em refluxo até atingir 5 mL. Após esta redução de volume, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado a cada amostra que permaneceram em refluxo por mais 15 min.

Em seguida, o material digerido foi deixado resfriar até atingir a temperatura ambiente, a mistura foi colocada em balões volumétricos de 100 mL que foram completados com água ultrapura. O material foi deixado para decantar exceto quando viu-se a necessidade de filtrá-lo antes das análises. Posteriormente, foi realizada leitura em aparelho ICP-OES. Os metais determinados na água e no sedimento foram: Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn.

2.3 Caracterização da água

Foram realizadas leituras *in situ* das variáveis pH, oxigênio dissolvido (DO) e condutividade elétrica (Cond) da água próxima ao sedimento com a utilização de uma sonda multiparâmetros da marca Horiba. Também foram realizadas leituras da transparência com a utilização de disco de Secchi e determinada a zona eufótica multiplicando-se o valor da leitura do disco por 2.27 (PADIAL; TOMAZ, 2008). Foram coletadas amostras de água do fundo com uma garrafa Van Dorn para análise de metais. Estas amostras foram acidificadas no local até pH 2.

A determinação das concentrações dos metais foi realizada por digestão ácida de réplicas e leitura em aparelho de ICP-OES conforme método 3005-A (US-EPA, 1992). Subamostras de 100 mL foram colocadas em béqueres de vidro previamente limpos conforme procedimentos descritos para a análise de metais nos sedimentos. Para cada ponto analisado, foram digeridas três subamostras e um branco constituído de 100 mL de água ultrapura para cada conjunto de subamostras. Em cada béquer, foram adicionadas pérolas de vidro para se evitar perda de amostra devido à formação de bolhas nas misturas.

A cada subamostra, foram adicionados 2 mL de HNO_3 e 5 mL de HCl . A mistura foi coberta com vidro de relógio e colocada sobre placa aquecedora a 95 °C até que o volume fosse reduzido a, aproximadamente, 10 mL. A mistura foi então deixada para resfriar e depositada em balões volumétricos de 50 mL que foram completados com água ultrapura. A utilização de balões de 50 mL ao invés de 100, foi um procedimento adotado visando garantir a leitura do maior número possível de amostras acima do limite de quantificação dado que não eram esperadas concentrações elevadas de metais na água. As leituras foram realizadas em aparelho de ICP-OES.

2.4 Estimativa de poluição

Há diferentes métodos para se estimar o nível de poluição de sedimentos. Estes métodos, baseiam-se nas concentrações de um elemento conservativo, valores de referência do metal de interesse e o valor atual deste metal (CARDOSO-SILVA et al., 2016). A maior dificuldade destes métodos é a obtenção de valores de referência

precisos, que necessitam da coleta de sedimento da região profunda e datação das amostras. Porém, acredita-se que tal método não seja adequado para se determinar níveis de poluição da região litorânea pois ela possui uma série de características próprias como maior contato com o entorno do corpo d'água e maior proporção das frações grosseiras dos sedimentos em comparação com a região profunda (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

Neste sentido, como forma de se ganhar tempo e com o objetivo de se reduzirem os erros de tais estimativas dado que este trabalho analisou sedimentos da região litorânea, foi utilizada uma nova abordagem em que diferentes métodos são comparados.

Cinco metodologias diferentes foram empregadas para classificação dos sedimentos em poluídos ou não poluídos:

- 1- Regressão linear com intervalo de confiança a 95% de cada elemento metálico em relação às concentrações de Al (SUTHERLAND, 2000);
- 2- Regressão linear com intervalo de confiança a 95% de cada elemento metálico em relação às concentrações de Fe (SUTHERLAND, 2000);
- 3- Cálculo do fator de enriquecimento, EF (SUTHERLAND, 2000) considerando-se o Al como elemento conservativo;
- 4- Cálculo do fator de enriquecimento, EF (SUTHERLAND, 2000) considerando-se o Fe como elemento conservativo;
- 5- 5- Comparação com valores de referência (VR) da região profunda do reservatório Paiva Castro conforme determinado por Cardoso-Silva et al. (2016) em relação aos metais Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn e com o valor sugerido por Nascimento e Mozetto (2008) para a região do Alto Tietê em relação aos elementos As e Cd.

A utilização dos métodos de regressão, parte do pressuposto de que os elementos Al ou Fe, são elementos conservativos e que suas concentrações nos sedimentos devem refletir, aproximadamente, os valores de ocorrência natural no ambiente. Assim sendo, espera-se que em ambientes não poluídos, haja correlação significativa entre um metal

de interesse e o elemento conservativo. A não-correlação, ou pontos fora do intervalo de confiança são, portanto, indícios de poluição (COBELO-GARCIA; PREGO, 2003).

O fator de enriquecimento foi determinado conforme metodologia adaptada, a partir do cálculo proposto por Sutherland (2000) conforme equação (1):

$$EF = \frac{\frac{C_n}{C_{CE}}}{\frac{C_{VRPC}}{C_E}} \quad (1)$$

Onde C_n é a concentração do elemento metálico de interesse; C_{CE} é a concentração de Al ou Fe da mesma amostra de C_n ; C_{VR} é o valor de referência, determinado por Cardoso-Silva et al. (2016) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ou por Nascimento e Mozetto (2008) em relação ao As e ao Cd.

Os valores determinados por Cardoso-Silva et al. (2016), basearam-se em amostras datadas por meio de geocronologia com ^{210}Pb para o reservatório Paiva Castro na região profunda, considerando-se a correlação dos metais com o elemento conservativo Al em testemunhos com amostras que compreenderam todo o período de operação do reservatório, a partir de 1973.

Já os valores determinados por Nascimento e Mozetto (2008) foram determinados a partir da média aritmética de pontos amostrados em ambientes lóticos da bacia do rio Tietê, em áreas não perturbadas.

$\bar{C_E}$ é a média aritmética das concentrações de Al ou Fe das amostras analisadas.

Optou-se pela utilização das médias ao invés de valor de referência considerando-se a hipótese de que, em média, os pontos amostrais não estariam poluídos por estes elementos. Para se garantir uma maior precisão, eventuais *outliers* foram desconsiderados para este cálculo. A utilização dos valores de referência no lugar de médias para os metais de interesse baseou-se na hipótese de que os sedimentos poderiam ter recebido cargas alóctones dos metais. Além disso, a análise da água e a comparação dos diferentes resultados, permitiria ainda, a verificação da possibilidade de poluição também pelos elementos conservativos Al ou Fe. A classificação do nível de

poluição a partir do fator de enriquecimento calculado, seguiu a proposta de Sutherland (2000), conforme Quadro 2.2.

Com relação aos elementos conservativos (Al e Fe) considerados neste estudo, sabe-se que outros elementos também têm sido utilizados como Cr, Cs, Li, Mn, Sc e Ti (NASCIMENTO, 2003; SUTHERLAND, 2000). Todavia, optou-se pela normalização com alumínio, por ser esta a mais amplamente utilizada em estudos deste tipo (SUTHERLAND, 2000) e por ser este, o mesmo elemento conservativo utilizado no único estudo de geocronologia realizado em reservatório do Sistema Cantareira (CARDOSO-SILVA et al., 2016), ficando a análise com Fe como método adicional para comparação.

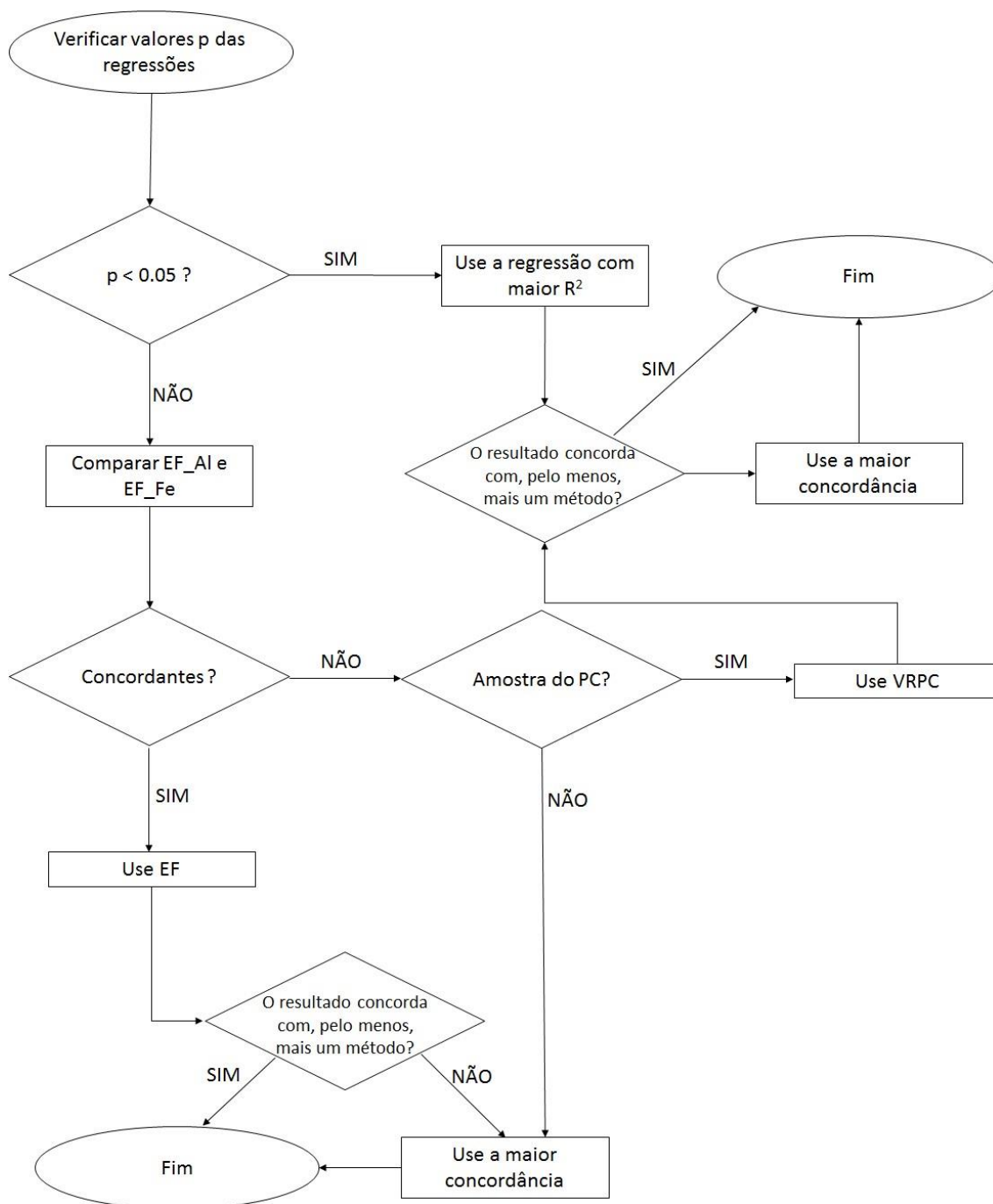
Quadro 2.2 - Classificação de poluição dos sedimentos pelo fator de enriquecimento

Faixa de variação (EF)	Grau de poluição
< 2	Não poluído
2 – 5	Poluição moderada
5 – 20	Poluição significativa
20 – 40	Poluição muito forte
> 40	Extremamente poluído

Fonte: Sutherland (2000)

Para determinação da poluição dos sedimentos por metais e metaloides conforme a metodologia estatística e de tomada de decisões desenvolvida neste estudo, os resultados obtidos por cada um dos diferentes métodos empregados foram comparados entre si. Uma análise de cluster foi realizada a partir de uma matriz binária considerando-se a presença e ausência de poluição conforme cada método descrito, por elemento metálico em cada ponto amostral para obtenção de um dendrograma que refletisse a similaridade entre os resultados obtidos com as diferentes metodologias a partir de cálculos do índice de similaridade de Jaccard. A concordância entre os resultados e as limitações de cada método foram levados em consideração para a tomada de decisão sobre o estado dos sedimentos amostrados (poluído ou não poluído) conforme fluxograma da figura 2.1. Por fim, também foram considerados outros fatores como as concentrações de metais na água para solucionar casos mais dúbios.

Figura 2.1 - Fluxograma utilizado para determinação do estado poluído ou não poluído dos pontos analisados.



Fonte: Autoria própria.

As concentrações de metais na água foram comparadas com valores de referência estabelecidos para corpos d'água classe II segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2005) e aqueles estabelecidos pela agência ambiental canadense para proteção da vida aquática (CCME, s.d.). Para determinação dos valores de referência para Cu, Pb e Ni, conforme os critérios da agência canadense, foi considerada a dureza média dos pontos dos reservatórios analisados considerando-se os dados do relatório da CETESB referente ao ano de 2014 (CETESB, 2015) e para cálculo do valor de referência para alumínio total, foi considerada a faixa de pH conforme recomendado em CCME (s.d.).

2.5 Validação analítica

Foram determinados os limites de quantificação (LQ) multiplicando-se o desvio padrão da leitura de dez brancos e dividindo-se o resultado pelas inclinações das curvas de calibração de cada espécie metálica. Soluções fortificadas (2% HNO₃ + solução padrão SpecSol® G16V 100 mg/L de metais para leitura em ICP) foram preparadas para determinação da recuperação analítica (AR) conforme equação (2) onde C é a concentração lida e RC é a concentração de referência. O critério utilizado para aceitação dos resultados em relação à AR foi o mesmo utilizado por Soares (2012) aceitando-se valores entre 75 e 125%.

$$AR = (C/RC) \times 100 \quad (2)$$

2.6 Análises estatísticas

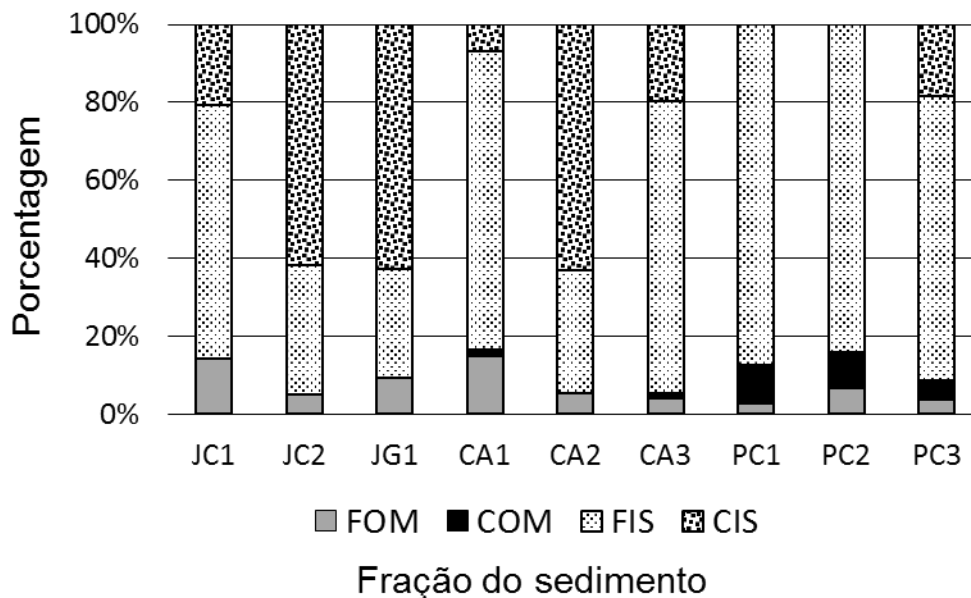
Foram realizadas duas análises de componentes principais (ACP) para verificar a ocorrência de gradientes ambientais: uma para caracterização da água e outra para caracterização dos sedimentos a partir de uma matriz de dados padronizados em escores z por variável com a utilização do programa PAST 2.17 (HAMMER et al., 2001). Os valores dos limites de quantificação e detecção foram utilizados para completar as matrizes quando estes limites não foram atingidos. Situações em que nenhuma amostra registrou valor acima do LQ, a variável foi descartada da análise. Foram calculados os valores de correlação de Pearson (r) entre as concentrações dos metais nas águas e nos sedimentos e demais variáveis.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização dos sedimentos

Com relação aos sedimentos, os pontos JC1, CA1, PC1 e PC2 podem ser considerados orgânicos, com porcentagem de matéria orgânica acima de 10%. As maiores proporções de COM foram registradas no Paiva Castro com sedimento inorgânico predominantemente fino. Nas estações JC2, JG3 e CA2 há maiores porcentagens de sedimento grosseiro (figura 2.2).

Figura 2.2 - Caracterização dos sedimentos



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Amostras referentes aos reservatórios Jaguari (JG), Jacaré (JC), Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC) por ponto amostral em relação às porcentagens de sedimento inorgânico fino (FIS) e grosso (CIS) e matéria orgânica fina (FOM) e grossa (COM).

Com relação às leituras realizadas, foram obtidos valores satisfatórios para a recuperação analítica (AR) que variou entre 100 e 118% (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Recuperação analítica (%) a partir da leitura de soluções com 0.1 e 20.0 mg/L e valor de R^2 das curvas de calibração

Metal	AR 0.1	AR 20.0	R^2
Al	116	100	0,9997
As	118	100	0,9998
Cd	107	104	0,9996
Cr	108	105	0,9999
Cu	102	100	0,9997
Fe	111	106	0,9970
Ni	105	105	0,9996
Pb	115	103	0,9997
Zn	113	102	0,9997

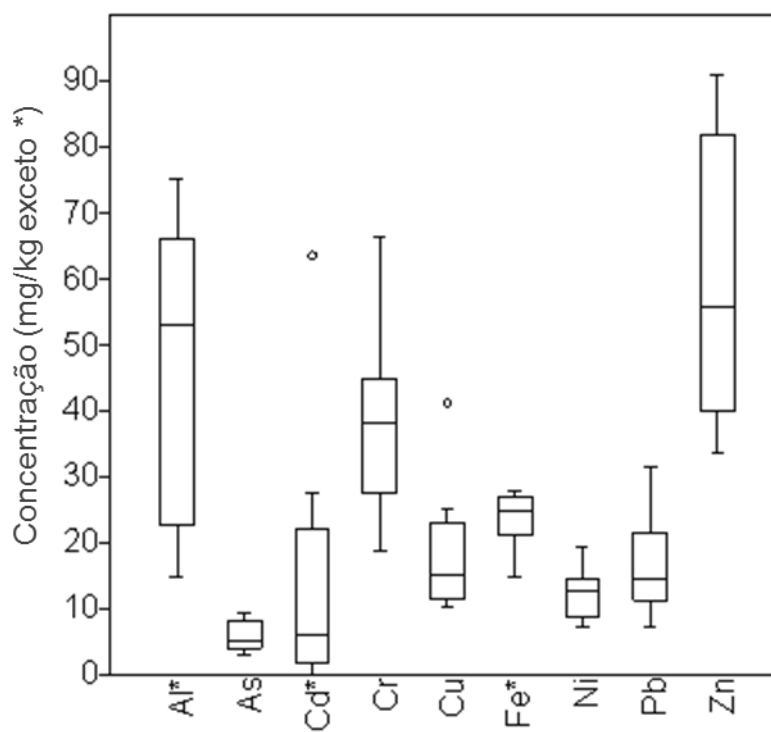
Foram registrados níveis acima dos valores de referência para Cr, Cu e Cd, em pelo menos um ponto amostral. As regressões para Cu, Cr e Cd em relação ao elemento conservativo Al, não foram significativas ($p > 0,05$, $R^2 < 0,6$) indicando concentrações acima das esperadas para estes elementos em um ou mais pontos (tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Concentrações dos metais analisados

Metal	Unidade	JC1	JC2	JG1	CA1	CA2	CA3	PC1	PC2	PC3	LQ	VR
Al	mg/g	75,12	53,14	61,72	70,48	30,55	27,16	18,31	58,46	14,87	0,001	44
As	mg/kg	8,12	6,15	6,35	8,29	< LQ	< LQ	5,28	9,33	< LQ	5,23	23
Cd	mg/kg	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,64	< LQ	0,33	0,2
Cr	mg/kg	38,04	66,40	43,36	46,52	40,03	31,77	18,66	30,62	24,30	0,23	27
Cu	mg/kg	16,54	12,05	11,21	25,03	10,21	12,51	20,98	41,18	15,19	0,29	24
Fe	mg/g	26,78	23,07	25,63	27,18	21,86	15,01	20,45	28,00	24,91	0,77	47
Ni	mg/kg	12,89	14,87	12,69	19,41	9,58	10,53	8,15	14,11	7,24	1,19	33
Pb	mg/kg	20,73	13,04	15,57	22,38	7,21	9,77	12,93	31,67	14,56	2,32	27
Zn	mg/kg	83,33	48,19	80,37	78,49	43,70	36,34	55,82	90,83	33,79	0,48	70

Legenda: Material referente aos reservatórios Jacaré (JC), Jaguari (JG), Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC). Algumas amostras tiveram concentrações inferiores ao limite de quantificação do método (< LQ). As concentrações em negrito referem-se aos pontos com concentrações acima dos valores de referência em uma unidade ou mais.

Na figura 2.3 são apresentados boxplots mostrando a variação dos metais As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Dois elementos apresentaram valores extremos (*outliers*): Cd e Cu.

Figura 2.3 - Variação dos elementos metálicos

Fonte: Autoria própria.

Legenda: Concentrações em mg/kg *exceto para Al, Fe (mg/g) e Cd (100 mg/g).

O fator de enriquecimento na forma calculada indica enriquecimento moderado ($2 < EF < 5$) por Cd e Cu em pontos específicos e por Cr em pelo menos dois reservatórios (tabela 2.3).

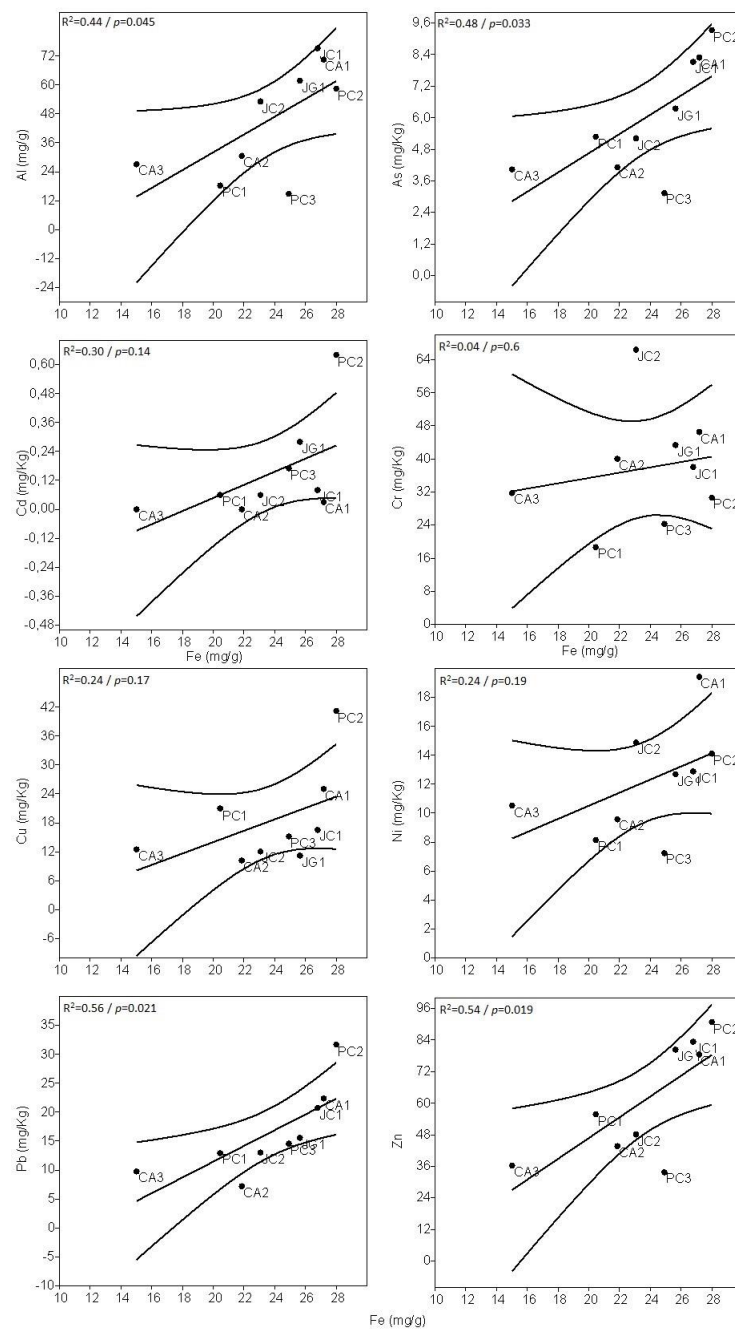
Tabela 2.3 - Fator de enriquecimento

Elemento conservativo	Ponto	Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Alumínio	JC1	NA	0,59	0,00	<LQ	0,96	0,42	0,24	0,47	0,72
	JC2	NA	0,83	0,00	<LQ	2,37	0,43	0,39	0,41	0,59
	JG1	NA	0,72	0,00	<LQ	1,33	0,34	0,28	0,43	0,85
	CA1	NA	0,63	0,00	<LQ	1,25	0,67	0,38	0,54	0,72
	CA2	NA	1,45	<LQ	<LQ	2,49	0,63	0,43	0,40	0,93
	CA3	NA	1,63	<LQ	<LQ	2,22	0,87	0,53	0,61	0,87
	PC1	NA	2,42	0,00	<LQ	1,93	2,17	0,61	1,19	1,98
	PC2	NA	0,76	0,00	2,49	0,99	1,34	0,33	0,91	1,01
	PC3	NA	2,99	<LQ	<LQ	3,10	1,94	0,67	1,65	1,48
Ferro	JC1	0,04	NA	0,00	<LQ	1,38	0,60	0,34	0,67	1,03
	JC2	0,04	NA	0,00	<LQ	2,79	0,51	0,45	0,49	0,69
	JG1	0,04	NA	0,00	<LQ	1,64	0,42	0,35	0,52	1,04
	CA1	0,04	NA	0,00	<LQ	1,66	0,89	0,50	0,71	0,96
	CA2	0,04	NA	<LQ	<LQ	1,77	0,45	0,31	0,28	0,66
	CA3	0,06	NA	<LQ	<LQ	2,05	0,81	0,49	0,56	0,80
	PC1	0,04	NA	0,00	<LQ	0,88	0,99	0,28	0,54	0,91
	PC2	0,03	NA	0,00	2,66	1,06	1,43	0,36	0,97	1,08
	PC3	0,03	NA	<LQ	<LQ	0,95	0,59	0,20	0,50	0,45

Legenda: calculado com base em valores de referência (CARDOSO-SILVA et al., 2016; NASCIMENTO; MOZETTO, 2008). Valores em negrito apresentam enriquecimento moderado conforme classificação proposta por Sutherland (2000)

As regressões calculadas com base nas concentrações de ferro, foram significativas ($p < 0.05$) apenas para os metais Al, As, Pb e Zn (figura 2.4). Já as regressões em relação ao Al, apresentaram maiores valores de R^2 indicando maior força da relação linear entre as variáveis (LOGAN, 2010). Os metais As, Fe, Ni e Zn apresentaram correlação significativa com Al (figura 2.5).

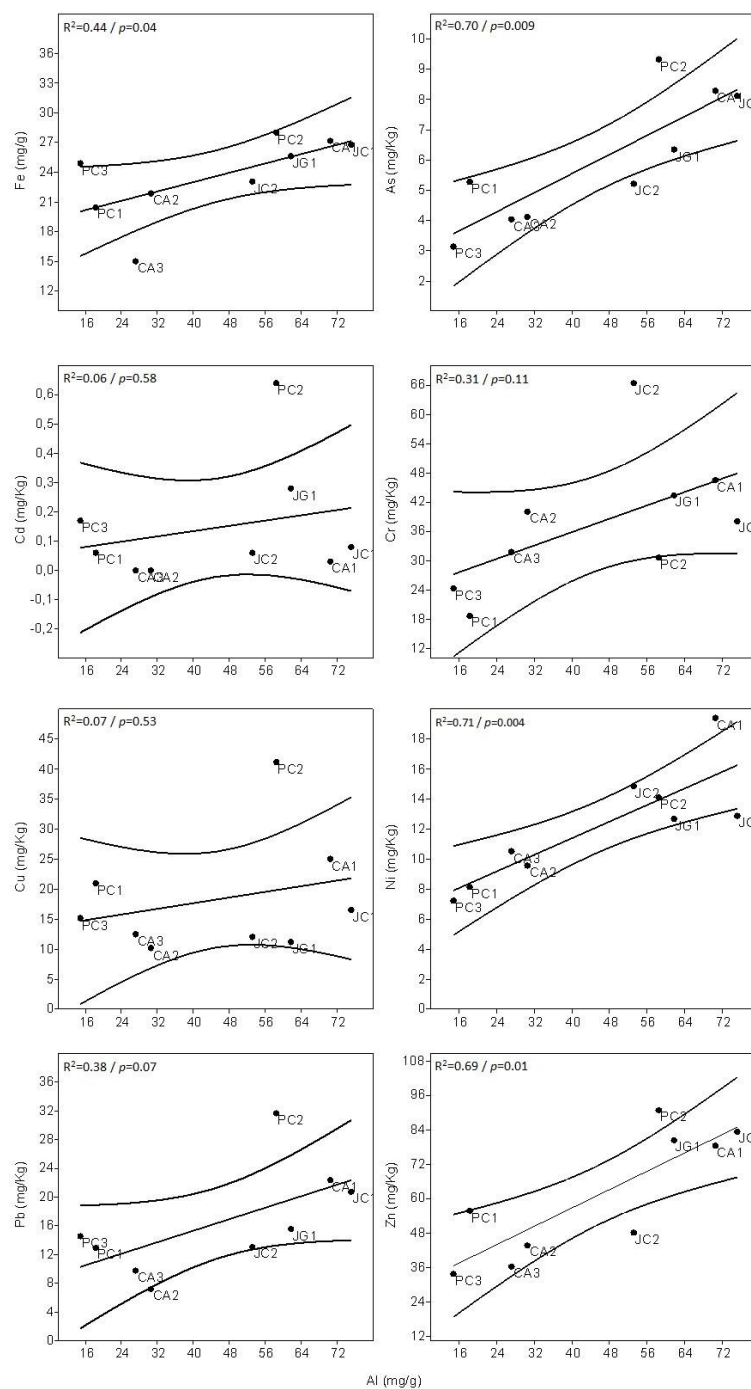
Figura 2.4 - Regressões entre as concentrações de ferro e dos demais metais.



Fonte: Autoria própria.

Legenda: A linha central mostra a tendência da relação e as linhas periféricas os respectivos intervalos de confiança a 95% ($n=9$).

Figura 2.5 - Regressões entre as concentrações de alumínio e dos demais metais.

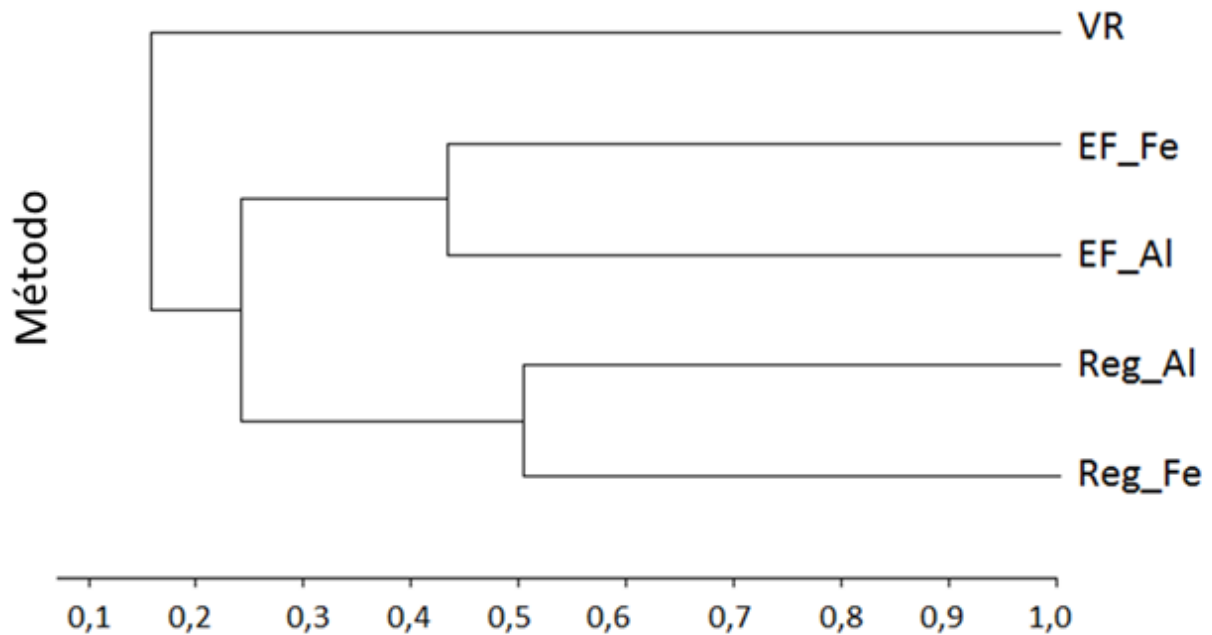


Fonte: Autoria própria.

Legenda: A linha central mostra a tendência da relação e as linhas periféricas os respectivos intervalos de confiança a 95% (n=9).

A análise de cluster indica que os métodos de regressão (Reg_Al e Reg_Fe) apresentam maior similaridade entre si do que qualquer outro par (figura 2.6) a classificação com base apenas no VR é o critério mais distinto.

Figura 2.6 - Comparativo dos resultados das diferentes metodologias por análise de cluster.



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Metodologias: valores de referência (VR); regressões em relação aos elementos Al (Reg_Al) e Fe (Reg_Fe) e cálculo dos fatores de enriquecimento com base nas concentrações médias de Al ou Fe (EF_Al; EF_Fe) - para determinação da poluição dos sedimentos. A medida de similaridade utilizada foi o índice de Jaccard e os valores nos nós referem-se a análise de bootstrapping com 100 reamostragens indicando o número de vezes em que o suporte do nó é mantido. Correlação cofenética = 0.93.

Com base na análise de tomada de decisões conforme o fluxograma da figura 2.1, pôde-se observar que o ponto PC2 apresentou poluição por maior número de elementos e que o contaminante mais disperso no sistema é o Cr. Os pontos JC1, JG1, CA2, PC1 e PC3 apresentam menor probabilidade de estarem poluídos por ação antrópica segundo o critério utilizado (Quadro 2.3).

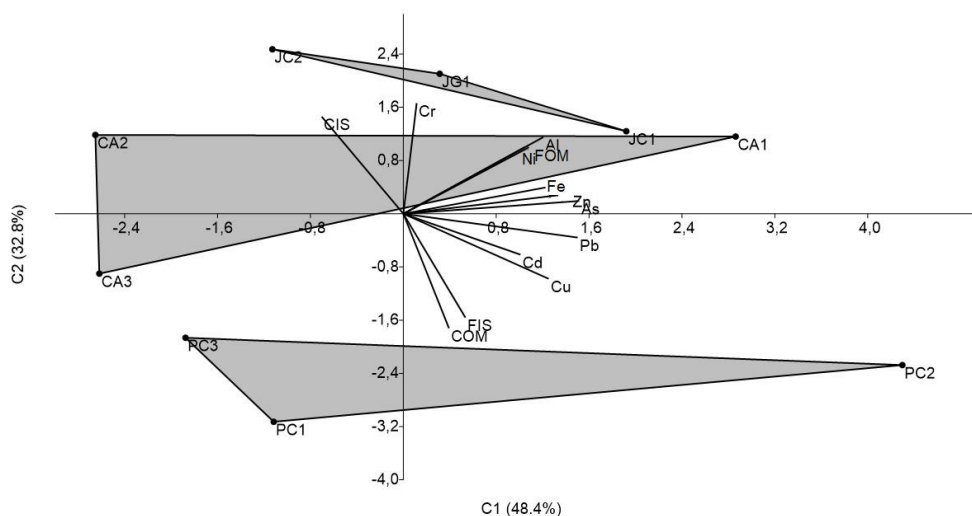
Quadro 2.3 – Poluição dos sedimentos por metais

Ponto	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Total
JC1	O	O	O	O	O	O	O	0
JC2	O	O	X	O	O	O	O	1
JG1	O	O	O	O	O	O	O	0
CA1	O	O	O	O	X	O	O	1
CA2	O	O	O	O	O	O	O	0
CA3	O	O	X	O	O	O	O	1
PC1	O	O	O	O	O	O	O	0
PC2	O	X	O	X	O	X	X	4
PC3	O	O	O	O	O	O	O	1
Total	0	1	2	1	1	1	1	

Legenda: Determinação do estado poluído (X) e não poluído (O) dos sedimentos dos pontos analisados a partir de critérios múltiplos e fluxograma de tomada de decisão figura 2.1).

A ACP realizada indica que as variáveis analisadas explicam 81,2% da variação observada entre as amostras (Figura 2.7, Tabela 2.4).

Figura 2.7 - ACP com variáveis dos sedimentos



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Variáveis consideradas: proporção de matéria orgânica fina e grossa (FOM e COM); fração inorgânica fina e grossa (FIS e CIS) e as concentrações dos metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn. As amostras referem-se aos reservatórios Jaguari (JG) tratado em conjunto com o Jacaré (JC); Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC). Broken stick C1 = 33,61 C2 = 21,43%

Tabela 2.4 - Escores da análise de Análise de Componentes Principais (ACP) para variáveis da água

Ponto	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
JC1	1,92	1,24	-0,94
JC2	-1,13	2,47	0,60
JG1	0,31	2,10	1,21
CA1	2,86	1,16	-1,71
CA2	-2,65	1,19	0,56
CA3	-2,62	-0,90	-1,08
PC1	-1,12	-3,13	-0,44
PC2	4,30	-2,27	1,38
PC3	-1,88	-1,86	0,42

O componente 1, diferencia os pontos: JG1, JC1, CA1 e PC2 dos demais caracterizando-os por maiores concentrações dos metais Al, As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn e maiores proporções de FOM. Já o componente 2, permite a observação de um gradiente bem marcado entre os reservatórios. As variáveis que determinam esta distinção são: as proporções das frações inorgânicas fina e grosseira; de matéria orgânica grossa e a concentração de Cr (0,88). As variáveis com $r > 0$ aumentam no sentido PC – JG e as com $r < 0$ no sentido oposto (tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Correlações entre as variáveis e os eixos da ACP (sedimentos)

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
Al	0,77	0,61
As	0,97	0,10
Cd	0,65	-0,32
Cr	0,07	0,88
Cu	0,80	-0,51
Fe	0,78	0,21
Ni	0,69	0,53
Pb	0,96	-0,19
Zn	0,92	0,16
CIS	-0,45	0,77
COM	0,25	-0,91
FIS	0,34	-0,82
FOM	0,67	0,53

Com relação à matéria orgânica, FOM esteve positivamente correlacionada com os metais As, Ni, Zn e Al; a COM Cu e negativamente com Cr. A fração inorgânica fina apresentou correlação positiva com Cu e negativa com Cr sendo que a fração grosseira apresentou correlação negativa com Cu ($\alpha=0,05$, tabela 2.6).

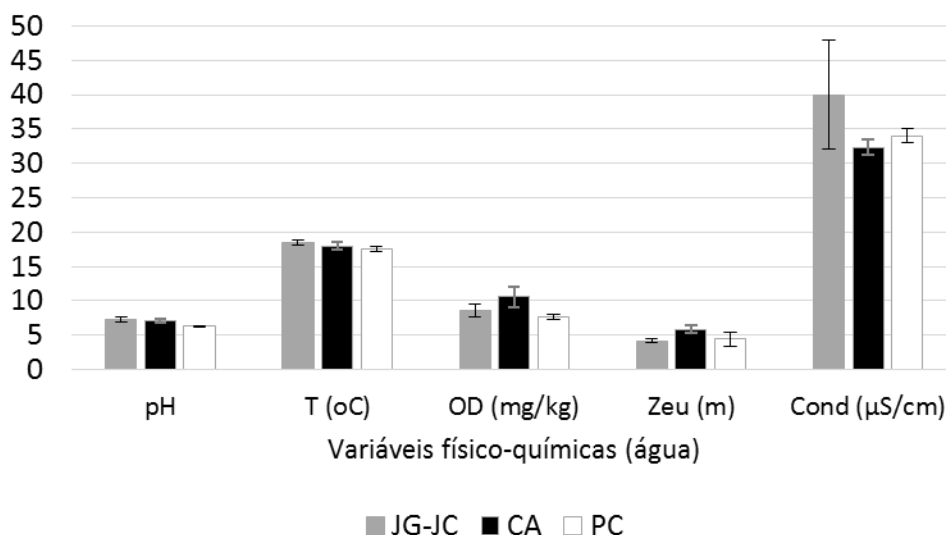
Tabela 2.6 – Correlações (r) entre as variáveis dos sedimentos.

Metal	FOM	COM	FIS	CIS
Cu	0,16	0,71	0,66	-0,71
Cr	0,34	-0,69	-0,69	0,65
As	0,71	0,16	0,26	-0,37
Cd	0,00	0,51	0,22	-0,26
Ni	0,73	-0,29	-0,07	-0,02
Zn	0,71	0,12	0,12	-0,24
Pb	0,49	0,40	0,46	-0,55
Fe	0,63	0,04	-0,02	-0,09
Al	0,87	-0,38	-0,20	0,08

Legenda: São destacados os valores com $p < 0,05$ ($r \geq 0,66$). FOM: matéria orgânica fina, COM: matéria orgânica grosseira, FIS: sedimento inorgânico fino, CIS: sedimento inorgânico grosseiro.

3.2 Caracterização da água

Na Figura 2.8, são apresentadas as médias por reservatório com os respectivos desvios-padrões para as variáveis medidas *in situ*, nas águas próximas ao sedimento.

Figura 2.8 - Caracterização das águas próximas aos sedimentos.

Fonte: Autoria própria.

Legenda: Médias e desvios-padrões das variáveis pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (DO), zona eufótica (Zeu) e condutividade elétrica (Cond) para os reservatórios Jaguari-Jacareí (JG-JC); Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC).

As concentrações de metais na água estiveram em conformidade com a legislação brasileira para corpos de água doce classe II (BRASIL, 2005) com exceção da concentração de Fe registrada no ponto JC2.

Já a comparação com os limites estabelecidos para a proteção da vida aquática pela agência ambiental canadense (CCME, s.d.) indica riscos à biota devido a exposição crônica, principalmente por Al, Fe e Zn. As concentrações dos metais As, Cd, Ni e Pb estiveram abaixo do LQ calculado. As concentrações de Cu estiveram abaixo do LQ em oito amostras (tabela 2.7). Os valores de R^2 para a curva analítica e os valores de recuperação analítica (AR) são mostrados na tabela 2.8.

Tabela 2.7 - Concentrações dos metais analisados na água (mg/L)

Ponto	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
JC1	154,308	< LD	< LD	0,0118	0,0261	91,627	< LD	< LQ	0,0998
JC2	34,235	< LD	< LD	0,0055	< LQ	<u>21,692</u>	< LD	< LD	0,0082
JG1	11,418	< LD	< LD	0,0032	< LQ	0,7905	< LD	< LD	0,0249
CA1	15,941	< LD	< LD	0,0032	< LQ	67,431	< LD	< LD	0,0563
CA2	0,1378	< LD	< LD	0,0011	< LQ	0,1554	< LD	< LD	0,0329
CA3	33,240	< LD	< LD	0,0064	< LQ	56,497	< LD	< LD	0,0441
PC1	0,6278	< LD	< LD	0,0016	< LD	0,5572	< LD	< LD	0,0182
PC2	0,4761	< LD	< LD	0,0012	< LD	0,4871	< LD	< LD	0,0430
PC3	0,2101	< LD	< LD	< LQ	< LD	0,2767	< LD	< LD	0,0038
CONAMA	---	0,01	0,001	0,05	---	2	0,025	0,01	0,180
CCME	0,100*1	0,005	0,00009	---	0,002	0,300	0,025	0,001	0,030

Legenda: Concentrações dos metais nas águas próximas ao fundo de represas do Sistema Cantareira, SP: Jaguari (JG), Jacareí (JC), Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC). Os valores são comparados com os valores limites para corpos d'água classe II (BRASIL, 2005) e valores de referência para a proteção da vida aquática canadenses (CCME, s.d.). Os números sublinhados indicam valores acima do determinado pela legislação brasileira e os valores em negrito acima do recomendado pela agência ambiental canadense. *1O limite canadense para Al é de 0,005 mg/L para o reservatório Paiva Castro devido ao menor pH de suas águas.

Tabela 2.8 – Limites de detecção (LD), quantificação (LQ) em mg/L, recuperação analítica (AR) e R² da curva analítica

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
LD	0,0004	0,0116	0,0006	0,0003	0,0004	0,0006	0,0019	0,0075	0,0004
LQ	0,0006	0,0386	0,0022	0,0009	0,0014	0,0019	0,0065	0,0249	0,0015
R ²	0,9970	0,9994	0,9999	0,9999	0,9998	0,9970	0,9994	0,9998	0,9967
AR 0,2	100,93	99,59	100,29	100,09	98,94	100,37	101,20	97,65	106,45
AR 0,5	104,53	99,61	100,51	99,75	100,00	100,92	99,47	101,64	106,06
AR 5,0	98,40	---	---	---	---	100,77	---	---	---

Legenda: Valores de AR obtidos em comparação com soluções padrão nas concentrações de 0,2; 0,5 e 5,0 mg/L.

Os cálculos do índice de correlação de Pearson indicam correlação positiva entre os metais Al, Cr e Zn e a condutividade elétrica (tabela 2.9).

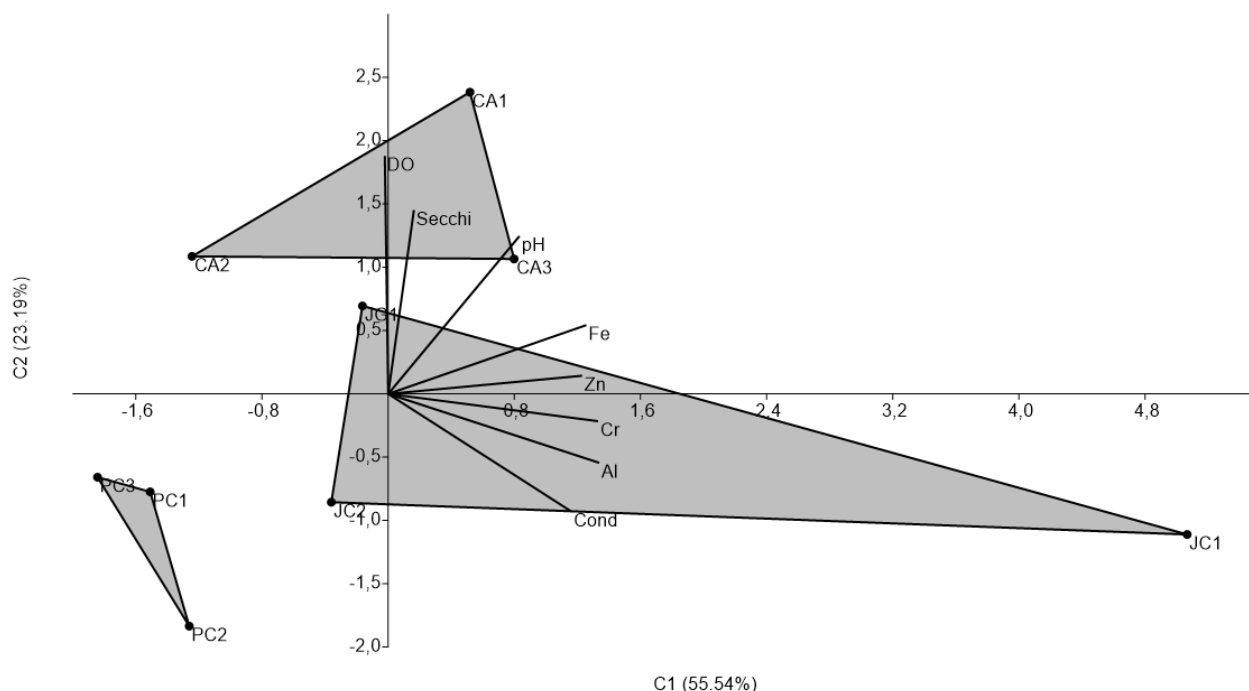
Tabela 2.9 – Correlações (r) entre as variáveis da água

Metal	pH	DO	Cond	Secchi
Al	0,40	-0,22	0,91	-0,03
Cr	0,55	-0,17	0,78	0,08
Fe	0,55	0,10	0,52	0,39
Zn	0,43	0,15	0,70	0,07

Legenda: São destacados os valores com $p < 0,05$ ($r \geq 0,66$)

A ACP realizada indica que as variáveis analisadas referentes a água, explicam 78,3% da variação observada entre as amostras (Figura 2.9, tabela 2.10).

Figura 2.9 - ACP a partir da caracterização da água.



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Foram consideradas as variáveis: transparência (Secchi); oxigênio dissolvido (DO); condutividade elétrica (Cond), pH e os metais Al, Cr Fe e Zn. As amostras referem-se aos reservatórios Jaguari (JG) tratado em conjunto com o Jacaré (JC); Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC). Broken stick (C1 = 33,57%; C2 = 20,14%).

Tabela 2.10 - Escores da Análise de Componentes Principais (ACP) para variáveis da água

Ponto	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3
JC1	5,07	-1,11	-0,05
JC2	-0,36	-0,86	-0,49
JG1	-0,16	0,70	-1,13
CA1	0,52	2,38	0,14
CA2	-1,24	1,09	-1,07
CA3	0,80	1,07	1,32
PC1	-1,51	-0,77	0,27
PC2	-1,26	-1,83	-0,52
PC3	-1,84	-0,66	1,53

O componente 1, diferencia os pontos: JC1, CA1 e CA3 dos demais caracterizando-os por maiores concentrações dos metais Al, Cr, Zn e Fe, especialmente o ponto JC1. A distinção entre os reservatórios dá-se no sentido do componente 2. Esta distinção, porém, é explicada por apenas 23,19% da variação observada. As variáveis que determinam esta distinção são: DO e Secchi (tabela 2.11).

Tabela 2.11 – Correlações entre as variáveis e os eixos da ACP (água)

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
Al	0,96	-0,25
Cr	0,94	-0,08
Cu	0,93	-0,28
Fe	0,91	0,28
Zn	0,89	0,07
pH	0,56	0,57
DO	-0,03	0,84
Secchi	0,13	0,67
Cond	0,82	-0,45

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sedimentos

Em conjunto, os dados demonstraram um gradiente de condições entre os reservatórios. De forma geral, foram registrados no reservatório Jaguari-Jacareí, sedimentos com predomínio das frações mais grosseiras ($> 0,212$ mm). O cromo foi o único metal que apresentou um gradiente de concentrações ao longo dos reservatórios aumentando em direção aos primeiros do Sistema. De acordo com o critério múltiplo de tomada de decisão (figura 2.1), apenas o ponto JC2 estaria poluído por Cr. Apesar de apresentarem concentrações totais menores, o ponto CA3 também estaria poluído e, portanto, estes resultados indicam que, apesar da poluição, o reservatório JG-JC possui sedimentos com composição mineralógica mais rica em Cr do que os demais. Os valores de referência apontam também para a poluição por alumínio nos primeiros reservatórios.

O reservatório Cachoeira estaria em uma posição intermediária neste gradiente, entre as maiores concentrações de Al e Cr associadas a sedimentos grosseiros e sedimentos predominantemente finos e com maiores proporções de matéria orgânica grosseira, típicos do reservatório Paiva Castro. Não foi registrado um gradiente com relação aos outros metais, todavia, destaca-se a poluição de um dos pontos do Paiva Castro (PC2) por múltiplos elementos, a saber: Cd, Cu, Pb e Zn.

Os sedimentos são elementos complexos, constituídos por um conjunto de componentes orgânicos e inorgânicos, dentre os quais: material carreado da bacia a montante; material lixiviado do entorno; detritos provenientes da vegetação circundante; detritos provenientes do próprio sistema aquático bem como materiais provenientes de atividades antrópicas (GUO; YANG, 2016; SHYNIA et al., 2015)

Em geral, os componentes de menor peso, tendem a ser levados pela correnteza para locais de menor fluxo d'água, fenômeno especialmente observado em reservatórios devido ao gradiente longitudinal que é formado (BEGHELLI et al., 2014; LOPEZ et al., 2016). Assim sendo, a composição dos sedimentos irá refletir as condições climáticas e hidrológicas regionais (STREET et al., 2012), bem como de produtividade e complexidade do sistema e sua interação com o entorno (SAKAMAKI; RICHARDSON, 2011; XU et al.,

2015). O gradiente de composição dos sedimentos em relação ao tamanho das partículas e teor de matéria orgânica é provavelmente, reflexo da maior proporção de cobertura vegetal nativa ao redor da bacia deste reservatório (SÃO PAULO, 2008) que desempenha um papel importante na retenção de partículas e de poluentes além de contribuir com a chuva de detritos tornando o sedimento mais heterogêneo (NAIMAN; DÉCAMPS, 1997).

Além do fluxo e da cobertura vegetal do entorno, também deve ser considerada a ocorrência de atividades de mineração de granito e areia que ocorrem nos arredores do Sistema Cantareira, especialmente no município de Vargem, inserido nas bacias dos rios Jaguari e Jacareí (WHATELY; CUNHA, 2007). Estas atividades podem ser importantes fontes de material inorgânico grosseiro para o sistema. Sabe-se que o teor de matéria orgânica e de argila nos sedimentos são importantes fatores determinantes da disponibilidade e distribuição dos metais no meio (CARDOSO-SILVA et al., 2016; DEMIRAK et al., 2012; MARTINS et al., 2015). Sua adsorção a partículas orgânicas de diferentes tamanhos pode afetar de forma distinta os organismos conforme variações de hábito alimentar (SANTORO et al., 2009).

Conforme supramencionado, a ACP indicou aumento nas concentrações cromo em direção aos primeiros reservatórios, onde ocorrem as maiores proporções de sedimento inorgânico grosseiro. Apesar de haver uma tendência geral de os metais ocorrerem em maiores concentrações nos sedimentos finos (MARTINS et al., 2015), a fração grosseira não deve ser negligenciada podendo constituir importante fonte de metais para o ambiente (JAYARAJU; SUNDARA RAJA REDDY; REDDY, 2009).

Apesar de não ter sido registrada correlação significativa entre o cromo nos sedimentos e a fração grosseira considerando-se um intervalo de confiança de 95%, observa-se na ACP da figura 2.7 que estas variáveis apresentaram uma distribuição próxima, ambas se concentrando no reservatório JG-JC. De fato, o valor para correlação está muito próximo ao limite de $\alpha = 0,05$ ($p = 0,055$) e assim sendo, considerando-se a multiplicidade de fatores envolvidos em ambientes naturais, é possível assumir que ambas as variáveis apresentem correlação. Tal similaridade na sua distribuição poderia

ser interpretada como consequência do intemperismo de rochas ricas em cromo (LILLI et al., 2015). Por outro lado, os resultados obtidos também indicam poluição pelo metal, em pelo menos mais um local (CA3) sendo que concentrações acima do valor de referência registrado no Paiva Castro ocorreram em mais cinco pontos amostrais.

Dado que estes valores se encontram acima dos determinados por Cardoso-Silva et al. (2016) para cromo ($26,52 \pm 5,73$ mg/kg), acredita-se que pode haver poluição conjunta com o alumínio devido a entrada de material lixiviado rico nos dois elementos na composição dos sedimentos. Isto levaria à falsa impressão de baixa participação antrópica na acumulação destes metais nos sedimentos pelos outros métodos empregados. Por outro lado, seria possível argumentar que dado que o reservatório Paiva Castro está em uma bacia distinta dos outros, a utilização dos valores de Cardoso-Silva (2016) não seria adequada como referência para os reservatórios pertencentes à bacia PCJ (Jaguari-Jacareí e Cachoeira). Além disso, os valores de referência determinados para a bacia do Alto Tietê e Médio Tietê são maiores – 40 e 35 mg/kg - (NASCIMENTO; MOZETO, 2008) e correspondem, respectivamente, ao valor de referência para solos do estado de São Paulo e a mediana registrada por RUBY (2009) em levantamento realizado na bacia do rio Jaguari.

Ainda assim, três a cinco pontos localizados nos reservatórios Jaguari, Jacareí e Cachoeira também estariam com concentrações acima destes valores. Dado que não foi realizada a análise mineralógica, pode haver uma contribuição natural negligenciada. Deve-se considerar que os reservatórios Jaguari-Jacareí, apresentam grande proximidade com uma rodovia de intenso tráfego de veículos – a Rodovia Fernão Dias (OLIVEIRA et al., 2008) sendo esta uma importante fonte de poluição por Cr devido a lixiviação, tráfego de veículos e carreamento de partículas de diferentes tamanhos para o corpo d'água (BHATTACHARYA et al., 2013; GUNAWARDENA et al., 2015). A instalação da rodovia impulsionou a implantação de indústrias na região (OLIVEIRA et al., 2008) sendo este o principal setor de atividade relacionado ao ciclo de produção e consumo do metal que está presente nos mais variados produtos (JOHNSON; SCHEWEL; GRAEDEL, 2006).

Os dados obtidos pelo presente estudo indicam ainda a poluição do ponto PC2 por múltiplos metais, especialmente Cd e Cu. A poluição por Cu pode ter diferentes origens como processos industriais e o uso de agrotóxicos (EPSTEIN; BASSEIN, 2001; JARUP, 2003) sendo ainda possível que aplicações de sulfato de cobre no rio Juquery e reservatório Paiva Castro para combate à proliferação de algas (CETESB, 2008) tenham contribuído para o acúmulo do metal, visto que este é um poluente que tende a persistir no meio ao longo do tempo.

Dado que o ponto PC2 apresenta fluxo reduzido - seja pela presença de macrófitas verificada no local, seja por constituir uma área de remanso com a contribuição adicional de matéria orgânica proveniente destes vegetais e de uma margem mais densamente ocupada por vegetação – e que foi observada correlação positiva entre Cu e COM, acredita-se que este conjunto de fatores seja a causa principal dos valores extremos registrados neste ponto em específico.

A poluição por Cd, Pb e Zn tem como fontes processos relacionados às atividades industriais sendo a galvanização um processo comum aos três elementos (JARUP, 2003; MANAHAN, 2000). Assim sendo, o lançamento de efluentes industriais na bacia bem como a lixiviação e a própria água da chuva são prováveis vias de poluição.

Com relação ao alumínio, a análise de poluição por este elemento é mais incerta, dado que os métodos que utilizam Al como referência não podem ser utilizados para esta verificação. Não foi determinado um valor de referência para a região litorânea restando, portanto, três métodos: comparação com VR, regressão e EF com base nas concentrações de ferro. Dois critérios, o primeiro (regressão com $p < 0.05$) e a concordância, indicam não haver poluição pelo metal. Porém, as concentrações registradas estão muito acima de VRs e há concentrações, na água, superiores aos valores estabelecidos pela CCME s.d. para proteção da vida aquática.

A discrepância entre as concentrações na água e nos sedimentos, podem ser interpretadas como indício de que o alumínio presente na água não é de origem autóctone e opta-se, portanto, pela comparação com VR em relação aos sedimentos, indicando poluição por alumínio nos reservatórios JG-JC e nos pontos CA1 e PC2. Os

valores de referência para toxicidade estabelecidos pela US-EPA indicam que as concentrações registradas nos sedimentos e na água são tóxicas (US-EPA, 1999). Na literatura, são registradas diferentes fontes antrópicas de poluição por alumínio. Este metal está presente em uma variedade de produtos do cotidiano, como alimentos e fármacos (YOKEL; MCNAMARRA, 2001), destacando-se, portanto, a poluição via lançamento de esgotos doméstico e industrial. Além disso, outra fonte antrópica de alumínio são os agroquímicos (BOGLE et al., 2014), havendo a possibilidade de poluição de corpos hídricos via lixiviação do metal. Dado às características de usos do solo dos reservatórios do Sistema Cantareira há a possibilidade de poluição pelas três fontes, com destaque de fontes industriais no reservatório Jaguari-Jacareí (WHATELY; CUNHA, 2007).

Assim como observado para o alumínio, as concentrações de Zn nos sedimentos estiveram acima do VR e o padrão é diferente do observado na água havendo, portando, a possibilidade de poluição por zinco. Porém, os valores registrados no sedimento não são considerados tóxicos (US-EPA, 1999).

4.2 Caracterização da água

Com relação à água, os dados indicam que estas são bem oxigenadas, apresentam pH neutro e condutividade moderada. Considerando-se a profundidade dos locais onde foram realizadas as amostragens, observa-se que a zona eufótica teórica ultrapassou a profundidade em todos os pontos indicando a possibilidade de realização de fotossíntese pelo fitoplâncton em toda a coluna d'água (PADIAL; TOMAZ, 2008).

Os resultados indicam um gradiente de condições entre os reservatórios em função do pH, oxigênio dissolvido e transparência, maiores no Cachoeira e menores no Paiva Castro. O ponto JC1 é caracterizado como divergente dos demais em função das maiores concentrações de metais (Al, Fe, Cu, Cr e Zn) nas águas. As concentrações registradas neste ponto em relação a Al, Cu e Zn, foram superiores àquelas recomendadas para a proteção da vida aquática pela CCME. As concentrações de Al e Fe estiveram acima dos padrões sugeridos pela CCME em todos os pontos analisados e apenas a concentração de Cu no ponto JC1 esteve em desacordo com os parâmetros

definidos pela resolução CONAMA 357/2005 para corpos d'água classe II. Conforme supramencionado, a diferentes fontes antrópicas de poluição por alumínio. As fontes mais comuns para poluição por ferro são o esgoto industrial, corrosão de estruturas compostas pelo metal e atividades de mineração (MANAHAN, 2000).

Segundo a CETESB (2015), as Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídrico (UGRHI) 11 e 14 constituem ambientes com vocação para conservação. Tomando-se tais ambientes como referência, observam-se valores de cobre total nas águas de reservatório Jurumirim (UGRHI-14), único reservatório monitorado nas unidades mencionadas, abaixo de 0,01 mg/L e de Cr e Zn abaixo de 0,02 mg/L. A situação é similar ao se incluírem corpos hídricos lóticos na análise, com ligeiro aumento de alguns metais. O Cu varia de concentrações abaixo de 0,01 mg/L até 5,42 no Rio Jacupiranga, porém, este foi o único caso em que as concentrações ultrapassaram 0,03 mg/L. O cromo atinge um máximo de 0,03 mg/L assim como o Zn.

Os valores registrados na água para ferro e alumínio, também são considerados elevados quando comparados aos corpos d'água das UGRHIs com vocação para conservação. Nestes ambientes de referência, foram registrados valores máximos de 5,9 e 8,16 mg/L, respectivamente para Fe e Al pela CETESB (2015). Tais valores, são significativamente inferiores aos registrados neste estudo para os reservatórios JG-JC e CA, mas estão acima dos registrados no Paiva Castro o que indica poluição pelos dois elementos apenas nos primeiros reservatórios. Contudo, ressalta-se que os valores destes metais podem variar grandemente em corpos d'água naturais. Neste sentido, apesar das concentrações de ferro terem excedido os valores recomendados pela CCME e os registrados nas UGRHIs 11 e 14, estes valores ainda estão dentro da variação considerada normal em águas continentais pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2003b). Com relação ao alumínio, é improvável que tais valores representem a variação natural do metal em corpos d'água, especialmente porque elevadas concentrações deste elemento nas águas têm sido relacionadas a valores de pH mais ácidos (GENSEMER; PLAYLE, 1999) o que não foi observado no presente estudo, pois os valores de pH nos reservatórios analisados variaram de 6,20 a 7,66.

Ademais, considerando-se a possibilidade de efeitos dos metais analisados sobre a biota, pode-se ainda comparar os resultados do presente estudo com aqueles reportados por Monferrán et al. (2016). Estes autores relacionaram as concentrações de diferentes metais nas águas do reservatório San Roque (Córdoba, Argentina) à bioacumulação em diferentes entes biológicos: peixes, camarões e fitoplâncton. As concentrações registradas por eles no componente biótico foram mais de 100x superiores às registradas na água. Em comparação com o presente estudo, as concentrações dos metais Al, Cu, Fe e Zn na água, foram ainda maiores no Sistema Cantareira.

Assim sendo, a comparação dos resultados do presente estudo com ambientes de referência e estudos dos efeitos de metais sobre as comunidades biológicas, indicam que o Cr na água estaria em níveis aceitáveis, mas as concentrações de Cu, e especialmente de Zn das águas do JC1, realmente estariam em níveis elevados bem como as concentrações de Al e Fe, indicando poluição e condições desfavoráveis à biota.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que os sedimentos litorâneos e a água dos reservatórios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro estão poluídos por metais. Com relação aos sedimentos, há um gradiente bem definido de composição onde há aumento nas concentrações de Cr e sedimento inorgânico grosseiro no sentido $PC < CA < JG-JC$ acompanhado pela redução das proporções de matéria orgânica grosseira e sedimento inorgânico fino.

Com relação aos metais, o reservatório Paiva Castro é o que apresenta maior número de casos de poluição levando-se em conta a análise progressiva de critérios proposta. Foi registrada poluição dos sedimentos por Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em diferentes reservatórios. Nos três reservatórios analisados foi registrado, pelo menos, um caso de poluição pelos metais analisados. A análise de metais na água revelou concentrações de Al, Fe e Zn acima das recomendadas pela agência ambiental canadense para proteção da vida aquática na maior parte dos pontos analisados.

Fatores como tráfego de veículos, industrialização, remoção da vegetação ripária, urbanização, mineração e uso agrícola dos solos na região são os agentes causais mais prováveis da poluição deste ambiente. Recomenda-se o monitoramento das concentrações de metais nas águas utilizadas para abastecimento bem como a análise de peixes que possam vir a ser consumidos pela população local, a fim de se evitarem os riscos inerentes ao consumo de alimento poluído por metais.

CAPÍTULO 3: EFEITOS DO COBRE DOS SEDIMENTOS SOBRE A COMUNIDADE DE MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS

RESUMO

O cobre (Cu) é um elemento-traço essencial mas pode ser tóxico para biota quando presente em elevadas concentrações. Há diferentes fontes antropogênicas de cobre, que podem se acumular em sedimentos. Os macroinvertebrados bentônicos (BMI) são organismos que habitam próximos aos sedimentos o que os torna bons indicadores da toxicidade deste compartimento. O objetivo deste trabalho foi testar as respostas da comunidade de BMI em relação a um gradiente de concentrações de Cu nos sedimentos. Para este fim, foram consideradas, como medidas indicadoras, as proporções de alterações em peças bucais e bioacumulação do metal. Foram feitas amostragens e análises *in situ* de variáveis da água em nove pontos amostrais distribuídos ao longo de três reservatórios que compõem o Sistema Cantareira, São Paulo, Brasil. As concentrações de cobre foram determinadas considerando-se os sedimentos, larvas de Chironomidae e os Oligochaeta. Os resultados indicam que as concentrações de Cu registradas nos sedimentos do reservatório Paiva Castro são suficientes para causar bioacumulação em larvas de bioacumulação Chironomidae. Porém, não foi registrada bioacumulação nos oligoquetas, ou em qualquer um dos organismos provenientes dos locais de controle. Um modelo linear, ao invés do modelo logístico geralmente considerado em ensaios de dose-resposta, foi o que descreveu melhor a relação entre as alterações observadas e as concentrações de Cu. A extrapolação do modelo indica que a uma concentração de Cu de 58,60 mg/kg, em vez do valor de PEL proposto (108 mg/kg), seria suficiente para causar alterações observáveis em 50% das larvas de Chironomidae. No entanto, as alterações bucais foram observadas mesmo em sedimentos com concentrações de Cu abaixo do valor de referência de 24 mg/kg. Este resultado sugere que outros fatores poderiam contribuir para a indução de alterações nas peças bucais de quironomídeos. Os níveis de Cu registrados no reservatório Paiva Castro (15,19 - 41,18 mg/kg) foram suficientes para produzir bioacumulação nas larvas de Chironomidae.

Palavras-Chave: Ecotoxicologia. Comunidade de macroinvertebrados. Chironomidae. Reservatórios tropicais.

CHAPTER 3: EFFECTS OF COPPER IN SEDIMENTS ON BENTHIC MACROINVERTEBRATE COMMUNITIES IN TROPICAL RESERVOIRS

ABSTRACT

Copper (Cu) is an essential trace element but can be toxic to biota when present above a certain threshold concentration. There are many anthropogenic sources of copper, which can accumulate in sediments. Benthic macroinvertebrates (BMI) are organisms that inhabit the sediments, so they can be good indicators of sediment toxicity. The objective of this work was to test BMI community responses to a range of Cu concentrations in sediments. For this purpose, we used mouthpart alterations and bioaccumulation as endpoints. Sediment samples were collected, and *in situ* analyses of water variables were conducted at nine sampling points distributed along three interconnected reservoirs of the Cantareira System in São Paulo State, Brazil. Copper concentrations were determined in the sediments, chironomid larvae and oligochaetes. The results indicated that contamination of the sediments collected in the Paiva Castro reservoir was sufficient to cause Cu bioaccumulation in larval Chironomidae. No bioaccumulation was observed in oligochaetes or in any of the organisms from control locations. A linear model, rather than the logistic model generally considered in dose-response assays, best fitted the observed mouthpart alterations and Cu concentrations. Extrapolation of the model indicated that a Cu concentration of 58.60 mg/kg, instead of the proposed PEL value of 108 mg/kg, would be sufficient to cause observable alterations in 50 % of the Chironomidae larvae. However, mouthparts alterations were observed even in sediments with Cu concentrations below reference value of 24 mg/kg. This result suggest that other factors could contribute to the induction of mouthpart alterations in chironomids. The levels of Cu recorded in the Paiva Castro reservoir (15.19 - 41.18 mg/kg) were sufficient to produce bioaccumulation in chironomids.

Keywords: Ecotoxicology. Macroinvertebrate community. Chironomidae. Tropical reservoirs.

1 INTRODUÇÃO

O cobre é um elemento traço essencial aos seres vivos que pode tornar-se tóxico em concentrações elevadas. Geralmente, a poluição de corpos d'água por Cu ocorre por meio de impactos como descargas de efluentes (YI et al., 2011), atividades de mineração (VAROL; ŞEN, 2012), processamento de produtos metálicos (YI et al., 2011), poluição por meio de compostos com cobre utilizados na agricultura (EL AZZI et al., 2013) ou ainda devido a aplicação direta de algicidas no corpo d'água (FONTANA et al., 2014).

Os sedimentos constituem um compartimento do sistema que tende a acumular metais e outros poluentes ao longo do tempo (BING et al., 2013). Uma vez em grandes concentrações nos sedimentos, estes metais podem ser novamente liberados para a coluna da água frente a alterações nas condições ambientais (AKCIL et al., 2014). Além disso, mesmo que um metal acumulado como o cobre não seja liberado para a água, pode haver um impacto sobre os organismos que vivem em contato com os sedimentos afetando, assim, a distribuição e composição das comunidades. Além disso, tal poluição pode provocar bioacumulação nos BMI ou ainda em níveis tróficos superiores devido a transferências ao longo da teia alimentar (WALLS et al., 2013).

Os BMI vivem em contato próximos aos sedimentos ou enterrados nele e são, na sua maioria, organismos sésseis ou com mobilidade reduzida. Podem sobreviver em uma ampla variedade de habitats e apresentam elevada diversidade de espécies. Tais atributos torna-os úteis como bioindicadores (MANDAVILLE, 2002; BLIJSWIJK et al., 2004). Além disso, dado que as comunidades de BMI são compostas principalmente por organismos detritívoros, eles são expostos diretamente aos metais eventualmente associados à matéria orgânica particulada (HOGSDEN; HARDING, 2012).

Pesquisas têm demonstrado que os BMI tendem a responder a ambientes poluídos por metais e que estas respostas podem ser observadas em diferentes níveis de organização (RYU et al., 2011). Além disso, tem sido registrada a relação entre deformações em cápsulas cefálicas de larvas de Chironomidae e poluição ambiental, em geral por metais e pesticidas. De forma ampla, os estudos relacionados às deformações são de três tipos principais: (1) caracterização ambiental e associação de deformações com ambientes altamente poluídos, em geral por diferentes elementos metálicos (RYU et

al., 2011); (2) ensaios laboratoriais onde uma única espécie – geralmente proveniente de uma única população – é testada (DI VEROLI et al., 2012) e (3) a poluição é presumida devido a observação de uma frequência elevada de deformações (ODUME et al., 2012). A maioria dos estudos têm-se concentrado em ambientes com elevado grau de poluição.

Os objetivos deste estudo foram verificar as respostas dos BMI a um gradiente de concentrações de Cu presente nos sedimentos bem como contribuir para a delimitação de níveis de segurança para concentrações de Cu nos sedimentos em ambientes tropicais. Para tanto, o estudo foi desenvolvido em alguns dos mais importantes reservatórios utilizados para abastecimento público no Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimento e análises *in situ* foram realizadas em nove pontos amostrais ao longo dos três reservatórios - Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro – durante os meses de julho e agosto de 2013. A localização georeferenciada destes pontos é apresentada no capítulo 1 deste trabalho. Com o objetivo de se obterem amostras com maior riqueza de espécies de macroinvertebrados, foram utilizadas amostras litorâneas a profundidades de $3,23 \pm 0.5$ m.

Foram realizadas leituras do pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido da água próxima ao sedimento em cada ponto amostral com a utilização de uma sonda multiparâmetros da marca Horiba. Também foi realizada a leitura da transparência da água com utilização de disco de Secchi.

As amostras de sedimentos foram coletadas com uma draga tipo Ekman (208 cm²). Foram determinadas as frações inorgânicas fina e grosseira dos sedimentos bem como matéria orgânica. Também foram determinadas as concentrações de Cu nos sedimentos e foi determinada a recuperação analítica e limites de quantificação. Os valores obtidos para concentração de Cu foram normalizados pelo cálculo do fator de enriquecimento por Al. A metodologia de caracterização e análise dos sedimentos e da água encontram-se descritas no capítulo 1 deste trabalho.

2.1 Macroinvertebrados bentônicos (BMI)

Os BMI foram coletados por meio de dragagens constituindo amostras cumulativas a partir de três lançamentos por ponto amostral. O material coletado foi lavado em campo sobre peneira com 0,212 mm de abertura de malha e conservado em formaldeído a 4%. Após separação dos organismos estes foram conservados em álcool 80%.

A identificação das larvas de Chironomidae foi realizada em nível de gênero ou espécie com utilização de microscópio óptico com aumento de até 1000x. Foram preparadas lâminas permanentes com utilização de bálsamo do Canadá conforme metodologia descrita em Epler (2001). Foi utilizada a chave de identificação de Trivinho-Strixino (2011) para identificação das larvas.

Após identificação, foram determinadas as proporções de alterações em peças bucais (ALT) dentro da família Chironomidae como um todo. Foi adotado o termo “alterações” ao invés de “deformações” pelo fato da análise realizada ter considerado qualquer alteração das peças bucais. Foram utilizados os seguintes critérios para identificação de alterações: simetria, considerando-se o eixo longitudinal para comparação dos lados direito e esquerdo (SANSEVERINO; NESSIMIAN, 2009); comparação entre organismos pertencentes a mesma espécie ou gênero no mesmo ponto amostral e comparação com informações disponíveis na literatura (BIRD, 1994; EPLER, 2001; TRIVINHO-STRIXINO, 2011; ODUME et al., 2012). Cada espécime foi analisado três vezes garantindo-se a ausência de conhecimento prévio sobre o local de coleta como recurso para se evitar um viés subjetivo. Situações dúbias foram desconsideradas.

Também foram determinadas as concentrações de Cu em larvas de Chironomidae e em Oligochaeta provenientes dos pontos CA1 – utilizado como controle por apresentar biomassa suficiente para as análises e valores baixos para concentrações de Cu e fator de enriquecimento – e dos pontos referentes ao reservatório Paiva Castro (PC1, PC2, PC3) que, presumivelmente, receberam os impactos da aplicação de sulfato de cobre no sistema (CETESB, 2008; POMPÊO et al., 2012).

A digestão ácida dos organismos foi realizada conforme segue: foram separados oligoquetas e quironomídeos por ponto amostral. Estes organismos tiveram seu conteúdo estomacal purgado, ficando em água destilada a temperatura ambiente por 12h (ARSLAN et al., 2010). Em cada microtubo foram pesados até 5 organismos ou 5 mg de peso úmido por ponto/táxon. Os tubos foram então colocados em estufa a 100°C por 2 horas e pesados novamente para determinação do peso seco. A digestão destes organismos foi baseada no método descrito por Soares (2000) pela adição de HNO_3 e H_2O_2 . Na metodologia original, foi utilizado banho ultrassônico seguido de descanso de 12 h para a digestão do material. No presente estudo, não foi realizada ultrassonicação, porém, as amostras foram levemente agitadas e passaram por um período de descanso de 24h.

Para controle, também foram digeridas duas amostras contendo 17 mg de músculo de peixe desidratado - material de referência certificado (CRM) (ERM BB422). O número de tubos analisados por ponto amostral foi: 2 provenientes de PC1; 3 de PC2; 3 de PC3 e 2 de CA1 com larvas de Chironomidae e 3 do PC1; 2 do PC2 com exemplares pertencentes ao táxon Oligochaeta.

Além disso, foram preparadas soluções fortificadas de HNO₃ 2% com solução padrão SpecSol AAS, 100 mg/L. As leituras foram realizadas em aparelho espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) em triplicata. As condições de operação do GFAAS foram as seguintes: comprimento de onda de 327,4 nm, secagem a 85-120°C, pirólise a 1200°C, atomização a 2500°C, e limpeza a 2550°C. Uma solução de 100 mg/L de Pd em HNO₃ 5% foi utilizada como modificador (coinjeção de 5 µL). A curva analítica foi construída a partir das concentrações de 300, 210, 150, 90, e 30 µg/L de Cu.

Foram calculados valores para índice de bioacumulação (BAI) dividindo-se a diferença entre a concentração de Cu no sedimento e nos organismos pela concentração de Cu do sedimento. Valores positivos indicam bioacumulação e valores negativos sua ausência.

2.2 Análises estatísticas

Foram calculados os valores *r* (correlação de Pearson) entre as variáveis dos sedimentos e água em relação às concentrações de Cu nos sedimentos a fim de se verificarem a possibilidade de interferência das variáveis físico-químicas sobre a distribuição do metal no meio. Para testar-se a hipótese de que a bioacumulação seria determinada pelo nível de poluição (expresso como fator de enriquecimento) e de que esta relação é distinta conforme o grupo taxonômico, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) fatorial.

ANOVAs foram realizadas para testar as hipóteses de que a proporção de alterações em peças bucais de larvas de Chironomidae varia em função das concentrações de metais e metaloides (conforme determinadas no capítulo 1) nos sedimentos ou o fator de enriquecimento. Diferentes modelos de regressão foram

testados para modelagem destas relações com seus respectivos intervalos de confiança a 95% gerados a partir de 1000 simulações (LOGAN, 2010). As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o ambiente R (R Core Team, 2013).

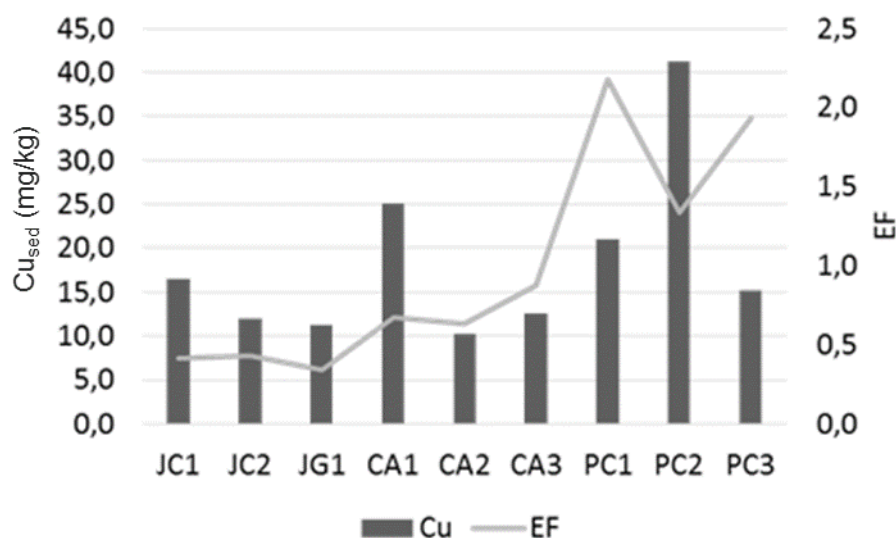
3 RESULTADOS

3.1 Água e sedimentos

Conforme indicado no capítulo 1, não há uma distinção marcante entre os reservatórios com relação às variáveis da coluna d'água, mas é possível observar-se uma tendência de aumento nas concentrações de oxigênio dissolvido e transparência no sentido PC<JG-JC<CA. Com relação aos sedimentos, há aumento nas proporções de COM e FIS em direção ao reservatório Paiva Castro e de CIS em direção ao JG-JC.

As concentrações de Cu nos sedimentos variaram de 10,21 (CA2) a 41,18 mg/kg (PC2). No ponto de referência para bioacumulação (CA3) foi registrada a concentração de 12,51 mg/kg de Cu. Não foi possível a utilização de larvas provenientes do ponto CA2 devido à baixa densidade de organismos no local. Já os valores calculados para EF variaram de 0,42 (JC1) a 2,17 (PC1) (figura 3.1).

Os valores médios por reservatório foram: $13,27 \pm 2,87$ mg/kg (JG-JC); $15,92 \pm 7,95$ mg/kg (CA) e $25,78 \pm 13,64$ mg/kg (PC) para concentração de Cu e $0,40 \pm 0,05$ (JG-JC); $0,72 \pm 0,13$ (CA); $1,82 \pm 0,43$ (PC) para EF. A recuperação analítica foi de 84% em relação a análise de Cu nos sedimentos.

Figura 3.1 – Concentrações de cobre e fator de enriquecimento

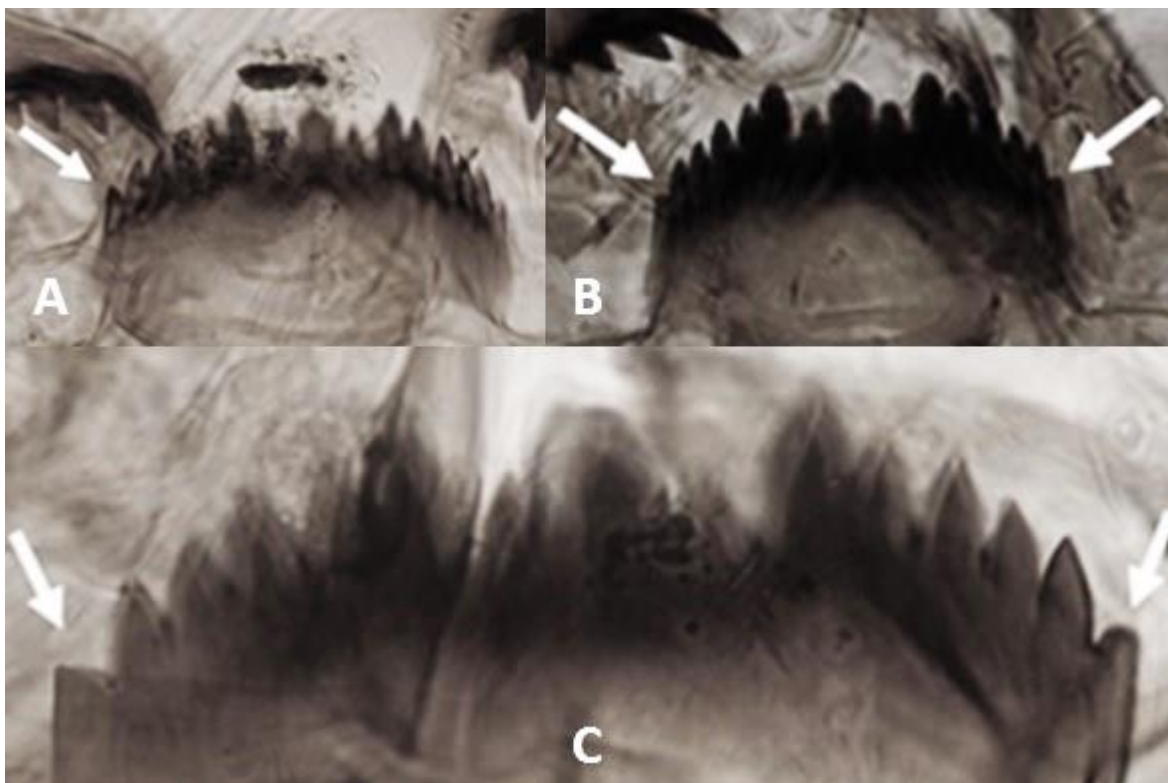
Fonte: Autoria própria.

Legenda: Cu_{sed} = concentrações de cobre em amostras de sedimento; EF = fator de enriquecimento tomando o alumínio como elemento conservativo. Os pontos de coleta são referentes aos reservatórios Jaguari (JC) - Jacaré (JC), Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC).

3.2 Alterações em peças bucais (ALT)

Foram observadas relações significativas apenas entre ALT e Cu ($p=0,002$), mas não em relação aos outros elementos analisados ($p > 0,05$). Não foi observada correlação significativa entre ALT e EF_{Cu} ($p=0,37$). As alterações ocorreram principalmente em larvas de, *Polypedillum* spp. (12 de 23 larvas), *Chironomus* spp. (14 de 41 larvas), *Tanytarsus* spp. (11 de 75 larvas), e Tanypodinae (5 de 36 larvas) (Figuras. 3.2-3.6).

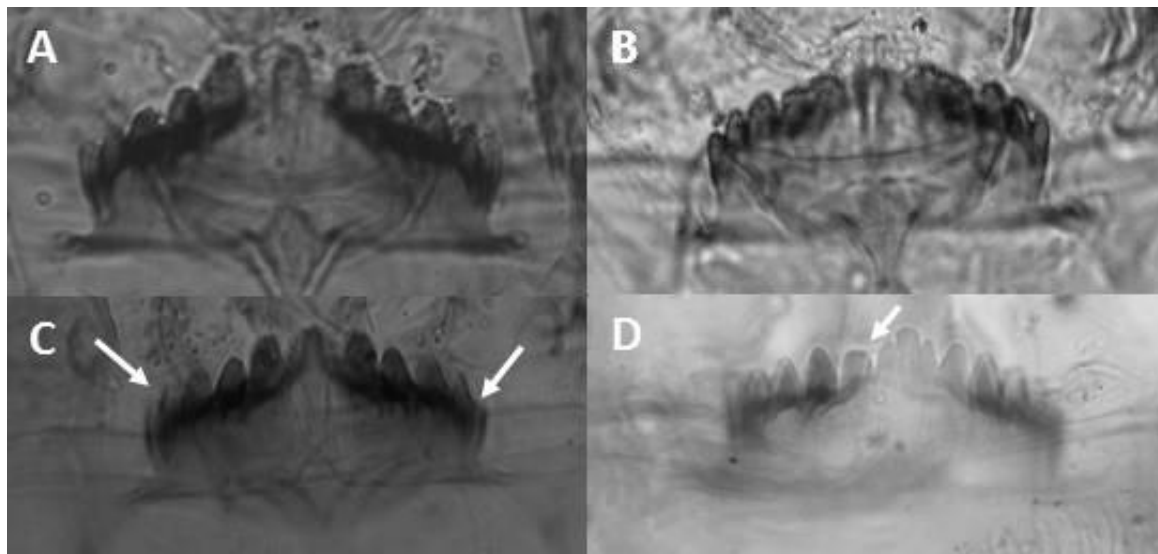
Figura 3.2 - Alterações no mento de *Chironomus* sp



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Mentos de *Chironomus* sp destacando os últimos dentes laterais. A) condição normal B) e C) redução do último dente lateral.

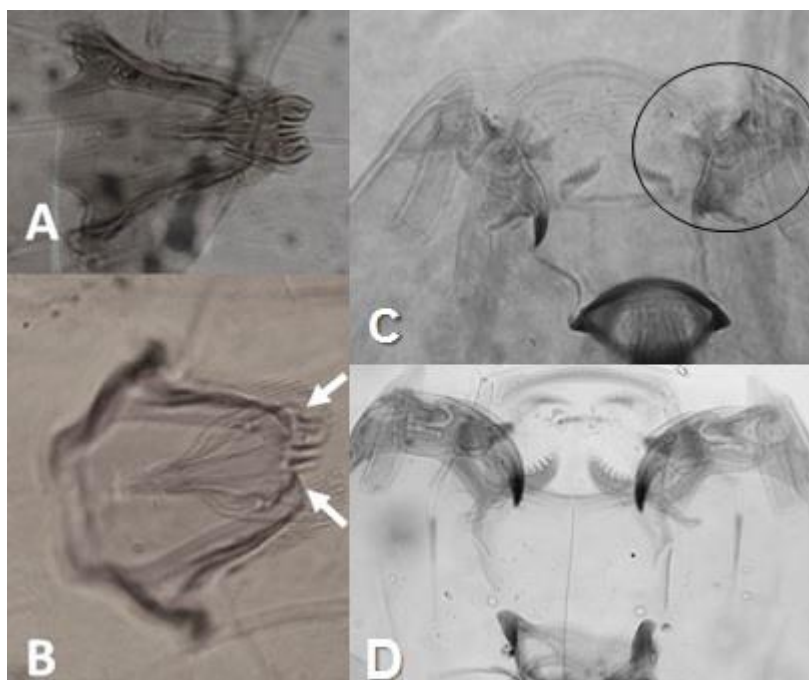
Figura 3.3 - Mentos de larvas de *Tanytarsus* spp.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Mentos de larva de *Tanytarsus* sp. (A) Mento normal; (B) mento com diversos dentes reduzidos; (C) mento com dois dentes reduzidos (4º esquerdo e 5º direito laterais); (D) redução do 1º dente lateral do lado esquerdo.

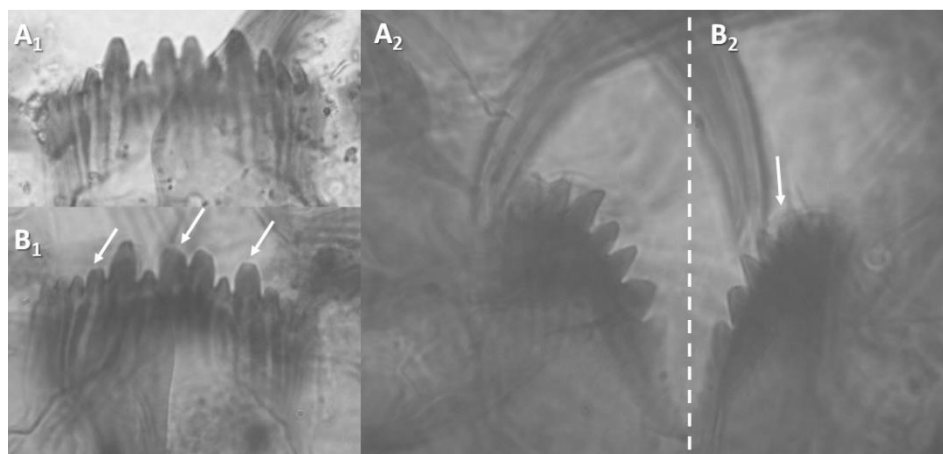
Figura 3.4 – Alterações em Tanypodinae



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: larvas de Tanypodinae. Lígula de *Coelotanypus* sp: Sem alterações (A) e anormal com ausência de três dentes (B). (C) e (D): larvas de *Djalmbatista* sp. Mandíbula deformada (C), e condição normal (D).

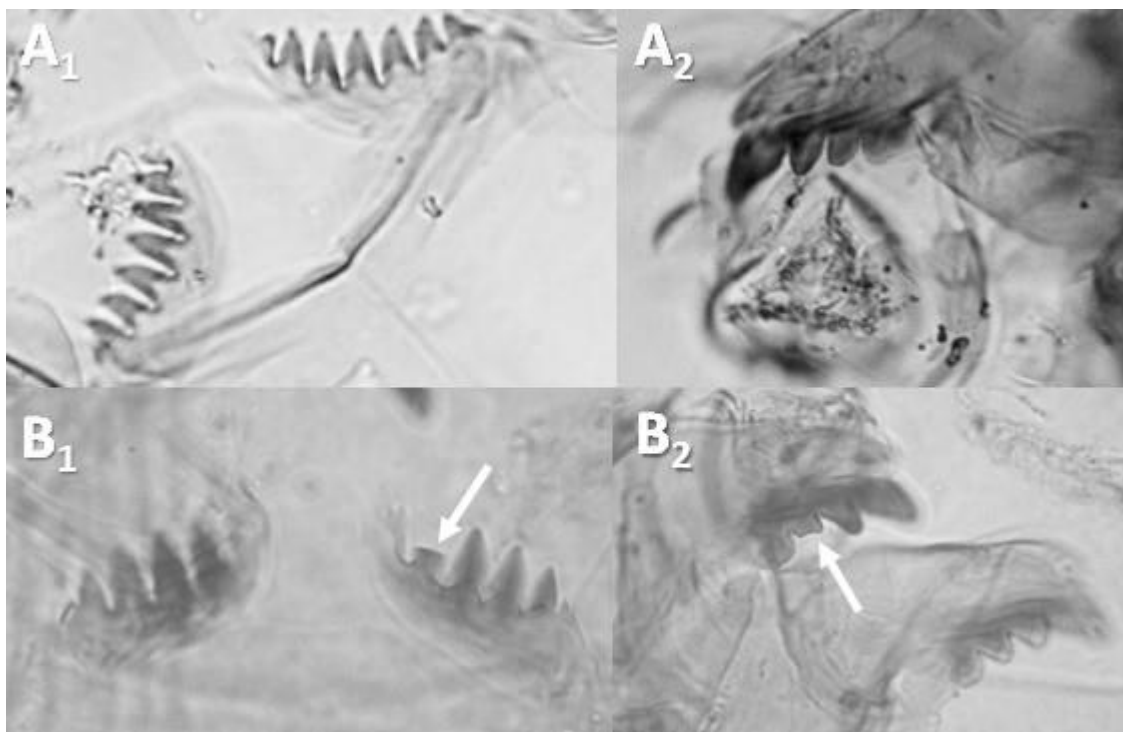
Figura 3.5 – Alterações em *Polypedillum* sp e *Fissimentum* sp.



Fonte: Acervo pessoal

Legenda: Mentos de larvas de *Polypedillum* sp. (A) Condição normal e (B) apresentando redução de múltiplos dentes. Um mento de *Fissimentum* sp está dividido mostrando a condição normal em (A₂) e a redução do 5º dente lateral em (B₂).

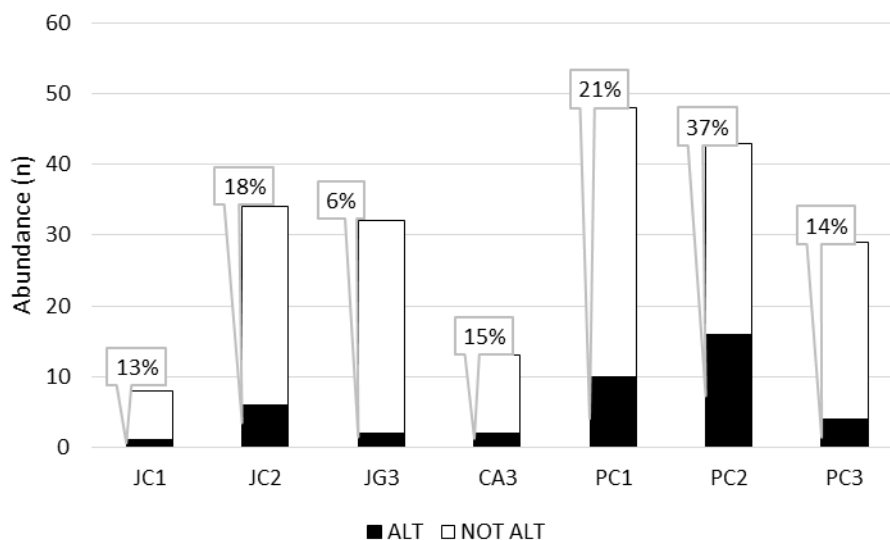
Figura 3.6 – Alterações em outras estruturas



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Alterações observadas em outras peças bucais além do mento. (A₁) mostra uma placa dorsomental de uma larva de *Djalmabatista* sp na sua condição normal e (B₁) com a redução de um dente. Em (A₂) é observada uma mandíbula de *Tanytarsus* sp na condição normal e em (B₂) nota-se a redução de um dente.

O tipo de alteração mais comumente observada foi a redução de um ou mais dentes do mento. As alterações mais evidentes foram observadas em larvas de Tanypodinae, que apresentam hábito predador ou onívoro (Figura 3.4). A proporção de alterações por ponto amostral variou de 0,06 a 0,37 (Figura 3.7).

Figura 3.7 - Porcentagem de larvas com alterações

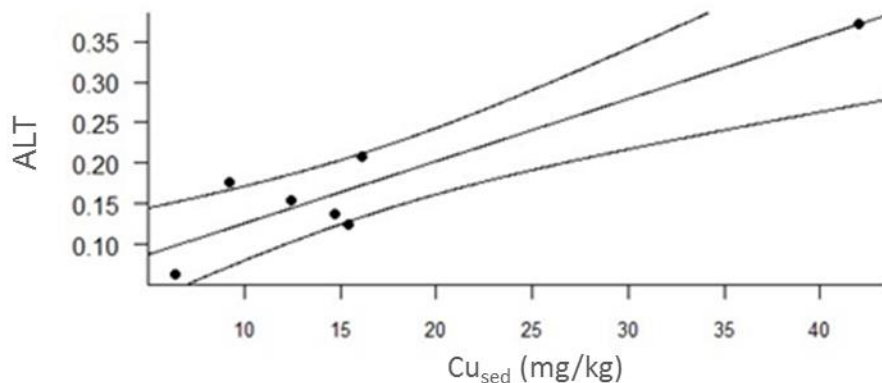
Fonte: Autoria própria.

Legenda: Porcentagem de larvas de Chironomidae com ou sem alterações em peças bucais (ALT / NOT ALT) por ponto amostral. Os balões indicam a porcentagem de larvas com alterações.

Menos do que três organismos foram coletados nos pontos CA1 e CA2 e, portanto, estes pontos não foram considerados para a análise de ALT. A relação entre ALT e concentrações de Cu nos sedimentos pôde ser explicada por meio de um modelo linear simples ($R^2 = 0,86$; Figura 3.8, Eq. 1) que corrobora com a hipótese de que concentrações crescentes de cobre tendem a contribuir para proporções crescentes de alterações morfológicas em peças bucais de larvas de quironomídeos.

$$ALT = 0.0077 \times [Cu_{sed}] + 0.0488 \quad (1)$$

Figura 3.8 – Relação entre proporção de alterações e concentração de Cu nos sedimentos

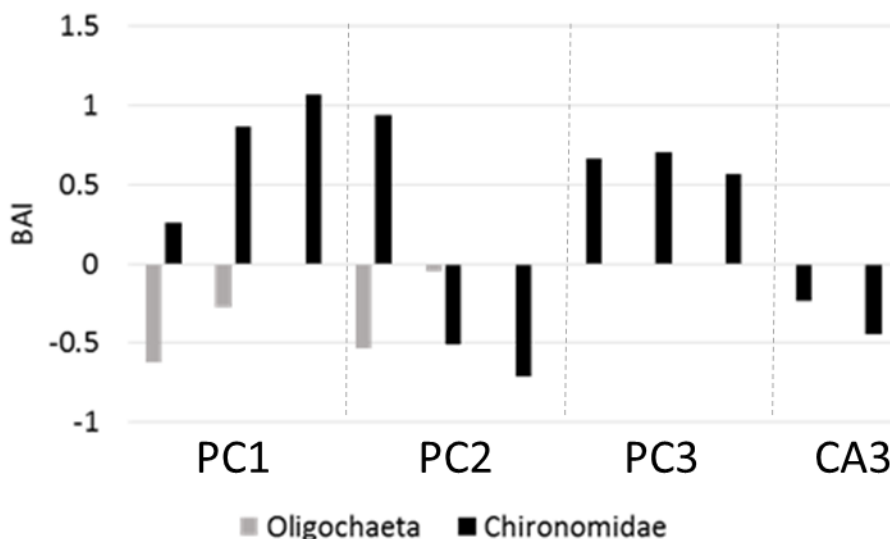


Fonte: Autoria própria.

Legenda: Relação obtida a partir da análise de 207 larvas provenientes de sete pontos amostrais distribuídos ao longo de quatro reservatórios pertencentes ao Sistema Cantareira, São Paulo, Brazil.

3.3 Bioacumulação

Foram obtidos valores positivos do índice de bioacumulação para larvas de Chironomidae, mas não em espécimes de Oligochaeta. Não foi registrado nenhum caso de bioacumulação no ponto-controle CA3. As concentrações de Cu nas larvas – nos casos de BAI positivo – estiveram entre 30 e 110% maiores do que as concentrações registradas nos sedimentos (Figura 3.9).

Figura 3.9 - Índice de bioacumulação (BAI)

Fonte: Autoria própria.

Legenda: Valores do índice de bioacumulação calculado por amostra por ponto amostral. PC1, PC2 e PC3 são provenientes do reservatório Paiva Castro e CA3 é proveniente do reservatório Cachoeira (controle). Não foram obtidos exemplares suficientes de Oligochaeta para análise de Cu nos pontos PC3 e CA3.

Os resultados da ANOVA indicam que as concentrações de Cu nos organismos variaram em função do fator de enriquecimento de Cu nos sedimentos ($p=0,025$) e que a resposta é diferente conforme o táxon considerado ($p=0,039$). Os valores obtidos para o limite de quantificação, erro padrão e recuperação analítica bem como o R^2 da curva de calibração constam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados analíticos

Análise	Amostra	EC (mg/kg)	RC (mg/kg)	SE (%)	AR (%)	R ²	LQ (mg/kg)
GFAAS _{Cu}	DS	30,00	31,66	5,53	105,53	0,999	1,498
GFAAS _{Cu}	DS	50,00	53,47	6,94	106,94	0,999	1,498
GFAAS _{Cu}	DS	100,00	99,77	-0,23	99,77	0,999	1,498
GFAAS _{Cu}	CM	57,54	57,34	-0,37	99,65	0,999	1,498
GFAAS _{Cu}	CM	57,71	65,36	13,26	113,26	0,999	1,498
GFAAS _{Cu}	CM	43,42	50,00	15,15	115,15	0,999	1,498

Legenda: Erro padrão (% SE), recuperação analítica (% AR), valor de R² da curva de calibração e limite de quantificação (LQ in mg/kg) referentes às análises de Cu nos macroinvertebrados bentônicos. DS refere-se à solução fortificada, CM ao material de referência certificado; EC é a concentração esperada e RC a concentração medida.

4 DISCUSSÃO

Com relação a caracterização da água, conforme pode ser observado na figura 2.8 do capítulo 1 deste trabalho, não há variações significativas entre os reservatórios. Acredita-se que o gradiente observado não é suficiente para provocar alterações em relação a disponibilidade do Cu aos organismos. Nenhuma das variáveis analisadas indica situação de estresse ou a possibilidade de estar agindo como fator limitante.

Com relação aos sedimentos, a presença distribuição de matéria orgânica e das frações fina e grossa são possíveis agentes moduladores da disponibilidade do Cu no meio dado que este metal tende a se complexar com a matéria orgânica e ficar adsorvido às partículas de menor tamanho (SHAFIE et al., 2013). Nossos dados indicam esta relação.

As concentrações registradas no ponto PC2 são relativamente elevadas quando em comparação com o valor de 24 mg/kg registrado por Cardoso-Silva et al. (2016). Por outro lado, quando se aborda a possibilidade de poluição a partir do cálculo do fator de enriquecimento, o valor de PC1 está acima do esperado para condições naturais e o de PC3 muito próximo ao limite de 2,0 para poluição moderada considerando-se Al como elemento conservativo, porém, PC2 estaria em uma situação sem poluição por cobre apesar da elevada concentração de Cu (figura 3.1).

Uma vez que o ponto PC2 foi o único com concentrações de Cu acima de 25 mg/L e que os BMI deste ponto apresentaram alterações morfológicas e bioacumulação, acredita-se na possibilidade de poluição pelos dois metais: Cu e Al. Tal cenário pode ser resultado de descargas de efluentes industriais ou mesmo o uso de agroquímicos contendo ambos os metais. Além destes fatores, ressalta-se a ocorrência de aplicações de sulfato de cobre a montante do reservatório para controle de algas no passado (CETESB, 2008).

De acordo com o trabalho realizado por Cardoso-Silva et al. (2016), no qual foi realizado um levantamento histórico das concentrações de metais de sedimentos da região profunda, o aumento das concentrações de cobre esteve correlacionado com o

crescimento da população e aumento da produção agrícola ao longo dos anos corroborando com a hipótese de poluição por meio de agroquímicos.

A correta avaliação do componente biológico, especialmente estes que vivem nos sedimentos, pode ser a melhor alternativa para fins de monitoramento e prevenção de impactos ao meio ambiente provenientes de poluição dos sedimentos (LÓPEZ-DOVAL et al., 2010; PICANÇO et al., 2014; REIS et al., 2014).

Valores de referência para determinação da qualidade dos sedimentos foram desenvolvidos a partir de relações obtidas entre concentrações de diferentes poluentes nos sedimentos e respostas biológicas, culminando no estabelecimento de valores guia como o ERL (*effects range low*), ERM (*effect range median*), TEL (*threshold effect level*) e PEL (*probable effects level*), que correspondem às faixas de concentração que indicam diferentes probabilidades de ocorrência de efeitos tóxicos (LONG; MORGAN, 1991; LONG; MACDONALD, 1992; MACDONALD, 1994; LONG ET AL., 1995).

Comparando-se os valores aqui registrados com os valores de TEL (37,30 mg/kg) e PEL (197 mg/kg), observa-se que apenas o ponto PC2 apresentou concentrações acima de TEL, porém, ainda abaixo de PEL (CCME, 2002). Nos outros pontos – JG1, JC2, JC1, CA1, CA2, CA3, PC1 e PC3 – as concentrações estiveram abaixo de TEL indicando baixa probabilidade de efeitos tóxicos. Considerando-se apenas a variável ALT, nossos resultados corroboram com os valores previstos (LONG; MACDONALD, 1992) com 37% (< 50%) de larvas de Chironomidae do ponto PC2 ($TEL < PC2 < PEL$) exibindo alterações morfológicas e valores abaixo de 25% ($[Cu] < TEL$) registrados nos demais locais de coleta.

A extrapolação do modelo linear obtido, indica que concentrações de cobre acima de 58,60 mg/kg já seriam suficientes para provocar alterações observáveis em 50% das larvas de Chironomidae. Este valor é distinto daquele proposto para PEL de 197 mg/kg. Para compreensão dos motivos desta diferença deve-se levar em conta que o presente estudo se baseou em dados de campo e que, além disso, foi considerado o nível biológico de comunidade ao invés do nível de população.

Em geral, os modelos adotados em estudos experimentais de dose-resposta são do tipo logístico e os ensaios baseiam-se no nível de população, ou seja, utilizam uma única espécie – geralmente proveniente de uma única cultura (HOCHMUTH et al., 2014; RITZ, 2010; ZOTTI et al., 2013). Além disso, quando uma comunidade composta por diferentes populações é considerada, as variações de tolerância que resultam desta diversidade podem acabar por linearizar o modelo como já observado em estudos de dose-resposta obtidos a partir de múltiplas populações de células humanas ao invés de uma única população (WHITE et al., 2009).

Um ponto que poderia ser questionado, com relação ao modelo obtido relacionando a variável morfológica às concentrações de cobre nos sedimentos, seria o fato de que o presente estudo considerou um universo amostral pequeno. De fato, quando comparado a outros estudos que se propuseram a investigar a interação entre deformidades e poluição de metais, como o desenvolvido por Di Verolli et al. (2014), o número de espécimes analisados foi significativamente inferior.

Todavia, além do valor obtido de $R^2 = 0,86$, indicar uma forte relação entre as variáveis, os resultados de bioacumulação reforçam que as concentrações de cobre nos sedimentos do reservatório Paiva Castro - onde ocorreram as maiores proporções de alterações morfológicas - de fato estão afetando as larvas de Chironomidae. Porém, devido a limitação do modelo imposta pelo tamanho do universo amostral considerado, este deve ser interpretado como uma evidência da relação entre as concentrações de Cu nos sedimentos e as alterações morfológicas e válido, a princípio, para aplicação em reservatórios do Sistema Cantareira durante a estação seca. A comparação com outros ambientes deve ser realizada com cautela.

Foi registrada bioacumulação em 7 de 15 amostras. Devem-se levar em consideração as diferenças nos processos de ingestão e excreção dos metais juntamente com variações de hábitos alimentares para compreensão das diferenças observadas entre os grupos taxonômicos considerados (CORBI et al., 2010; WANG; RAINBOW, 2008). A diversidade de hábitos alimentares entre membros da família Chironomidae (SILVA et al., 2009) bem como a correlação observada entre Cu e COM são fatores que

auxiliam a compreensão das diferenças observadas entre as amostras coletadas no ponto PC2.

Assim sendo, considerando-se as respostas biológicas obtidas por meio deste estudo, alerta-se para o risco de efeitos adversos sobre outros níveis tróficos ao longo da teia alimentar podendo vir a provocar bioacumulação em outros organismos como peixes (KALANTZI et al., 2014) e mesmo afetar ecossistemas terrestres adjacentes devido a emergência de insetos adultos poluídos (KRAUS et al., 2014).

O modelo linear proposto foi capaz de representar a resposta morfológica de larvas de Chironomidae a diferentes concentrações de Cu nos sedimentos considerando-se a faixa de variação analisada. A bioacumulação esteve relacionada ao fator de enriquecimento calculado – que é uma forma de se representar o nível de poluição do ambiente – e variou de forma distinta em larvas de Chironomidae e em espécimes pertencentes ao táxon Oligochaeta.

5 CONCLUSÕES

Os dados biológicos indicam efeitos do cobre dos sedimentos sobre os macroinvertebrados bentônicos. Concentrações progressivamente elevadas tendem a promover o aumento da proporção de alterações em peças do aparelho bucal de larvas de Chironomidae e a provocar bioacumulação do metal em larvas deste grupo. Não foi observada bioacumulação em espécimes de Oligochaeta.

CAPÍTULO 4 - EFEITOS DE SEDIMENTOS POLUÍDOS POR METAIS SOBRE LARVAS DE *Chironomus sancticaroli* Strixino & Strixino, 1981 COM ÊNFASE NOS EFEITOS TÓXICOS DA POLUIÇÃO POR COBRE

RESUMO

Dados anteriores (capítulo 2), indicaram haver poluição dos sedimentos de reservatórios do Sistema Cantareira por diferentes metais (Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) sendo que o reservatório Paiva Castro se destacou como o reservatório impactado pelo maior número de metais (Cd, Cu, Pb e Zn). As concentrações de Cu foram, em média, maiores no reservatório Paiva Castro onde foi registrada bioacumulação do metal em larvas de Chironomidae. Além disso, foi registrado que a proporção de alterações morfológicas em larvas de Chironomidae variava, ao longo dos reservatórios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro em função das concentrações de Cu nos sedimentos, mas não em função de outros metais, de forma que a maior proporção de alterações foi registrada no ponto com maior concentração do metal (capítulo 3). Todavia, estudos de campo podem trazer consigo grande quantidade de fontes de variação não previstas que podem dificultar a interpretação de relações de causa-efeito. Com o objetivo de se reduzirem tais incertezas, foram realizados dois ensaios ecotoxicológicos com larvas de *Chironomus sancticaroli* - provenientes de cultura controlada – sendo um teste *in situ* cujos tratamentos foram o controle e sedimentos provenientes dos dois pontos mais poluídos por cobre do reservatório Paiva Castro e um teste *ex situ*, realizado com sedimento formulado variando-se apenas as concentrações de cobre de forma a se obterem sedimentos com concentrações esperadas de 0, 20, 40 e 60 mg/kg do metal. Os resultados da análise dos sedimentos utilizados nos testes *in situ*, indicam maiores concentrações dos metais As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos provenientes do reservatório em comparação com o controle. Os resultados do ensaio com larvas inoculadas em câmaras no reservatório, indicaram influência destes sedimentos sobre as larvas de *C. sancticaroli* de forma que foram registradas maiores proporções de danos totais (mortalidade + alterações) seguindo o gradiente de concentração de metais bem como foram registradas diferenças significativas de comprimento das larvas entre o tratamento PC2 (sedimento com concentrações mais elevadas de metais) e os demais. Tais resultados indicam que os sedimentos do reservatório Paiva Castro de fato exercem efeitos tóxicos sobre larvas de *C. sancticaroli* e que estes efeitos seguem um gradiente de concentração de metais nos sedimentos. Já no ensaio laboratorial, realizado com sedimento formulado, não foram observadas variações significativas no tamanho das larvas. Todavia, foram registrados efeitos do aumento das concentrações de cobre sobre a mortalidade e danos totais, significativamente maiores nos tratamentos com concentrações de cobre de 40 e 60 mg/kg. A LC₅₀ foi calculada em 64,54 mg/kg e a EC₅₀ referente aos danos totais (alterações no mento ou morte) foi de 28,86 mg/kg. Conclui-se que os sedimentos do reservatório Paiva Castro estão poluídos por metais e esta poluição exerce efeitos tóxicos sobre larvas de *C. sancticaroli*. Ao menos em parte, tais efeitos devem relacionar-se às concentrações de cobre nos sedimentos com efeitos morfológicos e letais.

Palavras-chave: Ecotoxicologia. Qualidade de sedimentos. Metais. Sistema Cantareira.

CHAPTER 4 – THE EFFECTS OF SEDIMENTS POLLUTED BY METALS ON *Chironomus sancticarloi* Strixino & Strixino, 1981 LARVAE EMPHASIZING THE TOXIC EFFECTS OF COPPER

ABSTRACT

Previous data (chapter 2) indicated that there was contamination of the Cantareira System reservoirs of sediments by different metals (Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) and the Paiva Castro reservoir was characterized as the reservoir affected by the higher number of metals (Cd, Cu, Pb and Zn). Copper concentrations were on average higher in the Paiva Castro reservoir where it was metal bioaccumulation recorded in chironomid larvae. Furthermore, it was recorded that the proportion of morphological alterations in Chironomidae larvae varied along the Jaguari-Jacarei, Cachoeira and Paiva Castro reservoirs depending on the Cu concentrations in sediments, but not as a function of any other metal analyzed. As consequence, the higher proportions of morphological alterations were recorded in the reservoir with higher copper concentration in sediments (Paiva Castro, see chapter 3). Nevertheless, field studies can bring unexpected sources of variation that may hinder the interpretation of cause-effect relationships. In order to reduce such uncertainties, two ecotoxicological tests were performed with *Chironomus sancticarloi* larvae from controlled culture: An *in situ* test which treatments were control and sediment from the two most polluted sampling points by copper in Paiva Castro reservoir and an *ex situ* assay performed in controlled conditions where the only varying characteristic was copper concentrations. Treatments were designed to obtain zero, 20, 40 and 60 mg / kg sediment copper concentrations. The sediments collected in Paiva Castro reservoir to be used in *in situ* tests had higher concentration of the metals As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn than the control substrate. The results of the test inoculated with larvae in the reservoir chambers, indicated influence of these sediments on the larvae of *C. sancticarloi*. The proportions of total damage (mortality + morphological alterations) varied as a response to the concentration gradient of metal. Differences in length between treatments were also recorded. These results indicate that the sediments from Paiva Castro reservoir have toxic effects on larvae of *C. sancticarloi* and that these effects is following a concentration gradient of metals in sediments. In the laboratory test, carried out with formulated sediment, there were no significant variations in the size of the larvae. Nevertheless, copper increasing concentrations induced mortality and total damage that were significantly higher in treatments with copper concentrations of 40 and 60 mg / kg. The LC₅₀ was calculated as 64.54 mg / kg and the EC₅₀ referring to the total damage (alterations in mentum or death) was 28.86 mg / kg. We conclude that the sediments of the Paiva Castro reservoir are polluted by metals and this pollution exerts toxic effects on larvae of *C. sancticarloi*. At least in part, this should be related to the copper concentrations in sediments with morphological and lethal effects.

Keywords: Ecotoxicology. Sediment quality guidelines. Metals. Cantareira Complex.

1 INTRODUÇÃO

Ensaio ecotoxicológicos têm contribuído para desenvolvimento de padrões de qualidade e monitoramento ambiental no mundo (CCME, 2001; CETESB, 2015; US-EPA, 1999) auxiliando no monitoramento de ambientes aquáticos e análises de risco (CETESB, 2015; PEREIRA et al., 2015).

Dentre os organismos de água doce, com capacidade bioindicadora, os macroinvertebrados bentônicos apresentam uma série de características desejáveis para este uso (BONADA et al., 2006; LI; ZHENG; LIU, 2010). Estes organismos respondem a impactos na água, sedimentos e entorno em diferentes níveis. Além disso, por habitarem os sedimentos, os macroinvertebrados bentônicos estão expostos à poluição crônica, pois há acúmulo de poluentes ao longo do tempo neste compartimento dos ecossistemas aquáticos.

Larvas do gênero *Chironomus* (Diptera: Chironomidae) têm sido reportadas na grande maioria dos ambientes de água doce e em geral, são vistas como espécies resistentes (FROUZ; MATENA, 2015; ROSA et al., 2014). Tal característica as torna adequadas para a realização de ensaios toxicológicos (FONSECA; ROCHA, 2004). Uma espécie de *Chironomus* comumente utilizada nestes ensaios no Brasil, é o *Chironomus sancticaroli*, Strixino & Strixino, 1981. Segundo Trivinho-Strixino (2011), as espécies descritas como *Chironomus xanthus*, 1939 e *C. sancticaroli* são as mesmas, prevalecendo esta última nomenclatura.

Strixino e Trivinho-Strixino (1985); Trivinho-Strixino e Strixino (1982; 1989) descreveram o ciclo de *C. sancticaroli* verificando a influência de fatores como temperatura e alimentação na fecundidade das fêmeas e tempo de desenvolvimento das larvas, estabeleceram condições para cultura em laboratório e forneceram dados como o tempo necessário para a eclosão, emergência e o tempo que as larvas levam para atingir cada instar. Mais recentemente Fonseca e Rocha (2004) acompanharam o ciclo de vida de *C. sancticaroli* variando o tipo de alimento. Estes autores utilizaram basearam sua metodologia experimental nos trabalhos de Trivinho-Strixino (1982) com algumas modificações como o tipo de alimento e a adição de substrato arenoso. Resultados

similares em termos de tempo de duração dos diferentes instares (com exceção do último), tamanho das larvas e comprimento da cápsula cefálica. Tais estudos forneceram as bases para utilização deste organismo nativo para utilização em ensaios ecotoxicológicos. Até então, não havia uma base sólida para a utilização de quironomídeos nativos em testes deste tipo, mas predominavam estudos com espécies típicas de ambientes temperados.

Os metais são poluentes de grande relevância para estudos ambientais uma vez que são persistentes no meio. Dado esta característica, eles tendem a se acumular podendo atingir elevadas concentrações nos sedimentos de ambientes com histórico de poluição (STANAWAY et al., 2012). O cobre, é utilizado para diferentes propósitos como produção de algicidas, agroquímicos e ligas metálicas (EPSTEIN; BASSEIN, 2001; MANAHAN, 2000; WANG et al., 2011). A poluição de sedimentos de ambientes aquáticos próximos a cidades, áreas agrícolas ou de mineração pelo metal é comum, gerando impacto sobre a vida aquática (CORTELEZZI et al., 2011; DI VEROLI et al. 2014).

Estudos têm demonstrado efeitos letais e subletais da poluição por metais sobre larvas do gênero *Chironomus* por meio de ensaios ecotoxicológicos (DI VEROLI et al., 2012; ROMAN et al., 2007) e estudos de campo (CORTELEZZI et al., 2011; DI VEROLI et al., 2014; GROENENDIJK; ZEINSTRA; POSTMA, 1998). Dentre os efeitos subletais têm sido registrados efeitos morfológicos (CORTELEZZI et al., 2011; DI VEROLI et al., 2014; PARK et al., 2012), energéticos e sobre o desenvolvimento (PÉRY et al., 2003), fisiológicos (SERVIA et al., 2006) e genéticos (JEPPE et al., 2014; PANELLÓ et al., 2015).

Dornfeld et al. (2006), realizaram estudo pioneiro em relação a testes *in situ* com larvas de *C. sancticaroli*. Apesar das elevadas mortalidades observadas pelos autores, verificaram maior mortalidade nos ambientes mais impactados. Segundo os autores, possíveis explicações para as diferenças observadas deveram-se à composição dos sedimentos e sua relação com os metais Cu e Cr bem como os níveis de oxigênio dissolvido.

Ensaio laboratoriais com *C. sancticaroli* incluem os estudos de Campagna et al. (2013) que realizaram testes ecotoxicológicos para a poluição por cromo de sedimentos.

Estes autores demonstraram maior sensibilidade do organismo bentônico em comparação com organismos nectônicos (peixes), o que pode ser relacionado ao modo de vida e alimentação das larvas.

Em estudo anterior (capítulo 2), foi verificada poluição moderada de sedimentos do reservatório Paiva Castro por Cu presente em concentrações acima dos valores de referência regionais. Ao se analisar a comunidade de macroinvertebrados bentônicos ao longo dos reservatórios Jaguari-Jacaré, Cachoeira e Paiva Castro pertencentes ao Sistema Cantareira, foram observadas respostas biológicas relacionadas às variações nas concentrações de Cu nos sedimentos (capítulo 3 deste trabalho).

Dentre os efeitos biológicos observados, destacam-se: a ocorrência de alterações morfológicas em peças bucais de larvas pertencentes a família Chironomidae (Diptera) em comunidades ao longo do Sistema e a ocorrência de bioacumulação de Cu em larvas provenientes do reservatório Paiva Castro. Porém, por se tratarem de dados de campo, há um certo grau de incerteza nas relações de causa-efeito (BETTINETTI et al., 2012) destacando-se as seguintes:

1) Devido à complexidade inerente às comunidades naturais, os estudos descritos nos capítulos 2 e 3 deste trabalho não excluíram possíveis variações relacionadas a adaptação local das comunidades biológicas (FANNY et al., 2013), tendo sido observada composição faunística distinta; 2) variações interespecíficas, inclusive de hábito alimentar - conforme hipótese levantada no capítulo 3 para explicar a diferença observada no índice de bioacumulação em um mesmo ponto amostral - tendem a alterar as respostas das comunidades (COLAS et al., 2014); 3) a possibilidade de poluição das águas, especialmente por substâncias não detectadas neste estudo ou alterações da toxicidade, devido a diferenças em variáveis que possam alterar a forma como o metal se apresenta no ambiente (MAGALHÃES et al., 2015; FARIA et al., 2006).

Diante disso, este estudo visa eliminar da análise estas fontes de variação testando a toxicidade dos sedimentos do Paiva Castro e de sedimentos poluídos por cobre sobre larvas de *C. sancticaroli* de forma a se padronizarem as variáveis referentes

à coluna d'água e o componente biológico no ensaio *in situ* e, além destas, verificar qual a relação entre um único metal, o cobre, e as variáveis biológicas consideradas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Ensaio *in situ*

Foram coletadas amostras de sedimento, em dois pontos do reservatório Paiva Castro, onde foi registrada poluição por diferentes metais, incluindo as maiores concentrações de cobre. Um dos pontos previamente analisados teve registrada a maior concentração de cobre em comparação com os demais pontos analisados no estudo, o PC2. Em outro ponto, também no reservatório Paiva Castro, foi registrado o maior valor para o fator de enriquecimento baseado nas concentrações de alumínio como elemento conservativo - PC1 (para maiores detalhes ver capítulo 2 deste trabalho).

As amostras utilizadas para o ensaio foram coletadas em outubro de 2014. Elas foram homogeneizadas e uma parte foi separada para determinação das concentrações de metais e proporção de matéria orgânica. O restante foi utilizado para realização do experimento.

As larvas de *Chironomus sancticaroli* utilizadas como organismo-teste foram obtidas a partir de uma cultura mantida no laboratório de Limnologia do Instituto de Biociências da USP. A cultura é mantida em aquários com água mineral. Estes aquários ficam alojados em uma incubadora com temperatura controlada a 24 ± 2 °C e fotoperíodo com 12h de luz. Como fonte de alimento, utilizou-se uma suspensão de alimento para peixes da marca Nutra Fish de forma a se manter a proporção de 5 g/L (MOZETO; UMBUZEIRO; JARDIM, 2006)

O material (amostras de sedimento provenientes do reservatório Paiva Castro) utilizado no experimento foi previamente congelado com o objetivo de se evitar a poluição das amostras por organismos nativos (PRINTES; FERNANDES; ESPÍNDOLA, 2011). No dia imediatamente anterior à inoculação das larvas estas amostras foram descongeladas.

Três massas de ovos foram separadas em frasco transparente contendo água mineral. Após 10 dias, foi separada a prole presumivelmente mais viável baseando-se na movimentação dos organismos e no número de larvas. A estas larvas, foram adicionados

25 mL de suspensão de ração para peixe triturada (TetraMin Goldfish) a 0,04 mg/L (FONSECA; ROCHA, 2004) a cada 48h até que as larvas atingissem o 3º ínstar.

Para inoculação das larvas, foram montadas três caixas com as medidas 30×53×33 cm, contendo, cada uma, três câmaras cada qual com um dos tratamentos: controle (areia própria para aquarismo previamente calcinada) e sedimentos dos pontos PC1 e PC2. Em cada caixa foi fixado um peso para que esta afundasse e se mantivesse menos suscetível a movimentos bruscos (Figura 4.1).

Figura 4.1: Caixa com câmaras



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Exemplo de caixa montada com três câmaras (CTRL, PC1 e PC2) e peso no meio.

A montagem das câmaras baseou-se no desenho original de (SOARES et al., 2005) com alterações no tipo de câmara e forma de inoculação: foram utilizadas conexões de PVC em formato de Y (45º). Cada tubo continha uma extremidade fechada (fundo) por pressão com elásticos e um anel de borracha e tampa própria para fechamento da conexão e duas extremidades que foram cobertas (após inoculação) com

rede com 0,2 mm de abertura de malha de forma a permitir troca da água e pequenas partículas mas impedir a saída das larvas (figura 4.1).

Os tubos de PVC tinham 8,0 cm de diâmetro interno, 22,5 cm de altura do braço principal e 12,0 cm de comprimento do braço inclinado. No dia anterior à inoculação, foi adicionado, em cada tubo, seu respectivo tratamento (sedimento ou areia) até 2,0 cm de altura. Devido ao maior diâmetro da câmara utilizada em relação ao trabalho original de Soares et al. (2005), foram adicionadas 60 mg de alimento para peixe triturado TetraMin GoldFish ao invés das 30 mg utilizadas por Faria et al. (2006) – que manteve o desenho original das câmaras, mas adicionou alimento ao contrário do primeiro - com o objetivo de se evitarem falsos-positivos.

Foram inoculadas cinco larvas, escolhidas e distribuídas aleatoriamente, em cada tratamento, no dia 22/12/2014 - quando já tinham atingido o 3º ínstar conforme verificado por medidas da largura das cápsulas cefálicas, baseado em Fonseca e Rocha (2004). Imediatamente após inoculação, cada caixa foi colocada no reservatório Paiva Castro às 11h em local próximo à margem, e com presença de vegetação ripária nas seguintes coordenadas: 23°19'24.57"S / 46°36'46.05"O (Figura 4.2).

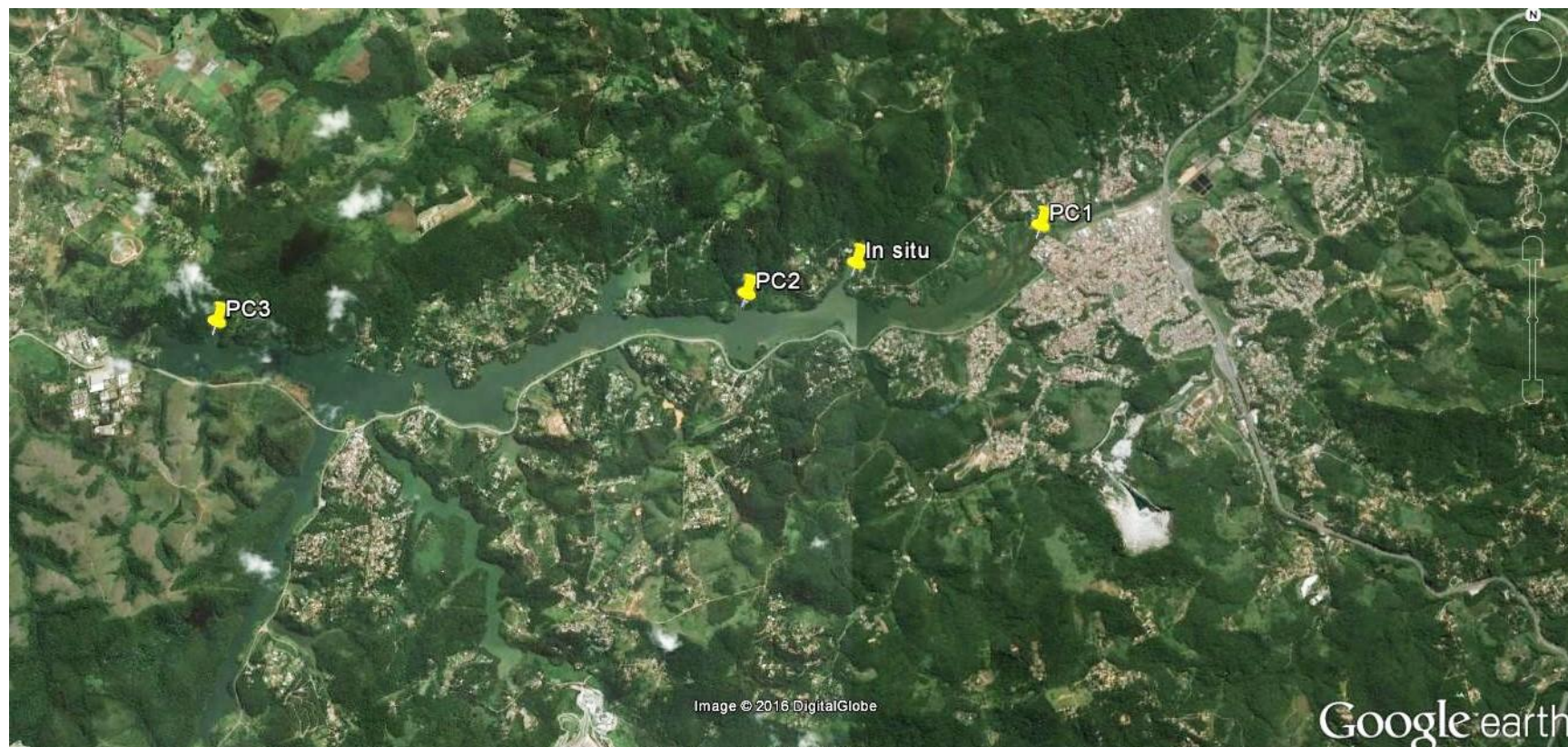
Figura 4.2: Distribuição das caixas

Legenda: Fotos indicando os locais onde as caixas com as câmaras permaneceram durante o experimento. 1) Visão geral das três estações a partir da margem; 2, 3 e 4 representam, respectivamente, as estações A, B e C.

O material foi retirado após sete dias, em horário próximo ao da inoculação e foi triado em campo para separação e contagem do número de larvas sobreviventes em cada tubo. As condições de pH, OD, temperatura e condutividade da água próxima ao sedimento foram medidas com utilização de multisonda Horiba no local no momento da inoculação e da retirada das culturas. Também foi determinada a profundidade. A condição inicial foi determinada uma única vez antes da colocação das caixas no local, na estação “A”. As condições finais foram medidas em tréplica, nas três estações com exceção da profundidade que foi determinada uma única vez por estação.

A inoculação das larvas foi realizada em uma baía do reservatório Paiva Castro localizada entre os pontos PC1 e PC2 em área com margens razoavelmente bem preservadas conforme as coordenadas 23°19'24.57"S / 46°36'46.05"O (Figura 4.3).

Figura 4.3 – Localização dos pontos de coleta e local de inoculação das larvas



Fonte: Google Earth.

2.2 Ensaio *ex situ*

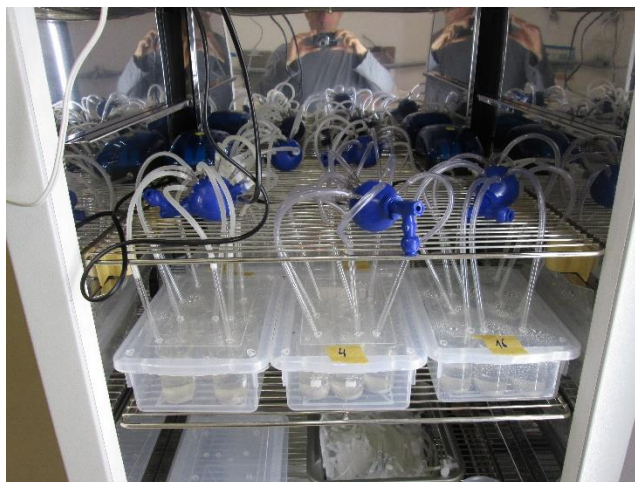
Para o ensaio laboratorial, com sedimento formulado, foi utilizado o mesmo organismo-teste, *C. sancticaroli* (FONSECA; ROCHA, 2004). Foram formulados sedimentos artificiais conforme metodologia descrita em Tuikka et al. (2011) com algumas adaptações como o uso de água mineral (Minalba) e o ajuste da proporção de matéria orgânica para valor próximo a média registrada entre diferentes pontos do reservatório Paiva Castro. Os níveis de garantia da água utilizada constam na tabela 4.1. Como fonte de matéria orgânica foi utilizada terra vegetal com húmus (Campos & Flores: C & F Insumos Agrícolas Ltda). O composto utilizado para adição de cobre nos sedimentos foi o cloreto de cobre (II) dihidratado (Merck).

Tabela 4.1 – Níveis de garantia da água utilizada nos ensaios

Íon	Concentração (mg/L)
Ca ⁺⁺	17,107
K ⁺	1,024
Mg	9,076
Na ⁺	0,924
Nitrito	0,700
Sulfato	0,130
Cloreto	0,110
Bário	0,021
Fluoreto	0,050
Estrôncio	0,019
Bicarbonato	97,510

Fonte: Minalba®

Larvas com quatro dias de idade foram adicionadas separadamente em béqueres de 50 mL, contendo 10 g de sedimento úmido e 45 mL de água mineral. Foram preparadas dez réplicas, cada uma com uma larva, por condição experimental. A cultura foi mantida aerada em incubadora a $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (temperatura da água) por dez dias em ciclos de luz de 12h (Figura 4.4) e alimentada com ração para peixes triturada (TetraMin GoldFish, 0,2 mg/larva.dia).

Figura 4.4 – Experimento *ex situ*

Fonte: López-Doval, J.C. acervo pessoal.

Legenda: figura ilustrativa do desenho experimental adotado mostrando caixas com diferentes tratamentos, cada uma com dez béqueres com uma larva cada, aerados continuamente em incubadora.

A composição média dos sedimentos formulados foi de $62,97 \pm 0,10\%$ de areia, $12,35 \pm 0,005\%$ de terra vegetal, $0,765 \pm 0,003\%$ de CaCO_3 e $19,15 \pm 0,30\%$ de caulim. Após dez dias as larvas vivas foram retiradas e conservadas em álcool etílico 80% para análise. As variáveis condutividade e pH foram determinadas em trélicas por condição experimental ao término do experimento com a utilização de um condutímetro Hanna, modelo HI9033 e fita medidora de pH da marca Merck.

2.4 Análise dos sedimentos

Três subamostras de cada tratamento dos experimentos *in situ* e *ex situ* foram separadas para determinação das concentrações dos metais As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e proporção de matéria orgânica seca. As subamostras de sedimentos provenientes do reservatório, utilizadas para determinação dos metais e matéria orgânica foram separadas antes da realização dos experimentos enquanto no caso das subamostras do experimento laboratorial, estas foram separadas antes e após a conclusão do experimento.

Para determinação das concentrações de metais, o material foi digerido em triplicata sobre placa aquecedora e as leituras foram realizadas em aparelho ICP-OES conforme método 3050b descrito por US-EPA (1996). Foram determinados os limites de quantificação conforme descrito no capítulo 2 deste trabalho. As proporções de matéria orgânica foram determinadas em uma única análise por calcinação à 550°C por uma hora conforme descrito em Wetzel e Likens (1991).

2.5 Métricas biológicas e testes estatísticos

Após o término dos experimentos, as larvas vivas foram conservadas em álcool etílico 70%. Para análise do material, foram montadas lâminas permanentes fixadas com bálsamo do Canadá (Synth) conforme metodologia descrita em (EPLER, 2001) com modificações.

O material analisado foi preparado conforme segue: as larvas permaneceram, por 24h em banho de NaOH diluído. Após este clareamento inicial, as larvas foram submetidas a banhos sucessivos de 5 a 10 minutos cada na seguinte sequência: água destilada, ácido acético glacial, álcool etílico 80, 90 e 100%. Após o banho em álcool

absoluto, as larvas foram passadas brevemente por bálsamo do Canadá diluído em álcool 100% e então foram montadas sobre as lâminas com bálsamo puro.

Após secagem do bálsamo, as larvas foram analisadas sob microscópio óptico Zeiss (Axiovert, Scope A1) com aumento de até 1000x. As métricas biológicas utilizadas para determinação dos efeitos tóxicos foram: mortalidade (MOR), ocorrência de alterações morfológicas no mento, comprimento total (L), largura da cápsula cefálica (CAPS) e ocorrência de danos totais (ocorrência de alterações ou morte). Para determinação do comprimento do corpo e largura da cápsula cefálica foi utilizada uma ocular graduada. A mortalidade foi determinada por meio de movimentação e respostas visíveis ao estímulo mecânico. Já as alterações morfológicas foram determinadas conforme segue:

As larvas foram analisadas em tréplica, sem conhecimento do local de origem pelo mesmo observador, inicialmente no aumento de 400x e posteriormente no de 1000x. Os critérios utilizados para se diferenciar larvas com e sem alterações foram os mesmos descritos no capítulo 3: simetria (SANSEVERINO; NESSIMIAN, 2009); comparação entre organismos pertencentes a mesma espécie ou gênero no mesmo ponto amostral e comparação com informações disponíveis na literatura (ARAMBOUROU et al., 2014; BIRD, 1994; EPLER, 2001; GROENENDIJK; ZEINSTRA; POSTMA, 1998; MADDEN et al. 1992; ODUME et al., 2012; JEYASINGHAM e LING, 1997; PARK et al., 2010; TRIVINHO-STRIXINO, 2011).

Considerando-se a possibilidade de influência de outros metais além do cobre sobre as larvas inoculadas em sedimentos naturais, os diferentes tratamentos do experimento *in situ* foram tratados como variáveis categóricas (CTRL, PC1 e PC2). Além disso, devido à possibilidade de variação devida ao desenho experimental utilizado (três caixas, cada uma com três condições experimentais), foram realizadas análises considerando-se o desenho amostral em bloco (bloco A, B e C). No caso das variáveis contínuas (L e CAPS), foram realizadas análises de variância (ANOVA) em bloco (LOGAN, 2010).

Para a análise das variáveis binomiais (sobrevivência, danos totais e alterações no mento), foram realizadas análises de regressão por modelos lineares generalizados (GLM) seguindo-se um modelo logístico. A força da relação entre as variáveis foi determinada por meio de uma análise de desvios, comparando-se os desvios do modelo com uma distribuição Chi-quadrado (LOGAN, 2010). A força dos modelos obtidos foi determinada por meio de análise de AIC comparando-se as probabilidades (evidências) do modelo obtido com as do modelo reduzido onde considera-se apenas o intercepto. A razão (w/w_0) é um indicativo da força do modelo e significa “quantas vezes” o modelo obtido é mais provável do que o modelo reduzido, onde não é presumida uma relação causa-efeito (BURNHAM et al., 2011).

No caso do ensaio *in situ*, as variáveis preditoras consideradas foram as concentrações de cobre visto que as demais variáveis puderam ser controladas e foram mantidas constantes. Não foi necessária a utilização de análises que considerassem o desenho amostral em blocos, visto que todas as réplicas estiveram submetidas às mesmas condições experimentais gerais. A partir do modelo obtido (GLM), os valores de LC_{50} e EC_{50} puderam ser estimados a partir da seguinte equação geral (Eq. 1):

$$\ln\left(\frac{P}{1-P}\right) = \beta_0 + \beta \times [Cu] \quad (Eq. 1)$$

Onde:

P é a probabilidade de ocorrência; β_0 é o intercepto onde a reta de regressão corta o eixo y e β é uma a inclinação da reta (LOGAN, 2010).

3 RESULTADOS

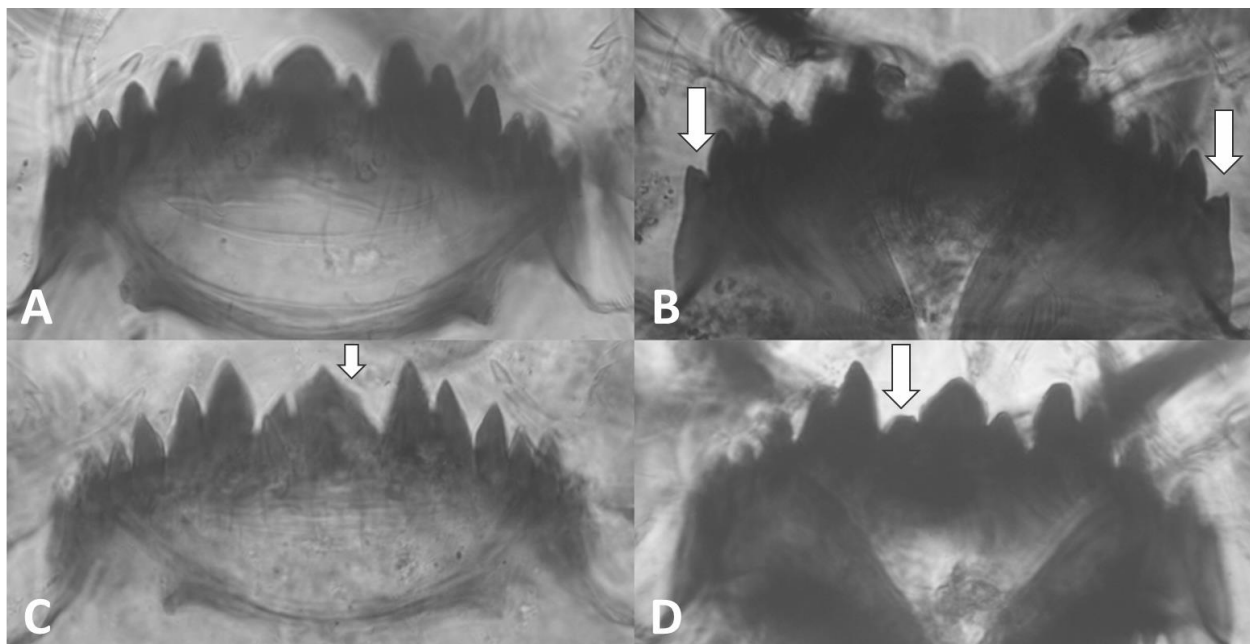
3.1 Variáveis biológicas

A largura da cápsula cefálica das larvas inoculadas no experimento *in situ* variou de 0,26 a 0,58 mm com média de $0,45 \pm 0,11$ mm indicando que a maioria das larvas recuperadas chegou ao último ínstar (FONSECA; ROCHA, 2004). Foi ainda recuperada uma pupa.

Menor variação foi registrada no experimento *ex situ*, no qual as larvas foram inoculadas tendo quatro dias de idade. Neste caso, a largura das cápsulas cefálicas variou entre 0,48 e 0,60 mm com média igual a $0,55 \pm 0,05$ mm, indicando que todas as larvas atingiram o último ínstar (FONSECA; ROCHA, 2004).

Com relação às alterações morfológicas, estas foram registradas nos controles de ambos os experimentos, ocorrendo em 33,33% do total de larvas sobreviventes dos tratamentos controle do experimento *in situ* e 30,00% no experimento *ex situ*. Todavia, houve grande variação no experimento *in situ* (média = $27,78 \pm 25,46\%$). O principal tipo de alteração observada foi a redução de um ou mais dentes do mento, geralmente os últimos laterais, tendo sido observada fusão de dentes no ensaio com sedimento formulado contendo 60 mg/kg de cobre (figura 4.5).

Figura 4.5 – Alterações no mento de larvas de *C. sancticaroli* (400x)



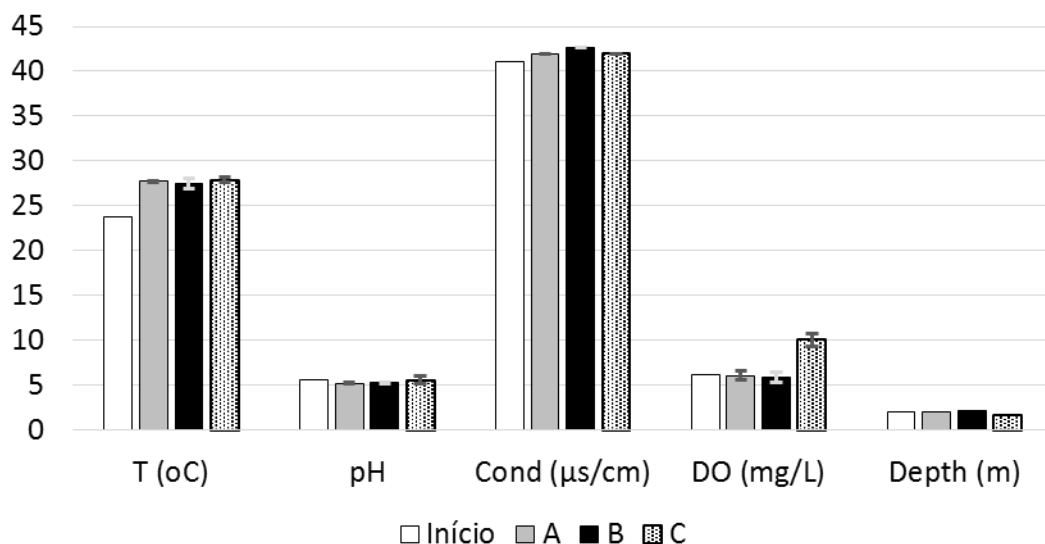
Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: Foto de mentos de larvas de *C. sancticaroli* ilustrando a condição normal (A) e alterações morfológicas: (B) redução dos últimos dentes laterais, (C), fusão dos dentes medianos, (D) redução de um dos primeiros dentes laterais.

3.2 Ensaio *in situ*

Com relação à caracterização da água, no dia de inoculação das larvas no reservatório não foram registradas condições desfavoráveis ao desenvolvimento dos organismos, nem tampouco variações significativas entre as estações (blocos) com exceção da variável OD que apresentou valores superiores na estação C (Figura 4.6).

A porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos, verificada ao final do experimento, aumentou no sentido CTRL < PC2 < PC1 com valores registrados de, respectivamente, 0,24; 7,39 e 10,91%.

Figura 4.6 - Caracterização da água *in situ*

Fonte: Autoria própria.

Legenda: gráfico mostrando a médias e desvios-padrão das variáveis: Temperatura (T); potencial hidrogeniônico (pH); condutividade elétrica (Cond) e oxigênio dissolvido (DO). A profundidade (Depth) foi determinada uma única vez. A condição inicial (22/12/2014) foi determinada uma única vez na estação "A".

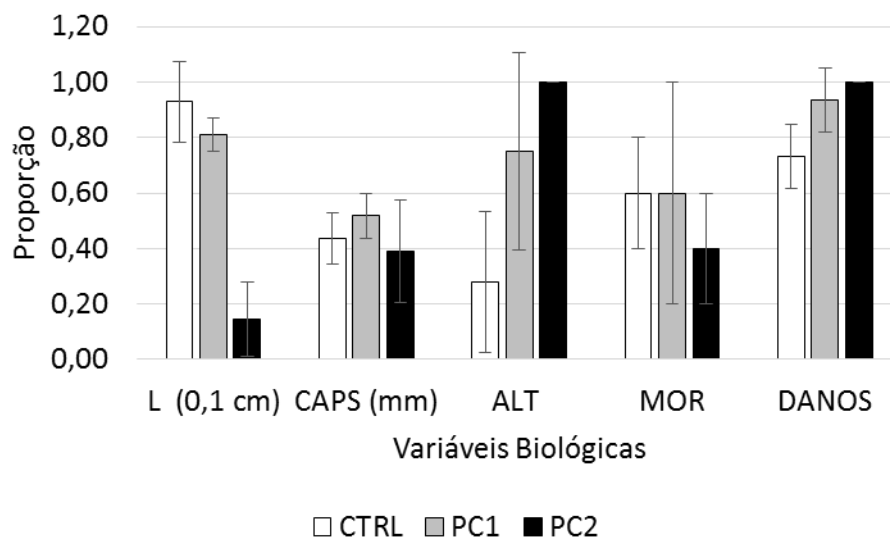
Os resultados para análise de metais indicam o aumento das concentrações dos metais analisados em relação às amostras previamente analisadas em julho de 2013 (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Concentrações de metais (mg/kg) nos sedimentos experimento *in situ*

Data	Amostra	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Jul/13	PC1	5,28	< LQ	18,66	20,98	8,15	12,93	55,82
	PC2	9,33	0,64	30,62	41,18	14,11	31,67	90,83
	PC3	< LQ	< LQ	24,30	15,19	7,24	14,56	33,79
	LD	1,57	0,09	0,07	0,09	0,36	0,70	0,15
	LQ	5,24	0,31	0,23	0,30	1,19	2,32	0,48
	CTRL	< LD	< LQ	3,20	0,76	< LQ	< LQ	12,51
Out/15	PC1	< LQ	0,80	25,99	26,51	12,67	18,39	93,22
	PC2	< LQ	1,17	36,98	46,50	17,77	35,87	103,31
	PC3	< LQ	0,74	25,83	41,54	12,85	24,61	55,62
	LD	1,95	0,09	0,08	0,14	0,69	0,97	0,11
	LQ	6,51	0,29	0,28	0,45	2,30	3,22	0,38
---	VR	23	0,22	24,00	24,00	33,00	27,00	70,00

Legenda: Concentrações em mg/kg dos elementos analisados comparando-se os tratamentos utilizados no ensaio *in situ* com sedimentos provenientes dos pontos PC1, PC2 mais o controle (CTRL). São ainda mostradas as concentrações registradas em julho de 2013 para comparação com os resultados obtidos para as amostras utilizadas nos experimentos (outubro de 2015). Valores abaixo do limite de detecção (< LD) ou entre os limites de detecção e quantificação (< LQ) são reportados bem como os respectivos limites. Para comparação, são apresentados os valores de referência, VR, determinados por Cardoso-Silva et al. (2016) para o reservatório (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e valores determinados por Nascimento e Mozetto (2008) para a região do Alto Tietê (As e Cd). Os valores em negrito correspondem àqueles que ultrapassaram o VR.

As variáveis biológicas comprimento (L) e danos totais (Danos) variaram significativamente em função dos tratamentos, tendo ocorrido menores valores de L e maiores de danos totais nos tratamentos com maiores concentrações de metais (CTRL < PC1 < PC2). A figura 4.7 mostra a variação das medidas biológicas. Já os resultados das análises de modelos lineares generalizados são mostrados na tabela 4.3 onde é possível verificar que o modelo para L é 31 vezes mais provável do que o modelo reduzido e o modelo para danos é aproximadamente três vezes mais provável.

Figura 4.7 - Respostas biológicas *in situ*

Fonte: Autoria própria.

Legenda: médias e desvios-padrão das métricas biológicas: comprimento da larva (L), largura da cápsula cefálica (CAPS), proporção de alterações morfológicas (ALT, em relação ao total de organismos vivos por tratamento, mortalidade (proporção em relação ao total inoculado) e danos totais (proporção de danos, em relação ao total de larvas inoculadas).

Tabela 4.3 – Resultados da análise GLM *in situ*

Variável	<i>p</i>	<i>w</i>	<i>w</i> ₀	ΔAIC	ΔAIC ₀	<i>w/w</i> ₀
L	0,02	1,00	0,03	0,00	6,86	30,92
CAPS	0,24	1,00	0,72	0,00	0,67	1,40
ALT	0,09	0,36	1,00	2,07	0,00	1,00
MOR	0,09	0,45	1,00	1,62	0,00	1,00
DANOS	0,05	1,00	0,35	0,00	2,13	2,90

Legenda: São mostrados os valores *p* para análise de desvios, evidência do modelo (*w*) e do modelo reduzido (*w*₀), ΔAIC para os modelos escolhido e reduzido e a razão entre as evidências do modelo escolhido e reduzido.

3.3 Ensaio *ex situ*

Houve variação (*p* = 0,05) em relação ao pH que foi menor no tratamento Cu 60, onde foi registrada média de 5,33 com desvio-padrão de 0,58. Nos outros tratamentos a média foi de 6,00 sem variação detectável pelo método utilizado. Com relação à condutividade elétrica, não foi registrada variação significativa. A média registrada foi de 2,63 com desvio-padrão de 0,08 mS/cm.

Não houve variação significativa entre as condições inicial e final dos

experimentos, nem tampouco entre os tratamentos em relação às proporções de matéria orgânica seca determinadas por calcinação. Em média, os tratamentos foram compostos por $4,50 \pm 0,85\%$ de matéria orgânica seca de forma que a razão entre matéria orgânica úmida e seca, em relação ao produto utilizado nos experimentos foi de 2,74. As concentrações dos metais por tratamento são mostradas na tabela 4.4. Não foram registrados valores de As ou Cd acima do limite de quantificação.

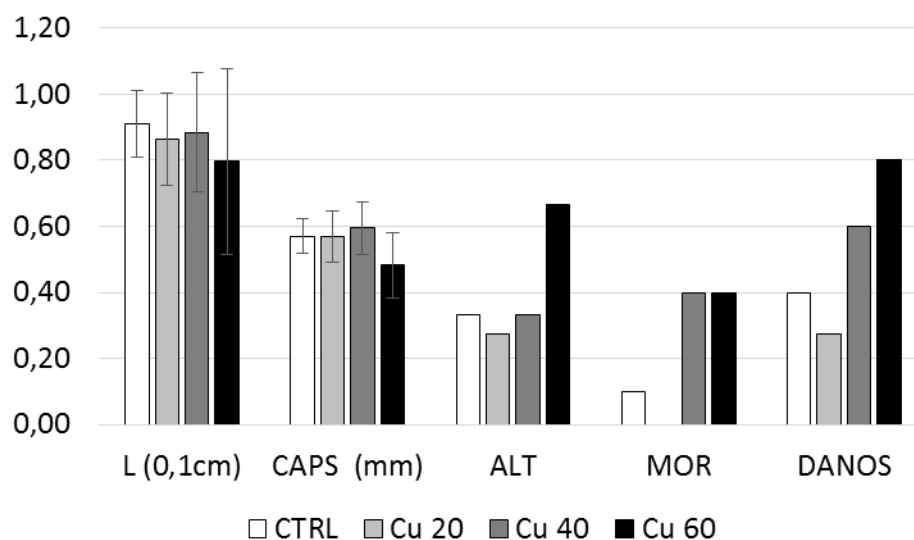
As concentrações de cobre nas amostras controle medidas antes do experimento, foram: CTRL = $4,95 \pm 1,40$ mg/kg; Cu 20 = $19,31 \pm 2,84$; Cu 40 = $40,91 \pm 2,70$ e Cu 60 = $59,68 \pm 4,34$ mg/kg. As concentrações ao final do experimento foram CTRL = $3,52 \pm 0,12$; Cu 20 = $22,36 \pm 2,79$; Cu 40 = $37,78 \pm 1,37$ e Cu 60 = $56,94 \pm 2,42$ mg/kg.

Tabela 4.4 – Concentrações de metais (mg/kg) nos sedimentos experimento *ex situ*

	Tratamento	Al	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Início	CTRL	14091,75	11,63	4,95	4609,52	3,19	11,45	< LQ
	Cu 20	9795,67	10,94	19,31	4591,24	2,59	8,75	31,40
	Cu 40	14574,42	12,66	40,91	5063,15	3,18	9,59	7,23
	Cu 60	13368,76	12,91	59,68	5183,14	3,21	10,27	14,91
Fim	CTRL	10293,07	11,03	3,52	4570,42	2,76	8,83	18,42
	Cu 20	13420,03	12,12	22,36	5016,50	3,47	9,33	9,43
	Cu 40	9793,12	11,97	37,78	3329,55	2,96	8,39	< LQ
	Cu 60	13081,57	12,55	56,94	5033,43	3,28	8,89	7,93
	LD	0,28	0,10	0,18	0,51	0,69	1,58	0,08
	LQ	0,94	0,28	0,33	0,60	2,29	5,25	0,28

Legenda: Sedimentos formulados. Condições de controle (CTRL), e variando concentrações de cobre em 20, 40 e 60 mg/kg. Valores abaixo do limite de quantificação (< LQ) são reportados bem como os respectivos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

No ensaio laboratorial, foram registradas variações no número de ocorrências de mortes e danos totais em função das concentrações de Cu nos sedimentos (Figura 4.7 e tabela 4.5).

Figura 4.8 - Respostas biológicas *ex situ*

Fonte: Autoria própria.

Legenda: médias e desvios-padrão das métricas biológicas: comprimento da larva (L), largura da cápsula cefálica (CAPS), proporção de alterações morfológicas (ALT, em relação ao total de organismos vivos por tratamento, mortalidade (proporção em relação ao total inoculado) e danos totais (proporção de danos, em relação ao total de larvas inoculadas).

Tabela 4.5 - Resultados da análise GLM *ex situ*

Variável	<i>p</i>	<i>w</i>	<i>w</i> ₀	ΔAIC	ΔAIC_0	<i>w/w</i> ₀
L	0.29	1.00	0.59	0.00	1.05	1.69
CAPS	0.10	1.00	0.64	0.00	0.88	1.55
ALT	0.20	0.83	1.00	0.37	0.00	1.00
MOR	0.02	1.00	0.18	0.00	3.45	5.60
DANOS	0.02	1.00	0.01	0.00	10.14	159.17

Legenda: São mostrados os valores *p* para análise de desvios, evidência do modelo (*w*) e do modelo reduzido (*w*₀), ΔAIC para os modelos escolhido e reduzido e a razão entre as evidências do modelo escolhido e reduzido.

Os resultados indicam que o modelo obtido para mortalidade (MOR) é 5,6 vezes mais forte que o modelo reduzido e o modelo para danos totais é 159 vezes mais forte que o correspondente modelo reduzido. A partir dos modelos obtidos para mortalidade e danos totais, foram calculados os valores para LC e EC 25, 50 e 75 bem como determinados os coeficientes que descrevem o modelo de regressão e intervalo de confiança ($\alpha = 0,05$, tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de regressão obtidos para as variáveis mortalidade e danos

Parâmetros	MOR	DANOS
β_0	-2,9716	-1,0795
β	0,0479	0,0374
β_0 IC 2,5%	-5,3251	-2,3800
β_0 IC 97,5%	-1,3029	0,0821
β IC 2,5%	0,0072	0,0049
β IC 97,5%	0,0978	0,0743
LC/EC 25	39,13	< 0,00
LC/EC 50	62,08	28,86
LC/EC 75	85,02	77,36

Legenda: coeficientes β e β_0 e seus respectivos intervalos de confiança (IC). As três últimas linhas apresentam os valores calculados, a partir da reta de regressão, das concentrações de cobre (mg/kg) para probabilidades de ocorrência de 25, 50 e 75% de morte ou danos nas larvas

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sedimentos

Os resultados obtidos em relação a análise de metais indicam não somente o aumento das concentrações, mas a poluição dos sedimentos por outros metais além do cobre no reservatório Paiva Castro, diferentemente do que foi observado em julho de 2013 (capítulo 1) quando não haviam sido detectados valores acima dos VRs no ponto PC1.

O aumento observado nas concentrações dos metais, ao se compararem as concentrações das amostras coletadas em julho de 2013 com as de outubro de 2015, podem estar relacionados à redução do volume de água disponível nos reservatórios a montante e bombeamento das águas mais próximas ao fundo – o “volume morto” ou “reserva técnica” – dos reservatórios Jaguari-Jacareí e Atibainha para aumentar a capacidade total do Sistema. Esta operação iniciou-se em 16 de maio de 2014 com a utilização da reserva técnica dos primeiros reservatórios tendo sido adicionada, em agosto do mesmo ano, a reserva do Atibainha (LEITE, 2014; SABESP, 2015b).

Tais circunstâncias poderiam atuar liberando metais dos sedimentos destes reservatórios que se depositariam nos reservatórios a jusante tendo em vista os volumes reduzidos nestes reservatórios. Além disso, o bombeamento das águas, poderiam favorecer a oxigenação dos sedimentos liberando os metais (DE JONGE et al., 2012). O reservatório Paiva Castro, último do sistema, é também o que possui maiores teores de argila e matéria orgânica nos sedimentos (capítulo 2) o que favoreceria a adsorção dos metais e sedimentação neste reservatório (MARTINS et al., 2015).

Todavia, deve-se ter em conta que o desenho experimental adotado para coleta e análise dos sedimentos não foi feito com vistas a se testar o efeito da estiagem e utilização da reserva técnica, de forma que é possível ainda, que haja um viés neste sentido e que, ao menos em parte, a variação observada deva-se a efeitos aleatórios, como, por exemplo, o fato dos pontos amostrados não serem exatamente os mesmos, variações durante o processo analítico, ausência de réplicas verdadeiras, dentre outros. Contudo, considerando-se que todos os metais - cujas concentrações registradas

estiveram acima dos limites de quantificação – estiveram presentes em concentrações superiores nas amostras de 2015, a diferença observada pode de fato estar refletindo o processo de utilização da reserva técnica.

Das amostras coletadas para uso no ensaio, todos os metais, com exceção do níquel e arsênio estiveram presentes em concentrações acima dos valores de referência obtidos por Cardoso-Silva et al. (2016). As amostras provenientes dos pontos PC1 e PC3 (este último não utilizado nos ensaios) também tiveram as concentrações de chumbo abaixo do VR sendo que apenas o ponto PC3 teve concentrações de zinco abaixo dos valores de referência. Já as concentrações registradas no tratamento controle não indicaram poluição por elementos metálicos.

Com relação à proporção de matéria orgânica, houve ligeira redução ao compararem-se os valores totais registrados nos pontos PC1 e PC2 em sedimentos coletados no ano de 2013 com os sedimentos coletados em 2015, para utilização no experimento. Nas amostras do estudo anterior, foram registradas proporções de 12,85 e 16,04%, referentes respectivamente aos pontos PC1 e PC2, enquanto que os dados atuais indicam proporções de 10,91 e 7,39%.

4.2 Respostas biológicas

Considerando-se que os organismos utilizados nos ensaios pertencem todos a uma única espécie e mesma prole e que as caixas do experimento *in situ* foram inoculadas no mesmo ambiente, conclui-se que as variações observadas entre as populações teste devam-se unicamente à toxicidade dos sedimentos.

Bisthoven e Ollevier (1998), haviam relatado a variação na proporção de alterações morfológicas em larvas de *Chironomus riparius* em função das concentrações de cobre na água e sedimentos. Os autores confirmaram a capacidade bioindicadora das deformidades, porém alertaram para a necessidade de cautela, tendo em conta que este tipo de resposta não é exclusivo de um único contaminante.

Em experimentos laboratoriais com sedimentos formulados e naturais, Di Veroli et al. (2012), promoveram ensaios com concentrações crescentes dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos. Estes autores verificaram que as proporções de alterações

em *Chironomus riparius* variava em função da concentração de metais, tendo atribuído as alterações observadas a toxicidade geral dos sedimentos.

No mesmo estudo, apesar de não ter verificado correlação das alterações com a toxicidade de sedimentos naturais, os autores registraram elevadas proporções destas no sítio de referência (menores concentrações reportadas), da ordem de 25% e proporções relativamente maiores nos sedimentos naturais poluídos do que nos sedimentos formulados. Eles registraram relação significativa entre as proporções de alterações por concentração de metais nos ensaios com sedimentos formulados mas registraram um padrão diferente nos sedimentos naturais. Estas diferenças foram atribuídas à presença de contaminantes orgânicos nos sedimentos e variação nas características físico-químicas.

Kellar et al. (2014) realizaram ensaio *in situ* com sedimentos naturais de áreas sob diferentes níveis de impacto ambiental (floresta nativa, pasto e urbanização) onde foi registrada poluição por metais e pesticidas em diferentes amostras. Os autores realizaram testes de cinco dias com larvas de *Chironomus tepperi* e verificaram efeitos de ambos os poluentes sobre o crescimento e emergência das larvas, mas não sobre a sobrevivência.

Em estudo com dados de campo, Cortelezzi et al. (2011) registraram elevada incidência de alterações morfológicas em peças bucais de *C. calligraphus* em uma área sob influência urbana e que recebia efluentes de indústrias metalúrgicas. Comparando os dados com os provenientes de outros pontos, os autores sugeriram que o principal agente causador das alterações seria o chumbo, cuja concentração registrada foi de 669,5 mg/kg. Porém, concentrações elevadas de cobre e zinco também foram registradas nos pontos analisados.

Em estudo mais recente, também baseado em dados de campo, Di Veroli et al. (2014) verificaram elevadas proporções de alterações morfológicas no mento de larvas de *C. riparius* em ambiente impactado pela urbanização e suinocultura. Os autores sugeriram efeitos sinérgicos sobre as alterações, mas com maior relevância do cobre e

zinco, havendo ainda um importante efeito da sazonalidade que promoveu alterações nas concentrações destes metais.

Em conjunto estes resultados sugerem efeitos letais e subletais de sedimentos poluídos por metais sobre larvas do gênero *Chironomus*, destacando a ocorrência de alterações morfológicas como um bom biomarcador da toxicidade dos sedimentos. Todavia, observa-se ainda a possibilidade de interação de diferentes poluentes sobre uma mesma variável biológica bem como a alteração destes efeitos devido a múltiplos fatores que não podem ser controlados em estudos de campo e nem totalmente controlados quando se utilizam sedimentos naturais ou ensaios *in situ*.

O único trabalho de ensaios *in situ* no Brasil, com sedimentos naturais e larvas de *Chironomus sancticaroli* foi o realizado por Dornfeld et al. (2006) com sedimentos do rio Monjolinho quando foram avaliados os efeitos letais de sedimentos poluídos. No presente estudo foram avaliados efeitos letais e subletais em sedimentos poluídos por metais. No caso do ensaio *in situ*, não foram observadas relações diretas com a mortalidade ou ALT quando consideradas separadamente. Contudo, ao se considerarem os danos totais (ALT+MOR) a relação ficou evidente.

Este padrão indica que o efeito tóxico dos sedimentos do reservatório Paiva Castro sobre os organismos ainda não é suficiente para provocar diferenças significativas na mortalidade, porém, ao provocar efeitos subletais deve promover também um aumento na probabilidade de morte (MARTINEZ et al., 2001). Segundo Bisthoven e Ollevier (1998) quando a toxicidade resulta em elevada mortalidade, isto provavelmente eliminará uma proporção significativa da população que pode ser propensa a apresentar alterações morfológicas diante do estresse provocado pela poluição por metais.

Portanto, a utilização da variável danos totais parte do pressuposto de que os indivíduos menos resistentes ao estresse ambiental produzem morrem, enquanto os mais resistentes sobrevivem. Porém, dentre os sobreviventes, ainda há efeitos subletais observáveis e a soma de ambos os efeitos seria um melhor indicador da extensão dos efeitos do poluente do que a análise isolada de cada um. Este tipo de abordagem reduz o viés do efeito letal sobre o efeito subletal.

Assim sendo, uma hipótese plausível para os resultados obtidos é a de que não foram observadas diferenças significativas em relação às alterações morfológicas, mas apenas ao se considerarem os danos totais (ALT + MOR), devido ao fato da primeira variável biológica possuir o viés do número total de indivíduos, já que não foi possível verificar a presença de alterações em indivíduos mortos. Ademais, admitindo-se a possibilidade de verificar tal ocorrência, o tempo de exposição aos poluentes teria sido distinto para organismos que completaram os sete dias de experimento com vida e os que morreram no decorrer do experimento em data incerta, de forma que os dados não seriam comparáveis.

Apesar de não ter apresentado diferenças significativas entre os tratamentos, a variável mortalidade parece ter uma tendência média. Considerando-se a elevada variação observada entre as réplicas por tratamento, a utilização de um desenho experimental com a utilização de maior número de réplicas e indivíduos por tratamento poderia confirmar ou refutar esta tendência indicando se este gradiente aparente de fato existe ou está refletindo, meramente, variações aleatórias na população.

Já com relação à alteração observada no tamanho das larvas, esta tem sido uma das variáveis que mais frequentemente respondem a toxicidade em diferentes níveis. Isto ocorre porque sob estresse ambiental faz-se necessário maior gasto de energia para a sobrevivência de forma que uma quantidade menor fica disponível para o ganho de massa corporal (DU et al., 2014; FARIA et al., 2006).

Uma vez que os tratamentos apresentaram níveis tóxicos de diferentes metais e esta variação ocorreu de forma correlacionada nos ensaios devido a utilização de sedimentos naturais, não foi possível, com este ensaio *in situ*, discriminar os efeitos específicos de cada metal analisado. Desta forma a variação observada poderia ser consequência de interações com quaisquer dos metais que apresentaram níveis tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn) ou mesmo como consequência de efeitos sinérgicos conforme sugerido em outros trabalhos (DI VEROLI et al., 2012; DI VEROLI et al., 2014).

Apesar destas considerações, comparando-se os dados aqui obtidos com a relação estabelecida para a análise da comunidade em relação a ALT e concentrações

de Cu no sedimento (capítulo 2), a hipótese mais plausível seria que os efeitos dos sedimentos do reservatório Paiva Castro sobre os organismos (alterações morfológicas + mortalidade) deva-se em grande medida aos efeitos do cobre.

Uma vantagem dos ensaios laboratoriais, é a possibilidade de controle de interferentes, permitindo uma relação causa-efeito direta entre a resposta biológica e a variável preditora que se pretende testar (BONADA et al., 2006). Neste sentido, o ensaio laboratorial, com concentrações controladas de metais, permitiu a extrapolação dos resultados para diferentes concentrações de cobre, considerando-se que este foi, a princípio, o único componente que variou no experimento.

Os resultados obtidos corroboraram, em parte, com os resultados do experimento realizado com sedimento natural no reservatório Paiva Castro. Assim como no experimento *in situ*, os resultados laboratoriais indicaram o aumento dos danos totais (ALT+MOR) a concentrações progressivamente maiores de Cu nos sedimentos, mas não um aumento significativo das alterações morfológicas quando consideradas isoladamente.

No caso do ensaio laboratorial, tal resultado poderia ser meramente a consequência do efeito sobre a mortalidade somado a um efeito nulo sobre as alterações. Porém, a comparação com os resultados do experimento *in situ*, onde não foi observada a relação com o efeito letal isoladamente, bem como considerando-se o incremento na razão entre as evidências do modelo onde considera-se apenas a mortalidade (5,60) em contraposição ao modelo que considera os danos totais (159,17) em relação aos modelos reduzidos, trazem um forte indício de que esta nova variável (danos totais) tenha um comportamento distinto da variável sobrevivência havendo uma relação mais forte com as concentrações de cobre.

Trabalhos de campo relataram a ocorrência de alterações morfológicas acima de 10% em ambientes cujas concentrações de cobre variaram. Conforme resultados obtidos no capítulo 3, sedimentos com 58,60 mg/kg de cobre deveriam apresentar alterações observáveis em 50% das larvas de Chironomidae sendo que mesmo em sedimentos sem

cobre, deveria haver, pelo menos 4% de larvas com alterações provocadas por outros efeitos. Não é possível, porém, verificar-se o efeito da mortalidade com dados de campo.

A comparação das proporções de alterações observadas neste estudo com as registradas no capítulo 3, revelam proporções maiores nos ensaios. Os controles apresentaram proporções similares de alterações nos dois experimentos: de 27,77 e 30%, respectivamente em relação aos ensaios *in situ* e *ex situ*. Estes valores são superiores ao previsto pelo intercepto (4,9%) da regressão obtida no capítulo 3. Todavia, ao se compararem os resultados aqui obtidos com os de Di Veroli et al. (2012), que realizaram ensaios com larvas de *Chironomus* e sedimentos naturais e formulados, os valores de *background* registrados nos ensaios realizados são ligeiramente superiores aos 25% registrados no tratamento de referência (Cd = 10,4; Cr = 45,2; Cu = 18,9; Ni = 20,6; Pb = 38,4 e Zn = 131,2 mg/kg). Tanto os experimentos realizados no presente estudo quanto os de Di Veroli (2012) utilizaram uma única espécie e em ambos os casos houve manipulação das larvas.

Alguns fatores devem ser destacados ao se compararem estes resultados: as comunidades tendem a se adaptar aos ambientes onde vivem seja pela seleção natural, seja por processos adaptativos. Além disso, deve-se levar em conta que os resultados obtidos no trabalho de campo (capítulo 3) incluem diferentes estágios larvais bem como comporta outros gêneros além de *Chironomus*, tendo sido reportada grande importância também em relação a *Polypedillum* spp, *Tanytarsus* spp e Tanypodinae. Com relação ao estudo realizado por Di Veroli et al. (2012), além das variações ambientais (no ensaio *in situ* as larvas estiveram sujeitas às condições não controladas da água), pode haver sensibilidade diferencial entre as espécies consideradas. Por fim, a maior ocorrência de alterações em larvas utilizadas em experimentos observada nos controles, inclui ainda, os efeitos da endogamia, já relatados por Vogt et al. (2013) bem como o estresse inerente aos experimentos (DORNFELD et al., 2006). Dados de campo, ainda estão sujeitos a processos evolutivos que podem selecionar espécies mais adaptadas aos poluentes (DALLINGER; HÖCKNER, 2013; HOCHMUTH et al., 2015) ou determinar a composição de comunidades biológicas (ZHANG; LIU, 2014).

A Agência Ambiental Canadense (CCME, 2001) utiliza dois valores guia para determinação da qualidade dos sedimentos para proteção da vida aquática: o TEL (*threshold effect level*), valor abaixo do qual são esperados efeitos tóxicos em até 25% dos organismos-teste e o PEL (*probable effect level*) que delimita a ocorrência de 50% probabilidade de se observarem algum efeito, estes valores foram determinados com base em ensaios toxicológicos e por meio de métodos probabilísticos a partir de um banco de dados de campo.

Os resultados obtidos neste estudo para cálculo da EC₂₅ e da EC₅₀ (ensaio *ex situ*) seriam, portanto, comparáveis aos valores de TEL e PEL, porém, relativos a uma única espécie e sob condições experimentais. Considerando-se a equação obtida para cálculo da probabilidade de ocorrência de danos totais (alterações ou morte), o *background* calculado para um sedimento sem cobre, seria de 25,36% de danos. Devido à baixa mortalidade no controle, esta proporção de fundo deveria ser, principalmente, devido à proporção de alterações, sem muita influência da mortalidade. De fato, no controle, foram registradas alterações próximas a este valor de fundo: 33,33% das larvas sobreviventes.

A EC₅₀ calculada foi de 28,86 mg/kg indicando a ocorrência de danos em 50% das larvas de *C. sancticaroli*, sob estas condições. Este valor é bem inferior ao valor de PEL de 197 mg/kg, indicando uma grande sensibilidade desta variável, mas também um importante viés devido a ocorrência de danos por motivos não esclarecidos, havendo ocorrência de danos mesmo na ausência de cobre.

Esta proporção de fundo, deve ser levada em conta na interpretação dos resultados. Descontando-se tais ocorrências, quando a concentração de cobre seria próxima a zero, uma vez que ele não pode ser interpretado como resposta ao agente tóxico, o valor calculado para a EC₅₀ passa a ser, para fins práticos, aproximadamente o valor que indica 25% de probabilidade de ocorrência devida ao tratamento. Com base no mesmo raciocínio, a EC₇₅ de 77,36 mg/kg indica a concentração de cobre responsável pelos danos gerados em 50% das larvas. Estes resultados sugerem que uma métrica que considere qualquer alteração morfológica observável, é útil para o monitoramento a níveis

moderados de poluição por cobre como os registrados no reservatório Paiva Castro. Todavia, o monitoramento em ambientes com níveis maiores de poluição (acima de 60 mg/kg), sugere-se que sejam desconsideradas as alterações mais leves (e.g. reduções) ou que seja realizada distinção qualitativa das mesmas. Esta recomendação baseia-se na ocorrência de alterações de outros tipos apenas nos tratamentos com 40 e 60 mg/kg de cobre.

Com relação à mortalidade, o valor obtido para LC_{25} de 39,13 mg/kg já é mais próximo ao proposto pela CCME (2002) para TEL, de 37,30 mg/kg. A LC_{50} indica que há 50% de probabilidade de morte das larvas de *C. sancticaroli* em sedimentos com 62,08 mg/kg de cobre. Este último valor é consideravelmente inferior ao proposto para PEL, de 197 mg/kg. Os limites para TEL e PEL, baseiam-se em dados de campo e experimentais com diferentes organismos de ambientes temperados além de considerar efeitos letais e subletais.

Assim sendo, variáveis ambientais não previstas podem ter maior influência na abordagem utilizada pela agência ambiental ao passo que efeitos da população (e.g. endogamia) podem ter maior peso nos estudos laboratoriais (VOGT et al., 2013). Além disso, os resultados aqui apresentados baseiam-se na tolerância de uma única espécie a uma exposição crônica enquanto os valores da CCME baseiam-se em ensaios agudos. Acredita-se que a utilização de dados provenientes de ensaios com exposição prolongada seja mais adequada para se verificarem efeitos tóxicos de metais nos sedimentos tendo em vista o caráter persistente do poluente e acumulador dos sedimentos.

Neste sentido, a comparação com resultados de ensaios laboratoriais que utilizem uma espécie próxima pode ser mais realista. Os resultados obtidos por Servia et al. (2006) em ensaio com larvas de *C. riparius* por 10 dias, foram semelhantes aos aqui reportados. Os autores verificaram ocorrência de mortalidade entre 40 e 60% das larvas sob concentrações de 50 mg/kg. Não há relatos de outros estudos que utilizaram a variável danos totais na forma como foi utilizada neste trabalho. Uma vez que ela reduz o viés devido ao efeito da mortalidade em experimentos, pode ser uma alternativa para

medida dos efeitos subletais. Para estudos de campo, onde a mortalidade não pode ser estimada, recomenda-se a utilização direta da variável morfológica como realizada no capítulo 3, tendo em vista que nestes casos o efeito da endogamia sobre a ocorrência de alterações morfológicas (VOGT et al., 2013) é reduzido e o universo amostral tende a ser maior reduzindo o efeito do viés da mortalidade.

A maior ocorrência de danos nos experimentos controle do ensaio *in situ*, em comparação com o estudo laboratorial, pode ser compreendida como indício de que há algum componente, na água, que possa também estar contribuindo para a ocorrência de mortalidade ou alterações morfológicas. Ressalta-se que no capítulo 2, ficou demonstrada que as águas do Paiva Castro também estavam poluídas pelos metais alumínio e zinco. Além disso, a concentração elevada de outros metais além do cobre nos sedimentos provenientes dos pontos PC1 e PC2, provavelmente contribuíram para o aumento relativo de danos e alterações morfológicas corroborando com outros estudos (DI VEROLI et al., 2012; DI VEROLI et al, 2014).

Considerando-se as diferenças entre os controles, é possível se realizar uma estimativa dos efeitos da água sobre os danos observados nas larvas de *C. sancticaroli*. Por este método de aproximação, estima-se efeitos adversos das águas do reservatório Paiva Castro possam ter contribuído com, aproximadamente, 33% dos danos observados nas larvas do experimento *in situ*. Vale ressaltar que esta diferença se deve mais à mortalidade do que às alterações morfológicas, tendo em vista que os valores base registrados nos controles de ambos os experimentos foram similares (30,00 e 33,33% se forem consideradas as proporções totais ou 30,00 e 27,28% se considerarmos a média no experimento *in situ*).

Por fim a divergência entre os resultados dos dois experimentos em relação ao comprimento das larvas, também pode ser atribuída aos efeitos de outros metais além do cobre, ou mesmo a variação nas proporções de matéria orgânica nos sedimentos. Apesar de terem sido adicionadas, em todos os tratamentos, quantidades de alimento suficientes para evitarem-se falsos positivos, sabe-se que o teor de matéria orgânica tem

importante efeito sobre o crescimento destes organismos (FARIA et al., 2006). Além disso, também atuam na distribuição dos metais no meio (MARTINS et al., 2015)

Porém, tendo em vista que a variação registrada entre os tratamentos indica comprimentos maiores no tratamento controle, a hipótese de interferência direta da matéria orgânica como limitador do crescimento das larvas pode ser descartada, donde conclui-se pelo efeito dos metais sem haver um efeito predominante do cobre, e talvez da interação da matéria orgânica com os poluentes.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que os sedimentos do reservatório Paiva Castro estão poluídos por metais e que esta poluição já é suficiente para provocar alterações morfológicas e redução de tamanho dos organismos. Há um importante efeito do cobre sobre danos totais (alterações ou morte) e a sobrevivência dos organismos sendo que o efeito sobre o tamanho deve ser atribuído a outros fatores, provavelmente a poluição dos sedimentos do Paiva Castro por outros metais além do cobre. Estes resultados corroboram com a relação obtida entre proporção de alterações nas larvas e concentrações de Cu nos sedimentos, conforme descrito no capítulo 3. Os valores aqui registrados para LC_{50} e EC_{50} são mais conservadores do que os adotados pela CCME (2002) para cálculo de PEL. Recomenda-se a utilização da variável “alterações morfológicas” em estudos de campo e de “danos totais” em experimentos, onde há maior influência dos efeitos da endogamia e tamanho amostral.

CAPÍTULO 5: RESPOSTAS TAXONÔMICAS E NÃO TAXONÔMICAS DOS MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS À TOXICIDADE PROMOVIDA POR METAIS EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS

RESUMO

Os macroinvertebrados bentônicos (BMI) são organismos que reconhecidos como bioindicadores confiáveis da qualidade de ambientes aquáticos. Uma grande variedade de índices e métricas referentes a estrutura e composição das comunidades de BMI têm sido utilizados para o monitoramento de diferentes impactos antropogênicos, geralmente relacionados às condições gerais do ambiente. A ausência de uma distinção clara nas relações entre os poluentes específicos e variáveis bióticas é muito comum. A presença de poluição por metais nas águas continentais é uma preocupação tanto para o ambiente quanto para a saúde humana, especialmente quando se considera se tratar de uma questão ambiental global e que os metais, são poluentes persistentes, que se acumulam nos sedimentos e nos organismos. Os objetivos deste trabalho foram testar as respostas dos BMI ao nível da comunidade. Diferentes índices e métricas foram testados visando fornecer parâmetros que sirvam de base para o desenvolvimento de um índice específico relacionado com o biomonitoramento de toxicidade por metais. Para tanto, foram gerados 32 modelos (modelos lineares de efeitos mistos) para um total de 24 indicadores biológicos. Foram selecionados os 24 melhores modelos usando uma abordagem AIC. Índices e métricas baseados em diferentes resoluções taxonômicas, a grupos funcionais tolerância e o índice multimétrico proposto pela CETESB foram testados a partir dos dados provenientes de três reservatórios oligotróficos tropicais poluídos por metais. As toxicidades teóricas foram avaliadas em relação aos elementos Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn a partir do cálculo do número de unidades tóxicas baseados em valores de referência para a avaliação de riscos ecológicos. Para caracterização do ambiente, além das concentrações de metais, foram determinadas as proporções de sedimentos finos e grosseiros diferenciando-se as frações orgânica e inorgânica. Também foram determinados os valores de pH, oxigênio dissolvido, e a condutividade elétrica da água de fundo. Todos os níveis biológicos testados apresentaram respostas a poluição por metais. Ao considerar o conjunto de respostas, observou-se que a toxicidade promovida por Cr em sedimentos e Al na água foram as que resultaram em maior impacto sobre os macroinvertebrados. As respostas biológicas que foram obtidas com resoluções taxonômicas distintas foram coerentes e complementares. Respostas funcionais e a densidade de organismos também foram observadas, mas as variáveis relacionadas a tolerância não exibiram um desempenho satisfatório. Com base nos modelos selecionados, um conjunto de valores esperados em um ambiente não-tóxico foi fornecido neste trabalho. Além disso, algumas abordagens a serem consideradas em pesquisas futuras também foram discutidas. Conclui-se que as comunidades de BMI responderam a poluição por metais em níveis distintos e que alguns deles foram complementares. A maioria das métricas e índices biológicos testados foram consideradas adequadas para o biomonitoramento da poluição por metais em reservatórios tropicais. O uso de vários índices e métricas é recomendado no lugar da utilização de índices de tolerância geral.

Palavras-chave: Chironomidae. Oligochaeta. Biomonitoramento. Bioindicador. Toxicidade. Metal.

CHAPTER 5: TAXONOMIC AND NON-TAXONOMIC RESPONSES OF BENTHIC MACROINVERTEBRATES TO METAL TOXICITY IN TROPICAL RESERVOIRS

ABSTRACT

Benthic macroinvertebrates (BMI) are organisms that are recognized as water quality bio-indicators. A wide variety of indexes and metrics has been shown to respond to a variety of anthropogenic impacts, usually under a general condition of environmental impairment. The absence of a clear distinction in the relations between specific pollutants and biotic variables is very common. The presence of metal pollution in continental waters is a concern for both the environment and human health, especially when considering that it is a global problem and that metals accumulate in sediments and organisms. The aims of this research were to test the BMI responses at the community level by testing several indexes and metrics and to provide parameters and a basis for developing a specific index related to the biomonitoring of metal toxicity. For this purpose, we generated 32 models (linear mixed effects models) for 24 different biological metrics and indexes, and we selected the 24 best models by using an AIC approach. Fine and coarse taxonomic resolutions for functional groups and tolerance metrics and indexes were tested by studying three tropical oligotrophic reservoirs that were polluted with metals. The theoretical toxicities from metal pollution were assessed for Al, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn. The toxicities were estimated by calculating the number of toxic units based on reference values for ecological risk assessments. The proportions of fine and coarse sediments in terms of organic and inorganic fractions were determined in addition to the pH, dissolved oxygen, and electric conductance of the bottom water. All of the biological levels that were tested showed responses to metal contamination. In considering the assemblage of responses, the most important toxicities were those promoted by Cr in sediments and Al in water, which affected the majority of the biological variables. The biological responses that were obtained at distinct taxonomic resolutions were coherent and complementary. Functional and density responses were also observed, but the tolerance index group did not exhibit a satisfactory performance. In using the selected models, we provided a set of values that would be expected in a non-toxic environment and suggested some approaches that may be considered in future research. We conclude that the BMI communities responded through alterations consisting of distinct levels, and some of them are complementary. The majority of BMI metrics and indexes tested here were considered to be adequate for the biomonitoring of metal pollution in tropical reservoirs. The use of multiple indexes and metrics is recommended instead of general tolerance indexes.

Key words: Chironomid. Oligochaetes. Biomonitoring. Bio-indicator. Toxicity. Metal.

1 INTRODUÇÃO

A assembleia de macroinvertebrados bentônicos (BMI) é composta de organismos macroscópicos heterotróficos, que têm uma relação direta com sedimentos. Em geral, estes organismos têm baixa mobilidade e são principalmente detritívoros (CARVALHO; UIEDA, 2009). Estes organismos são fundamentais para a manutenção dos ecossistemas aquáticos por atuarem na recuperação de matéria nos sedimentos a partir da cadeia de detritos (FRAUENDORF et al, 2013; WHITING; WHILES; STONE, 2011). Além disso, os macroinvertebrados promovem a oxigenação dos sedimentos pela sua atividade de bioturbação, que, por sua vez, afeta os ciclos biogeoquímicos (PUIGAGUT et al, 2014; SHANG et al, 2014). Estes organismos são amplamente utilizados como bioindicadores em ambientes aquáticos continentais (AZEVEDO et al, 2015; ERBA et al, 2015; HUANG et al, 2015) por possuírem uma série de características desejáveis para tal. Os BMI são amplamente distribuídos por nos mais diferentes tipos de ecossistemas aquáticos (BONADA et al., 2006).

Sua mobilidade reduzida implica que estes organismos não podem escapar de quaisquer agentes prejudiciais, sendo possível a identificação de gradientes ambientais de poluição (BEGHELLI et al., 2014) ou de utilização do entorno como a supressão de mata ciliar, por exemplo (BRAND; MISERENDINO, 2015). Assim sendo, os macroinvertebrados bentônicos são organismos que tendem a responder rapidamente às diferentes alterações ambientais.

Tal comunidade abriga uma grande variedade de organismos com tolerância variável a poluentes (MANDAVILLE, 2002; BONADA et al, 2006). Devido à estreita relação entre os BMI e os sedimentos tais organismos respondem a impactos muitas vezes imperceptíveis na coluna d'água dado a tendência de acúmulo de materiais neste compartimento ao longo do tempo, especialmente em sistemas lênticos (BETINETTI et al., 2012).

Devido ao papel dos macroinvertebrados nas teias alimentares, eles recebem matéria a partir de outros níveis tróficos tais como fitoplâncton (YU et al., 2013), macrófitas (SILVEIRA et al., 2013), zooplâncton (TANG et al., 2014) e da vegetação do entorno (SCHARNWEBER et al., 2014) e, assim sendo, qualquer estresse que ocorra na

água, entorno ou sedimentos tem o potencial de provocar uma resposta dos macroinvertebrados bentônicos.

Os metais potencialmente tóxicos estão entre os poluentes de maior preocupação para estudos ambientais em se tratando de ambientes aquáticos ambientais (ZHANG; LIU, 2014; BEGHELLI et al, 2015; LÓPEZ-DOVAL; BARATA; DIÉZ, 2015). A importância destes poluentes deve-se em primeiro lugar por apresentarem ampla distribuição nos diferentes ecossistemas aquáticos e, em segundo lugar por serem poluentes persistentes no meio e que podem ser bioacumulados ocasionando danos aos ecossistemas ou a saúde humana (SCHWARZENBACH et al., 2006, SCHWARZENBACH et al., 2007; BIN et al, 2013; ALVES et al. 2014; ROIG et al, 2015). Além disso, as técnicas de análise para determinação de metais em águas (US-EPA, 1992) e sedimentos (US-EPA, 1996) estão bem estabelecidas e os níveis de toxicidade de metais já são conhecidos (US-EPA, 1999).

Com relação aos macroinvertebrados bentônicos, há uma grande variedade de métricas, índices e táxons que são descritos como bioindicadores. Tais medidas, podem ser agrupadas em diferentes classes, a saber: aquelas diretamente relacionadas à diversidade, as relacionadas à tolerância à poluição (AZEVEDO et al, 2015; BEGHELLI et al., 2012; CLEWS et al, 2014), medidas de densidade de organismos e as relacionadas à diversidade funcional (HE et al., 2015a).

A maioria dos estudos que focaram nos macroinvertebrados como bioindicadores foram concebidos para distinguir entre as áreas impactadas e não impactadas relacionando a qualidade geral do meio às respostas da comunidade. Desta forma, são comparadas áreas impactadas ou não impactadas em relação aos usos da terra, paisagem, poluição orgânica ou toxicidade geral (CLEWS et al, 2014; FANNY et al, 2013; GONÇALVES; MENEZES, 2011), sem haver uma clara distinção entre as respostas aos diferentes agentes impactantes.

No Brasil, o uso dos macroinvertebrados como bioindicadores está restrito aos sistemas lóticos (BAPTISTA et al, 2007; BAPTISTA et al 2011; BAPTISTA et al 2013; COUCEIRO et al. de 2012; EGLER et al, 2012; FERREIR; PAIVA; CALLISTO, 2011; MUGNAI et al, 2008; JUNQUEIRA; CAMPOS, 1998; SURIANO et al, 2011). Apesar da relevância dos reservatórios no Brasil (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008), há

evidente falta de informações mais precisas sobre o uso de macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores nestes ambientes.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, desenvolveu um índice multimétrico para a comunidade litorânea de macroinvertebrados bentônicos de reservatórios. Tal índice inclui variáveis como riqueza taxonômica, índice de Shannon-Wiener, proporção de grupos tolerantes e o número de táxons considerados sensíveis. Com base nestas variáveis biológicas calcula-se um índice final e é feita a classificação dos corpos d'água em uma de cinco categorias (CETESB, 2012).

Tais estudos forneceram valiosa contribuição para as áreas de Ecologia e Ecotoxicologia, especialmente em vista do fato de que os ecossistemas são complexos e que o biomonitoramento das condições gerais é necessário. No entanto, as abordagens que consideram as classes e tentativas específicas para isolar os efeitos específicos de poluentes distintos ou agentes nocivos também são desejáveis para aumentar o nosso conhecimento sobre os seus efeitos na natureza e também para melhor delimitar o potencial bioindicador de diferentes organismos. Uma vez que uma abordagem mais genérica do estado ambiental é escolhida, torna-se difícil a discriminação entre os agentes nocivos à qual os organismos realmente estão respondendo ou ainda se existem quaisquer efeitos sinérgicos ou concorrentes (ZHANG; LIU, 2014).

Neste sentido, Zhang; Liu (2014), realizaram um estudo para verificar as respostas dos macroinvertebrados bentônicos baseando-se em uma abordagem de risco ecológico em relação à poluição por metais utilizando métricas funcionais e de tolerância. Esses autores avaliaram os efeitos da toxicidade do metal sobre os organismos do Lago Baiyangdian, China ao longo de um gradiente de impactos humanos. Estudos como este, são desejáveis porque fornecem um complemento importante para a abordagem mais geral, permitindo que sejam feitas previsões a partir de resultados mais precisos.

Ao testar as respostas dos BMI para a toxicidade de metais, espera-se que métricas e índices taxonômicos e não-taxonômicos variem de acordo com a toxicidade do metal na água e sedimentos (ZHANG; LIU, 2014). Partindo desse pressuposto, o presente trabalho baseia-se nas seguintes hipóteses: hábitos e sensibilidades distintos tendem a gerar respostas distintas nos organismos. Métricas e índices relacionados com a proporção de grupos tolerantes (ou seja, índices de dominância e índices com base em

táxons tolerantes) devem ser favorecidos sob maiores níveis de toxicidade. A densidade e a riqueza taxonômica devem diminuir com o aumento da toxicidade e a utilização de maior resolução taxonômica deverá resultar em maior sensibilidade dos índices do que medidas baseadas em resolução mais grosseira. Espera-se que os metais que apresentam toxicidade potencial elevada tenham maior influência sobre as comunidades de macroinvertebrados bentônicos e que a utilização de diferentes índices ou métricas permita a identificação da toxicidade exercida por diferentes elementos de forma complementar.

Ao considerar a teoria de nichos e sua relação com a competição interespecífica, espera-se que em ambientes com maiores valores de toxicidade ocorra a redução na abundância relativa de grupos sensíveis acompanhada do aumento dos mais tolerantes. Como resultado, relações complementares são esperadas, com o aumento na abundância relativa de um grupo ocorrendo concomitantemente à redução relativa do outro como resposta a uma mesma variável ambiental (Colas et al., 2014).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi testar os efeitos mistos de toxicidade de metais em sedimentos e água ao longo de diferentes reservatórios sobre a comunidade de macroinvertebrados bentônicos de acordo com índices e métricas com base em níveis distintos de resolução taxonômica, índices funcionais, abundância e tolerância. Com esta perspectiva, nosso objetivo é oferecer modelos que irão gerar parâmetros para uso em biomonitoramento ou futuras pesquisas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram coletadas amostras (Tabela 5.1) em três pontos com profundidade aproximada de 3m (3.23 ± 0.5) nas represas Jaguari-Jacaré; Cachoeira e Paiva Castro abrangendo cabeceira, meio e barragem – os reservatórios Jaguari e Jacaré foram considerados em conjunto pois não há mais separação física entre eles.

Tabela 5.1 - Localização georeferenciada (graus, minutos, segundos), nome do reservatório, data e sigla dos pontos de coleta

Reservatório	Sigla	Coordenadas	Data
Jacareí	JC1	22°57'13.02"S / 46°18'44.47"O	28/08/2013
Jacareí	JC2	22°58'18.62"S / 46°19'52.27"O	
Jaguari	JG1	22°54'45.87"S / 46°24'24.46"O	
Cachoeira	CA1	23° 0'34.68"S / 46°15'19.22"O	14/08/2013
Cachoeira	CA2	23° 0'36.63"S / 46°17'8.23"O	
Cachoeira	CA3	23° 4'10.29"S / 46°18'42.81"O	
Paiva Castro	PC1	23°19'10.92"S / 46°35'42.35"O	24/07/2013
Paiva Castro	PC2	23°19'35.37"S / 46°37'23.50"O	
Paiva Castro	PC3	23°19'47.32"S / 46°40'23.57"O	

3.2 Macroinvertebrados bentônicos (BMI)

Em cada ponto amostral, foram amostrados organismos bentônicos com uma draga tipo Ekman (área=208 cm²) lançada três vezes para composição de uma amostra cumulativa por ponto. O sedimento foi lavado sobre peneira com 0,2 mm de abertura e conservado em formaldeído 4%. Após triagem, as larvas de Diptera foram conservadas em álcool etílico 80% e demais organismos em formaldeído 4%.

Para identificação, foram montadas lâminas permanentes de larvas e Chironomidae e Oligochaeta. As larvas de Chironomidae foram montadas pelo método do bálsamo do Canadá, descrito por Epler (2001) com modificações, conforme capítulo 4. Os exemplares de Oligochaeta foram preparados da seguinte forma passando por banhos sucessivos com duração de 5 a 10 minutos cada de água destilada, álcool 70, 80, 90 e 100%. Posteriormente os exemplares foram mergulhados por mais 5 minutos em soluções de bálsamo do Canadá diluídas em álcool absoluto a concentrações sucessivamente maiores de bálsamo para serem finalmente montados em lâmina com bálsamo do Canadá puro. Não foram montadas lâminas de exemplares maiores como aqueles pertencentes ao gênero *Branchiura*.

Após secagem das lâminas, elas foram analisadas em microscópio óptico (Zeiss Axiovert 6.1) com aumento de até 1000x. Outros grupos taxonômicos foram analisados em estereomicroscópio com aumento de até 50x. A identificação taxonômica foi realizada geralmente em nível de gênero ou espécie com utilização das seguintes chaves de identificação e guias: Brinkhurst; Marchese (1992); Mansur et al. (2004); Marchese (2009); Borkent; Spinelli (2007) e Trivinho-Strixino (2011).

Uma vez feitas as identificações taxonômicas, métricas e índices taxonômicos, considerando-se os níveis de espécie / gênero, subfamília e família, bem como proporções de táxons tolerantes e medidas não-taxonômicas, que incluíram grupos funcionais e abundância foram calculados. O índice multimétrico para o macroinvertebrados da região sublitoral de reservatórios (CETESB, 2012) também foi calculado. Apenas os grupos taxonômicos que ocorreram em, pelo menos, uma amostra de cada reservatório foi considerada. As métricas biológicas e índices foram organizados por categoria (taxonômico ou não taxonômica) e por nível dentro de cada categoria (quadro 5.1).

Quadro 5.1 - Métricas e índices da comunidade de macroinvertebrados bentônicos

Categoria	Nível	Índices/Métricas	Descrição
Taxonômica	Espécie/Gênero	Riqueza (S)	Número de espécies (ou gêneros)
		Dominância (D)	Índice de Simpson
		<i>Limnodrillus hoffmeisteri</i> Claparède, 1862 (Lhof)	Abundância relativa
		<i>Polypedilum</i> sp (Poly)	
		<i>Tanytarsus</i> sp (Tnt)	
	Subfamília	Tubificinae (TUB)	
		Chironominae (CHN)	
		Tanypodinae (TNP)	
		Subfamília dominante (DSF)	Número de indivíduos da família mais abundante/número total de indivíduos
	Família	Número de subfamílias (SF)	Quantidade de subfamílias diferentes por amostra
		Chironomidae (CHD)	Abundância relativa
		Naididae (NAI)	
		Número de famílias (FAM)	Quantidade de famílias diferentes por amostra
Não taxonômica	Tolerância	Índice de Hilsenhoff para nível de espécie (HSI)	Índice calculado conforme descrito em Mandaville (2002)
		Proporção de táxons tolerantes (TOL)	Proporção de táxons com escores ≥ 7 de acordo com a tabela publicada em Mandaville (2002)
		Razão TNT: CHD (TNT:CHD)	Número de Tanytarsinae / Número de Chironomidae
	Funcional	Proporção de coletores-filtradores (CF)	Proporção de cada grupo funcional (CUMMINS; KLUG, 1979; MERRIT; CUMMINS, 1996)
		Proporção de coletores-catadores (CG)	
		Proporção de predadores (PRD)	
		Proporção de fragmentadores (SHR)	
		Proporção de raspadores (SCR)	
		Número de grupos funcionais (FUNC)	Número de grupos funcionais (CUMMINS; KLUG, 1978; MERRIT; CUMMINS, 1996)
		Dominância funcional (D.FUNC)	Índice de Simpson aplicado aos grupos funcionais
	Abundância	Densidade de organismos (Dens)	Número de organismos na amostra / área amostrada 0,063 m ²
	Multimétrico	ICB _{RES-SL}	Cálculo do índice multimétrico conforme sugerido em CETESB (2012)

3.3 Caracterização ambiental

A caracterização da água e dos sedimentos foi realizada com base nas proporções de sedimento inorgânico fino e grosseiro (FIS e CIS); matéria orgânica fina e grosseira (FOM e COM), concentrações dos metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos e na água próxima ao sedimento, pH, condutividade elétrica (Cond) e oxigênio dissolvido (DO) na água conforme descrito no capítulo 2 deste trabalho, nos mesmos pontos de coleta dos BMI.

3.4 Toxicidade

As unidades tóxicas (TU) para cada metal foram calculadas conforme a equação $TU = MC / TRV$ de acordo com SPRAGUE (1970) e CASTRO-CATALÁ et al. (2015), com modificações.

Onde MC é a concentração do metal no sedimento ou na amostra de água, e o TRV é o valor de referência para que a toxicidade do metal. Quando $TU > 1$ há indício de toxicidade e quanto maior este valor, mais tóxico é o meio. Os TRVs são mostrados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores de referência (TRVs) utilizados para cálculo de TU.

Elemento	Sedimento (mg/kg)	Água (mg/L)
	1400	0,087
As	6	0,15
Cd	0.6	0,0022
Cr	26	0,011
Cu	16	0,009
Ni	16	0,052
Pb	31	0,0025
Zn	110	0,118

Fonte: US-EPA (1999).

Legenda: Os TRV para água referem-se à porção dissolvida com exceção do Al e As

3.5 Análises estatísticas

Foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as toxicidades potenciais dos metais nas águas e sedimentos. Apenas os metais não correlacionados

foram considerados na elaboração dos modelos ($r < 0.70$). Nos casos em que foi verificada correlação, o metal com maior toxicidade geral, considerando-se todas as amostras, foi selecionado para entrar nos modelos.

Dado que estudos têm demonstrado que as variáveis biológicas consideradas neste trabalho também tendem a responder à eutrofização, testes t foram realizados comparando-se as variáveis biológicas com os teores de fósforo total e clorofila-a registrados por Pompêo (dados não publicados) em pontos próximos aos utilizados neste estudo a fim de verificar se alterações nestas variáveis poderiam influenciar a resposta biológica.

Um grupo de variáveis ambientais não relacionadas diretamente à toxicidade, a saber: pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e leitura do disco de Secchi em relação a água e teor de matéria orgânica fina e grosseira bem como proporção de partículas inorgânicas finas e grosseiras nos sedimentos foi considerado nos modelos como componente “neutro”. Tais medidas refletem a composição dos sedimentos, características físico-químicas da água e o estado trófico em sentido amplo.

Estas variáveis foram resumidas em um único gradiente, por meio de uma análise de componentes principais. A partir dos resultados desta análise, foram considerados os autovalores do componente 1 para representar este gradiente ambiental neutro.

Modelos conceituais foram gerados a partir de uma abordagem de modelos lineares com efeitos mistos. Este tipo de abordagem inclui tanto efeitos aleatórios (resultados de amostragem em ambientes distintos, por exemplo) quanto efeitos fixos (aqueles relacionados às variáveis de interesse), sendo, portanto, uma abordagem recomendada para desenhos amostrais em bloco ou aninhados. Assim sendo, no presente trabalho, cada Reservatório foi considerado como um bloco, que poderia exercer algum efeito aleatório sobre a variável dependente (dados biológicos). Desta forma, variações intrínsecas promovidas pelo desenho amostral, não são negligenciadas nos modelos com esta abordagem (LOGAN, 2010).

Os melhores modelos foram selecionados a partir de critérios provenientes da teoria da informação, utilizando-se valores de AIC - Akaike Information Criteria e parâmetros derivados. Métodos baseados na teoria da informação, permitem a quantificação das evidências com base em um banco de dados de interesse para cada

conjunto de hipóteses estatísticas definidas *a priori*. Tal abordagem fornece subsídios para comparação de todos os modelos possíveis a partir da variável preditora e todas as n variáveis descritoras.

Desta forma, com base na força de cada modelo concorrente, o melhor modelo (o mais parcimonioso com um mínimo de perda de informação) pode ser selecionado. De forma geral, os valores de AIC constituem uma medida de perda de informação decorrente da escolha de um determinado modelo em comparação com a realidade. Modelos com valores de AIC menores indicam, portanto, maior fidelidade a realidade e são, portanto, considerados a princípio como a “melhor hipótese”.

Outros parâmetros, derivados do AIC podem auxiliar na tomada de decisão e interpretação dos modelos. Os valores ΔAIC correspondem a diferença entre um modelo concorrente e aquele com menor AIC (considerado, *a priori* como o melhor).

Medidas importantes da força dos modelos são derivadas dos valores de ΔAIC . Uma delas, é a probabilidade de o modelo representar a realidade (w , 0-1 sendo 1 o valor do modelo com menor AIC), que mede a força da evidência. Outra medida mais prática, deriva desta e é a razão entre as evidências (w/w_0). Tal parâmetro fornece a informação sobre “quantas vezes” um modelo é melhor do que o outro. Comparando-se a evidência do modelo escolhido (w) contra um modelo reduzido, que não inclui qualquer variável exceto a constante do intercepto, (w_0) teremos uma medida capaz de indicar se o conjunto de variáveis preditoras é capaz de explicar a variável descritora e ainda o quão forte é o modelo selecionado. Para mais detalhes sobre seleção de modelos baseada na teoria da informação, recomenda-se a leitura do trabalho de Burnham et al. (2011).

No presente estudo, foram selecionados os 25 melhores modelos para explicar as variações observadas nos índices e métricas calculados a partir das amostras de macroinvertebrados bentônicos coletadas nos reservatórios Jaguari-Jacaré, Cachoeira e Paiva Castro. Os modelos basearam-se na caracterização da água e sedimentos com ênfase na toxicidade potencial por metais e metalóides.

Para cada variável biológica descrita na tabela 5.2 foi gerado um modelo global contendo o gradiente neutro e todos os metais com $TU > 1$ não correlacionados entre si. A partir dos modelos globais, outros 31 foram gerados para cada variável biológica, incluindo os respectivos modelos reduzidos. No total, foram testados 775 modelos.

A seleção de modelos baseou-se em parâmetros derivados do AIC e na importância (i_v) das variáveis (a proporção de vezes que esta variável foi relevante na explicação da variável descritora considerando-se os 32 modelos produzidos). Os seguintes critérios foram utilizados:

Apenas variáveis com $i_v \geq 0.50$ foram consideradas.

O melhor modelo (selecionado) deveria incluir, preferencialmente, todas as variáveis com $i_v \geq 0.50$.

A razão entre as evidências do melhor modelo Segundo critério (1) e (2) e do modelo reduzido, deveriam ser maiores do que dois para que o modelo fosse considerado “significante”. Tal critério garante que o modelo selecionado seja, ao menos, duas vezes mais forte que uma distribuição aleatória (modelo reduzido).

Como medida geral da importância de cada variável ambiental sobre os macroinvertebrados, foram calculadas as médias aritméticas dos valores de i_v para cada variável preditora considerando-se os modelos selecionados.

4 RESULTADOS

4.1 Comunidade de macroinvertebrados bentônicos

Foram identificadas, no total, 38 táxons pertencentes a oito subfamílias e sete famílias. Deste total, apenas três espécies, duas subfamílias e duas famílias atenderam ao critério de estarem presentes em todos os três reservatórios. Chironomidae e Naididae foram as famílias taxonômicas mais representativas, e Chironominae, Tanypodinae (Chironomidae) e Tubificinae (Naididae) constituíram as subfamílias selecionadas para os modelos conforme o critério de ocorrência. Os quironomídeos *Polypedilum* sp e *Tanytarsus* sp, bem como o tubificídeo *L. hoffmeisteri*, foram as espécies mais representativas.

Até cinco subfamílias foram registradas por amostra. Porém, em alguns pontos, foi registrada apenas uma única subfamília: JC2, CA1 e CA2. Os resultados quantitativos foram os mesmos ao se compararem o número de subfamílias com o número de famílias por amostra. Porém, apesar da semelhança quantitativa, a composição não foi a mesma, ou seja, as famílias foram constituídas por mais de uma subfamília, porém, de forma geral, apenas uma subfamília dentro de cada família esteve presente em cada reservatório, não sendo, necessariamente, as mesmas.

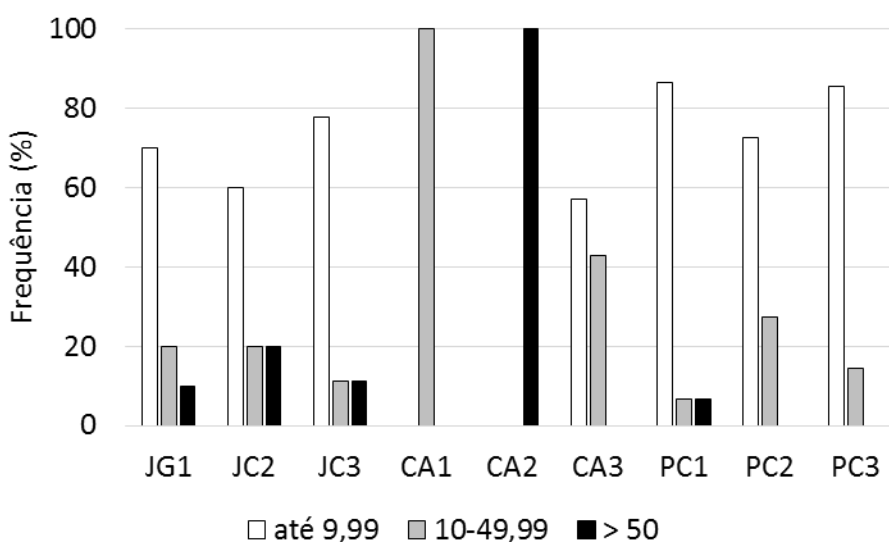
O quironomídeo *Polypedilum* sp foi a espécie predominante nas amostras do Cachoeira enquanto *Tanytarsus* sp prevaleceu no Jaguari-Jacareí. Foram registrados valores intermediários – em comparação com os *Polypedilum* sp e *Tanytarsus* sp - em relação à abundância relativa de *L. hoffmeisteri* nos reservatórios Jaguari-Jacareí e Paiva Castro. Os valores mais baixos de densidade foram registrados nas amostras provenientes do reservatório Cachoeira (96 ± 112 ind / m²). Com relação aos demais reservatórios, as densidades do Paiva Castro (833 ± 362) e Jaguari-Jacareí (935 ± 398) foram semelhantes.

Um maior número de espécies ocorreu em Paiva Castro (11-15) do que no Jaguari-Jacareí (5-10), enquanto os menores valores foram registrados nas amostras do Cachoeira (1-7). A dominância de espécies seguiu um gradiente de PC < JG-JC < CA. Com relação aos grupos funcionais houve uma distribuição aproximadamente equitativa dos organismos entre os grupos de coletores-filtradores (média = $30\% \pm 35$), predadores ($27\% \pm 35$) e coletores-catadores ($26\% \pm 29$) enquanto fragmentadores e, especialmente

os raspadores, foram mais raros, com exceção do predomínio de fragmentadores em CA2.

Houve predomínio de táxons raros (até 9,99% da amostra) em todos os locais, com exceção das amostras provenientes dos pontos CA1 e CA2 onde predominaram as categorias intermediária (10 a 49,99%) e dominante (> 50%). Apenas amostras do reservatório Paiva Castro (PC1 e PC3) tiveram proporção de espécies raras acima de 80% (figura 5.1).

Figura 5.1 – Frequência de ocorrência das categorias de abundância relativa



Fonte: Autoria própria.

A composição taxonômica por amostra consta nos quadros 5.2 e 5.3.

Quadro 5.2 – Composição taxonômica (Diptera) e abundância (n)

Ordem	Família	Subfamília	Gênero	Espécie	JG1	JC2	JC3	CA1	CA2	CA3	PC1	PC2	PC3
Diptera	Ceratopogonidae	Ceratopogoninae	<i>Culicoides</i>	<i>Culicoides sp</i>	0	0	0	0	0	0	0	2	1
	Chaoboridae	Chaoborinae	<i>Chaoborus</i>	<i>Chaoborus sp</i>	45	0	0	0	0	0	0	0	0
	Chironomidae	Chironominae	<i>Chironomus</i>	<i>Chironomus spp</i>	0	0	0	0	0	0	39	0	2
			<i>Cladopelma</i>	<i>C. forcipis</i>	1	2	0	0	0	0	2	2	2
			<i>Fissimentum</i>	<i>Fissimentum sp</i>	0	0	0	0	0	1	0	0	0
			<i>Goeldichironomus</i>	<i>Goeldichironomus sp</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	1
			<i>Lauterborniella</i>	<i>Lauterborniella sp</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	1
			<i>Paralauterborniella</i>	<i>Paralauterborniella sp</i>	0	0	2	0	0	0	0	0	0
			<i>Paratanytarsus</i>	<i>Paratanytarsus (cf) sp</i>	0	2	0	0	0	4	1	4	14
			<i>Phaenopsectra</i>	<i>Phaenopsectra sp</i>	0	0	0	0	0	0	1	0	0
			<i>Polypedillum</i>	<i>Polypedillum sp</i>	1	0	2	0	1	1	3	14	1
			<i>Saetheria</i>	<i>Saetheria sp</i>	3	3	5	0	0	2	0	0	0
			<i>Tanytarsus</i>	<i>T.caipira</i>	0	6	1	0	0	0	0	0	0
				<i>Tanytarsus sp</i>	0	31	28	0	0	3	0	0	3
				<i>T. fittkaui</i>	0	0	0	0	0	0	0	3	0
			<i>Xestochironomus</i>	<i>Xestochironomus sp</i>	0	0	0	0	0	0	3	0	0
		Tanypodinae	<i>Clinotanypus</i>	<i>Clinotanypus sp</i>	0	0	0	1	0	0	0	0	0
			<i>Coelotanypus</i>	<i>Coelotanypus sp</i>	0	0	0	0	0	1	0	2	8
			<i>Djalmabatista</i>	<i>D.pulchra</i>	0	0	0	0	0	0	0	10	0
				<i>Djalmabatista sp</i>	2	0	0	1	0	0	0	5	1
			<i>Procladius</i>	<i>Procladius sp</i>	1	0	0	0	0	0	0	3	0
			<i>Tanypus</i>	<i>Tanypus sp</i>	0	0	0	1	0	0	0	0	0

A distribuição dos grupos funcionais variou entre as amostras. O grupo de predadores foi predominante no Jaguari-Jacaré, os coletores-filtradores no Cachoeira e os coletores-catadores foram mais bem representados no Paiva Castro. Uma maior riqueza de grupos funcionais foi registrada nas amostras do Paiva Castro (Tabela 5.4).

A composição do grupo de organismos considerados “tolerantes” a partir das pontuações obtidas para cálculo do índice de Hilsenhoff, sendo considerados tolerantes aqueles com pontuação ≥ 7 (Mandaville, 2002), os seguintes gêneros / espécies foram incluídos nesta categoria: um Donacidae não identificado (ni) em nível mais restritivo; *Culicoides* sp; *Chaoborus* sp; *Chironomus* spp; *Fissimentum* sp; *Goeldichironomus* sp; *Coelotanypus* sp; *Djalmabatista pulchra* Johannsen, 1908; *Djalmabatista* sp1.; *Procladius* sp; *Tanypus* sp; Enchytraeidae ni.sp1; *Branchiura sowerbyi* Beddard, 1892; *L. hoffmeisteri* e *Limnodrilus neotropicus* Cernosvitov, 1939.

Os valores registrados para o índice proposto pela CETESB, ICB_{RES-SL} (CETESB, 2012) variaram entre 2,50 e 3,25. Esta variação não indica alteração de classe conforme proposto pela companhia. De acordo com a classificação proposta para o índice, todas as amostras seriam provenientes de um ambiente em condições “regulares”.

Tabela 5.4 – Métricas e índices biológicos

	JC1	JC2	JG1	CA1	CA2	CA3	PC1	PC2	PC3
Poly	0.01	0.00	0.04	0.00	1.00	0.07	0.04	0.30	0.03
Tnt	0.00	0.86	0.64	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.18
Lhof	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.14	0.00	0.03
Dens	1394	689	721	48	16	224	1234	737	529
S	10	5	9	3	1	7	15	11	14
D	0.34	0.55	0.41	0.33	1.00	0.21	0.29	0.17	0.14
TUB	0.38	0.00	0.02	0.00	0.00	0.07	0.22	0.04	0.03
CHN	0.06	1.00	0.84	0.00	1.00	0.86	0.65	0.46	0.64
TNP	0.03	0.00	0.00	1.00	0.00	0.07	0.00	0.44	0.27
DSF	0.52	1.00	0.84	1.00	1.00	0.85	0.65	0.46	0.64
SF	5	1	5	1	1	3	5	5	5
HIS	8.61	6.00	6.11	8.67	6.00	5.43	8.57	7.07	6.36
TOL	0.91	0.00	0.09	0.67	0.00	0.21	0.73	0.54	0.52
TNTCHD	0.00	0.88	0.76	0.00	0.00	0.67	0.02	0.24	0.62
CHD	0.09	1.00	0.84	1.00	1.00	0.93	0.65	0.89	0.91
NAI	0.39	0.00	0.09	0.00	0.00	0.07	0.35	0.04	0.03
FAM	5	1	5	1	1	3	5	5	5
DF	0.52	1.00	0.84	1.00	1.00	0.93	0.65	0.89	0.91
CF	0.00	0.88	0.67	0.00	0.00	0.57	0.01	0.13	0.46
CG	0.44	0.12	0.29	0.00	0.00	0.29	0.94	0.09	0.21
PRD	0.55	0.00	0.00	1.00	0.00	0.07	0.00	0.48	0.30
SHR	0.01	0.00	0.04	0.00	1.00	0.07	0.04	0.30	0.03
SCR	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
FUNC	3	2	3	1	1	4	4	4	4
D.FUNC	0.50	0.80	0.53	1.00	1.00	0.42	0.88	0.35	0.34
ICB _{RES-SL}	3.00	3.25	2.75	3.00	3.25	2.75	3.25	2.50	2.50

4.2 Caracterização ambiental e toxicidade

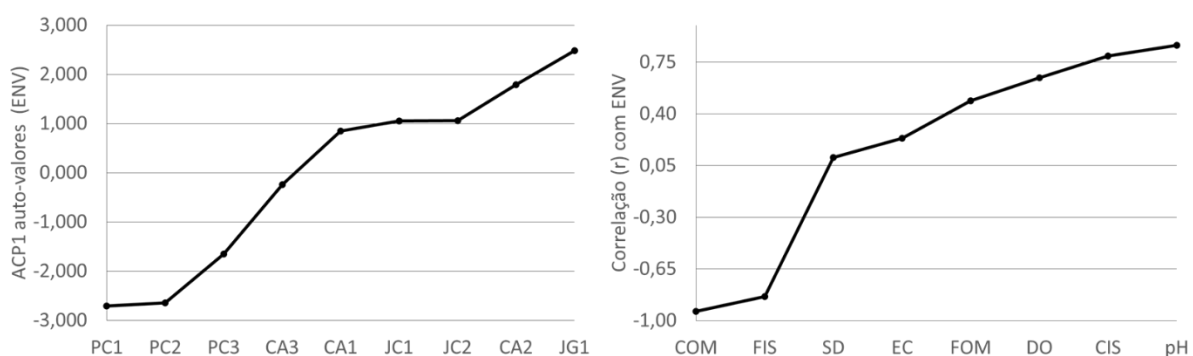
Os resultados indicam que as águas apresentaram pH próximo ao neutro (6.88 ± 0.52), oxigenação satisfatória (8.99 ± 1.54 mg/L) e temperaturas amenas (17.99 ± 0.59 °C). Os valores registrados para leitura do disco de Secchi foram, em média de 2.14 ± 0.63 m. Valores moderados de condutividade foram registrados (35.55 ± 5.34 µS/cm).

Com relação aos sedimentos, as amostras dos pontos JC1, CA1, PC1 e PC2 tiveram registradas proporções de matéria orgânica acima de 10%. O reservatório Paiva Castro teve registradas as maiores proporções de matéria orgânica mais grosseira ($>0,2$

mm). Nos pontos JC2, JC1 e CA2 houve predomínio da fração inorgânica grosseira nos sedimentos ($62.26 \pm 0.59\%$) enquanto nas amostras do Paiva Castro, predominaram as frações inorgânicas mais finas ($82.55 \pm 8.31\%$).

O componente principal 1 (ENV) que representa o gradiente ambiental “neutro” explicou 45,95% (broken stick = 34.73%) da variação observada e indica um gradiente de condições que variam entre os reservatórios. Assim sendo, o aumento do componente ENV ocorre quando há redução nas proporções de matéria orgânica grosseira (COM) e partículas inorgânicas finas (FIS) nos sedimentos associados ao aumento da proporção de sedimento inorgânico grosseiro (CIS) e valores de pH da água próxima aos sedimentos. (Figura 5.2).

Figura 5.2 – Resultados da Análise de Componentes Principais (ACP) referente ao gradiente “neutro” (ENV)



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Resultados referentes ao componente principal 1 da ACP realizada com as variáveis ambientais “neutras”: À esquerda são mostrados os autovalores do componente 1 e a esquerda os valores dos coeficientes de correlação de Pearson entre estas variáveis e o ACP1 (ENV).

Os metais e metaloides Al, As, Cd, Cu e Cr estiveram presentes em uma ou mais amostras de sedimentos a concentrações que indicam toxicidade potencial ($TU \geq 1$). Ademais, Al, Cr e Cu também apresentaram valores indicativos de toxicidade nas amostras de água. As concentrações de As, Cd, Ni e Pb na água estiveram abaixo do limite de quantificação (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Toxicidade potencial em unidades tóxicas (TU)

		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Sedimento	JC1	5,4	1,4	0,1	1,5	1	0,8	0,7	0,8
	JC2	3,8	0,9	0,1	2,6	0,8	0,9	0,4	0,4
	JG1	4,4	1,1	0,5	1,7	0,7	0,8	0,5	0,7
	CA1	5,0	1,4	0,1	1,8	1,6	1,2	0,7	0,7
	CA2	2,2	0,7	0,0	1,5	0,6	0,6	0,2	0,4
	CA3	1,9	0,7	0,0	1,2	0,8	0,7	0,3	0,3
	PC1	1,3	0,9	0,1	0,7	1,3	0,5	0,4	0,5
	PC2	4,2	1,6	1,1	1,2	2,6	0,9	1,0	0,8
	PC3	1,1	0,5	0,3	0,9	0,9	0,5	0,5	0,3
	LQ (mg/kg)	0,001	0,052	0,003	0,002	0,003	0,012	0,023	0,005
Água	JC1	177,4	< LQ	< LQ	1,1	2,9	< LQ	< LQ	0,8
	JC2	39,4	< LQ	< LQ	0,5	< LQ	< LQ	< LQ	0,1
	JG1	13,1	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	0,2
	CA1	18,3	< LQ	< LQ	0,3	< LQ	< LQ	< LQ	0,5
	CA2	1,6	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,3
	CA3	38,2	< LQ	< LQ	0,6	< LQ	< LQ	< LQ	0,4
	PC1	7,2	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,2
	PC2	5,5	< LQ	< LQ	0,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,4
	PC3	2,4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0
	LQ (mg/L)	0,001	0,039	0,002	0,001	0,001	0,006	0,025	0,001

Foram observadas correlações entre a toxicidade potencial dos metais nos sedimentos e algumas variáveis do gradiente neutro (ENV) conforme descrito no capítulo 2 deste trabalho, a saber (Tabelas 2.5 e 2.8): As-FOM, Al-FOM, Cu-COM, Cd-COM, Cu-FIS, Cu-CIS, Cr-FIS e Cr-CIS.

Comparando-se os valores de TU dos diferentes metais nos sedimentos, foram registradas correlações entre Cu-As ($r = 0,72$), As-Cd (0.75) e As-Al (0.84). Como resultado, os dados referentes à toxicidade por As não foram considerados nos modelos devido aos menores valores apresentados para este metaloide em relação aos de Cu. Dado que Cd apresentou $TU \geq 1$ em apenas uma amostra, esta variável também não foi considerada nos modelos. Já com relação às análises da água, apenas o Al apresentou

TU $\geq$ 1 em mais de uma amostra não estando correlacionado com nenhuma outra variável abordada neste estudo.

4.3 Interações entre o componente biótico e abiótico e os modelos lineares de efeitos mistos

Comparando-se os dados referentes ao estado trófico com as variáveis biológicas consideradas neste estudo, observa-se que a trofia dos reservatórios não variou suficientemente para influenciar as métricas e índices referentes aos macroinvertebrados bentônicos (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 – Resultados da ANOVA comparando variáveis relacionadas ao estado trófico às variáveis biológicas

	PT	CL	IET
Poly	0,75	0,51	0,96
Tnt	0,77	0,99	0,42
Lhof	0,20	0,03	0,72
S	0,59	0,86	0,97
D	0,27	1,00	0,58
TUB	0,20	0,02	0,62
CHN	0,83	0,22	0,99
TNP	0,31	0,54	0,38
DSF	0,94	0,39	0,93
SF	0,67	0,63	0,41
CHD	0,12	0,00	0,30
NAI	0,42	0,09	0,60
FAM	0,67	0,63	0,41
DF	0,38	0,05	0,40
HIS	0,82	0,31	0,86
TOL	0,90	0,26	0,76
TNTCHD	0,78	0,65	0,68
CF	0,94	0,75	0,68
CG	0,85	0,70	0,99
PRD	0,96	0,54	0,75
SHR	0,75	0,51	0,96
SCR	0,49	0,62	0,43
FUNC	0,41	0,89	0,76
D.FUNC	0,85	0,67	0,66
DENS	0,36	0,08	0,49

Legenda: PT = fósforo total, CL = clorofila a, IET = índice de estado trófico médio.

Considerando-se todos os modelos selecionados, a variável abiótica mais frequente nos modelos foi a toxicidade do alumínio na água (Al_w) com $i_v \geq 0,50$ em 13 de um total de 25 modelos selecionados. A seguir, as variáveis preditoras mais frequentes foram: a toxicidade promovida pelo cromo dos sedimentos (Cr_s, 12 modelos), por alumínio nos sedimentos (Al_s, 10 modelos) e a toxicidade por cobre nos sedimentos (Cu_s, 9 modelos). O gradiente neutro foi incluído em sete modelos (Tabela 4.7). Sete variáveis biológicas não responderam a nenhuma das variáveis ambientais consideradas neste estudo ou não foram suficientemente fortes para produzir modelos preditivos melhores que os modelos reduzidos: TNP, HIS, TNT:CHD, CF, CG, SCR e D.FUNC.

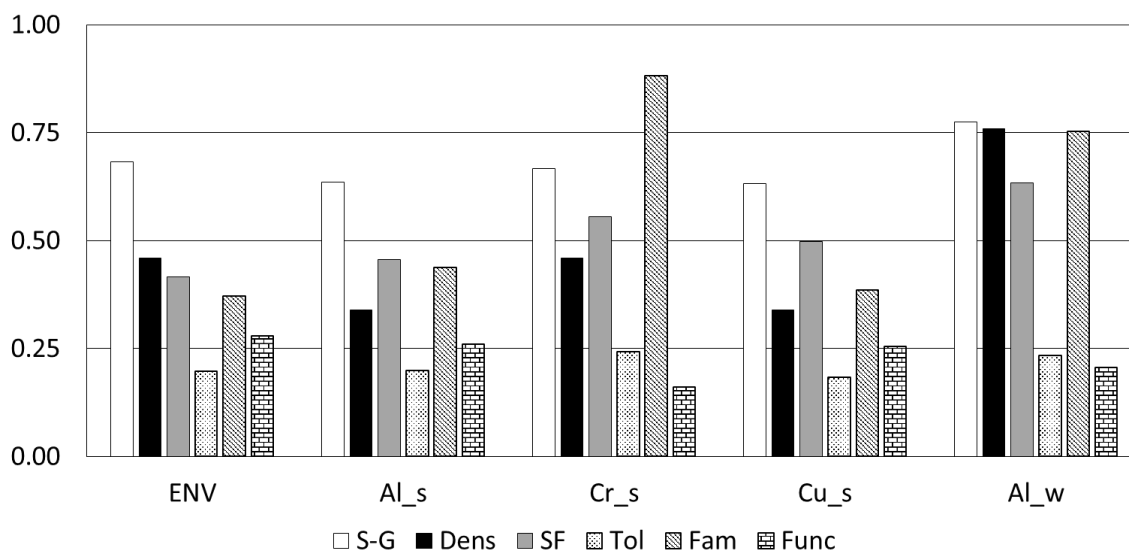
Tabela 5.7 – Modelos selecionados

VD	Intercepto	ENV	Al_s	Cr_s	Cu_s	Al_w	w	w ₀	w/w ₀
Poly	0.161	-0.347 (0.98)	0.614 (0.98)		1.607 (0.98)	-0.005 (0.95)	0.99	0.08	13.19
Tnt	-0.017		-0.023 (0.53)	0.370 (0.78)	-0.144 (0.58)	-0.002 (0.61)	1.00	0.08	13.39
Lhof	0.125			-0.080 (0.87)		0.001 (1.00)	1.00	0.00	1609.21
S	17.74	-3.234 (0.98)	3.130 (0.95)	-5.951 (1.00)	-8.714 (0.96)	-0.029 (0.94)	1.00	0.00	3209.92
D	0.494	0.227 (0.77)	-0.163 (0.56)		0.365 (0.51)		1.00	0.27	3.68
TUB	0.188			-0.118 (0.87)		0.002 (1.00)	1.00	0.00	1349.51
CHN	1.374	0.251 (0.99)	-0.740 (1.00)		1.473 (0.99)	-0.001 (0.97)	1.00	0.00	4788.63
TNP	-2.75		0.049 (0.56)		0.279 (0.67)		0.27	0.24	1.14
DSF	0.65			0.224 (0.91)	-0.133 (0.78)	-0.001 (0.87)	1.00	0.00	259.05
SF	7.705		0.269 (0.53)	-3.537 (0.99)			1.00	0.01	136.73
CHD	0.66			0.214 (0.92)		-0.005 (1.00)	1.00	0.00	3552.83
NAI	0.263			-0.152 (0.74)		0.002 (0.85)	1.00	0.04	24.11
FAM	7.705		0.269 (0.53)	-3.537 (0.99)			1.00	0.01	136.73
DF	0.674			0.178 (0.88)		-0.002 (0.83)	1.00	0.01	86.44
HIS	6.98						0.64	0.64	1.00
TOL	0.558	-0.162 (0.59)	0.210 (0.60)	-0.387 (0.73)	-0.273 (0.55)	0.001 (0.70)	0.44	0.04	10.55
TNTCHD	0.355						1.00	1.00	1.00
CF	0.162			0.244 (0.61)	-0.186 (0.50)		0.55	0.68	0.81
CG	0.262	-0.215 (0.56)		-0.196 (0.57)	-0.070 (0.53)		0.53	0.41	1.30
PRD	-0.327		0.097 (0.63)		0.244 (0.57)		1.00	0.35	2.90
SHR	0.161	-0.347 (0.98)	0.614 (0.98)		1.607 (0.98)	-0.005 (0.95)	0.99	0.08	13.19
SCR	0.001						0.62	0.62	1.00
FUNC	4.328	-0.287 (0.70)		-0.991 (0.53)			1.00	0.17	5.99
D.FUNC	0.645						1.00	1.00	1.00
DENS	465.7					4.624 (0.76)	1.00	0.17	6.05
ICB _{RES-SL}	2.917						1.00	1.00	1.00

Legenda: São exibidas as variáveis descritoras (VD), os interceptos de cada modelo bem como os coeficientes das variáveis preditoras com $i_v \geq 0,5$ (os valores de i_v são exibidos nos parênteses). Também são fornecidas as probabilidades dos modelos selecionados (w), dos modelos reduzidos (w₀) e a razão w/w₀ para cada variável biológica. Os valores em negrito identificam que não foi possível a obtenção de um modelo confiável para dada variável biológica.

A partir das médias dos valores de i_v considerando-se apenas os modelos selecionados, a toxicidade por alumínio na água e por cromo nos sedimentos podem ser consideradas como as variáveis ambientais de maior peso sobre a estrutura das comunidades de macroinvertebrados estudadas. O gradiente neutro não foi relevante ($i_v < 0,50$) em relação a densidade de organismos e métricas baseadas no nível taxonômico de família (Figura 5.3).

Figura 5.3 – Importância i_v média por nível



Fonte: Autoria própria.

Legenda: Médias dos valores de i_v por nível (conforme divisão proposta no quadro 5.1). S-G = nível taxonômico de espécie/gênero, Dens = densidade, SF = nível taxonômico de família, Tol = métricas baseadas em tolerância, Fam = nível taxonômico de família e Func = métricas baseadas no nível funcional.

5 DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Ambiental e Toxicidade

O gradiente ambiental “neutro” - tamanho dos grãos dos sedimentos, proporção de matéria orgânica e pH da água – teve importância significativa sobre a estrutura das comunidades de macroinvertebrados. Além disso, um gradiente bem estabelecido pôde ser observado entre os diferentes reservatórios. Estudos anteriores já haviam demonstrado a relevância de algumas destas variáveis sobre a composição e distribuição dos macroinvertebrados (BEGHELLI et al., 2012; JONES et al., 2012).

Além disso, alterações nestas variáveis tendem a alterar a distribuição e biodisponibilidade dos metais no meio (FAN et al., 2014; HE et al., 2012). As correlações observadas entre as variáveis “neutras” e a toxicidade potencial dos metais e metaloides analisados corroboraram com esta premissa, indicando as relações entre a composição dos sedimentos (tamanho predominante do grão e proporção de matéria orgânica grosseira) e a concentração dos metais. Neste sentido, a caracterização dos sedimentos com relação às proporções de COM, CIS e FIS têm sido relacionadas à integridade da vegetação ripária uma vez que ela contribui para a determinação da composição dos sedimentos a partir da chuva de detritos além de funcionar como barreira mecânica à entrada de partículas do entorno na água (NAIMAN; DÉCAMPS, 1997).

Em relação a toxicidade dos sedimentos, dois grupos principais podem ser distinguidos: um grupo de baixa toxicidade, constituído pelos pontos PC1, PC3, CA2 e CA3 e outro de toxicidade mais elevada compreendendo os pontos do reservatório Jaguari-Jacareí e os pontos PC2 e CA1. Apesar do ponto PC2 poder ser considerado em conjunto com os do Jaguari –Jacareí e CA1 em relação à toxicidade geral, há uma forte distinção em termos qualitativos. A toxicidade dos sedimentos do ponto PC2 está relacionada aos metais Cu e Cd enquanto os principais poluentes do JC-JG e CA1 são o alumínio e o cromo.

A toxicidade das águas esteve relacionada principalmente ao alumínio, que esteve presente a concentrações elevadas, acima dos valores de referência (TRV = 0,077 mg/L) em todas as amostras. Neste sentido, a toxicidade por alumínio na água variou de 1,6 no ponto CA2 a 177,4 TU no JC1. Estes resultados indicam que as concentrações de Al na água nestes pontos estão bem acima dos limites para LEL (*lowest effect level*) ou ERL (*effects range low*) observados em ensaios toxicológicos conforme US-EPA (1999). The highest values were concentrated upstream where there is a lower proportion of natural forests (WHATELLY; CUNHA, 2007) and a proximity to a traffic-intensive road that promoted industrialization (OLIVEIRA et al., 2008). Both the road (Bhattacharya et al., 2013) and the industrial park (JOHNSON; SCHEWEL; GRAEDEL, 2006) may have favored the pollution of the headwater reservoirs with Cr and Al.

Em relação à situação específica do ponto PC2, notadamente distinta dos demais, inclusive daqueles que pertencem ao mesmo reservatório, esta deve relacionar-se a

outros fatores além do impacto antrópico como fluxo d'água, presença de macrófitas aquáticas e vegetação do entorno. Este ponto amostral localiza-se em uma baía onde foi verificada a presença de macrófitas aquáticas bem como presença de vegetação ripária mais densa e desenvolvida em comparação com os outros pontos amostrais.

Acredita-se que estas peculiaridades possam ter contribuído para a promoção do acúmulo de metais e matéria orgânica devido à redução de fluxo e maiores taxas de sedimentação (MARTINS et al., 2015). Ademais, as correlações positivas observadas entre os metais Cu e Cd com e FIS podem ser interpretadas como indicativas da tendência que estes metais têm de se adsorverem a estas frações do sedimento, especialmente elevadas neste ponto amostral (DEMIRAK et al., 2012; MARTINS et al., 2015). Além disso, apesar do reservatório Paiva Castro estar localizado na região com as maiores proporções de vegetação natural, esta área também está sujeita aos efeitos de sua urbanização mais intensa em relação aos outros reservatórios. Uma situação comum em ambientes aquáticos próximos a áreas urbanizadas é a poluição por múltiplos metais (ZHANG; LIU, 2014).

5.2 Respostas biológicas

Observa-se que, com exceção dos pontos CA1 e CA2 onde houve o registro de abundâncias muito reduzidas, há maior ocorrência de espécies raras. As espécies dominantes (abundância relativa > 50%) no reservatório Jaguari-Jacareí, foram aquelas com hábito predador e maior mobilidade (*Chaoborus* sp e *Tanytarsus* sp). Nos demais pontos, com exceção dos pontos CA1 e CA2 onde a abundância foi muito baixa. Não foram registradas espécies com abundância relativa acima de 50% a não ser no ponto PC1 (*Chironomus* sp). Todavia, esta espécie esteve limitada a este ponto e ao PC3.

Além disso, destaca-se a importância dos Diptera, notadamente larvas de Chironomidae como principais componentes da riqueza taxonômica e abundância registradas, seguido pelos “Oligochaeta” que predominaram no ponto JG1. O predomínio destes dois grupos taxonômicos em reservatórios tropicais é um padrão já bem estabelecido (BEGHELLI et al., 2014; TUPINAMBÁS et al., 2015).

Com relação aos efeitos da trofia sobre o componente biológico, os resultados dos testes-*t* indicam ausência de relação entre as variáveis consideradas neste estudo. Conforme mencionado, outros estudos já demonstraram a relação de algumas das variáveis biológicas consideradas aqui (TOL, HIS, proporção de *Limnodrilus* ou tubificídeos, riqueza de espécies e dominância) à eutrofização ou uma condição geral do meio (BEGHELLI et al., 2014; QIN et al., 2014). Considerando o exposto, os resultados obtidos em relação à trofia são, possivelmente, mais uma consequência da pequena variação observada no estado trófico entre os pontos amostrais do que uma verdadeira ausência de relação entre as variáveis.

Além disso, em um senso amplo, a eutrofização está relacionada a um conjunto de condições, que estão mais estreitamente relacionadas ao ambiente onde vivem os macroinvertebrados bentônicos do que as concentrações de fósforo, nitrogênio ou clorofila da água superficial. Além destes fatores, a eutrofização também se relaciona com as proporções de matéria orgânica nos sedimentos, as concentrações de oxigênio dissolvido no fundo, alterações de pH e a morte de macrófitas (TAKAMURA et al., 2009; NELSON; STEINMAN, 2013; QIN et al., 2013). As três primeiras variáveis mencionadas (matéria orgânica, oxigênio e pH) também foram consideradas neste estudo apesar do oxigênio não ter apresentado variação significativa.

As comunidades de macroinvertebrados, responderam à toxicidade por metais na água por Al e nos sedimentos por Al, Cr e Cu. Ademais, o componente ENV constituído por COM, FIS, CIS e pH foi relevante na construção dos modelos, ajudando a explicar a variação de sete de um total de 25 variáveis biológicas.

Algumas novidades foram obtidas neste estudo e as diferenças em relação a outros similares devem ser destacadas: Zhang e Liu (2014) realizaram um estudo abrangente, focado nas comunidades de macroinvertebrados bentônicos e perifíton e suas respostas à um gradiente ambiental que incluiu diferentes níveis de poluição por metais. Estes autores, utilizaram a abordagem de risco ecológico (ex. unidades tóxicas) para verificar os efeitos dos impactos antrópicos em três habitats distintos.

Zhang e Liu (2014) verificaram a correlação de métricas relacionadas aos macroinvertebrados com um índice de risco ecológico para metais nestes três habitats. Em comparação com o presente estudo, o estudo de Zhang e Liu tem a vantagem de ser mais abrangente, uma vez que incluiu diferentes condições de estresse ambiental e utilizou diferentes grupos de organismos como indicadores. No entanto, o presente estudo, desenvolvido em represas do Sistema Cantareira, apresentou novas contribuições por ser mais específico. Primeiramente, o trabalho de Zhang e Liu (2014) incluiu muitas fontes de variação como sazonalidade e poluição orgânica, o que dificulta a interpretação dos dados. Além disso, o padrão de condições ambientais estudado por eles (a toxicidade provocada por diferentes elementos metálicos apresentou um padrão similar) e sua abordagem estatística, não permitiram a distinção dos efeitos específicos de cada metal ou da toxicidade dos metais das demais variáveis ambientais.

Assim sendo, o presente estudo proporcionou a compreensão de efeitos mais específicos considerando-se a toxicidade de elementos distintos nos sedimentos e nas águas considerando-se ainda, os efeitos aleatórios dos reservatórios e outras características ambientais relevantes (ENV). Ademais, a toxicidade promovida pelos diferentes elementos metálicos na água ou nos sedimentos do Sistema Cantareira, não apresentaram um padrão homogêneo, de tal forma que os efeitos das toxicidades promovidas por Al_w, Al_s, Cu_s e Cr_s puderam ser distinguidos.

Uma vez que as variáveis biológicas consideradas neste estudo se basearam em proporções ao invés de abundância bruta, com exceção da densidade e número de táxons, assume-se que qualquer relação positiva entre um grupo taxonômico em específico ou grupo funcional com a toxicidade por qualquer metal, não seja consequência de um eventual benefício sobre a variável biológica. Ao contrário, acredita-se ser mais plausível que tal situação, quando observada, seja consequência da redução proporcional de outros grupos mais sensíveis (MILNER et al., 2016).

Efeitos depressores do alumínio presente na água foram observados em diferentes táxons: *Tanytarsus* sp e *Polypedilum* sp (Chironomidae: Chironominae), ao passo que as proporções de *L. hoffmeisteri* (Naididae: Tubificinae) variaram

positivamente em função da toxicidade por Al_w. Por outro lado, a toxicidade promovida por cromo nos sedimentos aparentemente favoreceu a abundância relativa de *L. hoffmeisteri* em detrimento de *Tanytarsus* sp sem afetar, porém, as larvas de *Polypedilum* sp. Estas relações indicam que as variáveis Tnt e Lhof podem ser complementares como bioindicadoras da toxicidade de metais. A explicação biológica para tanto pode estar relacionada aos diferentes hábitos destes organismos. Características como estratégia de fuga, mecanismos fisiológicos de “avoidance”, o grau de exposição aos sedimentos ou água bem como hábitos alimentares (MÉNDEZ-FERNÁNDEZ; MARTÍNEZ-MADRID; RODRIGUEZ, 2013; CLEMENTS et al., 2015; HE et al., 2015) auxiliam a compreensão destas relações entre a abundância destes organismos e a toxicidade por Al_w e Cr_s.

Resultados provenientes de ensaios ecotoxicológicos relacionados ao Alumínio na água (SHUHAIMI-OTHMAN et al., 2011; SHUHAIMI-OTHMAN et al. 2012) e cromo nos sedimentos (FLORES-TENA; MARTÍNEZ-TABCHE, 2001; CAMPAGNA et al., 2013) corroboram com os resultados do presente estudo em relação aos efeitos dos metais sobre as abundâncias de *L. hoffmeisteri*, *Polypedilum* sp e *Tanytarsus* sp.

Neste sentido, é possível verificar maior sensibilidade de larvas de Chironomidae (*Chironomus javanus*, LC₅₀ 96h = 0,17 mg/L) ao alumínio na água (SHUHAIMI-OTHMAN et al., 2011) em comparação com um oligoqueta aquático (*Nais elinguis*, LC₅₀ 96h = 3,87 mg/L) (SHUHAIMI-OTHMAN et al. 2012). Por outro lado, a sensibilidade oposta (FLORES-TENA; MARTÍNEZ-TABCHE, 2001; CAMPAGNA et al., 2013) é verificada em sedimentos artificialmente poluídos por cromo (*Chironomus sancticaroli*, LC₅₀ 96 h = 340,96 mg/kg; *L. hoffmeisteri*, LC₅₀ 96 h = 5.11 mg/kg).

Polypedilum sp e *Tanytarsus* sp são quironomídeos com hábito escalador. Espécies escaladoras podem mover-se verticalmente em hastes (e.g. galhos, macrófitas) o que implica em menor contato com o sedimento do que outros macroinvertebrados como *L. hoffmeisteri*, que possui hábito escavador-coletor, ou seja, enterram-se diretamente nos sedimentos e ingerem partículas orgânicas e inorgânicas da água e dos sedimentos (HEINO, 2008). Considerando-se estas características, os espécimes de *L. hoffmeisteri* analisados neste trabalho, estão mais expostos aos efeitos do cromo do que

as duas espécies de Chironomidae mencionadas, dada a correlação deste metal com as frações grosseiras dos sedimentos.

A importância do gradiente ambiental neutro sobre a abundância relativa de *Polypedilum* sp provavelmente é uma consequência de seu hábito alimentar fragmentador, o que deveria promover um maior peso deste gradiente, considerando-se que ele inclui a proporção de matéria orgânica grosseira (COM) (HEINO, 2008). Ademais, esta distinção entre *Polypedilum* sp e *Tanytarsus* sp também auxilia a compreender o aumento relativo de *Polypedilum* sp onde há maiores concentrações de Cu nos sedimentos, dado que este está correlacionado com COM. Já a relação destes quironomídeos com Al_s, precisa ser melhor investigada, sendo que sensibilidade diferencial ou competição por substrato poderiam são algumas explicações possíveis.

As principais famílias e subfamílias exibiram padrões similares em relação a Al_w e Cr_s. A família Naididae e a subfamília Tubificinae apresentaram exatamente o mesmo padrão em relação aos metais apesar de haver variação taxonômica em relação à composição de espécies dentro de cada nível. Tal resultado é, provavelmente, consequência de uma menor variedade de hábitos nestes grupos em comparação com Chironomidae. Os quironomídeos também tiveram padrões similares, porém, com maior variação entre as diferentes espécies ou ao considerarem-se diferentes resoluções taxonômicas. Desta forma, no presente estudo, as diferentes espécies de Chironomidae bem como as proporções de Chironominae ou Chironomidae foram negativamente impactadas pela toxicidade do alumínio presente nas águas.

Por outro lado, ressalta-se que ao utilizar-se a resolução taxonômica mais restritiva, observou-se maior sensibilidade. *Tanytarsus* sp foi a espécie mais sensível, e sua abundância relativa foi negativamente influenciada por Al_s, Cu_s e Al_w, porém, positivamente por Cr_s. Já as larvas de *Polypedillum* sp podem ser consideradas espécies mais resistentes tendo respondido negativamente apenas ao Al_w, porém positivamente a Al_s e Cu_s. Tais padrões são complementares em relação à toxicidade por metais (considerando-se os valores de TU), porém, são congruentes em relação ao Al_w assim como as abundâncias relativas de Chironomidae (CHD) e Chironominae

(CHN). Considerando-se o nível de subfamília, a abundância relativa de Chironominae foi negativamente influenciada pelo alumínio presente nos sedimentos (Al_s) tal como o foi a de *Tanytarsus* sp e, portanto, o padrão observado nesta subfamília deve ter grande influência da proporção de *Tanytarsus* sp que contribuiu com 33% do total de Chironominae enquanto *Polypedilum* sp, que não foi sensível a este poluente, contribuiu com apenas 10% do total de Chironominae. Sendo um grupo taxonômico mais abrangente, a família Chironomidae foi sensível apenas ao metal de maior toxicidade (TU), o alumínio na água que também afetou os demais táxons inclusos nesta família.

Como consequência desta variação, análises de biomonitoramento para metais baseadas nos níveis taxonômicos de família ou subfamília perderiam a informação dos efeitos depressores do Cu_s sobre alguns macroinvertebrados. De forma genérica, há progressiva perda de informação no sentido da resolução taxonômica mais abrangente para a menos abrangente considerando-se os quironomídeos. Neste sentido, a inclusão de outras espécies com hábitos e fisiologias distintas nos agrupamentos mais abrangentes podem, portanto, resultar na perda de informação em relação aos contaminantes menos tóxicos.

Tal conclusão, porém, não se aplica aos oligoquetas. Observa-se pelos resultados obtidos que o nível de identificação não resultou em diferenças significativas para o biomonitoramento de metais. Porém, ressalta-se que outros estudos já demonstraram que o nível de identificação de espécie varia em função de outros impactos como interferência antrópica no sentido amplo, alterações de fluxo, poluição orgânica e poluição por agroquímicos (BEHREND et al., 2012; OOSTEROM et al., 2015).

A riqueza de espécies, densidade e dominância são medidas que tendem a refletir as condições gerais do ambiente. Neste sentido, além dos efeitos dos impactos antrópicos, o número de táxons tende a variar em função da heterogeneidade ambiental (EPELE; MISERENDINO; BRAND, 2012; RAGONHA; TAKEDA, 2014). Em sentido amplo, maiores valores de riqueza são esperados em ambientes mais heterogêneos enquanto ambientes homogêneos tendem a ser habitados por comunidades com menor riqueza e maiores valores de dominância, esta última sendo reflexo do predomínio de um

pequeno número de táxons melhores adaptados a uma condição específica ou que são melhores competidores em uma situação de estresse ambiental (COLAS et al., 2014).

A riqueza de espécies, foi a medida biótica mais sensível a toxicidade geral. Neste sentido, os resultados obtidos corroboraram com a hipótese de que a toxicidade por metais reduz a riqueza. Esta variável biológica foi negativamente influenciada pelas toxicidades de todos os metais analisados, com exceção do alumínio presente nos sedimentos. Já o índice de dominância, não variou conforme o previsto. Apesar da dominância ter variado em um padrão oposto ao da riqueza em relação ao Al_s e Cu_s, este índice foi menos sensível à toxicidade do que o primeiro. Ademais, o gradiente neutro teve grande influência tanto sobre a riqueza quanto dominância, indicando o aumento da riqueza e redução da dominância nos ambientes com sedimento mais heterogêneo, com maior conteúdo de matéria orgânica grosseira e proporções de sedimento inorgânico fino. Considerando-se a riqueza taxonômica em nível de família ou subfamília, observam-se respostas mais específicas em comparação com o nível de espécie. A toxicidade por Cr_s provocou a redução da riqueza em todos os níveis considerados.

As proporções de famílias ou subfamílias dominantes nas amostras, também variaram positivamente em função da toxicidade por Cr_s, porém, maiores valores de Al_w promoveram sua redução. Considerando-se apenas o nível de subfamília, os valores de DSF também variaram negativamente em função do cobre nos sedimentos. Algumas considerações a respeito da composição taxonômica devem ser feitas para a melhor compreensão destes padrões. A família Chironomidae, foi a mais abundante em todas as amostras sendo composta por duas subfamílias (Chironominae e Tanypodinae) sendo Chironominae a mais abundante e dispersa ao longo dos pontos amostrais. Esta subfamília, compreende as duas espécies mais abundantes: *Tanytarsus* sp e *Polypedilum* sp, sendo a primeira de maior abundância relativa. A terceira espécie em abundância é um oligoqueta, *L. hoffmeisteri* (Naididae: Tubificinae), que pertence a outra ordem e, portanto, a outra família.

Considerando-se o exposto bem como as os modelos selecionados, é possível concluir, que a espécie dominante (*Tanytarsus* sp), exerceu forte influência sobre as métricas DF e DSF de tal forma que as três métricas variaram positivamente em relação à toxicidade de cromo nos sedimentos. A partir disto, conclui-se que DF e DSF foram métricas redundantes. Por outro lado, a situação poderia ser diferente caso houvesse maior variação em relação à família ou subfamília dominante. Estudos futuros que incluam este tipo de variação nas análises podem representar importante contribuição para a compreensão de como tais métricas biológicas respondem à toxicidade por metais.

Em relação aos dados de densidade de organismos, eles não corroboram com a hipótese de que o aumento da toxicidade provocaria a redução dos mesmos. A variação positiva da densidade em função de Al_w, que representou os maiores valores de TU, devem ser melhor investigados. Duas hipóteses poderiam explicar tal resultado: a primeira seria de que esta relação está refletindo algum outro fator ambiental não considerado neste trabalho. A segunda hipótese para compreensão desta relação baseia-se no uso de estratégias do tipo r ou K. De acordo com esta abordagem, a abundância numérica deve ser favorecida em detrimento da abundância em biomassa em ecossistemas impactados (ISMAEL; DORGHAM, 2003; DIAS; TEJERINA-GARRO, 2010) o que explicaria o favorecimento da métrica densidade, baseada em número de indivíduos.

A variação dos índices baseados em uma suposta tolerância, não corroborou a hipótese inicial. Ademais, esta classe de variáveis biológicas não pôde ser considerada como adequada para o biomonitoramento da toxicidade por metais. Tanto o índice de Hilsenhoff index quanto a razão TNT: CHD não apresentaram nenhum padrão de variação em função das variáveis ambientais abordadas neste estudo. Todavia, a proporção de organismos “tolerantes” (score ≥ 7) apresentou um padrão aumento em função da toxicidade promovida por alumínio, indicando sensibilidade da variável biológica a este elemento considerando-se que se espera o aumento nos valores de TOL em situações sob estresse ambiental. Porém, interações negativas foram verificadas em relação a outros metais, indicando que a utilização de espécies “tolerantes” à toxicidade

pode gerar interpretações equivocadas uma vez que esta tolerância parece estar mais relacionada à poluição orgânica (MANDAVILLE, 2002).

Resultados semelhantes foram registrados por López-Dovál et al. (2012) ao testar as respostas de um índice baseado na tolerância à poluição, similar ao índice de Hilsenhoff contra a toxicidade (TU) por diferentes poluentes, especialmente metais, em quatro bacias hidrográficas na Espanha. Estes autores, não obtiveram correlações significativas entre o índice e a toxicidade por metais, corroborando os resultados do presente estudo.

Outro índice, baseado no conceito geral de impacto antrópico é o índice multimétrico elaborado pela CETESB (2012), o ICB_{RES-SL}. Conforme esperado, este índice também não variou em função da toxicidade por metais. Além disso, a classificação dos ambientes, baseada no índice, não diferenciou os ambientes com alta ou baixa toxicidade identificados neste estudo, nem tampouco os diferentes reservatórios. Acredita-se que tal seja resultado deste índice responder, principalmente, aos efeitos da eutrofização que não variou de forma significativa entre os pontos amostrais. Com base em tais resultados, acredita-se que tais índices, baseados em uma “tolerância” genérica a impactos, não são adequados para o monitoramento da toxicidade promovida por metais ou outras pressões ambientais ou químicas mais específicas.

Os índices e métricas biológicos relacionados aos grupos funcionais também responderam à toxicidade. A proporção de predadores aumentou em função das toxicidades provocadas por alumínio e cobre nos sedimentos. Acredita-se que este hábito alimentar no qual os organismos não ingerem detritos diretamente, a despeito do que ocorre com outras guildas tróficas mais frequentes neste estudo, possa estar protegendo estes organismos da toxicidade promovida pela poluição por estes metais. Tendo em vista que o cobre dos sedimentos esteve correlacionado com as proporções de matéria orgânica grosseira, esta hipótese é embasada pelos resultados aqui obtidos.

Já com relação ao alumínio, seu efeito positivo sobre a proporção de predadores pode ser consequência do contato menor que os predadores têm com os sedimentos em contraposição a outros quironomídeos, como aqueles que formam tubos ou cestos

enterrando-se nos sedimentos, hábito comum entre quironomídeos que não são predadores (TRIVINHO-STRIXINO, 2011) ou ainda do que os tubificídeos, que ingerem matéria orgânica e inorgânica dos sedimentos (HEINO, 2008). Além disso, o grupo funcional de predadores geralmente possui maior mobilidade em comparação com outros macroinvertebrados, especialmente em relação aos escavadores ou construtores de casulos (TRIVINHO-STRIXINO, 2011; CHRISTJANI; ELERT, 2015).

A guilda de predadores foi constituída principalmente por larvas de *Chaoborus* sp (Diptera: Chaoboridae) e Tanypodinae (Diptera: Chironomidae) que se concentraram em dois pontos amostrais. As larvas de *Chaoborus* sp ocorreram apenas na amostra do ponto JG1, onde foram os predadores predominantes enquanto as larvas de Tanypodinae predominaram no ponto PC2 onde foram registrados 69% do total de Tanypodinae registrados nos três reservatórios. Os macroinvertebrados não constituem recurso alimentar para *Chaoborus* sp (CASTILHO-NOLL; ARCIFA, 2007), porém, podem ser um item importante da dieta de larvas de Tanypodinae (BAKER; MCLACHLAN, 1979) que poderiam se contaminar pela ingestão de macroinvertebrados detritívoros. Conforme descrito no capítulo 3 deste trabalho, as larvas de Chironomidae do reservatório Paiva Castro acumularam cobre em seus tecidos. O ponto que apresentou maior variabilidade em relação à bioacumulação foi o PC2, o mesmo que abrigou a maior proporção de larvas de Tanypodinae, o que pode ser um indício de que os Tanypodinae não estariam acumulando cobre em seus tecidos. Com base neste raciocínio, acredita-se que estes organismos estejam ingerindo, preferencialmente, outros itens alimentares que não macroinvertebrados e que apresentem menor contato com os sedimentos poluído como seria o caso de organismos zooplancônicos ou fitoplancônicos (BAKER; MCLACHLAN, 1979).

A guilda de fragmentadores, foi composta apenas pela espécie *Polypedilum* sp. Assim sendo, dentro do ambiente estudado, para o período considerado, não houve diferenças entre as duas métricas (SCR e Poly). Por fim, o número de grupos funcionais, teve um padrão similar de resposta aos metais, àqueles registrados para outros índices relacionados à riqueza biológica (S, SF e FAM) indicando que as diferentes formas de se medir riqueza, responderam de forma similar à toxicidade geral do ambiente sendo estas

as medidas biológicas mais abrangentes. Assim sendo, estas respostas relacionadas à riqueza podem ser interpretadas como indícios de que o cromo nos sedimentos foi o agente tóxico com impactos mais abrangentes sobre a comunidade de macroinvertebrados. Tal afirmação é apoiada pela análise geral da importância das variáveis incluídas nos modelos.

Considerando-se os resultados obtidos neste estudo e na literatura, recomenda-se enfaticamente o desenvolvimento de índices, baseados na comunidade de macroinvertebrados bentônicos, específicos para tolerância a poluição por metais em estudos posteriores. Neste sentido, o presente estudo forneceu dados importantes tendo indicado um conjunto de índices e métricas biológicas que realmente respondem a toxicidade por metais bem como quais destas variáveis apresentam respostas complementares ou redundantes. Ademais, nossos resultados demonstraram a ausência de efeitos do estado trófico e permitiram verificar a ocorrência de efeitos de outras variáveis ambientais sobre as variáveis biológicas consideradas. Com a abordagem ora utilizada, foi possível a distinção dos efeitos de diferentes metais sobre a comunidade de macroinvertebrados.

Ademais, os dados com os valores dos interceptos dos modelos com razão entre as evidências acima de 2, podem ser utilizados como uma aproximação de uma condição de referência teórica. Maior cautela, porém, é necessária ao se interpretarem os dados biológicos sob influência do componente ENV, dado que seu intercepto implicaria não somente a ausência de toxicidade por metais, mas também uma condição teórica onde o gradiente “neutro” seria igual a zero. Assim sendo, este ambiente de referência teórico, além da ausência de metais, deveria apresentar um sedimento com a composição aproximada de 3.07% COM; 73.13% FIS; 28.17% CIS além de $\text{pH} \approx 6.88$ na água próxima aos sedimentos.

A elaboração de um índice geral para toxicidade pode apresentar alguns problemas em função das diferentes sensibilidades que os organismos apresentam a agentes tóxicos específicos conforme ficou demonstrado neste trabalho. Índices baseados em escores de uma tolerância genérica devem ter pouco sucesso, exatamente

por conta da especificidade das respostas. Por exemplo, *L. hoffmeisteri* é uma espécie considerada, em termos gerais, como “tolerante”, porém, foi demonstrado que esta mesma espécie é mais sensível à poluição dos sedimentos por cromo do que *Tanytarsus* sp, uma espécie comumente considerada como “sensível”.

Por outro lado, condições de referência podem facilmente ser estabelecidas a partir dos resultados obtidos. Neste sentido, um índice que abordasse a razão entre *Tanytarsus* sp e *L. hoffmeisteri*, que apresentaram respostas complementares, poderia indicar elevada probabilidade de toxicidade por cromo quando o valor fosse alto, mas também toxicidade por alumínio na água ou cobre nos sedimentos quando os valores fossem baixos de tal forma que em um ambiente sem toxicidade por metais, a comunidade de macroinvertebrados deveria apresentar poucas ou nenhuma larva de *Tanytarsus* sp e incluir aproximadamente 12,5% de *L. hoffmeisteri* (ver interceptos na tabela 5.7) ou, alternativamente, a razão de 0,125 entre Tnt:Lhof indicaria um ambiente “equilibrado”, valores que desviassem esta razão para cima indicariam probabilidades crescentes de poluição por Cu_s e Al_w enquanto desvios para baixo indicariam probabilidades crescentes de poluição por Cr_s. Conclusões similares e simulações do ambiente de referência podem ser feitas comparando-se CHD com TUB e PRD com Tnt. Valores de referência mínimos também podem ser obtidos a partir dos dados deste trabalho em relação ao número de grupos funcionais (4), espécies (18), famílias e subfamílias (8) considerando-se amostras compostas por três dragagens.

6 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou os efeitos da toxicidade por metais e metaloides na água e sedimentos sobre as comunidades de macroinvertebrados bentônicos em represas do Sistema Cantareira, SP. As variáveis biológicas responderam às toxicidades em diferentes níveis (diferentes resoluções taxonômicas, índices funcionais e densidade).

Foram obtidas, por meio deste estudo, as bases para o desenvolvimento de um novo índice com base nos macroinvertebrados bentônicos para monitoramento de poluição por metais em reservatórios tropicais. Além disso, foram fornecidos parâmetros para composição de uma comunidade teórica, presente em um ambiente de referência.

Também ficou demonstrado que índices mais generalistas, relacionados primariamente à poluição orgânica e eutrofização, não constituem ferramentas adequadas para o monitoramento da poluição por metais. Recomenda-se que estudos futuros apliquem abordagem similar em diferentes reservatórios para melhor compreensão das relações em ambientes com características diversas das estudadas. Além disso, a verificação das condições de referência teóricas em ambientes não poluídos também é desejável.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando-se tanto as análises baseadas em concentrações do Capítulo 2 quanto as baseadas em *toxic units* do Capítulo 5, conclui-se que há poluição de sedimentos litorâneos e da água dos reservatórios analisados por diferentes metais. A poluição por Al e Cr predominaram nos reservatórios Jaguari-Jacareí e Cachoeira enquanto no Paiva Castro houve predomínio de poluição por As, Cu e Cd.

Tal poluição provoca toxicidade dos sedimentos afetando diversamente a biota que apresentou respostas em diferentes níveis: morfológico e químico (capítulos 3 e 4), taxonômicos e de estrutura da comunidade (capítulo 5). Também foram determinados efeitos letais do cobre sobre larvas de *C. sancticaroli* (capítulo 4). Assim sendo, o presente trabalho demonstrou que os macroinvertebrados bentônicos são recomendados para o monitoramento de ambientes aquáticos em relação à poluição por metais e que este monitoramento pode ser realizado sob múltiplos olhares. Algumas respostas foram específicas e outras mais genéricas indicando sensibilidade para os dois tipos de situação.

Com relação aos sedimentos, ficou comprovada sua toxicidade com possibilidades de danos ao longo da teia alimentar, poluição por ingestão de peixes bentívoros e risco de resuspensão dos metais do sedimento podendo contaminar as águas do reservatório.

As alterações morfológicas registradas nos capítulos 3 e 4 constituem um bom biomarcador para toxicidade dos sedimentos por cobre, havendo, porém, possibilidade de efeitos sinérgicos e de outros poluentes. A poluição por cromo e alumínio concentrou-se nos reservatórios a montante.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA) **Atlas geográfico de recursos hídricos do Brasil**. 2013. Disponível em: < <http://www.snirh.gov.br/atlasrh2013livro/> >. Acesso em: ago. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Região Hidrográfica do Paraná**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/parana.aspx>>. Acessado em: out/2015.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ASTDR). **Toxicological profile for Lead**. U.S. Georgia: Department of Health and Human Services. 2007. 582p.

AKCIL, A. et al. A Review of Approaches and Techniques Used in Aquatic Contaminated Sediments: Metal Removal and Stabilization by Chemical and Biotechnological Processes. **Journal of Cleaner Production**. doi:10.1016/j.jclepro.2014.08.009. 2014.

ALI, M.H.H.; FISHAR, M.R.A. Accumulation of trace metals in some benthic invertebrate and fish species relevant to their concentration in water and sediment of lake Qarun, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**., v. 31, n. 1., p. 289-301. 2005.

ALMEIDA, V. L.; MELÃO, M. DA G. G.; MOURA, A. N. Plankton diversity and limnological characterization in two shallow tropical urban reservoirs of Pernambuco State, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, n. 2, p. 537–550, 2012.

AL-SHAMI, S.A. et al. Influence of agricultural, industrial, and anthropogenic stresses on the distribution and diversity of macroinvertebrates in Juru River Basin, Penang, Malaysia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.74, p. 1195–1202. 2011.

ALVES, R. I. S. et al. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. **Environmental Research**, v. 133, p. 149-155. 2014.

ANGRADI, T.R. et al. Multimetric macroinvertebrate indices for mid-continent US great rivers. **Journal of the North American Benthological Society**, v.28, n.4, p.785–804. 2009.

ARIMORO, F. O. et al. Anthropogenic impact on water chemistry and benthic macroinvertebrate associated changes in a southern Nigeria stream. **Environmental Monitoring and Assessing**, v. 187, doi: 0.1007/s10661-014-4251-2.

ARSLAN, N.; KOÇ, B; ÇIÇEK, A. Metal Contents in Water, Sediment, and Oligochaeta Chironomidae of Lake Uluabat, a Ramsar Site of Turkey. **The Scientific World Journal**., v.10, p. 1269–1281. 2010.

AZEVEDO, D. J. S. et al. Diversity measures in macroinvertebrate and zooplankton communities related to the trophic status of subtropical reservoirs: Contradictory or complementary responses? **Ecological Indicators**, v. 50, p. 135–149, mar. 2015.

AZRINA, M. Z. et al. Anthropogenic impacts on the distribution and biodiversity of benthic macroinvertebrates and water quality of the Langat River, Peninsular Malaysia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, n. 3, p. 337–347, jul. 2006.

BAKER, A. S., MCLACHLAN, A. J. Food preferences of Tanyptodinae larvae (Diptera: Chironomidae). **Hydrobiologia**, v. 62, n.3, p. 283-288. 1979.

BAPTISTA, D.F et al. A multimetric index based on benthic macroinvertebrates for evaluation of Atlantic Forest streams at Rio de Janeiro State, Brazil. **Hydrobiologia**, v.575, p. 83-94. 2007.

BAPTISTA, D.F. Uso de macroinvertebrados em procedimentos de biomonitoramento em ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v.12, n. 3, p. 425-441. 2008.

BAPTISTA, D.F. et al. Multimetric index for assessing ecological condition of running waters in the upper reaches of the Piabanha-Paquequer-Preto Basin, Rio de Janeiro, Brazil. **Zoologia**, v. 28, n.5, p. 619-628. 2011.

BAPTISTA, D.F et al. Development of a benthic multimetric index for the Serra da Bocaina bioregion in Southeast Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, v. 73, n.3, p. 573-583. 2013.

BEGHELLI, F. G. DE S. et al. Relationship between space distribution of the benthic macroinvertebrates community and trophic state in a Neotropical reservoir (Itupararanga, Brazil). **Biota Neotropica**, v. 12, n. 4, p. 114–124, 2012.

BEGHELLI, F. et al. Spatial and temporal heterogeneity in a subtropical reservoir and their effects over the benthic macroinvertebrate community. **Acta Limnologica Brasiliensia**, 2014.

BEGHELLI, F.G.S. et al. (2015). Aplicações de sulfato de cobre no reservatório Guarapiranga, SP: distribuição no meio e efeitos sobre a comunidade planctônica. In: POMPÊO, M. et al. **Ecologia de reservatórios e interfaces**. p. 294-308. ISBN: 978-8585658-52-6. Brazil, São Paulo: IB/USP. Disponível em: <<http://ecologia.ib.usp.br/reservatorios/>>

BEHREND, R. D. L et al. Using oligochaeta assemblages as an indicator of environmental changes. **Brazilian Journal of Biology**, v.72, n.4 p. 873-884. 2012.

BETINETTI, R. et al. Biomonitoring of lake sediments using benthic macroinvertebrates. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 36, p. 92–102, jun. 2012.

BHATTACHARYA, T. et al. Zinc and Chromium Load in Road Dust, Suspended Particulate Matter and Foliar Dust Deposits of Anand City, Gujarat. **Open Journal of Metal**, v. 03, n. 02, p. 42–50, 2013.

BIN, H. et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 134-140.

BING, H. et al. Accumulation of heavy metals in the lacustrine sediment of Longgan Lake, middle reaches of Yangtze River, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 69, n. 8, p. 2679–2689, ago. 2013.

BIRD, G. A. use of chironomid deformities to assess environmental degradation in the Yamaska river, Quebec. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 30, p. 163-175. 1994.

BISTHOVEN, L. J.; OLLEVIER, A. V. F. Experimental Induction of Morphological Deformities in *Chironomus riparius* larvae by chronic exposure to copper and lead. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 35, p. 249-256. 1998.

BLIJSWIJK, W. V.; COIMBRA, C. N.; GRAÇA, M. A. S. The use of biological methods based on macroinvertebrates to an Iberian stream (Central Portugal) receiving a paper mill effluent. **Limnética**, v. 23, p. 307-314.

BLOCKSOM, K. A. et al. Development and evaluation of the Lake Macroinvertebrate Integrity Index (LMII) for New Jersey lakes and reservoirs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 77, n. 3, p. 311–333, 2002.

BOGLE, RG. et al. Aluminium phosphide poisoning. **Emergency Medicine Journal**, doi: 10.1136/emj.2004.015941. 2006.

BONADA, N. et al. Developments in aquatic insect biomonitoring: A comparative analysis of recent approaches. **Annual Review of Entomology**, v.51, p. 495-523. 2006.

BORKENT, A., SPINELLI, G.R. 2007. Neotropical Ceratopogonidae (Diptera: Insecta). In: Adis, J., et al. **Aquatic biodiversity in Latin America**, v. 4. Bulgaria: Pensoft Publishers, 2007. 199p. ISBN-13: 978-954-642-301-6.

BRAND, C.; MISERENDINO, M. L. Testing the performance of macroinvertebrate metrics as indicators of changes in biodiversity after pasture conversion in Patagonian mountain streams. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 226, p. 370-388.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 357**. 17 de março de 2005.

BRINKHURST, R.O.; MARCHESE, M. **Guía para la identificación de Oligoquetos acuáticos continentales de Sud y Centroamérica**. ISBN 950-9267-07-4. Asoc. Cienc. Nat. Litoral. Colección Climax Nº 6: Segunda Edición. 207 p. 1992.

BURNHAM, K.P., ANDERSON, D.R., HUYVAERT, K.P. AIC model selection and multimodel inference in behavioral ecology: some background, observations, and comparisons. **Behavioural Ecology and Sociobiology**, v. 65, p. 23-35. 2011.

CAMPAGNA, A. F. et al. Use of artificial sediment to assess toxicity of chromium on *Chironomus sancticarloi*, *Danio rerio* and *Poecilia reticulata*. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 25, n. 1, p. 42–53, mar. 2013.

CANADIAN COUNCIL OF THE MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Canadá, 2001. 3p.

CANADIAN COUNCIL OF THE MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**: Summary tables. Updated. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Winnipeg. 2002.

CANADIAN AQUATIC BIOMONITORING NETWORK (CABIN). **Field manual**: Wadeable streams. Canadá, 2012. 57p.

CANADIAN COUNCIL OF THE MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Water quality guidelines for the protection of the aquatic life**. Canadá, s.n. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void>>. Acessado em 23 ago 2015.

CARDOSO-SILVA, S.C. **Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã- São Paulo): histórico por meio da geocronologia do 210 Pb, biodisponibilidade e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos**. 166p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia., São Paulo, 2013.

CARDOSO-SILVA, S. et al. Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v. 75, p.9. 2016.

CARLSON, R.E.. A trophic state index for lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 22, p. 361–369. 1977.

CARVALHO, G.B.B.; THOMAS, P.T. Repartição das vazões transpostas da bacia hidrográfica do rio Piracicaba para a bacia hidrográfica do Alto Tietê pelo Sistema Cantareira para fins de cobrança pelo uso de recursos hídricos. In: **XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, São Paulo, SP. 11p. 2007.

CARVALHO, E. M. DE; UIEDA, V. S. Diet of invertebrates sampled in leaf-bags incubated in a tropical headwater stream. **Zoologia (Curitiba)**, v. 26, n. 4, p. 694–704, 2009.

CASTILHO-NOLL, M. S. M., ARCIFA, M. S. Chaoborus diet in a tropical lake and predation of microcrustaceans in laboratory experiments. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 19, n.2, p. 163-174. 2007.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, p. 375-382. 2006.

CHRISTJANI, M., ELERT, E., 2015. Prey-induced vertical migration in Chaoborus larvae under different predator and light regimes. **Journal of Plankton Research**, v.37, n. 1, p. 48-55.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ. **Plano da Bacia do Alto Tietê**. São Paulo, SP. 2002. 77p.

CORBI, J. J., et al. Bioaccumulation of metals in aquatic insects of streams located in areas with sugar cane cultivation. **Química Nova**, São Paulo , v. 33, n. 3, p. 644-648, 2010.

CHIBA, W.; PASSERINI, M.; TUNDISI, J. Metal contamination in benthic macroinvertebrates in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 2, p. 391–399, maio 2011.

CLEMENTS, W.H. **Bioaccumulation of heavy metals by brown trout (*Salmo trutta*) in the Arkansas River: Importance of food chain transfer**. Colorado water resources research institute, Colorado State University, Fort Collins. 1992. 29p

CLEWS, E. et al. A pilot macroinvertebrate index of the water quality of Singapore's reservoirs. **Ecological Indicators**, v. 38, p. 90–103, mar. 2014.

COBELO-GARCIA, A.; PREGO, R. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 1253-1262, 2003.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Macrofauna bentônica de água doce: Avanços metodológicos III**. 74p. 2003. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/05.zip>>. Acessado em dezembro/ 2015.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2007**, São Paulo, 2008, 540p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Protocolo para o biomonitoramento com as comunidades bentônicas de rios e reservatórios do Estado de São Paulo**. São Paulo, Brasil, 2012. 115p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014**, São Paulo, 2015, 371p.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Governo do Estado e Sabesp iniciam captação de água da reserva técnica do Cantareira**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/imprensa/noticiasdetalhe.aspx?secaold=66eid=6245>>. Acesso em: mai/2015 b.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **CHESS – Crise hídrica estratégica e soluções da SABESP:** para a Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, abr/2015, 95p.

COLAS, F. et al. The contribution of a niche-based approach to ecological risk assessment: Using macroinvertebrate species under multiple stressors. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 24–34, fev. 2014.

CORTELEZZI, A. et al. Taxonomic and nontaxonomic responses to ecological changes in an urban lowland stream through the use of Chironomidae (Diptera) larvae. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 1344-1350. 2011.

COSTA, M.C.R., et al. Diagnóstico ambiental de área industrial contaminada por metais pesados. **Revista Biociências**, v. 14, n. 1, p. 51-61. 2008.

COUCEIRO, S.R.M. et al. A macroinvertebrate multimetric index to evaluate the biological condition of streams in the Central Amazon region of Brazil. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 118-125. 2012.

CUMMINS, K.W., KLUG, M.J., Feeding Ecology of stream invertebrates. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 10, p. 147-172. 1979.

CUNHA, D.G.F. et al. Comparação entre as características químicas do sedimento dos rios Jacupiranga, Jacupiranguinha, Pariquera-Açu e Canha, Vale do Rio Ribeira de Iguape, SP. In: **Subsídios para a sustentabilidade dos recursos hídricos: um estudo de caso em sub-bacias do Baixo Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil**. In: CALIJURI, M.C.; MIWA, A.C.P.; FALCO, P.B. São Carlos: EESC/USP, 2009. p. 109-121.

DALLINGER, R.; HOCKNER, M. Evolutionary concepts in ecotoxicology: tracing the genetic background of differential cadmium sensitivities in invertebrate lineages. **Ecotoxicology**, v. 22, p. 767-778. 2006.

DE JONGE, M. et al. The impact of increased oxygen conditions on metal contaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. **Water Research**, v. 46, p. 2205-2214.

DE PAIVA MAGALHÃES, D. et al. Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 13, n. 1, p. 69–87, mar. 2015.

DEMIRAK, A. et al. Investigation of heavy metal content in the suspended particulate matter and sediments of inner Gokova Bay and creeks. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 12, p. 7113–7124, dez. 2012.

DESAI, V.; KALER, S.G. Role of copper in human neurological disorders. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.88, p. 855S-858S. 2008.

DIAS, A. M., TEJERINA-GARRO, F. L., Changes in the structure of fish assemblages in streams along an undisturbed-impacted gradient, upper Paraná River basin, Central Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 8 n. 3, p. 587-598. 2010.

DI VEROLI, A. et al. Induction of mouthpart deformities in chironomid larvae exposed to contaminated sediments. **Environmental Pollution**, v. 166, p. 212–217. 2012.

DI VEROLI, A. et al. Deformities of chironomid larvae and heavy metal pollution: From laboratory to field studies. **Chemosphere**, v. 112, p. 9-17. 2014.

DORNFELD, C. B. et al. Comparação de Bioensaios Laboratoriais e “in situ” utilizando *Chironomus sancticaroli* na avaliação da toxicidade de sedimentos do Rio Monjolinho (São Carlos, SP). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, n. 2, p. 161-165, 2006.

DU, J. et al. Chronic Toxicity Thresholds for Sediment-Associated Benzo[a]pyrene in the Midge (*Chironomus dilutus*). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 66, n. 3, p. 370–378, abr. 2014.

DUFFUS, J.H. “Heavy metals” – A meaningless term? (IUPAC technical report). **Pure and applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793-807. 2002.

EGLER, M., et al. Influence of agricultural land-use and pesticides on benthic macroinvertebrate assemblages in an agricultural river basin in southeast Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 72, n.3, p. 437-443. 2012.

EL AZZI, D. et al. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic composition. **Science of Total Environment**, v. 463-464, p. 91–101. 2013.

EPELE, L. B., MISERENDINO, M. L., BRAND, C. Does nature and persistence of substrate at a mesohabitat scale matter for Chironomidae assemblages? A study of two perennial mountain streams in Patagonia, Argentina. **Journal of Insect Science**, v. 12, n.68, p. 1-20. 2012.

EPLER, J.H. 2001. **Identification manual for the larval Chironomidae (Diptera) of North and South Carolina**. North Carolina Department of Environment and Natural Resources. 526p.

EPSTEIN, L. & BASSEIN, S. Pesticide applications of Copper on perennial crops in California, 1993 to 1998. **Journal of Environtal Quality**, v. 30, p.1844–1847. 2001.

FAN, W.; XU, Z.; WANG, W.-X. Metal pollution in a contaminated bay: Relationship between metal geochemical fractionation in sediments and accumulation in a Polychaete. **Environmental Pollution**, v. 191, p. 50–57, ago. 2014.

FANNY, C. et al. Benthic indicators of sediment quality associated with run-of-river reservoirs. **Hydrobiologia**, v. 703, n. 1, p. 149–164, fev. 2013.

FERREIRA, W.R., PAIVA, L.T., CALLISTO, M. Development of a benthic multimetric index for biomonitoring of a neotropical watershed. **Brazilian Journal of Biology**, 71(1). 2011. DOI: 10.1590/S151969842011000100005.

FLORES-TENA, F. J., MARTÍNEZ-TABCHE, L. The effect of chromium on the hemoglobin concentration of *Limnodrilus hoffmeisteri* (Oligochaeta: Tubificidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 50, p. 196-202. 2001.

ERBA, S. et al. Land use at the reach scale as a major determinant for benthic invertebrate community in Mediterranean rivers of Cyprus. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 477–491, jan. 2015.

FARIA, M. S. et al. Biological and functional responses of in situ bioassays with *Chironomus riparius* larvae to assess river water quality and contamination. **Science of The Total Environment**, v. 371, n. 1-3, p. 125–137, dez. 2006.

FERRAGUT, C.; DE CAMPOS BICUDO, D. Periphytic algal community adaptive strategies in N and P enriched experiments in a tropical oligotrophic reservoir. **Hydrobiologia**, v. 646, n. 1, p. 295–309, jun. 2010.

FONSECA, A.L.; ROCHA, O. Laboratory cultures of native species *Chironomus sancticaroli* Strixino & Strixino, 1981 (Diptera-Chironomidae). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 16, n.2, p. 153-161. 2004.

FONTANA, L. et al. The eutrophication history of a tropical water supply reservoir in Brazil. **Journal of Paleolimnology**, v. 51, p. 29–43. 2014.

FRAUENDORF, T. C. et al. Energy flow and the trophic basis of macroinvertebrate and amphibian production in a Neotropical stream food web. **Freshwater Biology**, v. 58, n. 7, p. 1340–1352, jul. 2013.

FROUZ, J.; MATENA, J. Desiccation resistance of chironomid larvae. **European Journal of Environmental Sciences**, v.5, n.1, p. 31-34. 2015.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.

GESEMER, R. W.; PLAYLE, R. C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.29, n.4, p. 315-450.

GROENENDIJK, D.; ZEINSTRA, L. W. M.; POSTMA, J. fluctuating asymmetry and mentum gaps in populations of the midge *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae) from a metal contaminated river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 10. 1999-2005. 1998.

GUO, Y.; YANG, S. Heavy metal enrichments in the Changjiang (Yangtze River) catchment and on the inner shelf of the East China Sea over the last 150 years. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 105-115. 2016.

GAMITO, S.; FURTADO, R. Feeding diversity in macroinvertebrate communities: A contribution to estimate the ecological status in shallow waters. **Ecological Indicators**, v.9, p. 1009–1019. 2009.

GIBSON, B. D. et al. Sediment resuspension under variable geochemical conditions and implications for contaminant release. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, p. 1644-1656. 2015.

GOMES, M.V.T.; SATO, Y. Avaliação da poluição por metais pesados em peixes do rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Revista Saúde e Ambiente**, v.6, n.1, p.24-30. 2011.

GONÇALVES, F. B.; MENEZES, M. S. DE. A comparative analysis of biotic indices that use macroinvertebrates to assess water quality in a coastal river of Paraná state, southern Brazil. **Biota Neotropica**, v. 11, n. 4, p. 27–36, 2011.

GOVIL, P.A. et al. Assessment of heavy metal pollution in lake sediments of Katedan Industrial Development Area, Hyderabad, India. **Environ Earth Sciences**, v. 66, p.121–128. 2012.

GOYER, R.A. Toxic and essential metal interactions. **Annual Reviews in Nutrition**, v. 17, p. 37-50. 1997.

GUASCH, H. et al. Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two loworder streams. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1067–1074, 1998.

GUNAWARDENA, J. et al. Sources and transport pathways of common heavy metals to urban road surfaces. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 98–102, abr. 2015.

HANJRA, M. A.; QURESH, M. E. Global water crisis and future food security in an era of climate change. **Food policy**, v. 35, p. 365-377. 2010.

HE, C.; BARTHOLDY, J.; CHRISTIANSEN, C. Clay mineralogy, grain size distribution and their correlations with trace metals in the salt marsh sediments of the Skallingen barrier spit, Danish Wadden Sea. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 3, p. 759–769, out. 2012.

HEINO, J. Patterns of functional biodiversity and function–environment relationships in lake littoral macroinvertebrates. **Limnology and Oceanography**, v. 53, n.4, p. 1446–1455. 2008.

HOCHMUTH, J.D.; ASSELMAN, J.; DE SCHAMPHELAERE, K. A. C. Are interactive effects of harmful algal blooms and copper pollution a concern for water quality management? **Water Research**, v. 60, p. 41–53. 2014.

HOEKSTRA, A. Y. et al. Global monthly water scarcity: Blue water footprints versus blue water availability. **PLoS ONE**, v. 7, n. 2, p. 1-9. 2012.

HOGSDEN, K.L.; J. S. HARDING. Anthropogenic and natural sources of acidity and metals and their influence on the structure of stream food webs. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 466–474. 2012.

HU, K. et al. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. **Environment International**, v. 31, n. 6, p. 896–903, ago. 2005.

HUANG, Q. et al. Development and application of benthic macroinvertebrate-based multimetric indices for the assessment of streams and rivers in the Taihu Basin, China. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 649–659, jan. 2015.

IKENAKA, Y. et al. (2013). Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on an aquatic ecosystem: acute-toxicity and community-level toxic impact tests of benzo[a]pyrene using lake zooplankton community. **Journal of Toxicology Sci.** 38, 131-136.

ISMAEL, A. A. AND DORGHAM, M. M. Ecological indices as a tool for assessing pollution in El-Dekhaila Harbour (Alexandria, Egypt). **Oceanologia**, v. 45, n. 1, p. 121–131. 2003.

INSTITUTO DA ÁGUA (INAG). **Manual para a avaliação biológica de qualidade da água em sistemas fluviais segundo a Directiva Quadro da Água: Protocolo de amostragem e análise para os macroinvertebrados bentônicos**. Ministério do Meio Ambiente, Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Instituto da Água, I.P., Portugal, 2008. 61p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of chemical terminology**. Golden Book. Versão 2.3.3. 2014. 1670p.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, n. 1, p. 167–182, 1 dez. 2003.

JAYARAJU, N.; SUNDARA RAJA REDDY, B. C.; REDDY, K. R. Metal pollution in coarse sediments of Tuticorin coast, Southeast coast of India. **Environmental Geology**, v. 56, n. 6, p. 1205–1209, jan. 2009.

JEPPE, K. J. et al. Gens involved in cysteine metabolism of *Chironomus tepperi* are regulated differently by copper and by cadmium. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 162, p. 1-6. 2014.

JOHNSON, J.; SCHEWEL, L.; GRAEDEL, T. E. The Contemporary Anthropogenic Chromium Cycle. **Environmental Science e Technology**, v. 40, n. 22, p. 7060–7069, nov. 2006.

JONES, J. I. et al. The impact of fine sediment on macro-invertebrates: fine sediment and macro-invertebrates. **River Research and Applications**, v. 28, n. 8, p. 1055–1071, out. 2012.

JORDA-CAPDEVILA, D.; RODRÍGUEZ-LABAJOS B. An ecosystem service approach to understand conflicts on river flows: local views on the Ter River (Catalonia). **Sustainability Science**, v. 10, p. 463-477. 2015.

JUNQUEIRA, V.M., CAMPOS, S.C.M. Adaptation of “BMWP” method for water quality evaluation to rio das Velhas watershed (Minas Gerais, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v.10, n.2, p. 125-135. 1998.

JURY, W. A.; VAUX, H. J. The emerging globalwater crisis: managing scarcity and conflict between water users. **Advances in agronomy**, v. 95, p. 1-76. 2007.

KALANTZI, I., N. et al. Metals in benthic macrofauna and biogeochemical factors affecting their trophic transfer to wild fish around fish farm cages. **Science of Total Environment**, v. 470-471, p. 742–753. 2014.

KELLAR, C. R. et al. Ecological evidence links adverse biological effects to pesticide and metal contamination in an urban Australian watershed. **Journal of applied Ecology**, v. 51, p. 426-439. 2014.

KRAUS, J. M., et al. Cross-ecosystem impacts of stream pollution reduce resource and contaminant flux to riparian food webs. **Ecological Applications** v. 24, n.2 p. 235–243. 2014.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental do Nordeste oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v. 20, n.1, p.120-132. 2006. LAMPARELLI, M.C. 2004. Grau de trofia em corpos d’água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. 238p. Tese de doutorado em Ciências. Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. 2004.

LAMPERT, W.; SOMMER, U. Communities. In: ____ **Limnoecology**. NY: Oxford University Press. 2007. p. 201 – 234.

LEITE, I. Água do volume morto de 2ª represa do Cantareira começa a ser retirada: Captação de reserva técnica na Atibainha já era planejada, afirma Sabesp. Sistema

acumula 100 dias consecutivos de queda no nível dos reservatórios. **Veja.**, 01/09/2014. Disponível em: < <http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2014/09/agua-do-volume-mortode-2-represa-do-sistema-cantareira-comeca-ser-retirada.html>>. Acesso em 27/05/2015.

LI, K. et al. Long-Term Changes in the Water Quality and Macroinvertebrate Communities of a Subtropical River in South China. **Water**, v. 7, n. 1, p. 63–80, 24 dez. 2014.

LI, J. et al. Mercury bioaccumulation in the food web of Three Gorges reservoir (China): Tempo-spatial patterns and effect of reservoir management. **Science of the Total Environment**, v. 527-528, p. 203-210. 2015.

LI, L.; ZHENG, B.; LIU, L. biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: Definitions, approaches and trends. **Procedia Environmental Sciences**, v. 2, 1510-1524. 2010.

LILLI, M. A. et al. Characterization and mobility of geogenic chromium in soils and river bed sediments of Asopos basin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 281, p. 12–19, jan. 2015.

LOGAN, M. **Biostatistical design and analysis using R: A practical guide**. Wiley Blackwell, Oxford: UK. 2010. 577p.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D. National status and trends program approach. In: **Sediment classification methods compendium, EPA 82-3-R-92-006**, BAKER, B; KRAVITZ, M (eds) U.S.: 14.1 – 14.18. Environmental Protection Agency, Office of Water (WH-56), Sediment Technical Oversight Committee, Washington, DC. 1992.

LONG, E.R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Journal of Environmental Management**, v. 19, p. 81–97. 1995.

LONG, E.R.; MORGAN, M.G. **The potential for biological effects of sedimentsorbed contaminants tested in the national status and trends program**. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, WA. 1991.

LOPES, A.M.R.M. **Avaliação da poluição em metais pesados no pescado: Análise da situação do pescado comercializado em Portugal e dos alertas emitidos pelo sistema RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal. Dissertação de mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. 181p. 2009.

LÓPEZ, P. et al. Sediment size distribution and composition in a reservoir affected by severe water level fluctuations. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 158-167, 2016.

- LÓPEZ-DOVAL, J.C. et al. Invertebrate communities in soft sediments along a pollution gradient in a Mediterranean river (Llobregat, NE Spain). **Limnética**, v. 29, n.2, p. 311-322. 2010.
- LÓPEZ-DOVAL, J.C. et al. Analysis of monitoring programmes and their suitability for ecotoxicological risk assessment in four Spanish basins. **Science of the Total Environment**, v. 440, p. 194-203. 2012.
- LÓPEZ-DOVÁL, J.C., BARATA, C., DÍEZ, S.. El uso de organismos como indicadores de la contaminación y evaluación del riesgo sobre el ecosistema acuático en el embalse de Flix (Catalunya, Ne De España). In: POMPEO, M., et al. **Ecologia de Reservatórios e Interfaces**, São Paulo: USP. p. 1-32. 2015.
- MACDONALD, D.D. **Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters**. v. 1.: MacDonald Environmental Sciences, Ltd., Ladysmith, BC. 1994.
- MADDEN, C. P. et al. Deformities in chironomid larvae as indicators of pollution (pesticide) stress. **Netherlands Journal of Aquatic Ecology**, v. 26, p. 551-557. 1992.
- MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. 43 p.
- MANDAVILLE, S.M. **Benthic macroinvertebrates in freshwaters – taxa tolerance values, metrics and protocols**. Soil; water conservation society of metro Halifax: Canadá. 2002.
- MARTINEZ, E. A. et al. Induction of morphological deformities in *Chironomus tentans* exposed to zinc-and lead-spiked sediments. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 20, n. 11, p. 2475–2481, 2001.
- MANSUR, M.C.D. et al. Uma retrospectiva e mapeamento da invasão de espécies de *Corbicula* (Mollusca, Bivalvia, Veneroida, Corbiculidae) oriundas do Sudeste asiático na América do Sul. In: Silva, S. (org.). **Água de lastro e bioinvasão, Rio de Janeiro**, RJ: Editora Interciência. 2004. p. 39-58.
- MARCHESE, M.R., ALVES, R.G. **Southamerica freshwater Oligochaeta (=Clitellata, Annelida)**. 248p.
- MARCHESE, M.R. Macroinvertebrados bentónicos sudamericanos. Sistemática y biología. In: DOMÍNGUEZ, E., FERNÁNDEZ, H. R. (Eds). **Macroinvertebrados bentónicos sudamericanos**. Tucumán, Argentina: Fundación Miguel Lillo. 2009. p. 551-565.
- MARTINEZ, E. A. et al. The Potential Association Between Menta Deformities and Trace Elements in Chironomidae (Diptera) Taken from a Heavy Metal Contaminated River. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 42, n. 3, p. 286–291, 2002.

MARTINS, M. V. A. et al. Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). **Environmental Science and Pollution Research**, 11 fev. 2015.

MAZZONI, A. C. et al. Mosses as indicators of atmospheric metal deposition in an industrial area of southern Brazil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 26, n. 3, p. 553–558, 2012.

MÉNDEZ-FERNÁNDEZ, L.; MARTÍNEZ-MADRID, M.; RODRIGUEZ, P. Toxicity and critical body residues of Cd, Cu and Cr in the aquatic oligochaete *Tubifex tubifex* (Müller) based on lethal and sublethal effects. **Ecotoxicology**, v. 22, p. 1445–1460. 2013.

MERRITT R.W, CUMMINS K.W. (ed.) **An introduction to the aquatic insects of North America**. Dubuque, IA: Kendall/ Hunt Publ. Co. 1996.

MILNER, A. M. et al. Detecting significant change in stream benthic macroinvertebrate communities in wilderness areas. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 524-537. 2016.

MISERENDINO, M.L. et al. Environmental changes and macroinvertebrate responses in Patagonian streams (Argentina) to ashfall from the Chaitén Volcano (May 2008). **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 202–212. 2012.

MONFERRRÁN, M. V. et al. From water to edible fish. Transfer of metals and metalloids in the San Roque Reservoir (Córdoba, Argentina). Implications associated with fish consumption. **Ecological Indicators**, v. 63, p. 48-60. 2016.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. (orgs.) **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia. 221 p. 2006.

MOZETO, A. M. et al. Assessment of organic and inorganic contaminants in sediments of an urban tropical eutrophic reservoir. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 815-834. 2014.

MUGNAI, R., et al. Adaptation of the Índice Biotico Esteso (IBE) for water quality assessment in rivers of Serra do Mar, Rio de Janeiro State, Brazil. **Tropical Zoology**, v. 21, p.57-74. 2008.

NASCIMENTO, M.N.; BICUDO, D.C. Associações de diatomáceas em sedimentos superficiais de represas pouco impactadas (Jaguarí-Jacareí, SP): Busca por locais de referência. **XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives**, Armação dos Búzios, RJ, Brazil. 2011.

NABULO, G. et al. Assessment of Zn, Cu, Pb and Ni contamination in wetland soils and plants in the Lake Victoria basin. **International Journal of Environmental Science e Technology**, v. 5, n. 1, p. 65–74, 2008.

NAIMAN, R.J.; DÉCAMPS, R.H. The Ecology of interfaces: Riparian zones. **Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics**, v. 28, p.621-58. 1997.

NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A. Reference values for metals and metalloids concentration in bottom sediments of Tietê river basin, southeast of Brazil. **Soil e Sediment Contamination: an International Journal**, v.17, n. 3, p. 269-278. 2008.

NELSON, W. A.; STEINMAN, A. D. Changes in the benthic communities of Muskegon Lake, a Great Lakes area of concern. **Journal of Great Lakes Research**, v. 39, p. 7-18. 2013.

ODUME, O.N. et al. Mentum deformities in Chironomidae communities as indicators of anthropogenic impacts in Swartkops River. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 50-52, p. 140–148. 2012.

OKI, T.; KANAE, S. Global hydrological cycles and world water resources. **Science**, v. 313, p. 1068-1072. 2006.

OLIVEIRA, P.E. et al. Análise da evolução da paisagem no entorno da represa dos rios Jaguari e Jacareí, estado de São Paulo, com base em sensoriamento remoto e SIG. **Geociências**, v. 27, n.4, p.527-539. 2008.

OLIVEIRA FILHO, G. L. A crise da água na Região Metropolitana de São Paulo em 2014 e a ineficiente gestão dos recursos hídricos. **CES Revista**, v. 29, n. 1, p. 5-20. 2015.

OOSTEROM, M. V. L. et al. Structural and functional responses of the oligochaete and aeolosomatid assemblage in lowland streams: a one-way-pollution-modelled ecosystem. **Journal of Limnology**, v. 74, n. 3, p. 477-490. 2015.

PADIAL, A. A.; THOMAZ, S. M. Prediction of the light attenuation coefficient through the Secchi disk depth: empirical modeling in two large Neotropical ecosystems. **Limnology**, v. 9, n. 2, p. 143–151, ago. 2008.

PARK, K. et al. Biological and molecular responses of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae) to herbicide 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid). **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 151, p. 439-446. 2010.

PANELLO, R. et al. Transcriptional responses, metabolic activity and mouthpart deformities in natural populations of *Chironomus riparius* larvae exposed to environmental pollutants. **Environmental Toxicology**, v. 30, p. 383-395. 2015.

PAULINO, M. G. et al. The impact of organochlorines and metals on wild fish living in a tropical hydroelectric reservoir: bioaccumulation and histopathological biomarkers. **Science of the Total Environment**, v. 497-498, p. 293-306. 2014.

PERSAUD, D., JAAGUMAGI, R., HAYTON, A. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario**. Ontario Ministry of the Environment. Queen's Printer of Ontario. March. 1993. 39p.

PÉRY, A. R. R. et al. Modelling toxicity and mode of action of chemicals to analyse growth and emergence tests with the midge *Chironomus riparius*. **Aquatic Toxicology**, v. 65, p. 281-292. 2003.

PEREIRA, A. M. P. T. et al. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: Geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-119, 2015.

PICANÇO, T.C. et al. Influence of the abiotic characteristics of sediments on the macrobenthic community structure of the Minho estuary saltmarsh (Portugal). **Limnética**, v. 33, n.1, p. 73–87. 2014.

POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n.2, p. 104119, 2013.

PRINTES, L. B.; FERNANDES, M. N.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Laboratory measurements of biomarkers and individual performances in *Chironomus sancticaroli* to evaluate pesticide contamination of sediments in a river of southeastern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 424–430, mar. 2011.

PUIGAGUT, J.; CHAZARENC, F.; COMEAU, Y. Influence of tubificid worms on nutrient fluxes across water-sediment interface in fish farm settling ponds. **Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems**, v. 413, p. 12, 2014.

QIN, BQ., ET AL. Lake eutrophication an its ecosystem response. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n.9, p. 961-970. 2013.

QIN, C-Y et al. Quantitative tolerance values for common stream benthic macroinvertebrates in the Yangtze River Delta, Eastern China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p. 5883-5895. 2014.

R CORE TEAM. R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2013.

RAGONHA, F.H., TAKEDA, A.M. Does richness of Oligochaeta (Annelida) follows a linear distribution with habitat structural heterogeneity in aquatic sediments? **Journal of Limnology**, v. 73, n.1, p. 146-156. 2014.

REIS, P. A. et al. Assessment of the ecological quality of the Minho estuary (Northwest Iberian Peninsula) based on metal concentrations in sediments and in *Corbicula fluminea*. **Limnética**, v.33, n.1, p. 161–173. 2014.

RIJSBERMANM, F. R. Water scarcity: Fact or fiction? **Agricultural water management**, v. 80, p. 5-22. 2006.

RITZ, C. Toward a unified approach to dose-response modeling in ecotoxicology. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 29, n.1, p. 220–229. 2010.

ROMAN, Y. E. et al. Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: Sensitivity comparison and preliminary risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 387, p. 128-140. 2007.

ROIG, N. et al. Metal bioavailability in freshwater sediment samples and their influence on ecological status of river basins. **Science of the Total Environment**. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.107.

ROSABAL, M. et al. Subcellular partitioning of non-essential trace metals (Ag, As, Cd, Ni, Pb, and Tl) in livers of American (*Anguilla rostrata*) and European (*Anguilla anguilla*) yellow eels. **Aquatic Toxicology**, v. 160, p. 128-141. 2015.

RUBY, E.C. **Qualidade ambiental de solos agrícolas da bacia do rio Jaguari - São Paulo**. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

RYU, J. et al. The impact of heavy metal pollution gradients in sediments on benthic macrofauna at population and community levels. **Environmental Pollution**, v.159, p. 2622–2629. 2011.

RZYMSKI, P et al. Bioaccumulation of selected metals in bivalves (Unionidae) and *Phragmites australis* inhabiting a municipal water reservoir. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n.5, p. 3199-3212. 2014.

SAKAMAKI, T.; RICHARDSON, J. S. Biogeochemical properties of fine particulate organic matter as an indicator of local and catchment impacts on forested streams. **Journal of Applied Ecology**, v. 48, p. 1462-1471.

SANSEVERINO, A. M.; NESSIMIAN, J.L. Fluctuating asymmetry in aquatic organisms and its application to evaluation of environmental impacts. **Oecologia Australis**, v. 12, p. 382–405. 2009.

SANTOS, M. L. S. et al. Diffuse sources of pollution and their influence on the nature of the sediments in Água Preta Lake. **Acta Scientiarum**, v. 37, n. 2, p. 259-264. 2015.

SANTORO, A. et al. Bioaccumulation of Heavy Metals by Aquatic Macroinvertebrates Along the Basento River in the South of Italy. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 201, n. 1-4, p. 19–31, jul. 2009.

SÃO PAULO, INSTITUTO FLORESTAL (IF). **Mapa florestal dos municípios do Estado de São Paulo (Período 2008-2009):** Municípios do Sistema Cantareira. 2014. Disponível em: <<http://www.iflorestal.sp.gov.br>>. Acessado em abril de 2016.

SCHARNWEBER, K. et al. Whole-lake experiments reveal the fate of terrestrial particulate organic carbon in benthic food webs of shallow lakes. **Ecology**, v. 95, n. 6, p. 1496–1505, 2014.

SCHWARZENBACH, R. P. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, p.1072 – 1077. 2006.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. Global water pollution and human health. **Annual review of environment and resources**, v. 35, p. 109-136. 2010.

SÉRVIA, M. J. et al. Effects of copper on energy metabolism and larval development in the midge *Chironomus riparius*. **Ecotoxicology**, v. 15, p. 229-240. 2006.

SHANG, J. et al. The influence of different benthic fauna on inorganic nitrogen flux and denitrification in a large shallow hyper-eutrophic lake. **Fundamental and Applied Limnology / Archiv für Hydrobiologie**, v. 184, n. 2, p. 101–108, 1 abr. 2014.

SHARIFI, S. et al. Storm water pollution source identification in Washington, DC, using Bayesian chemical mass balance modeling. **Journal of Environmental Engineering**, v. 140, n. 3, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000809. 2014.

SHARMA, P. et al. Groundwater contaminated with hexavalent Chromium [Cr (VI)]: A health survey and clinical examination of community inhabitants (Kanpur, India). **Plos one**, v.7; n. 10. 2012.

SHARMA, R.C.; RAWAT, J.S. Monitoring of aquatic macroinvertebrates as bioindicator for assessing the health of wetlands: A case study in the Central Himalayas, India. **Ecological Indicators**, v.9, p. 118– 128. 2009.

SHAFIE, N. A. et al. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. **Journal of Environmental Sciences Health Part A**, v. 48, p. 182–190. 2013.

SHINYA, O. et al. Effect of deforestation on the transport of particulate organic matter inferred from the geochemical properties of reservoir sediments in the Noto Peninsula, Japan. **Geochemical Journal**, v. 49, n.5, p. 513-522. 2015.

SHUHAIMI-OTHMAN, M. et al. Toxicity of eight metals to Malaysian freshwater midge larvae *Chironomus javanus* (Diptera, Chironomidae). **Toxicology and Industrial Health**. 2011. DOI: 10.1177/0748233711399318.

SHUHAIMI-OTHMAN, M. et al. Toxicity of metals to an aquatic worm, *Nais elinguis* (Oligochaeta, Naididae). *Research Journal of Environmental Toxicology*, v. 6, n.4, p. 122-132. 2012.

SILVA, F. L. et al. Categorização funcional trófica das comunidades de macroinvertebrados de dois reservatórios na região Centro-Oeste do Estado de São Paulo, Brasil. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v.31, n.1, p. 73-78. 2009.

SILVEIRA, L. S. et al. Colonization by Chironomidae larvae in decomposition leaves of *Eichhornia azurea* in a lentic system in southeastern Brazil. **Journal of Insect Science**, v. 13, n. 1, p. 20, 2013.

SINGH, A. K. et al. 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 and Assessing**, v. 186, p. 3823-3836. 2014.

SOARES, S. et al. A short-term sublethal in situ sediment assay with *Chironomus riparius* based on postexposure feeding. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 49, n. 2, p. 163–172, ago. 2005.

SOARES, W. A. A. 2012. **Estudo da distribuição de metais em água, sedimentos e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à Rede de Monitoramento da Qualidade dos Sedimentos do Estado de São Paulo, Brasil.** 178p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, SP, Brasil. 2012.

STANAWAY, D. et al. Persistent metal contamination limits lotic ecosystem heterotrophic metabolism after more than 100 years of exposure: a novel application of the Resazurin Resorufin smart tracer. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 9862-9871. 2012.

STENECK, R. S.; DETHIER, M. N. A Functional Group Approach to the Structure of Algal-Dominated Communities. **Oikos**, v. 69, n. 3, p. 476, abr. 1994.

STREET, J. H.; ANDERSON, R. S.; PAYTAN, A. An organic geochemical record of Sierra Nevada limnate since the LGM from Swamp Lake, Yosemite. **Quaternary Science Reviews**, v. 40, p. 89-106. 2012.

STRIXINO, G.; TRIVINHO-STRIXINO, S. A temperatura e o desenvolvimento larval de *Chironomus sancticarli* (Diptera: Chironomidae). **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 3, n. 4, p. 177-180. 1982.

SURIANO, M.T. et al. Choice of macroinvertebrate metrics to evaluate stream conditions in Atlantic Forest, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**. 175: 87-101. 2011.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611–627, 2000.

TANG, K. W. et al. Zooplankton carcasses and non-predatory mortality in freshwater and inland sea environments. **Journal of Plankton Research**, v. 36, n. 3, p. 597–612, 1 maio 2014.

TAO, Y. et al. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81, p. 55–64, jul. 2012.

THORP, J, P.; COVICH, A, P. **Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates**. Fort Collins, Colorado: Academic Press. 2001. 1073p.

TRIVINHO-STRIXINO, S. **Larvas de Chironomidae: guia de identificação**. São Carlos, SP: gráfica da Universidade Federal de São Carlos. 2011. 371p.

TRIVINHO-STRIXINO, S.; STRIXINO, G. Ciclo de vida de *Chironomus sancticaroli* Strixino & Strixino (Diptera: Chironomidae). **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 26, n. 2, p. 183-189, 1982.

TRIVINHO-STRIXINO, S.; STRIXINO, G. Observações sobre a biologia da reprodução de um quironomídeo da região Neotropical (Diptera, Chironomidae). **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 33, n. 2, p. 207-216, 1989.

TUIKKA, A.I. et al. Toxicity assessment of sediments from three European river basins using a sediment contact test battery. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 1, p. 123-131. 2011.

TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos. 2008.631p.

TUPINAMBÁS, T. H. et al. Macroinvertebrate responses to distinct hydrological patterns in a tropical regulated river. **Ecohydrology**. 2015. DOI: 10.1002/eco.1649.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US – EPA) **Rapid Biological Assessment Protocols: An Introduction**. Watershed Academy Web. USA, 2012. 34p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/watertrain>>. Acesso em: jun. 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US – EPA). **Method 3005A**: Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy. 1992. 5p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3005a.pdf>> . Acesso em: mai/2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US – EPA). **Method**

3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em jun/2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US – EPA). **Toxicity reference values: Screening level risk assessment protocol**. 1999. 97p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/td/combust/eco-risk/volume3/appx-e.pdf>>. Acesso em jun/2015.

VAROL, M.; ŞEN, B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. **Catena**, v.92, p. 1–10. 2012.

VINODHINI, R.; NARAYANAN, M. Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (common carp). **International Journal of Environmental Science e Technology**, v. 5, n.2, p. 179-182. 2008.

VOGT, C. et al. Effects of inbreeding on mouthpart deformities of *Chironomus riparius* under sublethal pesticide exposure. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 423-425.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, v. 467, p. 555 – 561. 2010.

VÖROSMARTY, C. J. et al. What scale for water governance? Freshwater goes global. **Science**, v. 349, n. 6247, p. 478-479. 2015.

WALLS, L. D.; LI, L.Y.; HALL, K.J. Trace Metal Contamination Due to Acid Rock Drainage and Its Impacts on the Fish-Bearing Pennask Creek Watershed, British Columbia. **Water, Air and Soil Pollution**, v.224, p. 1675-1695. 2013.

WANG, L. et al. Screening of Copper-algaecide to suppress dominant algae of cyanobacteria algal bloom. **Journal of Ecology and Rural Environment**, v. 27, n. 1, p. 60-64. 2011.

WANG, W.X.; RAINBOW, P.S. Comparative approaches to understand metal bioaccumulation in aquatic animals. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C Toxicology Pharmacology**, v.148, p. 315–323. 2008.

WARDLE, D. A.; BONNER, K. I.; BARKER, G. M. Stability of ecosystem properties in response to above-ground functional group richness and composition. **Oikos**, v. 89, n. 1, p. 11–23, 2000.

WASHINGTON, H.G. Diversity, biotic and similarity indices: A review with special relevance to aquatic ecosystems. **Water Resources**, 18, 653-694. 1984.

WETZEL, R. G.; LIKENS, G.E. **Limnological analyses**. New York: Springer Science+Business Media, Inc. 2000. 391p.

WHATELY, M.; CUNHA, P. **Cantareira 2006**: um olhar sobre o maior manancial de água da Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo : Instituto Socioambiental. 2007. 68p.

WHATELY, M.; DINIZ, L.T. **Água e esgoto na Grande São Paulo**: Situação atual, nova lei de saneamento e programas governamentais propostos., São Paulo Instituto Socioambiental. 2009. 80p.

WHITE, R. H. et al. State-of-the-Science Workshop Report: Issues and Approaches in Low-Dose–Response Extrapolation for Environmental Health Risk Assessment. **Environmental Health Perspective**, v.117, n.2, p. 283–287. 2009.

WHITING, D. P.; WHILES, M. R.; STONE, M. L. Patterns of macroinvertebrate production, trophic structure, and energy flow along a tallgrass prairie stream continuum. **Limnology and Oceanography**, v. 56, n. 3, p. 887–898, maio 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Chromium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2003a. 13p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Zinc in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2003b. 10p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Aluminium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2003c. 14p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Copper in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. 2004. 31p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Nickel in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2005. 30p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Arsenic in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2011a. 24p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Cadmium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2011b. 16p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Cadmium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. Geneva, 2011c. 26p.

XU, M. et al. Modern climate and vegetation variability recorded in organic compounds and carbon isotopic compositions in the Dianchi watershed. **Environtal Science and Pollution Research**, v. 22, p. 14314-14324. 2015.

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.

YOKEL, R. A. Aluminium Toxicokinetics: An UpdatedMiniReview. **Pharmacology and Toxicology**, v. 88, 159-167. 2001.

YU, J. et al. The fate of cyanobacterial detritus in the food web of Lake Taihu: a mesocosm study using ¹³C and ¹⁵N labeling. **Hydrobiologia**, v. 710, n. 1, p. 39–46, jun. 2013.

ZHANG, L.; LIU, J. Relationships between ecological risk indices for metals and benthic communities metrics in a macrophyte-dominated lake. **Ecological Indicators**, v. 40, p. 162–174, maio 2014.

ZHENG, N. et al. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. **Environmental Pollution**, v. 154, n. 1, p. 135–142, jul. 2008.

ZOFFOLI, H. J. O. et al. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2423–2437, mar. 2013.

ZOTTI, M. J. et al. Comparative effects of insecticides with different mechanisms of action on *Chrysoperla externa* (Neuroptera: Chrysopidae): Lethal, sublethal and doseresponse effects: Side-effect of insecticides on lacewing. **Insect Sciences**, v. 20, p. 743–752. 2013.

ANEXO I – CARACTERES DIAGNÓSTICOS DOS TÁXONS IDENTIFICADOS



Chironomus sp
(200x)



Cladopelma sp
(400x)



Coelotanypus sp
(200x)



Djalmabatista pulchra
(400x)



Culicoides sp
(100x)



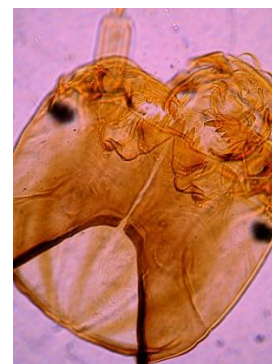
XestoChironomus sp
(400x)



Tanypus sp
(400x)



Coelotanypus sp
(400x, ligula)



Lauterborniella sp
(400x)



Antena de *Lauterborniella* sp
(400x)



Tanytarsus sp
(400x)



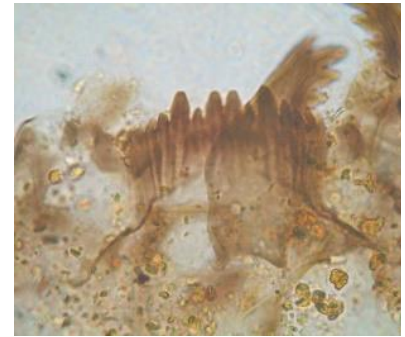
Paralauterborniella sp (400x)



Djalmbatista sp2
(400x)



Saetheria sp
(400x)



Polypedilum (*Tripodura*) sp
(1000x)



Fissimentum sp
(400x)



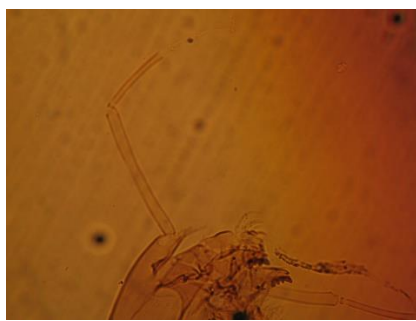
Mandíbula de
GoeldiChironomus sp
(600x)



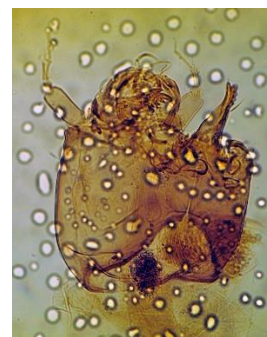
Antena de *Paratanytarsus* (cf)
sp (400x)



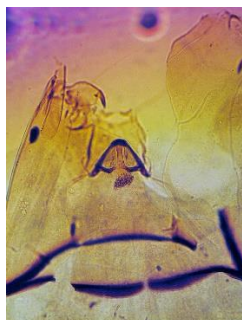
Órgão de Lauterborn de
T. caipira (400x)



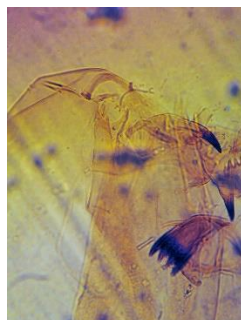
Antena de *T. fittkaui*
(400x)



Zavreliella sp
(400x)



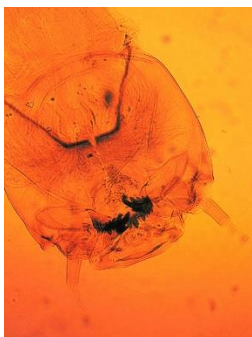
Clinotanypus sp
(200x)



Antena e lígula de
Procladius sp (400x)



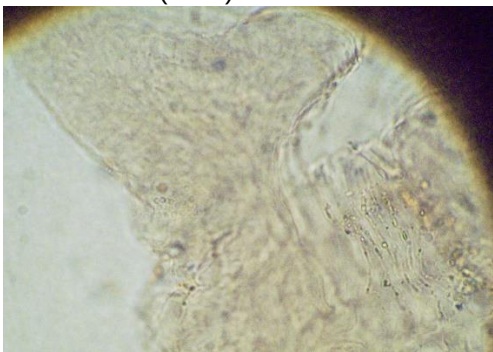
Paralauterborniella sp
(400x)



Phaenopsectra sp
(200x)



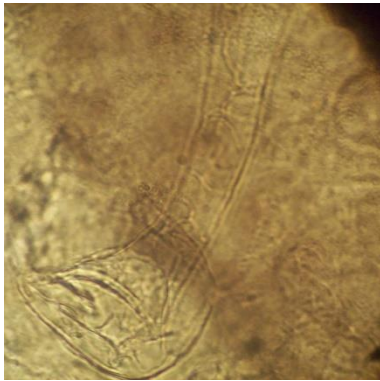
Chaoborus sp
(50x)



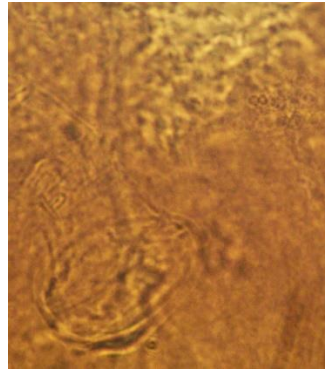
Fosseta de *Bothrioneurum* sp
(600x)



Bainha peniana de *L. neotropicus*
(400x)



Bainha peniana de *L. hoffmeisteri*
(400x)



Bainha peniana de *L. uedekimanus* (400x)



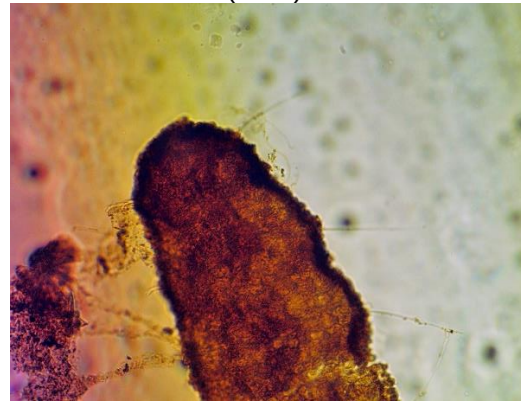
Slavinia evelinae
(200x)



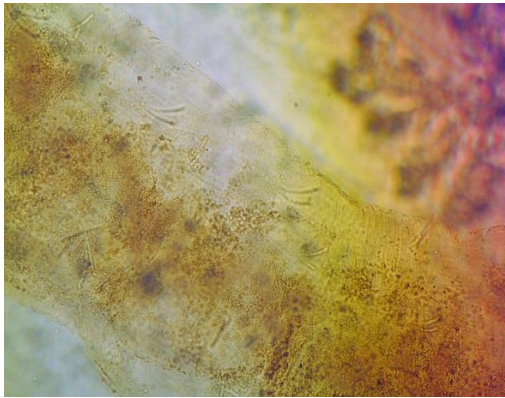
Pristina leidy
(200x)



Brânquias de *Branchiura sowerbyi*
(60x)



Stephensoniana trivandran
(200x)



Cerdas de Enchytraeidae
(200x)



C. fluminea



Donacidae