

KAREN DE SOUZA FERREIRA

**TOXICIDADE DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE
RESERVATÓRIOS PAULISTAS: UMA ABORDAGEM ESPACIAL
COM USO DE *Danio rerio***

Sorocaba
2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

KAREN DE SOUZA FERREIRA

**TOXICIDADE DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE
RESERVATÓRIOS PAULISTAS: UMA ABORDAGEM ESPACIAL
COM USO DE *Danio rerio***

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Recursos hídricos, manejo e monitoramento ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo

Coorientadora: Profa. Dra. Lilian Rose Marques de Sá

Sorocaba
2022

F383t	Ferreira, Karen de Souza Toxicidade de sedimentos superficiais de reservatórios paulistas : Uma abordagem espacial com uso de Danio rerio / Karen de Souza Ferreira. -- Sorocaba, 2022 118 p. : tabs., mapas Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba Orientador: Marcelo Luiz Martins Pompêo Coorientadora: Lilian Rose Marques de Sá 1. Reservatórios. 2. Sedimentos. 3. Toxicidade. 4. Danio rerio. 5. Histopatologia. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: TOXICIDADE DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE RESERVATÓRIOS PAULISTAS:
UMA ABORDAGEM ESPACIAL

AUTORA: KAREN DE SOUZA FERREIRA

ORIENTADOR: MARCELO LUIZ MARTINS POMPÊO

COORIENTADORA: LILIAN ROSE MARQUES DE SÁ

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Ambientais,
área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MARCELO LUIZ MARTINS POMPÊO (Participação Virtual)
Departamento de Ecologia / Instituto de Biociências Universidade de São Paulo USP

Dr^a. SHEILA CARDOSO DA SILVA (Participação Virtual)
Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica / Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo (USP)

Prof. Dr. ALEX JUNIOR SOUZA DE SOUZA (Participação Virtual)
VPT-FMVZ / Universidade de São Paulo (USP)

Dr. CLOVIS FERREIRA DO CARMO (Participação Virtual)
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Pesqueiros / Instituto de Pesca de São Paulo

Prof. Dr. DANIEL CLEMENTE VIEIRA RÊGO DA SILVA (Participação Virtual)
IRN / UNIFEI

Sorocaba, 27 de outubro de 2022

Dedico a minha família, amigos, companheiras de bancada e todos aqueles que, de alguma maneira, contribuíram com este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Sou grata a cada peixe que utilizei neste trabalho, pois sem eles, eu não conseguiria aprender, entender e descrever os processos aqui descritos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Pompêo (IB-USP), por todo aprendizado que tem me proporcionado ao longo destes anos, principalmente, por propiciar todo subsídio para esta pesquisa, inclusive pelos lançamentos da draga para a coleta nos reservatórios. Agradeço também pela confiança e conselhos nesses anos de convivência durante o período do doutorado.

Agradeço tanto à Profa. Dra. Lilian de Sá (FMVZ-USP) pelo auxílio com todo o suporte, estrutura, conhecimento e disponibilidade em seu laboratório durante as análises histológicas e, por todas as contribuições durante estes anos de pesquisa, além dos ouvidos para os momentos de angústia.

Agradeço muito à Profa. Dra. Sheila Cardoso pelo carinho e incontáveis contribuições de diferentes formas, neste trabalho e na vida. Agradeço pelos ensinamentos, dicas nas análises em laboratório, gentileza e pela amizade. Também agradeço a Profa. Dra. Viviane Moschini-Carlos pelo apoio, conhecimento e pelas contribuições.

Agradeço aos meus companheiros de bancada, de almoço, de risadas, do “circular do capiroto” e de “tônico revigorante” Bárbara Rani-Borges, Thais Fabiane Gomes Martins, Ivan Edward Biamont-Rojas, Rayssa Lima Cardoso, Gustavo Laranjeiras dos Santos, Daniela Camargo da Palma, Victor Cioce, Aline Vicentin e, além do novo integrante do grupo, o Dr. Lucas Queiroz Novais. Também estendo a companheira de circular e histopatologia de peixes, Vivian Kida, fundamental para discutir meus achados.

Agradeço as amigas que ganhei para a vida graças ao PPGCA Camila Ferraz, Mariana Campos, Daniele Frascareli, Raísa Gomes, Cláudia Watanabe, Leila Machado, Felícia de Albuquerque, Sofia Moreira, Ignácio Montero, Fábio Neves, Rafael Lima, Ricardo Gargiulo. Obrigada pela parceria e pelas contribuições. Tudo de melhor para vocês.

Sou grata ao programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba/SP pela oportunidade, aos professores e coordenadores. Agradeço especialmente ao pessoal da secretaria da PPGCA

Carlos e Lilian, sempre muito atenciosos. Também sou grata às técnicas dos laboratórios Letícia e Sandra pelo auxílio.

Agradeço ao Departamento de Ecologia, do Instituto de Biociências e ao Departamento de Patologia Experimental, da Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade de São Paulo, pela disponibilização das infraestruturas e do auxílio dos colaboradores de ambos os departamentos. Agradeço enormemente ao técnico de histologia Mauro Mattos, pelo ensinamento e auxílio no processamento e confecção das lâminas histológicas.

Sou grata aos integrantes da banca examinadora de Qualificação e de Defesa por participar deste momento e contribuir com o aprimoramento do meu trabalho.

Agradeço também aos meus amigos “não acadêmicos”, que ficaram bravos comigo por recusar os convites, pois sempre precisava fazer algo no laboratório, mas não deixaram de me apoiar, prometo compensar a atenção devida.

Agradeço à docente da Unesp Assis Mary Yoko Okamoto e aos colegas do Teleatendimento, durante o isolamento em decorrência da pandemia de Covid-19. Ao apoio de cada um que compartilhou as frustrações e angústias, e deste encontro, pude ver que eu não estava sozinha na minha ansiedade. Com os nossos papos de segunda, me motivaram a permanecer firme e finalizar este doutorado.

E principalmente, sou grata a minha base, ao meu esteio, à minha família! Ana Lúcia Souza, Karoline Ferreira, José Luíz Cardoso, Jorge Ferreira Jr. por todo apoio, carinho, paciência e por compreender os porquês de eu não participar das coisas. Também sou grata ao serzinho de quatro patas que invadiu minha vida e transformou em um caos completo, Frida obrigada, cada passeio contigo me fez refletir e trabalhar melhor.

De todo meu ser, agradeço ao meu companheiro Fernando Anacleto Jr., pelo amor que você me dá a cada minuto, pela companhia as idas ao laboratório no domingo, ao apoio emocional quando eu não acreditava que era capaz.

O presente trabalho integrou os projetos coordenados pelo Prof. Dr. Marcelo Pompêo, sendo realizado através dos apoios do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) processo 303660/2016-3 e do financiamento com processo nº 2019/10845-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Na natureza nada existe sozinho...

Rachel Carson

RESUMO

Ferreira, K. de S. Toxicidade de Sedimentos Superficiais de Reservatórios Paulistas: Uma Abordagem Espacial com uso de *Danio rerio* 2022. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2022.

Os reservatórios do Estado de São Paulo estão cercados por grandes centros urbanos, empreendimentos agrícolas e industriais, sofrendo a influência destas atividades, como a poluição difusa, descarte de lixo sólido e, principalmente, o despejo de esgoto *in natura*. A aplicação de sulfato de cobre é uma prática comum em alguns desses reservatórios, para o controle de florações algais. Os sedimentos acumulam compostos e contaminantes, deste modo, são importantes na avaliação da qualidade dos corpos d'água. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a toxicidade dos sedimentos, através de ensaios ecotoxicológicos com o peixe *Danio rerio*, análises histopatológicas dos órgãos-alvo, concentração de metais bioacumulados nos peixes e das análises físico-químicas dos sedimentos superficiais dos reservatórios Broa, Itupararanga, Guarapiranga e Rio Grande, com o intuito de determinar o gradiente de qualidade para estes corpos hídricos. Nos reservatórios foram tomadas amostras de sedimento em triplicata em três zonas distintas, fluvial, central e barragem, em três pontos distintos de cada zona, totalizando 27 amostras. Métodos analíticos padronizados foram utilizados para avaliação dos teores de matéria orgânica, frações granulométricas e concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, determinação da bioacumulação dos metais e lesões histopatológicas de brânquias, fígado e rins. Os valores obtidos dos metais foram comparados com o protocolo de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática. Foram realizados ensaios crônicos de toxicidade com sedimentos dos quatro reservatórios, em delineamento experimental com grupo controle e três repetições para cada ponto dos reservatórios. O cobre foi significativo para a mortalidade dos *D. rerio*, as mortalidades ocorreram nas amostras próximas das barragens do Guarapiranga e Rio Grande, enquanto nos reservatórios Itupararanga e Broa não ocorreram mortalidades. As lesões regressivas foram as mais observadas, em diferentes graus nos três órgãos analisados. Foram observadas alterações em lamelas primárias e secundárias, acúmulos de pigmentos em fígado e rins. Foram encontradas concentrações 100 vezes maior de cobre do que o background do corpo hídrico, demonstrando que a gestão influencia no nível de toxicidade dos sedimentos. Os resultados aqui apresentados poderão subsidiar e embasar tomadas de decisões sobre o gerenciamento de áreas com importância socioambiental.

Palavras-Chave: Reservatórios, toxicidade, *Danio rerio*, histopatologia, cobre, TEL e PEL

ABSTRACT

Ferreira, K. de S. Toxicity of Surface Sediments of Paulistas Reservoirs: A Space Approach with use of *Danio rerio* 2022. 135 p. These (Doctoral Degree in Environmental Sciences) - Sorocaba Institute of Science and Technology, UNESP - São Paulo State University, Sorocaba, 2022.

Reservoirs in the State of São Paulo are surrounded by large urban areas, agricultural and industrial enterprises, suffering the influence of these activities, such as, diffuse pollution, solid waste disposal and, mainly, sewage disposal in natura. Copper sulfate application is a common practice in some reservoirs, for algal bloom control. Sediments accumulate compounds and contaminants, this sense, they are important in water body quality assessment. This study was aimed to evaluate the sediment toxicity, through ecotoxicological assays with *Danio rerio* (fish), histopathological analyses of target organs, concentration of bioaccumulated metal in fish and, physical-chemical analyses on the superficial sediment in Broa, Itupararanga, Guarapiranga and Rio Grande reservoirs, in order to determine the quality gradient for these water bodies. Triplicate sediment samples were taken in three different zones along the reservoirs, entrance, central and dam, with three different sites in each zone, with a total of 27 sampling sites. Standard analytical methods were used to evaluate organic matter content, granulometric fractions and metal concentration (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn), metal bioaccumulation and histopathological injuries in gills, liver and kidneys. Metal values were compared to sediment quality protocol for aquatic life protection. Toxicity chronical assays were performed using the sediment collected in the four reservoirs, the experimental design consisted of a control group and three repetitions for each sampling site. Copper was significative for the survival of *D. rerio*, mortalities occurred with samples collected near the dam in Guarapiranga and Rio Grande, meanwhile Itupararanga and Broa sediments no mortalities were reported. Regressive injuries were the most spotted, in different degrees in the three organs analyzed. Changes were observed in primary and secondary lamellae, pigment accumulations in liver and kidneys. One-hundred-fold concentrations higher than the background were found, demonstrating that the management influences the toxicity level of sediments. Results presented here will supply the decision-making process about the management of important socio-environmental areas.

Keywords: Reservoirs, toxicity, *Danio rerio*, histopathology, copper, TEL and PEL

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACP – Análise de Componente Principal
AF – Areia Fina
AG – Areia Grossa
ANA – Agência Nacional de Água
ANOVA – Análise de Variância
APA – Área de Proteção Ambiental
BR – Reservatório Broa
CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment*
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CEUA – Comitê de Ética no Uso de Animais
CL50 – Concentração Letal mediana
CV – Coeficiente de Variação
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONCEA – Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal
CQS – Critérios de Qualidade de Sedimentos
CWA – Clima subtropical úmido
DP – Desvio-Padrão
ESA – *European Space Agency*
FBA – Fator de Bioacumulação
FC – Fator de Contaminação
FMVZ – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia (USP)
GPS – Sistema de Posicionamento Global
GUA – Reservatório Guarapiranga
HE – Hematoxilina e Eosina
IB – Instituto de Biociências (USP)
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
ICTS – Instituto de Ciências e Tecnologia de Sorocaba (UNESP)
IOrg – Índice de comprometimento do órgão
ISO – Organização Internacional de Normalização
ISQG – *Interim Sediment Quality Guidelines*

ITot – Índice total de lesões
ITU – Reservatório Itupararanga
LABLIMNO – Laboratório de Liminologia (IB-USP)
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
MO – Matéria orgânica
OECD – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PAS – Ácido Periódico de Schiff
PEL – *Probable Effect Level* – Nível de efeito provável
PLI – Índice de Carga Poluidora – *Pollution Load Index*
PROF – Profundidade
RG – Reservatório Rio Grande
RI – Risco Ecológico
RMSP – Região Metropolitana de São Paulo
RP – Padrão de reação
SA – Silte e Argila
SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SP – São Paulo
TEL – *Threshold Effect Level* – Nível de efeito linear
UHE – Usina Hidroelétrica
UNESP – Universidade Estadual Paulista
USP – Universidade de São Paulo
US EPA – *United States Environmental Protection Agency*
VGQS – Valores Guia de Qualidade de Sedimento
VPT – Departamento de Patologia (FMVZ-USP)
VRR – Valores de Referência Regional

LISTA DE SÍMBOLOS

% – Porcentagem
°C – Graus Celsius
CaCO₃ – Carbonato de cálcio
Cd – Cádmio
cm – Centímetro
Cr – Cromo
Cu – Cobre
CuSO₄ – Sulfato de cobre pentahidratado
g – Gramas
g.L⁻¹ – Grama por litro
h – Horas
HCL – Ácido Clorídrico
HNO₃ – Ácido Nítrico
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
KCl – Cloreto de Potássio
Km – Quilômetro
Km² – Quilômetro quadrado
L – Litros
x – Média
m – Metros
m² – Metros quadrado
m³.s⁻¹ – Metros cúbicos por segundo
mL – Mililitro
mm – Milímetro
Mn – Manganês
n= – Número de animais ou de réplicas
Ni – Níquel
mg.g⁻¹ – Miligrama por grama
mg.kg⁻¹ – Miligrama por quilograma
mg.L⁻¹ – Miligrama por litro
µg – Micrograma
µm – Micrómetro
O₂ – Oxigênio

p< – Nível de significância

Pb – Chumbo

pH – Potencial hidrogênioônico

μS/cm – microsiemens por centrimetro

v/v – Diluição de proporção em volume

Zn – Zinco

SUMÁRIO

<u>Apresentação</u>	<u>1</u>
JUSTIFICATIVA	4
OBJETIVOS	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
Referências bibliográficas	6

Capítulo 1 – Vulnerabilidade à poluição de reservatórios urbanos frente às contribuições antrópicas:

<u>1. Introdução</u>	<u>10</u>
<u>2. Material e métodos</u>	<u>11</u>
2.1. ÁREAS DE ESTUDO	11
2.2. COLETA E AMOSTRAGEM	13
2.3 CLASSIFICAÇÃO DO USO DO SOLO	14
2.3. ANÁLISE DE DADOS	16
2.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	19
<u>3. Resultados e discussão</u>	<u>20</u>
<u>4. Considerações finais</u>	<u>29</u>
<u>Material suplementar (anexo)</u>	<u>30</u>
<u>Referências</u>	<u>30</u>

Capítulo 2 – O uso do *zebrafish* para avaliação da toxicidade de sedimentos contaminados por metais de reservatórios de água doce:

<u>Introdução</u>	<u>36</u>
<u>Materiais e método</u>	<u>38</u>
ÁREAS DE ESTUDO	38
COLETA E AMOSTRAGEM	40
CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO	41
MANUTENÇÃO DOS ORGANISMOS-TESTE	42
ENSAIO DE TOXICIDADE COM SEDIMENTOS	42
ANÁLISES ESTATÍSTICAS	44

<u>Resultados</u>	<u>44</u>
ENSAIO COM SEDIMENTOS	45
ANÁLISE ESTATÍSTICA	46
<u>Discussão</u>	<u>48</u>
<u>Considerações finais</u>	<u>50</u>
<u>Material suplementar</u>	<u>52</u>
VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS E CARTA CONTROLE	52
LOCALIZAÇÃO E PARÂMETROS	53
<u>Referências</u>	<u>56</u>

Capítulo 3 – Bioacumulação de metais tóxicos em *Danio rerio*: avaliação ecotoxicológica de reservatórios paulistas:

<u>1. Introdução</u>	<u>61</u>
<u>2. Material e métodos</u>	<u>63</u>
2.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	63
2.2. COLETA DAS AMOSTRAS	65
2.3. ANÁLISE DE METAIS, MATÉRIA ORGÂNICA E GRANULOMETRIA	66
2.4. MANUTENÇÃO DOS ORGANISMOS-TESTE	66
2.5. ENSAIO DE TOXICIDADE COM SEDIMENTOS	66
2.6. ANÁLISE DE BIOACUMULAÇÃO	67
2.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	68
<u>3. Resultados e discussão</u>	<u>68</u>
SEDIMENTOS: METAIS, MO E GRANULOMETRIA	68
ENSAIO COM SEDIMENTOS	71
ANÁLISE DE BIOACUMULAÇÃO	72
<u>4. Considerações finais</u>	<u>78</u>
<u>5. Referências</u>	<u>79</u>

Capítulo 4 – Alterações histopatológicas em peixes como biomarcadores da contaminação por metais em sedimentos:

<u>Introdução</u>	<u>85</u>
<u>Materiais e método</u>	<u>87</u>
ÁREAS DE ESTUDO	87
COLETA E AMOSTRAGEM	88
CARACTERIZAÇÃO DOS METAIS	89
MANUTENÇÃO DOS ORGANISMOS-TESTE	89
ENSAIO DE TOXICIDADE COM SEDIMENTOS	90
ANÁLISE ESTATÍSTICA	92
<u>Resultados e discussão</u>	<u>92</u>
<u>Considerações finais</u>	<u>108</u>
<u>Referências</u>	<u>108</u>
<u>Considerações finais da tese</u>	<u>114</u>
<u>Publicações oriundas da tese</u>	<u>115</u>
<u>Trabalhos apresentados em eventos</u>	<u>116</u>
<u>Anexo</u>	<u>117</u>
A) CERTIFICADO DE APROVAÇÃO CEUA.	117
B) PÁGINA INICIAL DO ARTIGO PUBLICADO.	118

APRESENTAÇÃO

Um dos principais problemas nos ambientes aquáticos continentais, tanto no Brasil quanto no mundo, é a perda de qualidade das águas, seja pela eutrofização acelerada ou entrada de poluentes nos corpos hídricos (Chang & Yu, 2020; Beghelli et al., 2015). O sedimento é fundamental na dinâmica do ambiente aquático, e acaba refletindo os múltiplos usos do solo do entorno da bacia hidrográfica (Miranda et al., 2021; Tundisi, 2008).

O crescimento urbano e industrial das últimas décadas no Estado de São Paulo acarretou no comprometimento das águas interiores, e a poluição das águas é gerada principalmente por efluentes domésticos e industriais, carga difusa urbana e agrícola (CETESB – Águas, 2012). Reservatórios localizados em aglomerados urbanos e em locais industrializados podem receber descargas de compostos orgânicos, metais e nutrientes que prejudicam a qualidade da água e ameaçam a biota aquática (Carey & Migliaccio, 2009; Nazeer et al., 2014; Medeiros et al., 2017).

O enriquecimento dos corpos hídricos pelo descarte de esgoto *in natura* propicia florações de algas e crescimento exacerbado de macrófitas flutuantes, este processo de eutrofização demanda a grande utilização de algicidas para a captação de águas para o abastecimento público, particularmente em alguns reservatórios localizados no Estado de São Paulo (Caleffi, 2000; Pompêo et al., 2013; São Paulo, 2016; O'Hare et al., 2018).

Deste modo, a aplicação dos algicidas sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio é uma prática recorrente em vários reservatórios empregados no abastecimento público, mesmo que o cobre seja considerado altamente tóxico para organismos não alvo, como microcrustáceos, zoobentos e peixes (Oliveira-Filho et al., 2004; Sampaio et al., 2013; Pompêo, 2017b; Leal et al., 2018).

Os sedimentos podem acumular compostos e remobilizar contaminantes, e possuem fundamental importância na avaliação do nível de qualidade do corpo hídrico. O compartimento sedimento pode representar uma fonte potencial de contaminação para o meio aquático comprometendo a biota, mas também os usos múltiplos do reservatório (Silva et al., 2014; Pompêo, 2017a; Riaz et al., 2021).

Além do cobre oriundo da gestão, outros metais como chumbo, cádmio, níquel e cromo são xenobióticos de importância à saúde pública e ambiental. Eles entram no ecossistema aquático pelas atividades antrópicas e, consecutivamente, acabam nos organismos, resultando na bioacumulação e biomagnificação destes metais na cadeia trófica (Kleinow et al.; 1987; Segura et al., 2006; Lellis et al.; 2019; Xu et al.; 2021).

Os bioensaios de toxicidade com amostras ambientais avaliam as respostas dos organismos frente a possíveis poluentes (Fracácio et al., 2003). Segundo Ferraz et al. (2012) ensaios ecotoxicológicos são ferramentas importantes na avaliação da qualidade e dos riscos ambientais em sistemas aquáticos visando a proteção de toda a biota aquática.

Já a utilização de peixes como modelo animal em bioensaios tem grande interesse devido à preocupação com níveis elevados dos metais, que podem ter efeitos prejudiciais a vários organismos através da bioacumulação (Voigt et al., 2016). Para isso, o peixe *Danio rerio* mais conhecido por *zebrafish* ou paulistinha, apresenta características que o tornaram um modelo ideal em pesquisas e, também aliado a facilidade de manutenção, baixo custo de obtenção dos reprodutores, pouca necessidade de espaço, precocidade reprodutiva e biologia conhecida (Hill et al., 2005). Nos últimos anos, houve grande aumento da utilização do *D. rerio* em ensaios ecotoxicológicos, principalmente para o biomonitoramento de agentes tóxicos (Costa et al., 2008; Souza et al., 2020).

A utilização de biomarcadores histológicos é uma ferramenta eficiente na avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos (Pereira et al., 2014). As análises

histológicas de diferentes órgãos podem indicar respostas às condições desfavoráveis. A exposição prolongada dos organismos a baixas concentrações de agentes tóxicos não provoca mortalidade, mas poderá afetar a estrutura e a função de órgãos (Fracácio et al., 2003).

O fígado, rins e brânquias são órgãos-alvo da intoxicação aguda por metais em peixes, perturbando a integridade de mecanismos fisiológicos e bioquímicos (Atli, 2020 Voigt et al., 2016). Em estudos de impacto ambiental, as brânquias apresentam diversas alterações patológicas indicativas da presença de contaminantes no corpo hídrico devido ao contato direto (Fracácio et al., 2003; Poleksic & Mitrovic-Tutundzic, 1994). O fígado participa do metabolismo animal promovendo a depuração do organismo. Em peixes expostos cronicamente a contaminantes é comum observar alterações histopatológicas neste órgão (Rocha et al., 2010). Os rins são uns dos primeiros órgãos nos peixes a ser afetado pela contaminação da água, têm função de osmorregulação de sais e excreção de metabólitos e, além disso, também desempenham papel no sistema imune (Jordanova et al., 2017; Tavares-Dias, 2022).

O monitoramento das águas e dos sedimentos é imprescindível para atingir padrões e manutenção da qualidade, principalmente nos reservatórios de abastecimento (Pompêo, 2017). Os relatórios de qualidade da Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) contribuem para o conhecimento da problemática, porém não é o único mecanismo para subsidiar a tomada de decisões sobre o recurso.

Dessa forma, quatro reservatórios foram objetos deste estudo e os resultados obtidos foram estruturados em quatro capítulos descritos a seguir:

Capítulo 1 – Vulnerabilidade à poluição de reservatórios urbanos frente às contribuições antrópicas: Avalia a concentração de metais no sedimento superficial de cada reservatório e avalia a heterogeneidade espacial dos metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O

objetivo do estudo foi estabelecer as concentrações para esses elementos nos reservatórios estudados, e estabelecer se ocorre contribuição antrópica, baseando-se no fator de enriquecimento e no índice de carga poluidora, determinando também o risco ecológico à biota.

Capítulo 2 – O uso do *zebrafish* para avaliação da toxicidade de sedimentos contaminados por metais de reservatórios de água doce: Estabelece o grau de toxicidade pela exposição crônica dos metais presentes no sedimento ao modelo animal *Danio rerio*, bem como caracterização dos sedimentos dos reservatórios.

Capítulo 3 – Bioacumulação de metais tóxicos em *Danio rerio*: avaliação ecotoxicológica de reservatórios paulistas: Determinar o nível de bioacumulação dos metais tóxicos cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco presente nos sedimentos superficiais dos reservatórios pelo peixe *Danio rerio* em decorrência da exposição crônica.

Capítulo 4 – Alterações histopatológicas em peixes como biomarcadores da contaminação por metais em sedimentos: Caracterizar as lesões histológicas em órgãos alvo (brânquia, fígado e rim) no peixe *Danio rerio* pela exposição crônica de sedimentos superficiais dos reservatórios Guarapiranga e Itupararanga, correlacionando as concentrações de metais e a gestão do recurso hídrico desenvolvida nestes reservatórios.

JUSTIFICATIVA

Devido à grande interferência antropogênica, o crescimento desorganizado e a falta de investimentos no tratamento dos efluentes, acarretam na perda de qualidade dos mananciais. Em busca da utilização deste recurso, em alguns reservatórios do estado aplicam-se algicidas para o controle de floração de algas, como o sulfato de cobre e o peróxido de hidrogênio. Embora as características limnológicas e ecológicas desses reservatórios sejam amplamente estudadas, pesquisas sobre os efeitos adversos nos

organismos causados pelo modo de gestão em reservatórios tropicais, são muito escassas. Deste modo, é necessário investigar a influência da contaminação do sedimento por metais na ictiofauna.

Os sedimentos são um reflexo dos usos múltiplos dos corpos d'água e acumulam contaminantes e poluentes. O cobre aplicado se acumula no sedimento e na dependência de sua concentração, torna-se potencialmente tóxico à biota aquática (Leal et al., 2017), principalmente aos organismos bentônicos ou com interação direta com o sedimento. Deste modo, existe a necessidade em conhecer a real toxicidade dos sedimentos para a biota, principalmente para o metal cobre, devido ao grande uso na captação de água bruta para tratamento para abastecimento público (Biamont-Rojas et al., 2022).

Espera-se que os resultados gerados pela pesquisa venham a contribuir para um melhor entendimento da biodisponibilidade de xenobióticos, compreender os efeitos da exposição crônica, bem como a caracterização de risco ambiental desses importantes reservatórios. O projeto visa desenvolver protocolos metodológicos de análise de qualidade ambiental, contaminação química, índices de qualidade da água, grupos biológicos como bioindicadores e avaliação de risco ambiental.

OBJETIVOS

Este trabalho objetivou avaliar a toxicidade dos sedimentos, através de ensaios ecotoxicológicos com o organismo-teste *Danio rerio* e os danos histológicos oriundo da exposição, para determinar o gradiente de qualidade comparando os valores de referência de qualidade TEL - *Threshold Effect Levels* e PEL - *Probable Effect Levels*, com ênfase ao metal cobre.

Objetivos específicos

1. Determinar os efeitos crônicos causados pela exposição dos organismos com sedimento;

2. Determinar as concentrações dos metais cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco bioacumulados nos peixes;
3. Determinar as concentrações dos metais tóxicos presentes nos sedimentos superficiais dos reservatórios;
4. Caracterizar as principais lesões histológicas nas brânquias, fígado e rins oriundas da exposição crônica de sedimentos superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atli, G. (2020). How metals directly affect the antioxidant status in the liver and kidney of *Oreochromis niloticus*? An in vitro study. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 62, 126567. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126567>.
- Beghelli, F. G. de S.; Rosa, A. H.; Nishimura, P. Y.; Meirinho, P. do A.; Leonardi, B. F.; Guiduce, F. S.; Lopez-Doval, J. C.; Pompêo, M. & Moschini-Carlos, V. 2015. Aplicações de sulfato de cobre no Reservatório Guarapiranga, SP: Distribuição no meio e efeitos sobre a comunidade planctônica. In: Pompêo et al. (Orgs.) *Ecologia de reservatórios e interfaces*, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015.
- Biamont-Rojas, I. E., Cardoso-Silva, S., Bitencourt, M. D., Santos, A. C. A. dos, Moschini-Carlos, V. Rosa, A. H., Pompêo, M. (2022) Ecotoxicology and geostatistical techniques employed in subtropical reservoirs sediments after decades of copper sulfate application. *Environ Geochem Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01362-1>
- Caleffi S. 2000. Impacto do uso de sulfato de cobre sobre o zooplâncton na represa Guarapiranga. In: Espíndola, E. L. G.; Paschoal, C. M. R. B.; Rocha, O.; Bohrer, M. B. C.; Oliveira-Neto, A. L. (eds). *Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI*. São Carlos, RiMa. 573 p.
- Carey, R. O.; Migliaccio, K. W. 2009. Contribution of Wastewater Treatment Plant Effluents to Nutrient Dynamics in Aquatic Systems: A Review. *Environmental Management*, 44:205–217. DOI 10.1007/s00267-009-9309-5
- Chang, C. L.; Yu, Z. E. 2020. Application of water quality model to analyze pollution hotspots and the impact on reservoir eutrophication. *Environ Monit Assess*, v.192, 495. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08463-3>
- Costa, C.R.; Olivi, P.; Botta, C.M.R.; Espindola, E.L.G. 2008. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química. Nova*, 31(7): 1820-183.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB 2012. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – SMA/SP*. Disponível em <http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/> - Mar/2021
- Ferraz, M. A.; Choueri, R. B.; Fiori, E. F.; Nobre, C. R.; Cesar, A.; Pereira, C. D. S. 2012. Avaliação da qualidade dos sedimentos da orla de Santos empregando-se ensaios de toxicidade e caracterização da estrutura da comunidade macrobentônica. *O Mundo da Saúde*, 36(4):625-634.
- Fracácio, R.; Verani, N. F.; Espíndola, E. L. G.; Rocha, O.; Rigolin-Sá, O.; Andrade, C. A. 2003. Alterations on Growth and Gill Morphology of *Danio rerio* (Pisces, *Cyprinidae*) Exposed to the Toxic Sediments. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.46, n. 4: 685-695.
- Hill, A.; Teraoka, H.; Heideman, W.; Peterson, R. 2005. Zebrafish as a model vertebrate for Investigating Chemical Toxicity. *Toxicological Sciences*, 86: 6-19.

- Jordanova, M., Rebok, K., Dragun, Z., Ramani, S., Ivanova, L., Kostov, V., Valić, D., Krasnići, N., Marijić, V. F., Kapetanović, D. (2017). Effects of heavy metal pollution on pigmented macrophages in kidney of Vardar chub (*Squalius vardarensis* Karaman). *Microscopy Research and Technique*, 80(8), 930-935. <https://doi.org/10.1002/jemt.22884>
- Kleinow, K. M.; Melancon, M. J.; Lech, J. J. 1987. Biotransformation and induction: implications for toxicity, bioaccumulation and monitoring of environmental xenobiotics in fish. *Environ Health Perspect.* v.71, p.105-19.
- Leal, P. R.; Moschini-Carlos, V.; López-Doval, J. C.; Cintra, J. P.; Yamamoto, J. K.; Bitencourt, M. D.; Santos, R. F.; Abreu, G. C.; Pompêo, M. L. M. 2018. Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment* 618: 621-634.
- Lellis, B.; Fávaro-Polonio, C. Z.; Pamphile, J. A.; Polonio, J. C.; 2019. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3, 275–290.. doi:10.1016/j.biori.2019.09.001
- Medeiros, G. A. de; Lima-Tresmondi, A. C. C. de; Queiroz, B. P. V. de; Fengler, F. H.; Rosa, A. H.; Fialho, J. M.; Lopes, R. S.; Negro, C. V.; Santos, L. F. dos; Ribeiro, A. I. 2017. Water quality, pollutant loads, and multivariate analysis of the effects of sewage discharges into urban streams of Southeast Brazil. *Energy, Ecology and Environment* 2, 259–276.. doi:10.1007/s40974-017-0062-y
- Miranda, L. S.; Wijesiri, B.; Ayoko, G. A.; Egodawatta, P.; Goonetilleke, A. 2021. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments, *Water Research*, v. 202, 117386. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117386>.
- Nazeer, S.; Hashmi, M. Z.; Malik, R. N.; 2014. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. *Ecological Indicators*, 43, 262–270.. doi:10.1016/j.ecolind.2014.03.010
- O'Hare, M.T.; Baattrup-Pedersen, A.; Baumgarte, I.; Freeman, A.; Gunn, I. D. M.; Lázár, A. N.; Sinclair, R.; Wade, A. J.; Bowes, M. J. 2018. Responses of Aquatic Plants to Eutrophication in Rivers: A Revised Conceptual Model. *Front. Plant Sci.* 9:451. doi: 10.3389/fpls.2018.00451
- Oliveira-Filho, E. C. de; Lopes, R. M.; Paumgarten, F. J. R. 2004. Comparative study on the susceptibility of freshwater species to copper-based pesticides. *Chemosphere* 56, 369–374.
- Pereira, D. P.; Santos, D. M. S.; Carvalho Neta, A. V.; Cruz, C. F.; Carvalho Neta, R. N. F. 2014. Alterações Morfológicas Em Brânquias De *Oreochromis Niloticus* (Pisces, Cichlidae) Como Biomarcadores De Poluição Aquática Na Laguna Da Jansen, São Luís, MA (Brasil). *Biosci. J.*, v. 30, n. 4, p. 1213-1221
- Poleksic, V.; Mitrovic-Tutundzic, V. 1994. Fish gills as a monitor of sublethal and chronic effects of pollution. In: MÜLLER, R.; LLOYD, R. (Eds.) *Sublethal and Chronic effects of Pollutants on Freshwater Fish*. Cambridge: Cambridge University. Press, p. 339-352,
- Pompêo, M.; Padial, P. R.; Fiorillo, C. M.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V., Silva, D. C. V. R. da; Paiva, T. C. B. de; Brandimarte, A. L. 2013. 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.104-119.
- Pompêo, M. 2017a. *Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros* - São Paulo. Instituto de Biociências da USP. 1ª ed., 138p.
- Pompêo, M. 2017b. O Controle da Flora e Fauna Aquáticas pela Resolução CONAMA 467: Considerações Sobre a Normativa Brasileira. *Revista Do Departamento De Geografia*, 33, 24-35. <https://doi.org/10.11606/rdg.v33i0.121065>
- Sampaio, F.G.; Boijink, C. de L.; Rantin, F. T. 2013. *O uso do sulfato de cobre em ecossistemas aquáticos: Fatores que afetam sua toxicidade em peixes de água doce*. Embrapa Meio Ambiente, 101p., São Paulo.
- Segura, R.; Arancibia, V.; Zúñiga, M. C.; Pastén, P. 2006. Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile. *Journal of Geochemical Exploration*, 91, 71–80.. doi:10.1016/j.gexplo.2006.03.003

Souza, E. D. V.; Henriques, J. A.1; Junior, B. S. G.; Vieira, A. F. S. 2020. Avaliação Ecotoxicológica da Água Residuária do Café por Meio de Bioensaios com *Danio rerio*. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, 2020, 24(2).

Riaz, R.; Malik, R. N.; De Wit, C. A. 2021. Soil-air partitioning of semivolatile organic compounds in the Lesser Himalaya region: Influence of soil organic matter, atmospheric transport processes and secondary emissions. *Environmental Pollution*, 118006.. doi:10.1016/j.envpol.2021.118006

Rocha, R. M., Coelho, R. P., Montes, C. S., Santos, S. S. D., & Ferreira, M. A. P. 2010. Avaliação Histopatológica do Fígado se *Brachyplatystoma rousseauxii* (Castelnau, 1855) da Baía do Guajará, Belém, Pará. *Ciência Animal Brasileira*, v.11(1), 101–109.

São Paulo (Estado). 2016. relatório de qualidade ambiental 2016 / Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Coordenadoria de Planejamento Ambiental. Org: Edgar Cesar de Barros. Equipe técnica Aline Bernardes Cândido [et al.]. — 1ª ed. — São Paulo: SMA,

Silva, A. M. D.; Abessa, D. M. D. S.; Pamplin, P. A.; Bohrer-Morel, M. B. 2014. Avaliação da qualidade das águas e dos sedimentos do rio São Lourenço-SP. *O Mundo da Saúde*, v.38(1):75-85.

Tavares-Dias, M. (2022). Toxicity, physiological, histopathological, handling, growth and antiparasitic effects of the sodium chloride (salt) in the freshwater fish aquaculture. *Aquaculture Research*, 53(3), 715-734. <https://doi.org/10.1111/are.15616>.

Tundisi, J.G. 2008. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. *Estudos Avançados*, v.22, 7–16.. doi:10.1590/s0103-40142008000200002

Voigt, C. L.; da Silva, C. P.; de Campos, S. X. 2016. Avaliação Da Bioacumulação de Metais em *Cyprinus carpio* Pela Interação com Sedimento E Água de Reservatório. *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 2, 180-188.

Xu, Z.; Liu, J.; Wang, E.; Zhao, C.; Hu, X.; Chu, K. H.; Wang, L. 2021. Detoxification and recovery after cadmium exposure in the freshwater crab *Sinopotamon henanense*. *Environmental Science and Pollution Research*.. doi:10.1007/s11356-021-14528-8

VULNERABILIDADE À POLUIÇÃO DE RESERVATÓRIOS URBANOS FRENTE ÀS CONTRIBUIÇÕES ANTRÓPICAS

Resumo: Os reservatórios são infraestruturas essenciais para o desenvolvimento humano, ao mesmo tempo desempenham um papel importante para os ecossistemas locais. Esses ambientes estão sob constante ameaça, diante das contribuições antrópicas no seu entorno, é fundamental compreender os diversos fenômenos que ocorrem nestes ambientes. No presente estudo, visou-se quantificar as concentrações de cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco (ICP-OES) em amostras de sedimentos superficiais dos reservatórios subtropicais: Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande (São Paulo - Brasil). Exploramos a distribuição espacial de metais nas três zonas teóricas dos reservatórios (fluvial, transição e lacustre) e identificamos as áreas e reservatórios que necessitam mais esforços para o controle da contaminação. Foram calculados o fator de contaminação, o índice de poluição e o risco ecológico. Os resultados foram comparados também com o nível de efeito limiar (TEL) e o nível de efeito provável (PEL). A Análise de Componentes Principais mostrou correlação entre o reservatório Rio Grande com os metais, seguido pelo reservatório Guarapiranga, Itupararanga e o mais íntegro o Broa. As concentrações de metais em alguns pontos específicos apresentaram níveis preocupantes de contaminação, especialmente o Cu o que constata a importância do estabelecimento de sistemas de monitoramento do sedimento para uma boa gestão e proteção do manancial.

Palavras-chave: Água doce. Metais. Heterogeneidade espacial. Monitoramento. Gestão de reservatórios. Risco ecológico.

Abstract: Reservoirs are essential infrastructures for human development, at the same time they play an important role for local ecosystems. These environments are under a constant threat, due to anthropic contributions around them, a key factor is to understand the different phenomena happening in these places. This study intended to quantify copper, chromium, nickel, lead and zinc concentrations (ICP-OES) in superficial sediments of subtropical reservoirs: Broa, Guarapiranga, Itupararanga and Rio Grande (São Paulo - Brazil). We explored the spatial distribution of metals in the three theoretical zones of reservoirs (riverine, transition and lacustrine) and there were identified areas and reservoirs which need more efforts for pollution control. Contamination Factor, Pollution Index and Ecological Risk were calculated. Results were compared to Threshold Effect Level (TEL) and Probable Effect Level (PEL). Principal Component Analysis showed that Rio Grande is the most impacted reservoir followed by Guarapiranga, Itupararanga and the least impacted Broa. Metal concentrations in some specific sampling sites presented concerning pollution levels, especially Cu which states the importance to establish sediment monitoring systems for a suitable management and protection.

Keywords: Fresh water; Metals; Spatial heterogeneity; Monitoring; Reservoir management; Ecological risk.

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de abastecimento de água são infraestruturas complexas compostas por elementos que vão desde a captação de água nos mananciais até a rede de distribuição. Dentre os componentes, os reservatórios possuem papel particularmente significativo para o funcionamento do sistema (Sonobe et al., 2019). Os reservatórios são unidades cuja operação apresenta grande importância socioeconômica e ambiental, e são indispensáveis para a manutenção e o desenvolvimento da população. Os impactos sobre os reservatórios podem acarretar crises de disponibilidade hídrica e ameaças ecológicas, trazendo prejuízos à saúde pública e ao ambiente (Vörösmarty et al., 2010).

Os ambientes aquáticos têm sido contaminados por diversos subprodutos antrópicos, onde destacam-se os efluentes domésticos ou industriais e a lixiviação de agroquímicos. Esses contaminantes podem alcançar diversos compartimentos terrestres (Pereira & Ebecken, 2009) e aquáticos, podendo causar efeitos tóxicos na biota. Entre os poluentes, os metais são os de maior preocupação, pois podem acumular na cadeia alimentar, formar compostos complexos nocivos que afetam criticamente diferentes funções biológicas e, quando dispostos em reservatórios de abastecimento de água, podem ser extremamente prejudiciais (Paul et al., 2016; Proshad et al., 2018). Esses eventos ocorrem, pois, os metais não podem ser degradados por processos naturais e persistem no solo e nos sedimentos, de onde são liberados gradualmente aos corpos de água (Paul & Sinha, 2015). Por esta razão, a poluição dos sedimentos é considerada por muitas agências reguladoras como um dos principais riscos para o ambiente aquático, além disso, muitos organismos passam a maior parte de seu ciclo de vida vivendo neste compartimento (Sadiq & Alam, 1992).

Os processos naturais contribuem para a ocorrência de metais na água ou em sedimentos. Contudo, os lançamentos de efluentes, as atividades industriais e agrícolas no entorno dos reservatórios são responsáveis por intensificar a sua presença (Bing et al., 2013), o que desencadeia uma série de preocupações ambientais. Metais como cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), em determinadas concentrações, apresentam propriedades cancerígenas, mutagênicas, teratogênicas, capacidade de bioacumulação e biomagnificação e efeitos tóxicos à biota, podendo inclusive acarretar morte (Griffitt et al., 2008; Mwinyihija, 2011; Consalter et al., 2019; Schiller et al., 2019).

Em reservatórios de regiões subtropicais e, principalmente, em países em desenvolvimento, são relativamente escassos os dados de monitoramento que avaliem estes sistemas como um todo, podendo ser citados os trabalhos de: Leal et al. (2018); Frascareli et al. (2018); Cardoso-Silva et al. (2021). Desta maneira, para compreendermos a dinâmica destes elementos e contribuir com o entendimento do conhecimento em regiões subtropicais é importante investigarmos a distribuição espacial, os níveis de contaminação e o risco ecológico associado a estes potenciais contaminantes.

Dentro do contexto apresentado, o presente estudo avaliou os sedimentos superficiais de três reservatórios subtropicais no intuito de: 1) estabelecer o nível de contaminação e poluição, o risco ecológico e o potencial ecotoxicológico de metais (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) por meio da aplicação de índices e valores guia de qualidade do sedimento; 2) explorar a distribuição espacial de metais nos sedimentos superficiais nas três zonas teóricas dos reservatórios (fluvial, transição e lacustre) (Kimmel et al., 1990); e 3) estabelecer as áreas e reservatórios que necessitam maiores esforços para o controle da contaminação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Áreas de estudo

Os quatro reservatórios estudados estão localizados no estado de São Paulo (Figura 1), na região Sudeste Brasileira, com clima subtropical - Cwa (classificação de Köppen) (Alvares et al., 2013). O reservatório do Rio Grande é uma infraestrutura de usos múltiplos, que faz parte do Complexo Billings, o maior corpo d'água acumulado na Região Metropolitana da cidade de São Paulo (Mariani & Pompêo, 2008). O Rio Grande está na altitude de 746 m, com uma área de 7,4 Km² e a profundidade média de 5,5 m (Lamparelli et al., 2014). Em virtude da sua localização próximo a grandes centros urbanos, está sob constante pressão antrópica.

O Reservatório Guarapiranga está localizado na região sul da cidade de São Paulo, a uma altitude de 742 m, possui profundidade média de 6 metros e máxima de 13 m (Pompêo et al., 2013). O reservatório alcança sete cidades da região metropolitana de São Paulo e é o segundo em capacidade de produção de água, ficando apenas atrás do Sistema Cantareira (Sobrinho et al., 2017), o que atribui grande importância a essa estrutura na medida em que ela é fundamental para a população atendida. Contudo, nas últimas

avaliações de qualidade do reservatório, os resultados apontaram piora na qualidade da água nos pontos analisados (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo [CETESB], 2018).

O reservatório de Itupararanga está localizado no curso do Rio Sorocaba e pertence à Bacia Hidrográfica do Alto Sorocaba, uma das sub-bacias que compõem a Bacia do Sorocaba Médio Tietê. O reservatório possui uma área de drenagem de 936.5 km² com 26 km de canal principal e uma vazão máxima de 39.12 m³.s⁻¹, com volume de 286 milhões de m³, com profundidade máxima de 21 m, e profundidade média de 7,8 m (Rosa et al., 2015; Frascareli et al., 2022a). Com a criação da Área de Proteção Ambiental (APA) de Itupararanga em 2003 (São Paulo, 2003), pretendia-se proteger o entorno do reservatório, que possui fragmentos florestais e é responsável por grande parte da biodiversidade local (Beu et al., 2011). Entretanto, as áreas próximas ao reservatório vêm sendo comprometidas ao longo do tempo com ocupação ilegal e uso do solo para atividades agrícolas e com o despejo de esgoto doméstico e industrial, provenientes das cidades próximas (Beu et al., 2011; Valente, 2011), o que prejudica a qualidade do manancial e acelera a degradação do entorno, afetando a qualidade da água.

O reservatório Lobo, também conhecido como Broa, era parte da Usina Hidrelétrica (UHE) Carlos Botelho, localizado no município de Itirapina/SP, inserido na bacia hidrográfica Tietê-Jacaré (Periotto & Tundisi, 2013; Campregher & Martins, 2017). Este reservatório é considerado raso, com profundidade média de 3 m, com 6,8 km² de espelho d'água, o reservatório está inserido na APA Corumbataí (Tundisi et al, 2004; Corvalán & Garcia, 2011). Os principais usos do Broa estão a geração de energia elétrica, recreação e o turismo, estas atividades estão ocasionando um processo de degradação química acelerada nas últimas décadas (Anjinho et al., 2020; Sanchez et al., 2018).

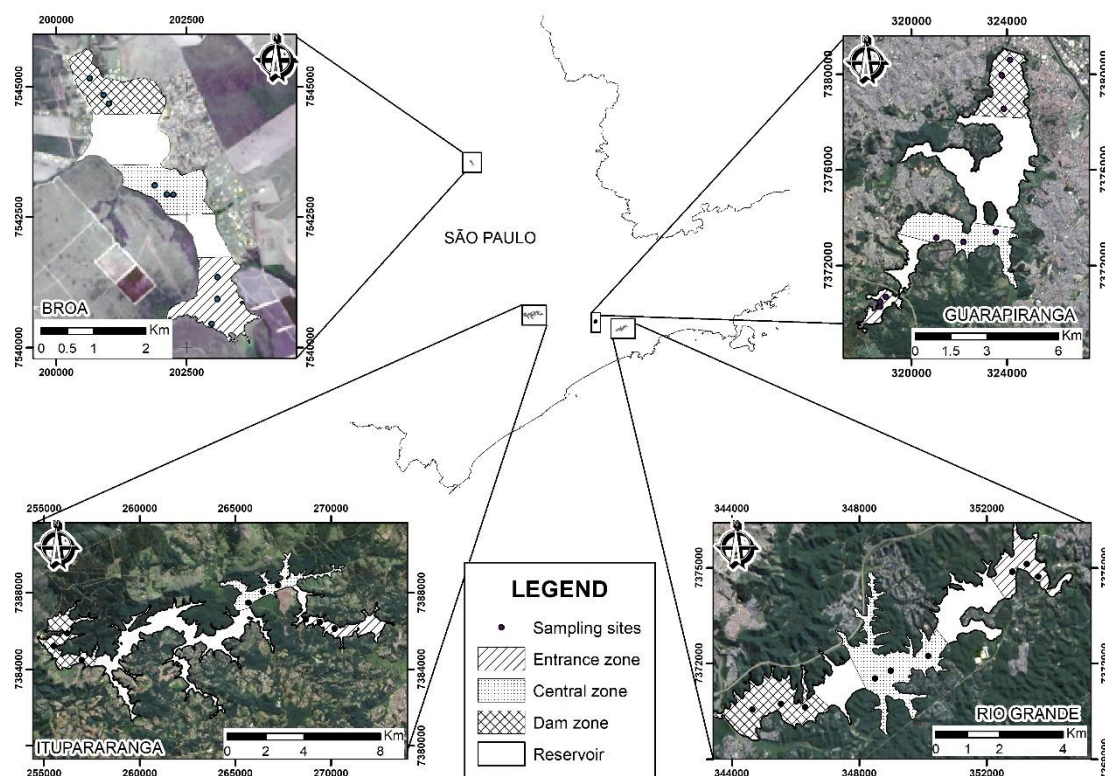


Figura 1. Mapa do estado de São Paulo, incluindo as cidades de Itirapina, São Paulo e Sorocaba, onde estão localizados os reservatórios Broa, Rio Grande, Guarapiranga e Itupararanga e os respectivos pontos de amostragem, indicados por pontos pretos. Em destaque estão representadas as zonas de 1 a 3 (zona 1: entrada, pontos 1 a 3: listras; zona 2: central, pontos 4 a 6: pontilhado; e zona 3: barragem, pontos 7 a 9: quadriculado). Fonte: Autoria própria

2.2. Coleta e amostragem

Em cada reservatório, foram tomadas amostras de sedimento em três zonas. Uma zona de coleta estava localizada na região fluvial do reservatório (entrada - P1 a P3), outra na porção de transição (central - P4 a P6) e a última estação próximo a zona lítica (barragem - P7 a P9) (Figura 1). Em cada uma dessas zonas predefinidas, foram tomadas amostras em três pontos (Tabelas 3 a 6), totalizando 27 amostras por reservatório, as coordenadas geográficas estão na tabela A1 (anexo). As coletas foram realizadas entre março e agosto de 2019 (período de estiagem), para minimizar alterações no fluxo dos sedimentos em decorrência de chuvas e operação do reservatório.

A coleta das amostras nos reservatórios seguiu o fluxo de água, sendo amostradas inicialmente na porção de entrada do corpo hídrico, seguida da porção central de transição e por último da zona da barragem do reservatório (Kimmel et al, 1990). As estações foram determinadas segundo coletas prévias realizadas pelo grupo de estudo anteriormente a este estudo. (Leal et al., 2018; Mariani & Pompêo, 2008; Pompêo et al., 2013; Frascareli et al., 2018; Vicentin et al., 2018; Cardoso-Silva et al., 2021).

Todas as estações de amostragem foram georreferenciadas (GPS, modelo Garmin Montana 600, com datum WGS-84), a coleta do sedimento superficial foi realizada com o auxílio de amostrador de fundo tipo “Lenz”, de 225 cm², versão modificada do modelo Ekman-Birge (Leal et al., 2018). Foram utilizados apenas os primeiros 10 cm de sedimento, para isto foi utilizado o “fatiador” do amostrador. As amostras foram acondicionadas em frascos de plásticos de 2000 mL e transportadas sob refrigeração, entre 4 ± 2 °C (Agência Nacional das Águas [ANA], 2011), já no Laboratório de Limnologia da Universidade de São Paulo, foram mantidas em refrigeradores e no escuro por no máximo 30 dias.

O mais brevemente possível, normalmente no dia seguinte da coleta, 200 g do sedimento foram secos a 60 °C. Após a secagem, as amostras foram trituradas em gral de vidro e, passadas por uma peneira de 2 mm. Foi pesado 1 g de sedimento triturado para determinação dos metais por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) (modelo Agilent Technologies 700), seguindo o protocolo 3050B da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2010) e os resultados foram expressos em mg.kg⁻¹ de peso seco de sedimento. Os teores encontrados para os metais foram comparados a valores de referência regionais, à legislação local, a valores guia de qualidade de sedimento e submetidos a cálculos de contaminação, poluição e risco ecológico conforme descrito a seguir.

2.3 Classificação do uso do solo

Produtos de nível 2A adquiridos pelo Sentinel 2A foram empregados para análise de uso do solo, obtidos do banco de dados SciHub da Agência Espacial Europeia (ESA, 2022). As imagens GUA e ITU foram adquiridas em 1º de maio de 2022, enquanto a do RG empregou imagens adquiridas em 7 de março de 2022, já para o BR, as imagens foram adquiridas em 1º de setembro de 2022, ambas durante a Órbita Relativa 138. Essas imagens têm 10 m de resolução espacial. Primeiramente, foi criada uma imagem RGB natural para os três casos, em seguida, o algoritmo de classificação foi treinado com áreas previamente conhecidas tomadas em campo. As figuras 2, 3, 4 e 5 mostram os mapas da classificação do uso do solo dos reservatórios. Foi empregado o método de classificação de Máxima Verossimilhança, que é uma ferramenta supervisionada, observando as seguintes categorias: Floresta, Água, Urbano, Solo Exposto e Pastagem.

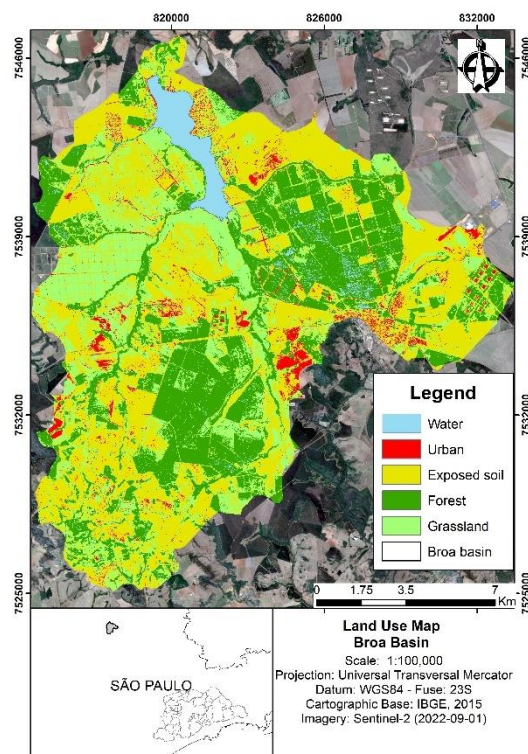


Figura 2. Mapa de classificação do uso do solo na bacia inclusiva do reservatório Broa. As formas de classificação do uso do solo foram definidas proporcionalmente ao longo da obtenção das imagens por sensoriamento remoto. Fonte: Autoria própria.

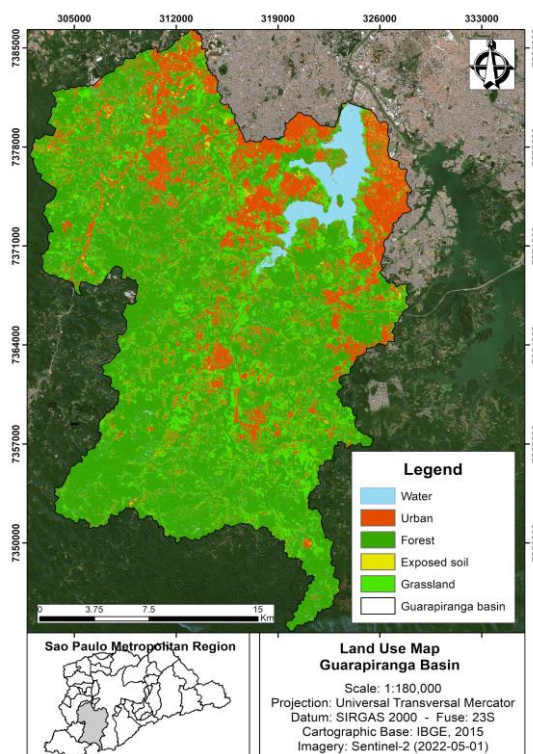


Figura 3. Mapa de classificação do uso do solo na bacia inclusiva do reservatório Guarapiranga. As formas de classificação do uso do solo foram definidas proporcionalmente ao longo da obtenção das imagens por sensoriamento remoto. Fonte: Autoria própria.

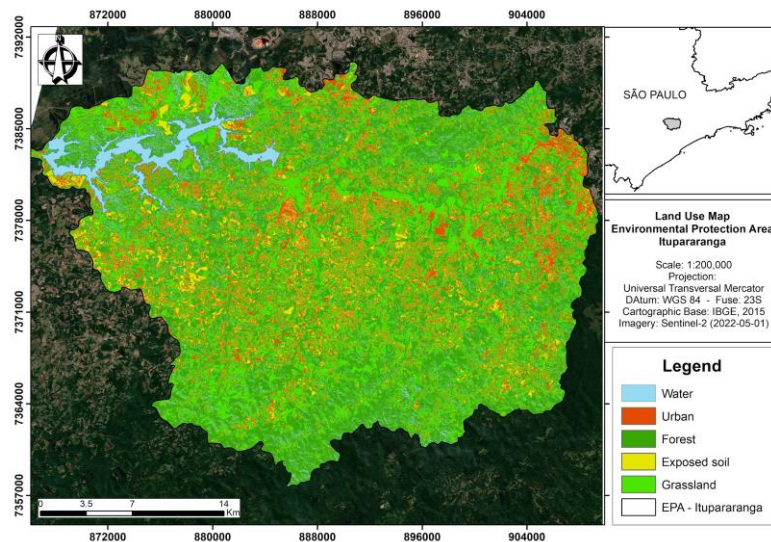


Figura 4. Mapa de classificação do uso do solo na bacia inclusiva do reservatório Itupararanga. As formas de classificação do uso do solo foram definidas proporcionalmente ao longo da obtenção das imagens por sensoriamento remoto. Fonte: Autoria própria.

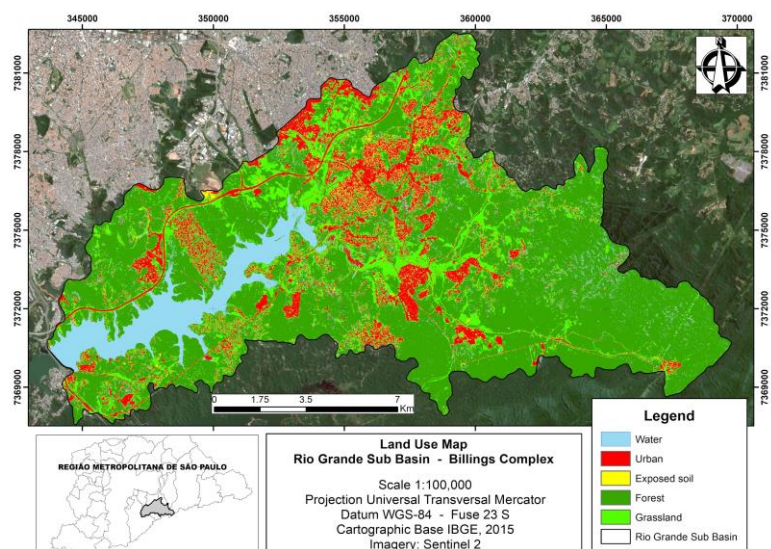


Figura 5. Mapa de classificação do uso do solo na bacia inclusiva do reservatório Rio Grande. As formas de classificação do uso do solo foram definidas proporcionalmente ao longo da obtenção das imagens por sensoriamento remoto. Fonte: Autoria própria.

2.3. Análise de dados

2.3.1. Fator de contaminação

Diversos índices podem ser empregados para a avaliação da poluição em ambientes aquáticos, e alguns dos mais comumente utilizados são baseados na comparação entre as concentrações medidas e os valores de background de metais. Os

valores de background são valores que refletem as condições geológicas e hidrológicas regionais do ambiente que está sendo investigado, assim, é evidente que, para calcular de forma apropriada os índices que fazem uso desse parâmetro, é preciso usar um conjunto de dados com características geoquímicas próximas ao desse ambiente (Yan et al., 2020). No presente trabalho foram utilizados os valores de referência regional (VRR) propostos por Nascimento & Mozeto (2008), para a região do Alto Tietê, região hidrográfica dos reservatórios Guarapiranga e Rio Grande, já para os reservatórios Itupararanga e Broa, região do Médio Tietê, os VRR utilizados foram propostos por Cardoso-Silva (2021).

O fator de contaminação (FC) foi calculado para cada elemento, visando proceder com a comparação entre os níveis estimados nos sedimentos examinados com os VRR. Para este cálculo foi aplicada a seguinte equação (1):

$$FC = Me_{am} / Me_{bg}$$

Onde:

Me_{am} = concentração do metal na amostra dos sedimentos;

Me_{bg} = valor de referência da concentração natural do metal na região.

Neste trabalho, quatro categorias para FC foram consideradas para interpretação do índice de FC: $FC < 1$ = Baixa; $1 \leq FC \leq 3$ = Contaminação moderada; $3 \leq FC < 6$ = Contaminação considerável; e $FC \geq 6$ = Contaminação muito alta (Hakanson, 1980).

2.3.2. Índice do grau de poluição

O índice do grau de poluição (PLI – *Pollution Load Index*) dos sedimentos fornece de maneira simples o incremento de metais nos sedimentos por intervenção antrópica (Xu et al., 2014). Para este parâmetro, a classificação é feita de forma simplificada em presente (> 1) e ausente (< 1). O PLI foi avaliado através do cálculo da somatória dos fatores de contaminação (FC) de cada metal analisado com base na fórmula proposta por Tomlinson et al. (1980) (2):

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \dots \times FC_n}$$

Onde:

n = número de metais analisados;

FC = fator de contaminação.

2.3.3. Índice de risco ecológico

O *Ecological Risk Index* (RI) é um índice proposto por Hakanson (1980), utilizado para medir a intensidade do risco ecológico de sedimentos contaminados com metais, utilizando como base a toxicidade dos metais analisados. O cálculo desse índice é feito através de duas equações, são elas (3):

$$E_{ri} = FC \times T_{ri}$$

$$RI = \sum E_{ri}$$

Onde:

FC = fator de contaminação da amostra;

E_{ri} = monômio do potencial fator de risco para cada metal;

T_{ri} = é o coeficiente de toxicidade do metal.

Os coeficientes de toxicidade aplicados foram de Cu=Pb=Ni=5, Cr=2, Zn=1. O resultado é dado em uma escala de diferentes intensidades de risco: RI < 150 = baixo, 150 < RI < 300 = moderado, 300 < RI < 600 = considerável e RI > 600 = muito alto.

2.3.4. Critérios Guias da Qualidade de Sedimentos

Os valores orientadores para as diretrizes de qualidade de sedimentos utilizados foram baseados nas Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos, oriundo do Protocolo de Qualidade dos Sedimentos e para a Proteção da Vida Aquática (*Canadian Council of Ministers of the Environment* [CCME], 2001). Os valores de nível de efeito limiar (TEL - *Threshold Effect Level*) e de nível de efeito provável (PEL - *Probable Effect Level*) são dois valores críticos aplicados para diretrizes de qualidade de sedimentos, visando estabelecer uma margem segura para a proteção do ecossistema bentônico, de atividades de pesca e para qualidade da água de superfície (Di Toro, 2013; Kwok et al., 2014).

Os valores abaixo de TEL representam as concentrações onde a possibilidade do efeito tóxico é descartada, pois raramente ocorrem, enquanto os valores de PEL representam as concentrações acima das quais a toxicidade é esperada para os organismos aquáticos (Deckere et al., 2011). Assim, estes valores de TEL e PEL podem ser empregados como um modelo para prever efeitos tóxicos da presença de metais no sedimento (Simpson & Batley, 2007). Os órgãos ambientais regionais e a legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 454) utilizam os critérios da CCME na avaliação dos

sedimentos dos corpos hídricos em conjunto com outros índices (Brasil, 2012; Ferreira et al., 2021).

Para avaliar a toxicidade potencial dos metais presentes nos sedimentos, suas concentrações foram comparadas com os valores de TEL, PEL e VRR (Tabela 1). Para esta comparação, foram adotados os critérios definidos por Leal et al. (2018). Estes autores definiram cinco classes de qualidade: “ótima”, “boa”, “regular”, “ruim” e “péssima” (Tabela 2).

Tabela 1. Critérios Guia de Qualidade do Sedimentos (ISQG) e valores de efeito provável (PEL), efeito linear (TEL) e valores de referência regional (VRR) para os reservatórios Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande, para análise dos metais cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn).

ISQG Mg.kg ⁻¹	Metal				
	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
TEL	35,7	37,3	18	35	123
PEL	197	90	36	91,3	315
VRR (GUA e RG)	18	36	23	61	82
VRR (ITU)	19,2	32,7	8,7	25,8	40,8
VRR (BR)	32,2	24,6	11,5	12,9	41,1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2. Classificação de qualidade do sedimento (CQS) em relação a análise de presença dos metais cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn). O sistema de cores de classificação foi definido de acordo com os valores de probabilidade de efeito (PEL), efeito linear (TEL) e valores de referência regional (VRR).

Metal	CQS				
	ÓTIMO	BOM	REGULAR	RUIM	MUITO RUIM
Classificação	< VRR	> VRR < TEL	> TEL < PEL	PEL – 10x PEL	10x PEL > ∞

Fonte: Autoria própria.

2.4. Análise estatística

O coeficiente de variação da concentração dos metais foi calculado para auxiliar na comparação do grau de variabilidade do elemento, dentro dos diferentes pontos amostrados, também auxiliando na observação da existência de heterogeneidade espacial na distribuição dos metais no reservatório (Pompêo et al., 2013).

As análises estatísticas de diagrama de caixa (ou Boxplot) foram realizadas no software GraphPad Prism versão 9.4.1. Também foram calculados valores mínimos, valores máximos, média e desvio-padrão. Para a análise e a compreensão das associações entre as variáveis: pontos de coleta e fatores de contaminação, foi realizada uma análise de PCA (Principal Component Analysis) utilizando o software PAST 3.0 (Hammer et al., 2001), com uso de *row – color / symbol* e *filled region*, por reservatório.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso e ocupação do solo nos reservatórios Guarapiranga e Rio Grande podem influenciar no nível de toxicidade, em decorrência da alta densidade urbana no entorno dos corpos hídricos, e isso acarreta uma maior entrada de nutrientes, que culminam no crescimento sem controle do fitoplâncton e, para o manejo destes organismos, é utilizado em demasia o algicida CuSO_4 . De acordo com Cunha et al (2018), o uso do solo pode influenciar a qualidade da água, bem como os aspectos quantitativos/qualitativos do fitoplâncton nos ecossistemas aquáticos, em decorrência da relação de nitrogênio e fósforo.

Em relação ao reservatório Itupararanga, a cobertura do solo é em maioria composta por floresta, por estar em área de proteção ambiental. Martins et al. (2021) evidenciam que existe uma ocupação desordenada do solo no entorno do reservatório, e ocorre uma flutuação na população em decorrência de casas de veraneio. O tipo de ocupação tem a capacidade de estabelecer uma relação com as concentrações dos metais presentes no sedimento, e tal fenômeno foi observado por Frascareli et al. (2022b) no Itupararanga. No reservatório Broa os principais usos do solo desta bacia são a agricultura, silvicultura, mineração de areia e pecuária, também há impactos de dejetos humanos derivados de fontes não pontuais (Tundisi et al., 2013).

Nas Tabelas 3 a 6 estão apresentados os valores das concentrações de metais encontradas nas amostras de sedimentos dos reservatórios estudados, juntamente com as respectivas características estatísticas e valores de referência regional e os critérios de toxicidade (Tabela 2) aplicados por Leal et al. (2018).

Tabela 3. Concentrações de cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn) (mg.kg⁻¹) nos sedimentos do Reservatório Broa, desvio padrão, coeficiente de variação, valores de referência regional (VRR).

Pontos amostrados	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹				
P1	10,49	8,70	3,58	6,18	17,56
P2	15,63	16,67	6,49	7,66	26,51
P3	16,48	16,60	6,46	7,72	23,91
P4	13,07	14,94	5,05	7,68	15,30
P5	11,96	15,40	4,58	6,86	13,85
P6	11,74	13,57	4,79	7,15	14,52
P7	14,60	16,57	5,47	9,26	18,53
P8	15,13	16,21	5,53	9,13	18,44
P9	15,10	15,09	5,46	8,59	17,72
Desvio-padrão	2,05	2,53	0,91	1,03	4,22
Coeficiente de variação (%)	18,1	17	17,3	13,2	22,8
Valor mínimo	10,49	8,70	3,58	6,18	13,85
Valor máximo	16,48	16,67	6,49	9,26	26,51
Concentração média	13,80	14,86	5,27	7,80	18,48
VRR	32,2	24,6	11,5	12,9	41,1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Concentrações de cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn) (mg.kg⁻¹) nos sedimentos do Reservatório Guarapiranga, desvio padrão, coeficiente de variação, valores de referência regional (VRR).

Pontos amostrados	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹				
P1	20,85	47,33	10,33	16,10	134,19
P2	24,34	47,49	9,45	20,45	150,97
P3	23,37	47,00	9,99	17,75	149,01
P4	204,53	33,23	10,82	21,08	86,94
P5	412,30	46,05	10,99	24,92	115,48
P6	695,96	52,44	14,17	26,01	116,71
P7	2339,65	44,36	13,24	39,52	101,32
P8	3752,66	47,97	18,32	39,04	118,41
P9	6137,95	34,98	15,97	27,51	141,65
Desvio-padrão	1932,42	5,64	4,67	7,60	19,53
Coeficiente de variação (%)	128	13	36	29	16
Valor mínimo	20,85	33,23	9,45	16,10	86,94
Valor máximo	6137,95	52,44	18,32	39,52	150,97
Concentração média	1512,40	44,54	12,87	25,82	123,85
VRR	18	36	23	61	82

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5. Concentrações de cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn) (mg.kg⁻¹) nos sedimentos do Reservatório Itupararanga, desvio padrão, coeficiente de variação, valores de referência regional (VRR).

Pontos amostrados	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹				
P1	20,32	44,65	19,37	24,94	62,00
P2	20,76	44,63	18,88	27,14	61,80
P3	22,22	48,60	20,51	26,63	63,15
P4	24,19	44,52	17,76	22,45	56,01
P5	28,06	48,61	18,91	23,29	57,15
P6	29,51	48,46	17,51	21,20	53,32
P7	37,53	54,19	12,90	18,34	51,05
P8	30,56	46,24	13,70	24,78	59,34
P9	32,35	45,71	14,18	26,06	67,57
Desvio-padrão	5,84	3,12	2,77	2,85	5,19
Coeficiente de variação (%)	21,4	6,5	16,2	11,9	8,7
Valor mínimo	20,32	44,52	12,90	18,34	51,05
Valor máximo	37,53	54,19	20,51	27,14	67,57
Concentração média	27,28	47,29	17,08	23,87	59,04
VRR	19,2	32,7	8,7	25,8	40,8

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Concentrações de cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn) (mg.kg⁻¹) nos sedimentos do Reservatório Rio Grande, desvio padrão, coeficiente de variação, valores de referência regional (VRR).

Pontos amostrados	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹				
P1	629,28	43,90	16,80	69,88	257,62
P2	500,77	42,16	16,61	43,87	211,42
P3	999,19	44,70	17,91	41,83	198,82
P4	4293,51	42,63	21,39	36,27	131,02
P5	4020,53	47,69	22,06	36,00	117,16
P6	4172,67	45,49	21,16	33,07	111,17
P7	5372,56	41,02	20,04	33,07	101,91
P8	6156,90	43,09	22,82	34,62	103,83
P9	6640,19	46,80	24,77	40,62	109,07
Desvio-padrão	2373,98	2,21	2,80	11,49	57,88
Coeficiente de variação (%)	65,1	4,9	28	13,7	38,8
Valor mínimo	500,77	41,02	16,61	33,07	101,91
Valor máximo	6640,19	47,69	24,77	69,88	257,62
Concentração média	3642,84	44,16	20,40	41,03	149,11
VRR	18	36	23	61	82

Fonte: Autoria própria.

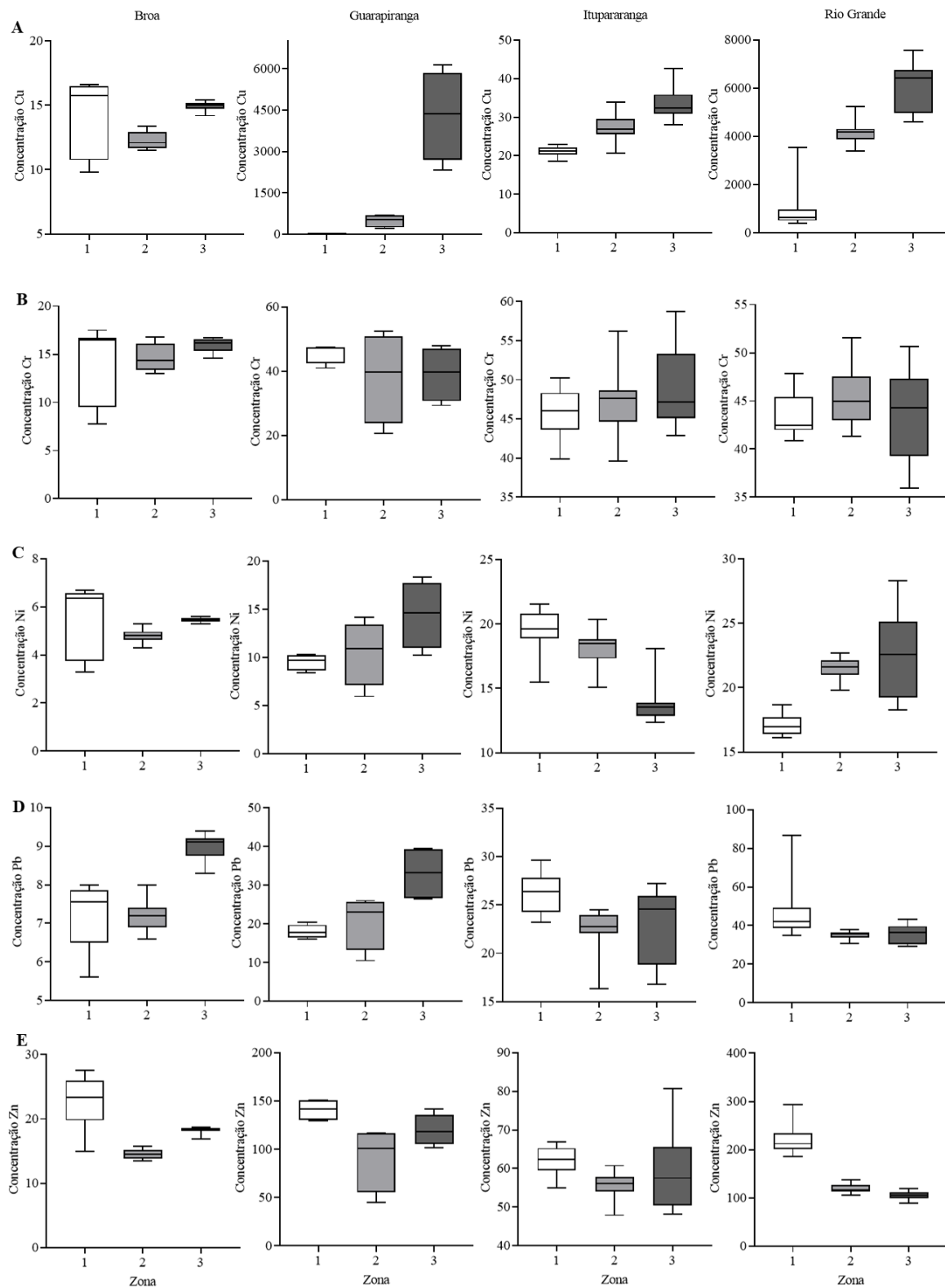
O padrão de distribuição dos metais se mostrou variável ao longo dos pontos, com destaque para o Cu nos reservatórios Rio Grande e Guarapiranga, com elevadas amplitudes, refletindo nos maiores valores de coeficiente de variação (CV) (Tabela 1). As concentrações de metais apresentaram a seguinte ordem, da maior para a menor concentração determinada: Cu > Zn > Cr > Pb > Ni para o reservatório Rio Grande e

Guarapiranga, e $Zn > Cr > Cu > Pb > Ni$ nas amostras no reservatório Itupararanga e o Broa. Ao analisar as concentrações de metais em amostras de sedimentos, deve-se notar que essas concentrações se referem ao acúmulo e à exposição a longo prazo, enquanto concentrações em amostras de água são geralmente indicativas de contaminação recente (Baldantoni et al., 2005).

Para mostrar graficamente as variações dos dados referentes aos metais, as zonas amostradas e os reservatórios foram construídos Boxplots. Nos gráficos são exibidos os valores mínimos, quartil inferior, mediana, quartil superior e valores máximos cada um dos metais analisados conforme a Figura 6 (A a E). Foi adicionada uma linha indicadora sempre que as concentrações observadas estiveram próximas aos valores de referência regionais, não sendo possível observar a linha quando os teores se apresentaram muito superiores. Os teores de Cu nos quatro reservatórios tenderam a ser maiores na área da barragem, isto porque é área de maior aplicação de sulfato de cobre nos reservatórios Rio Grande e Guarapiranga. Outro fator que pode explicar este padrão é a presença de maior porcentagem de sedimentos de granulação $< 63\mu m$, importante fase complexadora de metais (Chapman et al, 1999).

Os maiores teores de Ni, em Itupararanga e Zn em Guarapiranga e Rio Grande, na zona fluvial, podem estar associados à entrada dos afluentes que percorrem as zonas urbanas das bacias hidrográficas destes reservatórios. O gradiente de Pb no reservatório Guarapiranga pode estar associado à uma maior proximidade da área da barragem ao centro urbano, onde a deposição atmosférica deste elemento poderia ser maior pelo grande tráfego de carros na região.

Figura 6. Representação gráfica da concentração dos metais nos reservatórios Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande, respectivamente, de acordo com suas zonas de coleta (1 a 3). Os boxplots permitem visualizar a presença de outliers dos níveis de metais encontrados. Sendo A: cobre (Cu); B: cromo (Cr); C: chumbo (Pb); D: Níquel (Ni) e E: zinco (Zn).



Fonte: Autoria própria.

Ainda com base nas tabelas 3 a 6, considerando as concentrações médias de cada metal observamos que no Rio Grande, todos os elementos apresentaram valores acima do permitido pela legislação nacional vigente (Brasil, 2012), o reservatório Guarapiranga apresentou em conformidade para o chumbo, níquel e zinco; enquanto no Itupararanga, o cromo foi o único elemento que se excedendo os limites estabelecidos na resolução CONAMA, sendo o Cu o elemento de maior destaque, com concentração > 100 x o limite estabelecido e cerca de 200 vezes o VRR. Este padrão também foi observado por Mariani e Pompêo (2008), Frascareli et al. (2018) e Cardoso-Silva et al. (2021).

No reservatório Broa, Cervi et al. (2017) analisaram os metais Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos do Broa e, obtiveram valores médios de $77,64 \text{ mg.kg}^{-1}$, $24,22 \text{ mg.kg}^{-1}$, $50,60 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $104,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente, também os autores analisaram o risco para estes metais, para o Cu, o risco baixo ou nulo, enquanto para o Ni e Pb, o risco foi baixo a moderado, e para o zinco, o risco é moderado a alto. Neste trabalho obtivemos concentrações até seis vezes menores, essa diferença pode estar relacionada ao método de análise de extração ácida e do modo de como o metal está incorporado ao aluminossilicato.

Estudo realizado no reservatório Rio Grande em 2008, analisou a presença de metais e obteve valores de concentrações acima dos encontrados na presente pesquisa, exceto para o Cu e Zn (Mariani & Pompêo, 2008), indicando tendência de redução da contaminação por metais no sedimento. No reservatório Itupararanga, em contrapartida, os teores de Cu mostram-se em ascensão, já que em 2015 a média obtida foi de $14,56 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Rosa et al. 2015). O incremento de cobre, mesmo que baixo, pode ocasionar em alterações crônicas a biota no sedimento, Ahmed et al. (2020) relataram que o incremento da concentração de Cu no sedimento pode induzir tolerância na microbiota, onde isso pode acarretar na perda da diversidade ou de comprometimento funções biológicas. Em contraste, o reservatório Broa apresentou todos os metais analisados abaixo do VRR, sugerindo que os efeitos adversos a biota sejam improváveis se comparados ao CQS, tal constatação também foi observada por Vicentin (2019) e Cardoso-Silva et al. (2021).

Para investigar a distribuição espacial e a relação entre os metais e os pontos amostrados, foi aplicada a técnica estatística multivariada de análise de componentes principais (ACP) (Figura 7).

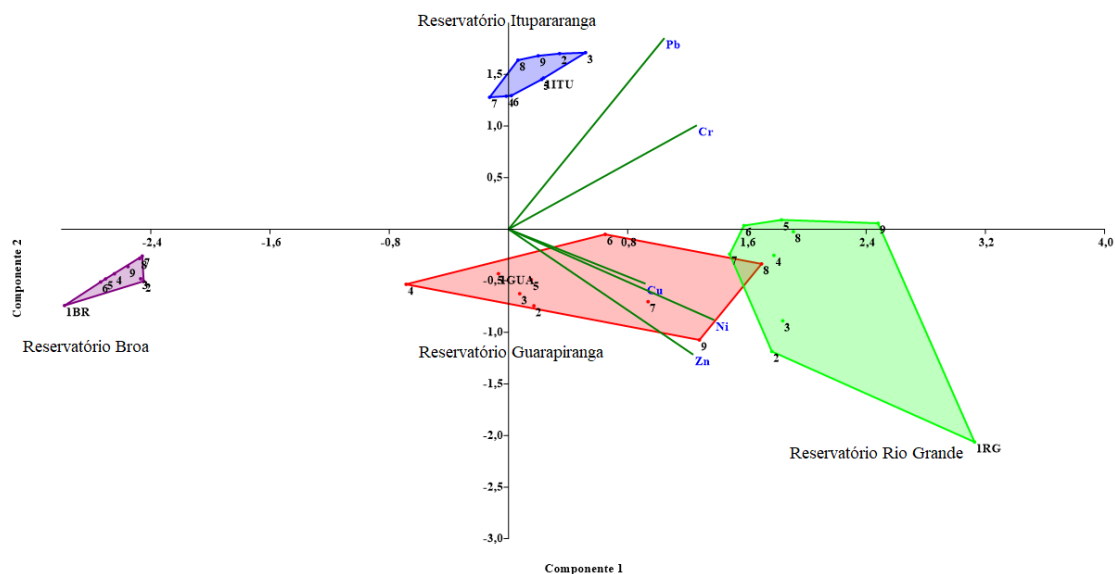


Figura 7. Análise de componentes principais (ACP) de amostras de metais dos reservatórios Broa (roxo), Guarapiranga (vermelho), Itupararanga (azul) e Rio Grande (verde) de acordo com os pontos de coleta (P1 a P9). O gráfico de ACP mostra a separação entre os locais de coleta de amostragem, através dos componentes 1 e 2, correlacionando as três zonas de amostragem do estudo com as concentrações de metais presentes nestes locais. Fonte: Autoria própria.

Na análise de ACP, os componentes 1 e 2 explicam cerca de 79% dos dados, sendo 60,4% e 18,6%, respectivamente. O componente principal 1 foi influenciado principalmente pela presença de Ni (0,52) e Cr (0,48). O componente 2 foi positivamente influenciado por Zn (0,46) e Pb (0,70). A análise demonstra graficamente a correlação entre a presença de Cu e os pontos próximos à zona de captação de água nos reservatórios Guarapiranga (Gua 7, 8 e 9) e Rio Grande (RG 7, 8 e 9), onde existe a aplicação de CuSO_4 .

Os pontos da zona de transição e da barragem mostraram-se mais propensos ao Cu, Ni, Pb e Zn, enquanto que as entradas dos reservatórios sofrem menos influências dos metais analisados, portanto é observado que há heterogeneidade das concentrações dos metais ao longo dos reservatórios. Franklin et al. (2016) ao analisarem perfis de sedimentos no reservatório Rio Grande observaram discreto enriquecimento antrópico para as concentrações de Pb. Além do mais, os pontos da entrada dos reservatórios (P1 a P3) ficam próximos à uma via expressa de alto tráfego, e o Pb é um elemento presente em combustíveis automotivos, sendo liberado durante o processo de queima (Rosca et al., 2018; Kaydan et al., 2019), podendo contaminar ambientes próximos.

No reservatório Itupararanga, a ACP apontou maior presença de Cr na zona de transição e barragem do reservatório. Tal padrão de heteroespacialidade da concentração de Cr, também foi observado por Rosa et al. (2015) nas águas do Itupararanga, com

menores concentrações na entrada do reservatório e aumento à jusante, onde a concentração máxima observada de $0,669 \text{ mg.L}^{-1}$. As maiores concentrações de Cr nestas porções do reservatório podem estar associadas à presença de atividade agrícolas na região (Simonetti et al., 2019).

A ACP aponta a diferenciação entre os reservatórios estudados. Também aponta a relação de cada um (pelos valores estatísticos gerados) com os parâmetros avaliados. Broa se apresentou como o menos impactado entre os quatro, seguido do Itupararanga, Guarapiranga e depois do Rio Grande. No entanto, o Guarapiranga possui uma região menos impactada e outra com maiores concentrações de metais, provavelmente decorrente do procedimento adotado para as constantes aplicações de sulfato de cobre. O Broa e Itupararanga não passam por aplicações de CuSO_4 enquanto Rio Grande e Guarapiranga tem aplicações sistemáticas do algicida desde o final da década de 1970 (Pompêo et al., 2013), mas no Rio Grande as aplicações ocorrem em praticamente todo o reservatório, enquanto no Guarapiranga, as aplicações ocorrem da região intermediária em direção à barragem, com a parte alta preservada das aplicações.

Ao calcular o FC, o reservatório Rio Grande se mostrou com baixa contaminação para Ni e Pb, com contaminação moderada para Cr e Zn e contaminação muito alta para Cu, apresentando valor muito superior ao limite. No Reservatório Itupararanga, o nível de contaminação se manteve entre baixo apenas para o Pb, e moderado para os demais metais. No reservatório Guarapiranga, o Cu apresentou contaminação muito alta, enquanto Ni e Pb apresentou baixa contaminação. O único reservatório que não houve contaminação por metais foi o Broa (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados do fator de contaminação (FC) dos metais cobre (Cu); cromo (Cr); Níquel (Ni); chumbo (Pb) e zinco (Zn) nos quatro reservatórios analisados: Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande.

Metal	Broa					Guarapiranga					Itupararanga					Rio Grande				
	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
FC	0,43	0,60	0,60	0,56	0,45	84,0	1,24	0,56	0,42	1,51	1,42	1,45	1,96	0,92	1,45	202	1,23	0,89	0,67	1,82

Fonte: Autoria própria.

A avaliação do PLI resultou em índice de poluição presente no Rio Grande de 3,06, no Guarapiranga de 2,06 e no Itupararanga de 1,40, e considerado ausente no Broa de 0,50. Estes resultados corroboram com o RI dos quatros reservatórios, considerado muito alto no Rio Grande de 1023,97, mas considerável no Guarapiranga de 429,01 e baixo para o Itupararanga de 25,88 e para o Broa 9,11.

O uso dos valores-guia TEL e PEL indicou uma maior contribuição antrópica na concentração total de Cu no Rio Grande, sendo a qualidade do sedimento classificada como péssima (Tabela 5). O único elemento neste reservatório classificado com qualidade ótima, foi para o Ni, enquanto o restante foi enquadrado na classificação regular. Um cenário bastante diferente foi observado para o Itupararanga, onde seu o sedimento foi classificado com qualidade ótima para Ni, Pb e Zn e, de qualidade boa para Cu (Tabela 3). Em relação ao Guarapiranga, as concentrações dos metais se enquadram nas classificações regular para Cr, ruim para Cu e boa e ótima para o restante dos elementos (Tabela 4). Mesmo utilizando critérios de avaliação diferentes, valores de TEL, PEL e de background, ambos indicaram a mesma direção, com resultados complementares e condizentes.

Dentre as concentrações encontradas no presente trabalho, ressaltamos especialmente as de Cu, com índices considerados potencialmente tóxicos. Nas análises feitas em todas as amostras do Rio Grande, os valores de Cu eram tão altos que ao calcular os índices, esses valores eram capazes de mover as médias em direção a níveis tóxicos, mesmo quando os outros metais estavam dentro de limites considerados seguros.

Concentrações de Cu entre 46 e 60 mg.kg⁻¹ podem provocar graves perturbações e redução de comunidades microbianas do sedimento (Sutcliffe et al., 2018; Yang et al., 2018). Neste trabalho, há estações de coleta com cerca de 150 vezes esses valores (Guarapiranga e Rio Grande). Considerando a importância e o papel desenvolvido pelas comunidades bentônicas, essas alterações podem trazer consequências para toda a estrutura e funcionamento do ecossistema (Sutcliffe et al., 2019). Concentrações superiores a 13 mg.kg⁻¹ de Cu no sedimento, também oferecem ameaça às comunidades de macroinvertebrados, podendo ser bioacumulado e, nesse caso, provocar efeitos adversos a esses organismos (Beghelli et al., 2016). A bioacumulação de Cu também foi observada em peixes (Xia et al., 2019).

A vulnerabilidade à poluição de reservatórios urbanos frente às contribuições antrópicas deve ser acompanhada de perto para evitar maiores prejuízos, incluindo a perda da qualidade desses ambientes. O monitoramento constante pode guiar o gerenciamento hídrico para reduzir ou mitigar tais problemas. Os índices escolhidos aqui, mostraram-se adequados para analisar os reservatórios escolhidos bem como outros ambientes semelhantes, principalmente, pois foram consideradas as identidades químicas específicas, como background geológico da bacia hidrográfica e das influências de fontes

antropogênicas. Os resultados obtidos podem ser utilizados para guiar sistemas de gerenciamento hídrico.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foi analisada a distribuição espacial, fontes e riscos ecológicos de metais, como o Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em sedimentos superficiais de quatro reservatórios de abastecimento público no estado de São Paulo, Brasil. Os resultados demonstram que o Reservatório Rio Grande está em não conformidade com o VRR e os índices de qualidade do sedimento para os metais Cu e Zn em relação à concentração média. Além disso, as concentrações de Cu apresentaram valores 100 vezes acima do estabelecido pela legislação local, fruto do programa de manejo da qualidade da água, com constantes aplicações de sulfato de cobre para o controle do crescimento fitoplanctônico. Em geral, o Reservatório Broa e Itupararanga se mostrou em conformidade com a mesma normativa, com índice de poluição ausente ou baixo e risco ecológico baixo em ambos. Já o Reservatório Guarapiranga, apresentou concentrações médias em não conformidades para os metais cobre, cromo e zinco, assim como observado no Rio Grande, o manejo realizado com sulfato de cobre, contribui para níveis até 172 vezes acima da normativa para o elemento Cu.

Com base nos dados apresentados, é possível definir uma ordem de impacto sofrido pelos reservatórios analisados, a saber, Rio Grande > Guarapiranga > Itupararanga > Broa, sendo crucial uma atenção especial para as áreas das barragens, onde há aumento da concentração dos metais. E devido a aplicação do algicida no GUA e RG as concentrações podem ser extremamente tóxicas dependendo de outros fatores, como o pH, M.O e condições para especiação.

A contaminação por metais nos sedimentos provenientes de atividades humanas persiste no meio ambiente e podem representar perigo não apenas para a biota bentônica, mas também para toda a comunidade aquática, já que os metais nos sedimentos podem ser liberados na coluna d'água. Daí a importância do estudo de sedimentos, principalmente em reservatórios, que podem impactar diretamente na saúde pública. Assim, o monitoramento de sedimentos é crucial para uma gestão pública adequada e proteção do manancial eficaz. Para entender o real risco à biota e complementar aos achados deste estudo, sugere-se a realização de ensaios ecotoxicológicos para que seja comprovada a toxicidade dos elementos colocados em evidência aqui, e assim, definir as áreas prioritárias para futuras investigações.

A utilização de diferentes índices para avaliar o risco potencial de metais no sedimento mostrou-se eficiente e deve ser utilizada em conjunto com o sistema de monitoramento de gestão de reservatórios. Essa metodologia pode evidenciar mudanças dentro da bacia hidrográfica e, assim, modificar o plano de gestão dos recursos para salvaguardar os diferentes usos do recurso hídrico. Portanto, os resultados podem subsidiar medidas de controle e gestão em trechos específicos dos reservatórios estudados, com foco nas fontes poluidoras mais relevantes.

MATERIAL SUPLEMENTAR (anexo)

Na Tabela 1A estão apresentadas as coordenadas geográficas dos pontos de coleta dos reservatórios Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande.

Tabela 1A: Coordenadas Geográficas dos pontos de coleta dos reservatórios Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande.

	<i>Ponto de coleta</i>	<i>Reservatório</i>			
	Broa	Guarapiranga	Itupararanga	Rio Grande	
Coordenadas Geográficas	<i>P1</i>	22°12'57''S 47°52'51''W	23°46'06''S 46°46'45''W	23°37'08''S 47°15'08''W	23°43'54''S 46°26'09''W
	<i>P2</i>	22°12'41''S 47°52'47''W	23°45'59''S 46°46'45''W	23°36'56''S 47°15'35''W	23°43'41''S 46°26'22''W
	<i>P3</i>	22°12'28''S 47°52'47''W	23°45'53''S 46°46'36''W	23°36'52''S 47°16'01''W	23°43'49''S 46°26'38''W
	<i>P4</i>	22°11'36''S 47°53'15''W	23°44'33''S 46°45'20''W	23°35'53''S 47°16'51''W	23°45'14''S 46°28'12''W
	<i>P5</i>	22°11'36''S 47°53'19''W	23°44'40''S 46°44'41''W	23°36'04''S 47°17'19''W	23°45'29''S 46°28'54''W
	<i>P6</i>	22°11'30''S 47°53'27''W	23°44'26''S 46°43'53''W	23°36'22''S 47°17'46''W	23°45'36''S 46°29'11''W
	<i>P7</i>	22°10'38''S 47°53'57''W	23°40'32''S 46°43'28''W	23°37'55''S 47°22'55''W	23°46'05''S 46°30'30''W
	<i>P8</i>	22°10'33''S 47°54'0''W	23°40'53''S 46°43'41''W	23°37'30''S 47°23'46''W	23°46'01''S 46°30'56''W
	<i>P9</i>	22°10'22''S 47°54'09''W	23°41'39''S 46°43'38''W	23°37'09''S 47°23'21''W	23°46'07''S 46°31'28''W

Fonte: Autoria própria.

REFERÊNCIAS

Ahmed, M., Tardy, V., Bonnineau, C., Billard, P., Pesce, S., & Lyautey, E. (2020). Changes in sediment microbial diversity following chronic copper-exposure induce community copper-tolerance without increasing sensitivity to arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122197. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122197>

Alvares, C. A.; Stape, J. L.; Sentelhas, P. C. Gonçalves, J. L. de M.; Sparovek, G. (2014) Koppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*. 22:711-728.

ANA. Agência Nacional das Águas. (2011). *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Retrieved from <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>

Anjinho, P. S., Neves, G. L., Barbosa, M. A. G. A., Mauad, F. F. (2020) Análise da qualidade das águas e do estado trófico de cursos hídricos afluentes ao reservatório do Lobo, Itirapina, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v.13, n.01, p.364-376.

Baldantoni, D., Maisto, G., Bartoli, G. & Alfani, A. (2005). Analyses of three native aquatic plant species to assess spatial gradients of lakes trace element contamination. *Aquatic Botany*, 83, 48-60.

Beghelli, F. G. S., Pompêo, M. L. M., Rosa, A. H. & Moschini-Carlos, V. (2016). Effects of copper in sediments on benthic macroinvertebrates communities in tropical reservoirs. *Limnetica*, 35(1), 103-116.

Beu, S. E., Misato, M. T. & Hahn, C. M. (2011). APA Itupararanga. In S. E. Beu, A. C. A. dos Santos & S. Casali (Eds.), *Biodiversidade na APA Itupararanga: Condições Atuais e Perspectivas Futuras* (pp. 33-56). São Paulo.

Bing, H., Wu, Y., Nahm, W. H. & Liu, E. (2013). Accumulation of heavy metals in the lacustrine sediment of Longgan Lake, middle reaches of Yangtze River. *Science China Earth Sciences*, 69, 2679-2689.

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (2012). Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 01 nov. 2012, pp. 66.

Campregher, R., Martins, R. C. (2017) O “Modelo Broa” e a produção de conhecimento científico sobre o meio ambiente. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, v.40, p. 329-344. doi:10.5380/dma.v40i0.49243

Cardoso-Silva, S., Mizael, J. O. S. S., Frascareli, D., Ferreira, P. A. de L., Rosa, A. H., Vicente, E., ... Moschini-Carlos, V. (2021). Paleolimnological evidence of environmental changes in seven subtropical reservoirs based on metals, nutrients, and sedimentation rates. *Catena*, 206, 105432.

Cardoso-Silva, S., Ferreira, P. A. L., Moschini-Carlos, V., Figueira, R. C. L., & Pompêo, M. L. M. (2016). Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). *Environmental Earth Sciences*, 75(9), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4828-2>

CCME. Canadian Council Of Ministers Of The Environment. (2001). *Protocol for the derivation of canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Prepared by the technical secretariat of the CCME task group on water quality guidelines, Ottawa, Canada, p. 35.

Cervi, E. C., Fernandes, F., Miranda, R. B. de, Mauad, F. F., Michalovicz, L., Poletto, C. (2017) Geochemical speciation and risk assessment of metals in sediments of the Lobo-Broa Reservoir, Brazil. *Management of Environmental Quality*, Vol. 28 No. 3, pp. 430-443. <https://doi.org/10.1108/MEQ-09-2015-0171>

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2018). *Relatórios/Publicações. Águas Superficiais: Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2019. Retrieved from <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf>

Chapman, P. M., Wang, F., Adams, W. J., & Green, A. (1999). Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science Technology*, 33(22), 3937-3941.

Consalter, B. G., Miranda, D. M. de, Souza, J. S. de, Ferrarezi, A. D. M., Ferrarezi, J. G., Gasques, L. S. (2019). Avaliação da contaminação por cobre e chumbo do lago Aratimbó - Umuarama – PR. *Arquivos de Ciências da Saúde*, 23(1), 29-34.

Corvalán, S. B.; Garcia, G. J. (2011) Avaliação ambiental da APA Corumbataí segundo critérios de erodibilidade do solo e cobertura vegetal. *Geociências*. v. 30, n. 2, p. 269-283.

- Cunha, D. G. F., Dodds, W. K., & Loiselle, S. A. (2018). Factors related to water quality and thresholds for microcystin concentrations in subtropical Brazilian reservoirs. *Inland Waters*, 1–13. doi:10.1080/20442041.2018.1492526
- Deckere, E. de, Cooman, W., Leloup, V.; Meire, P., Schmitt, C. & Von Der Ohe P. (2011). Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 504–517.
- Di Toro, D. M. (2013). The interplay of environmental toxicology and chemistry in the development of sediment quality criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32, 7-9.
- European Space Agency – ESA. Copernicus Open Access Hub. European Space Agency, 2022. Available from: <https://scihub.copernicus.eu/dhus/#/home>.
- Ferreira, K. S., Rani-Borges, B., Santos, G. L. M., Cardoso-Silva, S., Sá, L. R. M. de, & Pompêo, M. L. M. (2021). Metals in the Sediments of Reservoirs: Is There Potential Toxicity?. *Sociedade & Natureza*, 33, e58794. <https://doi.org/10.14393/SN-v33-2021-58794>
- Franklin, R. L., Fávaro, D. I. T. & Damatto, S. R. (2016). Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande reservoir, São Paulo, Brazil – determination of anthropogenic contamination, dating and sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307, 99-110.
- Frascareli, D., Cardoso-Silva, S., Mizael, J. De O. S., Rosa, A. H., Pompêo, M. L. M., López-Doval, J. C. & Moschini-Carlos, V. (2018). Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 199.
- Frascareli, D., Cardoso-Silva, S., Gontijo, E. S. J., Melo, D. S., Macedo, J. C. A., Guandique, M. E. G., Moschini-Carlos, V., Friese, K., & Rosa, A. H. (2022a). Benthic fluxes in a subtropical reservoir estimated by pore-water diffusion calculation. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 233, 104. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05573-1>
- Frascareli, D., Gontijo, E.S.J., Cardoso-Silva, S.; Melo, D. S.; Bueno, C. C.; Simonetti, V. C.; Barth, J. A. C.; Moschini-Carlos, V.; Rosa, A. H. & Friese, K. (2022b) Statistical Approaches Link Sources of Sediment Contamination in Subtropical Reservoirs to Land Use: an Example from the Itupararanga Reservoir (Brazil). *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 233, 142. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05574-0>
- Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J. C. & Barber, D. S. (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9):1972-1978.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001. doi: doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- Hammer, O., Harper, D. A. T. & Ryan, P. D. (2001). *Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis*. Retrieved from http://palaeoelectronica.org/2001_1/past/past.pdf
- Lamparelli M. C.; Tucci A.; Sant’anna C. L.; Pires, D. A.; Lerche, L. H. M.; Carvalho, M. C.; Rosal C. Atlas de Cianobactérias da Bacia do Alto Tietê. São Paulo: CETESB. 76p. 2014.
- Kaydan, Z., Ghanavati, N. & Nazarpour, A. (2019). Evaluation of Soil Pollution with Heavy Metals (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni and V) in Ahvaz Parks. *Journal of Health*, 10(2), 228-239.
- Kimmel, B. L., Lind, O. T. & Paulson, L. J. (1990). Reservoir primary production. In K. W. Thornton, B. L. Kimmel & F. E. Payne (Eds.), *Reservoir limnology: ecological perspectives* (pp.133-193). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Kwok, K. W. H., Batley, G. E., Wenning, R. J., Zhu, L. Y., Vangheluwe, M. & Lee, S. (2014). Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 17-27.

- Leal, P. R., Moschini-Carlos, V., López-Doval, J. C., Cintra, J. P., Yamamoto, J. K., Bitencourt, M. D., ..., Pompêo, M. L. M. (2018). Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, 618, 621-634.
- Mariani, C. & Pompêo, M. L. M. (2008). Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment – Rio Grande Reservoir, Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 8(5), 284-288.
- Martins, T. F. G.; Ferreira, K. de S.; Rani-Borges, B.; Biamont-Rojas, I. E.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; Pompêo, M. L. M. (2021) Land use, spatial heterogeneity of organic matter, granulometric fractions and metal complexation in reservoir sediments. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 33, e23. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X3521>.
- Mwinyihija, M. (2011). Essentials of ecotoxicology in the tanning industry. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(13), 323-331.
- Nascimento, M. L. & Mozeto, A. A. (2008). Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 17, 269-278.
- Nascimento, L. P. do, Reis, D. A., Roeser, H. M. P. & Santiago, A. da F. (2018). Avaliação geoquímica de metais em sistemas fluviais afetados por atividades antrópicas no Quadrilátero Ferrífero. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 23(4), 767-778.
- Paul, B., Singh, K., Jaron, T., Roy, A. & Chowdhury, A. (2016). Structural properties and the fluorite–pyrochlore phase transition in La₂Zr₂O₇: the role of oxygen to induce local disordered states. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 130-136.
- Paul, D. & Sinha, S. N. (2015). Isolation and characterization of a phosphate solubilizing heavy metal tolerant bacterium from River Ganga, West Bengal, India. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 37(6), 651- 657.
- Pereira, G. C. & Ebecken, N. F. F. (2009). Knowledge discovering for coastal waters classification. *Expert Systems with Application*, 36(4), 8604-8609.
- Periotto, N. A., Tundisi, J. G. (2013) Ecosystem Services of UHE Carlos Botelho (Lobo/Broa): a new approach for management and planning of dams multiple-uses. *Brazilian Journal of Biology*, v. 73, n. 3, pp. 471-482. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842013000300003>.
- Pertsemli, E. & Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 529-537.
- Pompêo, M. L. M, Padial, P. R., Mariani, C. F., Cardoso-silva, S., Moschini-carlos, V., Silva, D. C. V. R. da, ... Brandimarte, A. L. (2013). Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis*, 27(2), 104-119.
- Proshad, R., Kormoker, T., Mursheed, N., Islam, M., Bhuyan, I., Islam, S. & Mithu, T. N. (2018). Heavy metal toxicity in agricultural soil due to rapid industrialization in Bangladesh: a review. *International Journal of Advanced Geosciences*, 6(1), 83-88.
- Rosa, A. H., Silva, A. A. M. J., Melo, C. de A., Moschini-Carlos, V., Guandique, M. E. G., Fraceto, L. F. & Lourenço, R. W. (2015). Diagnóstico Ambiental e Avaliação de Uso e Ocupação do Solo Visando a Sustentabilidade da Represa de Itupararanga, Importante Área da Bacia do Médio Tietê. In M. M. L. Pompêo, V. Moschini-Carlos, P. Y. Nishimura, S. Cardoso-Silva & J. C. L. Doval (Eds.), *Ecologia de Reservatórios e Interfaces* (pp.212-231). São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo.
- Rosca, C., Tomlinson, E. L., Geibert, W., Mckenna, C. A., Babechuk, M. G. & Kamber, B. S. (2018). Trace element and Pb isotope fingerprinting of atmospheric pollution sources: A case study from the east coast of Ireland. *Applied Geochemistry*, 96, 302-326.

Sadiq, M. & Alam, I. A. (1992). Bioaccumulation of mercury by clams (*Meretrix meretrix*) collected from the Saudi Coast of the Arabian Gulf. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 4(1), 9-17.

Sanchez, A. L., Matsubara, K. G., Gaeta-Espíndola, E. L. (2018) Long-term changes on the structure of fish assemblages in the Lobo-Broa reservoir, Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 22(1). doi:10.14210/bjast.v21n2.9516

São Paulo. (2003). Lei N° 11.579, de 02 De Dezembro de 2003. Declara Área de Proteção Ambiental o Entorno da Represa de Itupararanga, Bem como Altera a Lei N° 10.100, de 01 de Dezembro de 1998. *Diário Oficial da União*, São Paulo, SP, P.1. Retrieved from <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1998/compilacao-lei-10100-01.12.1998.html>

Schiller, A. da P., Ferronato, M. C., Schwantes, D., Gonçalves JR., A. C., Barilli, D. J. & Manfrin, J. (2019). Influence of hydrological flows from tropical watersheds on the dynamics of Cu and Zn in sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(86).

Simonetti, V. C., Frascareli, D., Gontijo, E. S., Melo, D. S., Friese, K., Silva, D. C., & Rosa, A. H. (2019). Water quality indices as a tool for evaluating water quality and effects of land use in a tropical catchment. *International Journal of River Basin Management*, 1-12

Simpson, S. L. & Batley, G. E. (2007). Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3, 18-31.

Sobrinho, M. T., Dalmas, F. B., Costa, R. A. & Saad, A. R. (2017). Conflitos decorrentes da ocupação do solo nas margens da represa Guarapiranga, no município de Embu Guaçu, em consonância com a legislação ambiental vigente. *Principia*, 33, 21-28.

Sonobe, H. G., Lamparelli, M. C. & Cunha, D. G. F. (2019). Avaliação espacial e temporal de aspectos sanitários de reservatórios com captação de água para abastecimento em SP com ênfase em cianobactérias e cianotoxinas. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 24(5), 909-918.

Sutcliffe, B., Hose, G. C., Harford, A. J., Midgley, D. J., Greenfield, P., Paulsen, I. T., Chariton, A. A. (2019). Microbial communities are sensitive indicators for freshwater sediment copper contamination, *Environmental Pollution*, 247, 1028-1038. doi: doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.104

Sutcliffe, B., Chariton, A. A., Harford, A. J., Hose, G. C., Greenfield, P., Midgley, D. J. & Paulsen, I. T. (2018). Diverse fungal lineages in subtropical ponds are altered by sediment-bound copper. *Fungal Ecology*, 34, 28-42.

Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R. & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1), 566-575. doi: doi.org/10.1007/BF02414780

Tundisi, J. G., Matsumura-Tundisi, T., Rodríguez, S. L. (2003) Gerenciamento e Recuperação das Bacias Hidrográficas dos Rios Itaqueri e do Lobo e da Represa Carlos Botelho (Lobo-Broa). São Carlos: IIE, IIEGA, PROAQUA, ELEKTRO, 72 p.

Tundisi, J. G., Matsumura-Tundisi, T., Arantes Junior, J. D., Tundisi, J. E. M., Manzini, N. F., Ducrot, R. (2004) The response of Carlos Botelho (Lobo, Broa) reservoir to the passage of cold fronts as reflected by physical, chemical, and biological variables. *Brazilian Journal of Biology*, v.64, p.177-186. doi:10.1590/s1519-69842004000100020

USEPA. United State Environmental Protection Agency. (2010). *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils*. Retrieved from <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>

Valente, R. O. A. (2011). Conservação Dos Ecossistemas Terrestres. In Beu, S. E., Santos, A. C. A. Dos & Casali, S. (Eds.), *Biodiversidade na APA Itupararanga: condições atuais e perspectivas futuras* (pp. 57-64). São Paulo.

Vicentin, A. M., Rodrigues, E. H. C., Moschini-Carlos, V., & Pompêo, M. L. M. (2018). Is it possible to evaluate the ecological status of a reservoir using the phytoplankton community? *Acta Limnologica Brasiliensia*, 30, e306. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X13717>

Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., ..., Davies, P. M. (2010). Global Threats to Human Water Security and River Biodiversity. *Nature*, 467, 555-561. doi: doi.org/10.1038/nature09440

Xia, W., Chen, L., Deng, X., Liang, G., Giesy, J. P., Rao, Q., ... Xie, P. (2019). Spatial and interspecies differences in concentrations of eight trace elements in wild freshwater fishes at different trophic levels from middle and eastern China. *Science of The Total Environment*, 672, 883-892.

Xu, Y., Sun, Q., Yi, L., Yin, X., Wang, A., Li, Y. & Chen, J. (2014). The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): implications for historical pollution. *Science of the Total Environment*, 15(493), 729-36. doi: [10.1016/j.scitotenv.2014.06.046](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.046)

Yan, Y., Han, L., Yu, R., Hu, G., Zhang, W., Cui, J., ..., Huang, H. (2020). Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. *Catena*, 187, 104322. doi: doi.org/10.1016/j.catena.2019.104322

Yang, J., Xie, Y., Jeppe, K., Long, S., Pettigrove, V. & Zhang, X. (2018). Sensitive Community Responses of Microbiota to Copper in Sediment Toxicity Test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(2), 599-608.

O USO DO ZEBRAFISH PARA AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR METAIS DE RESERVATÓRIOS DE ÁGUA DOCE

Resumo: As atividades antrópicas vêm impactando os ambientes aquáticos, e os reservatórios não estão salvaguardados do declínio da qualidade das águas e dos sedimentos. Os compostos se acumulam nos sedimentos e, deste modo, são importantes na avaliação dos corpos hídricos. O objetivo deste estudo foi verificar os níveis de toxicidade dos sedimentos superficiais empregando como organismo teste o peixe *Danio rerio*. Foram coletados sedimentos em quatro reservatórios paulistas (Lobo-Broa – BR, Guarapiranga – GUA, Itupararanga – ITU e Rio Grande - RG) em três zonas (fluvial, transição e lacustre). No sedimento foram analisados os metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, frações granulométricas e os teores de matéria orgânica. O ensaio com *D. rerio* durou 21 dias em aquários de 2L, contendo $\frac{1}{4}$ de sedimento e $\frac{3}{4}$ de água, em triplicata com 8 peixes por aquário. Sedimentos com maiores concentrações de Cu apresentaram toxicidade, particularmente nas amostras próximas das barragens do GUA e RG, enquanto no ITU não ocorreram mortalidades. A ACP mostrou que o reservatório RG é o mais impactado, enquanto o GUA apresenta pelo menos dois compartimentos distintos, um pouco impactado e outro altamente impactado com metais, enquanto o ITU se apresenta mais homogêneo espacialmente e o Broa o mais íntegro entre os reservatórios analisados. As concentrações de metais em alguns pontos específicos apresentaram níveis preocupantes de contaminação, especialmente para o Cu, que demonstra a importância do monitoramento do sedimento para proteção dos mananciais e repensar o emprego de CuSO_4 como algicida em RG e no GUA.

Palavras-chave: Toxicidade crônica; Metais; Sedimento; *Danio rerio*; Reservatório.

Abstract: Anthropic activities have impacted aquatic environments, and reservoirs are not safe from water and sediment quality decay. Compounds are accumulated in sediment and, in this sense, are important when evaluating water bodies. This study was aimed to verify the toxicity levels of superficial sediments employing a test organism, *Danio rerio* (fish). Sediment was collected from four reservoirs in the State of São Paulo (Lobo-Broa – BR, Guarapiranga – GUA, Itupararanga – ITU and Rio Grande – RG) in three zones (riverine, transition and lacustrine). Metals were analyzed Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, granulometric fractions and organic matter content. The assay with *D. rerio* lasted 21 days in 2 L aquariums, containing $\frac{1}{4}$ of sediment and $\frac{3}{4}$ of water, in triplicate, using 8 fish per aquarium. Sediment with higher concentrations of Cu showed toxicity, particularly in the samples collected near the dam in GUA and RG, meanwhile in ITU there were no mortalities. The Principal Component Analysis (PCA) showed that RG is the most impacted, while GUA presents at least two different compartments, a low impacted and other highly impacted by metals, in the other hand, ITU is the most homogeneous in terms of spatial analysis and BR is the least impacted. Metal concentrations in some specific sites showed alarming levels of pollution, specially for Cu, which enhances the importance of a sediment monitoring system to protect these water bodies and rethink about the CuSO_4 as an algicide in RG and GUA.

Keywords: Chronic toxicity; Metals; Sediments; *Danio rerio*; Water Reservoir.

INTRODUÇÃO

As atividades humanas representam uma ameaça significativa à qualidade dos corpos hídricos, tornando a manutenção da qualidade da água um dos maiores desafios da atualidade. A poluição química no ambiente aquático é um problema sério e em expansão, que ocorre, principalmente, por conta da utilização excessiva de agroquímicos na agricultura, do crescimento populacional desordenado e pelo desenvolvimento industrial (Ustaoğlu et al., 2020; Velusamy et al., 2021).

Entre os poluentes cuja presença é mais significativa nos ecossistemas aquáticos, os metais se destacam por permanecerem grande tempo no ambiente e pela capacidade de biocumulação na biota (Kijowska-Strugała et al., 2020; Magalhães et al., 2015). O manejo do reservatório pode contribuir para a maior presença dos metais nos sedimentos, principalmente pelo uso do cobre, como algicida. O sulfato de cobre pentahidratado é muito empregado no Brasil, para o controle dos organismos fotossintetizantes (Sousa et al., 2019). Reservatórios como Guarapiranga, onde há aplicações sistemáticas por mais de 40 anos, apresentam os teores de cobre no sedimento em níveis altos, potencialmente tóxicos para biota, da mesma forma como ocorre no braço do Rio Grande da Billings (Leal et al., 2018; Mariani & Pompêo, 2008). Na busca de compreender como estes contaminantes se comportam no ambiente, os ensaios de toxicidade em conjunto com as análises físico-químicas são utilizados na avaliação da qualidade do sedimento, e são ferramentas fundamentais para avaliar o potencial tóxico dos sedimentos para organismos aquáticos (Carvalho et al., 2006; Campagna et al., 2008a). Ensaios realizados com perifíton por Sousa et al. (2019) demonstram que altas concentrações de cobre alteram a distribuição de organismos, até mesmo afetando nas estratégias de competição entre os grupos. A contaminação de peixes por metais tóxicos é relatada há mais de 30 anos em reservatórios paulistas. Rocha; Pereira e Pádua (1985) quantificaram cobre e outros metais nas águas e peixes do complexo Billings, que engloba o reservatório Rio Grande, e foi observado que nas águas a concentração era de $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$, e nos peixes chegavam a $0,62 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os sedimentos são determinantes para a dinâmica aquática, funcionam como um sumidouro de contaminantes e nutrientes, o que os tornam um reflexo das atividades antrópicas do entorno da bacia hidrográfica (Manfrin et al., 2018; Cervi & Poletto, 2018). Contudo, o sedimento também pode, eventualmente, remobilizar as substâncias retidas para a coluna d'água (Cardoso et al., 2019; Ammar et al., 2015), sendo, portanto, indispensável uma análise detalhada desses compartimentos.

Os peixes são organismos representativos para a comunidade aquática, por ocuparem o maior nível trófico, e são excelentes sentinelas por reagirem com sensibilidade às mudanças ambientais, permitindo avaliar diferentes biomarcadores metabólicos (Lemos et al., 2007; Baudou et al., 2020). A utilização destes organismos em bioensaios tem grande interesse devido à preocupação com níveis elevados dos metais, que podem ter efeitos prejudiciais a vários organismos através da bioacumulação (Costa et al., 2008; Voigt et al., 2015; Morado et al., 2017).

Considerando o contínuo uso de pesticidas como o sulfato de cobre em reservatórios brasileiros, em particular na Região Metropolitana de São Paulo (Pompêo & Moschini-Carlos, 2020), somando às entradas de esgoto doméstico e industriais sem tratamento adequado em reservatórios destinados ao abastecimento público, e os efeitos de longo prazo observados na biota em razão do contato com metais, o objetivo principal deste estudo foi verificar os níveis de toxicidade dos sedimentos superficiais de alguns reservatórios, empregando o peixe *Danio rerio*. Ao investigar as respostas dessa espécie, pretende-se recolher evidências para proceder com a classificação do perfil tóxico dos sedimentos e discutir o impacto do controle do crescimento fitoplanctônico na qualidade do sedimento.

MATERIAIS E MÉTODO

Todos os procedimentos realizados no estudo envolvendo animais seguiram os princípios éticos na experimentação animal adotados pelo Colégio Brasileiro de Experimentação Animal (COBEA). O projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética no Uso de Animais do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (CEUA-IBUSP) sob o número 334/2018.

Áreas de estudo

Os quatro reservatórios estudados neste trabalho estão localizados na região Sudeste do Brasil (Figura 1). As coordenadas geográficas das estações de coleta estão no material suplementar (Tabela 2A).

Os reservatórios Rio Grande (RG) e Guarapiranga (GUA) estão localizados na região do Alto Tietê, entre o sul do município de São Paulo e a Região Metropolitana. Ambos os reservatórios são altamente impactados, principalmente pela ocupação do solo

no entorno dos mananciais, além do de receberem esgotos sem tratamento, impactando significativamente a qualidade de suas águas e sedimentos (CETESB, 2018; Mariani & Pompêo, 2008; Oliver & Ribeiro, 2014).

O reservatório de Itupararanga (ITU) está localizado no Médio Tietê, na bacia do Alto Sorocaba, dentro da Área de Proteção Ambiental (APA) na região metropolitana de Sorocaba (Martins et al., 2021; São Paulo, 2003). Mesmo inserido em uma APA, locais próximos do reservatório apresentam ocupações ilegais e uso do solo para atividades agrícolas e de silvicultura. Seus tributários recebem o despejo de esgoto doméstico e industrial, provenientes das cidades próximas, o que prejudica a qualidade do manancial e acelera a degradação do entorno, acarretando a perda de qualidade da água (Beu et al., 2011; Martins et al., 2021; Valente, 2011; Simonetti et al., 2019).

A usina hidrelétrica Carlos Botelho, também conhecida como reservatório Lobo-Broa está na região do Tietê-Jacaré, entre as cidades de Itirapina e Brotas (Pompêo; Moschini-Carlos, 2022). O Broa é reservatório de uso múltiplo, é considerado um dos reservatórios mais estudados do país, devido a proximidade de centros de pesquisa (Gugliotti, 2007). O uso do solo na bacia do principal afluente do Broa é a agrícola e pecuária, com intenso despejo não pontual de resíduos de fertilizantes e agrotóxicos, além de metais oriundos da mineração de areia (Schenemann et al., 2021).

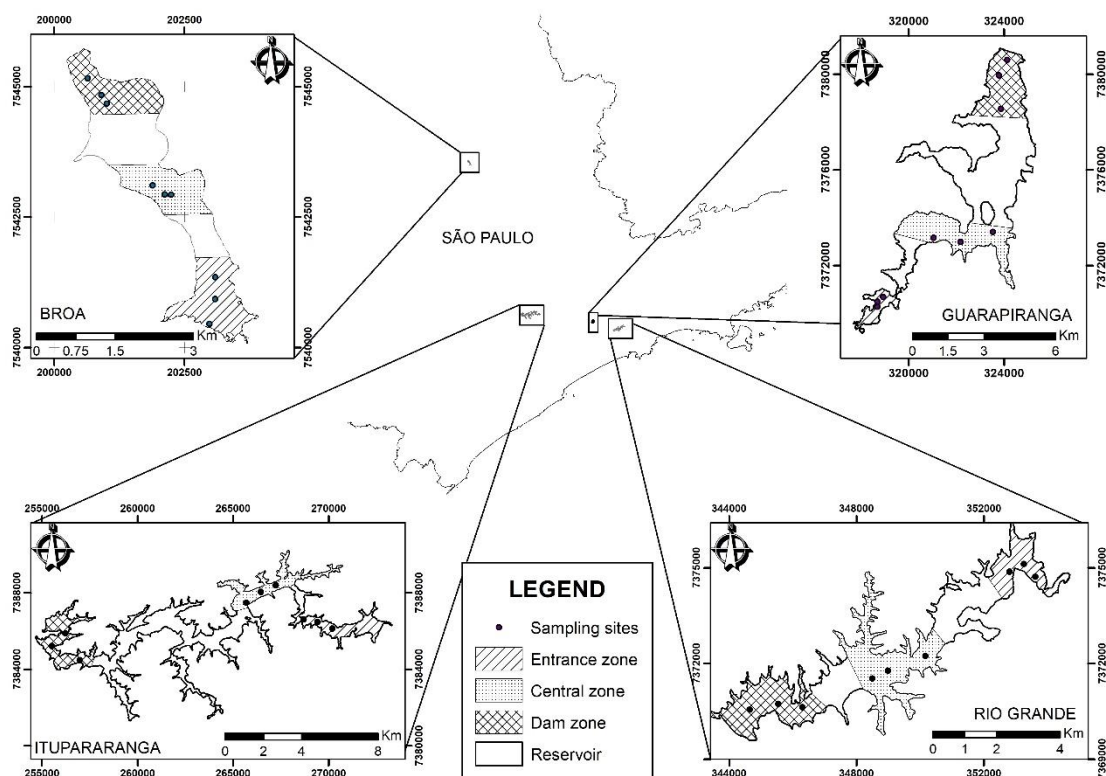


Figura 1. Mapa do estado de São Paulo, incluindo as cidades de Itirapina, São Paulo e Sorocaba, onde estão localizados os reservatórios Broa, Guarapiranga, Rio Grande e Itupararanga respectivamente, com as respectivas estações de amostragem, indicados por pontos pretos. Em destaque estão representadas as zonas de 1 a 3 (zona 1: entrada: listras; zona 2: central: pontilhado; e zona 3: barragem: quadriculado). Fonte: Autoria própria.

Coleta e amostragem

Neste trabalho, todos os procedimentos e critérios usados foram os mesmos para os quatros reservatórios. Cada reservatório foi dividido em três porções, sendo uma porção a região fluvial do reservatório (E1 a E3), outra porção na região central (C1 a C3) e a última porção na zona da barragem (B1 a B3) (Figura 1). As coletas foram realizadas no ano de 2019, e em cada porção foram tomadas amostras em três estações de coletas, e em cada estação de coleta foram tomadas três amostras, totalizando 27 amostras por reservatório.

Todas as estações foram georreferenciadas (GPS, modelo Garmin Montana 600, com datum WGS-84) e a coleta do sedimento superficial foi realizada com o auxílio de amostrador de fundo tipo “Lenz”, de 5L, versão modificada do modelo Ekman-Birge (Leal et al., 2018). Foram amostrados os sedimentos superficiais (até 10 cm de profundidade), para isto, foi utilizado o “fatiador” do amostrador. As amostras foram acondicionadas em frascos de plásticos de 2000 mL e transportadas sob refrigeração,

entre $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$, e no Laboratório de Limnologia da Universidade de São Paulo, foram mantidas em refrigeradores (4°C no escuro) até a montagem dos ensaios, não ultrapassando 30 dias da coleta (ANA, 2011).

Caracterização do sedimento

Para análises de metais e matéria orgânica, foram retiradas alíquotas de 200 g do sedimento e, secos a 60°C por um período de 6 dias. Após a secagem, as amostras foram trituradas em gral de vidro e, passadas por uma peneira de 2 mm. Foi pesado 1 g de sedimento triturado para determinação dos metais por espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP-AES (modelo Agilent Technologies 700), seguindo o protocolo 3050B da agência ambiental estadunidense – USEPA (2010) e os resultados foram expressos em mg.kg^{-1} de peso seco de sedimento.

Para a granulometria, não se utilizou de trituração, evitando a fragmentação dos grãos. Foi utilizado o pré-processamento proposto por Suguio (1973) com adaptações, o sedimento foi disposto em fina camada sobre plástico filme durante a secagem. Alíquotas secas de 10g de sedimento foram pesadas e mantidas em béqueres com solução de peróxido de hidrogênio (Synth, Brasil) (H_2O_2 , 10%, v/v) para remoção da matéria orgânica, aquecendo-se a 80°C até cessamento da reação. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa a 105°C para a eliminação da água, e posteriormente acondicionadas em dissecadores até o resfriamento, então foram pesadas para a determinação das porcentagens das frações granulométricas. As frações foram determinadas com jogo de tamises (2,0; 1,0; 0,5; 0,32 mm) e separados por areia grossa, areia fina e fração silte e argila (Carmo e Silva, 2012; Lima et al., 2019).

Para determinação da matéria orgânica, foram retiradas outras alíquotas de 0,5 g de sedimento seco, acondicionadas em cadinhos de porcelana, calcinação ocorreu em forno mufla por 4 horas a 550°C (Heiri et al., 2001). Posteriormente, o conjunto (cadinho + resíduos) foi acondicionado em dessecador e, pesado depois de estabilizado à temperatura ambiente. O teor de matéria orgânica foi determinado em razão da perda de massa do resíduo incinerado menos a massa inicial de sedimento com a tara do cadinho (Cruz et al., 2014), conforme a fórmula:

$$MO (\%) = (P - (T - C) \times 100)/P$$

Onde: P = peso da amostra inicial (g)

C = tara do cadinho (g)

T = peso da cinza + cadinho (g)

Manutenção dos organismos-teste

Os peixes *D. rerio* (zebrafish) foram mantidos segundo a Normativa NBR 15088 (ABNT 2016b). Os peixes permaneceram em quarentena de 1 mês antes do início dos ensaios, em aquários de 60 litros (40–48 mg.L⁻¹ de CaCO₃, pH 6,5–7,3 e temperatura 26 ± 1 °C), mantendo a proporção de até 3 peixes por litro, em fotoperíodo (12h claro/ 12h escuro). Parâmetros como nitrato, nitrito e amônia foram verificados com kit de teste (Labcon®). A alimentação foi oferecida três vezes ao dia (ração comercial Tetramim® com 97% de proteína bruta, fornecida ao início da manhã, início da tarde e final da tarde) de maneira até a saciedade (Campagna et al, 2008a; Fracácio et al, 2009). Foram realizados ensaios de sensibilidade para avaliar os lotes antes do ensaio com sedimentos seguindo a metodologia de Shiogiri et al. (2017), informações no material suplementar (Tabela 1A e Figura 1A).

No dia do ensaio, foram separados grupos com 8 espécimes de *D. rerio* para iniciar os ensaios. Os grupos eram formados de maneira aleatória, mas manteve uma proporção entre machos e fêmeas nos grupos amostrais (Novaes et al., 2018).

Ensaio de toxicidade com sedimentos

Para cada estação de coleta no reservatório, foi feita uma homogeneização dos sedimentos, de maneira igualitária entre as réplicas por estação, de forma a compor uma amostra mais expressiva do cenário do reservatório. Para o controle foi utilizado sedimento artificial, areia de aquarismo, calcinada por 1 hora a 500° C. A água utilizada nos ensaios foi a mesma que era utilizada no cultivo, fornecida pelo abastecimento público, desclorada por forte aeração durante 48h.

O sistema (água e sedimento) ficou em aeração constante e os aquários permaneceram sem organismos por sete dias para estabilização dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez. Após o período de estabilização, os parâmetros foram apurados com uma sonda multiparâmetros (Akso AK88).

Os aquários ficaram dispostos aleatoriamente sobre a bancada, com a estabilização do pH, inseriu-se 8 peixes por réplicas dos diferentes tratamentos (n=24). O ensaio semi-estático para determinar a toxicidade crônica dos sedimentos aos organismos durou 21 dias (ABNT, 2016a; ABNT, 2016b, Novaes et al., 2018). Os testes crônicos com amostras de sedimento foram realizados com triplicatas, sob condições de temperatura entre $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e fotoperíodo de 12 horas. O sistema de ensaio foi montado em aquários de 2L, compostos de 1/4 de sedimento e 3/4 de água (ABNT, 2013). Os peixes foram alimentados durante o ensaio duas vezes ao dia até a saciedade. Para manutenção da qualidade de água, trocas parciais de 1/3 do volume de água foram realizadas a cada 3 dias. A letalidade foi verificada e registrada a cada 12h e os organismos mortos foram retirados e congelados.

No final do experimento, os parâmetros da água foram obtidos para comparação. Os peixes não foram alimentados no último dia, para que não ocorresse revolvimento do sedimento pelos peixes na busca pelo alimento, o que poderia, eventualmente, alterar a turbidez dos aquários.

Para avaliar o nível de toxicidade dos sedimentos dos diferentes pontos amostrais, seguiu-se a metodologia proposta por Prater e Anderson (1977) modificada. Esse método de avaliação semiquantitativa é baseado em uma matriz que classifica as faixas de toxicidade em categorias de acordo com as taxas de mortalidade obtidas. Aqui, utilizamos 4 categorias e as classificamos em cores de acordo com os níveis como se segue: 0-10% sem toxicidade (verde), 11-30% baixa toxicidade (amarelo); 31-50% toxicidade média (laranja); e 51-100% alta toxicidade (vermelho) (Figura 2).

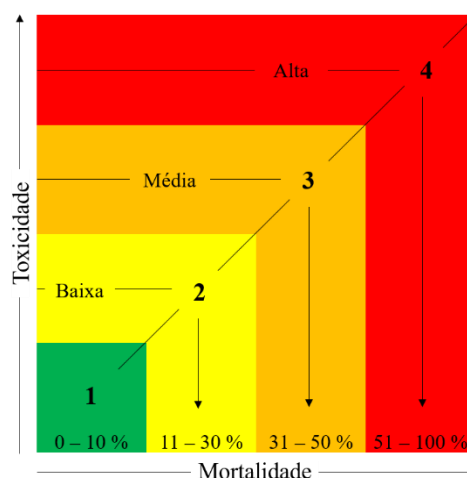


Figura 2: Classificação semiquantitativa da toxicidade dos sedimentos em relação à mortalidade dos organismos expostos. Fonte: Autoria própria.

Análises estatísticas

Para obtenção das CL50;48h KCl foi estimada utilizando o software *Trimmed Spearman Karber* (Hamilton et al. 1977) para exposição dos *D. rerio*.

Os resultados de mortalidade da exposição aos sedimentos dos diferentes pontos foram comparados com o controle, através do teste estatístico de análise de variância (ANOVA) seguido do teste de Dunnett, sob nível de significância de 5%, para verificar se ocorriam diferenças significativas entre os locais.

Com relação aos parâmetros dos sedimentos, foi utilizada a análise de componentes principais (ACP) para verificar qual ou quais metais influenciaram na sobrevivência dos organismos. Para tais análises foi utilizado o software PAST 3.0 (Hammer et al. 2001).

RESULTADOS

No presente trabalho, avaliamos a resposta tóxica da exposição crônica de sedimentos superficiais de reservatórios em *D. rerio*. Os resultados foram analisados isoladamente e combinados em diferentes abordagens.

Sedimentos: Metais, MO e Granulometria

A tabela 1 apresenta um cenário das profundidades dos pontos de coleta, juntamente com os valores das concentrações dos metais cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), teores de matéria orgânica e frações granulométricas encontradas nas amostras de sedimentos dos reservatórios estudados. Os limites de detecção (LD) obtidos para os metais foram 0,168; 0,065; 0,168; 0,319 e 0,744 mg.kg⁻¹ respectivamente. Enquanto os limites de quantificação (LQ) observados para os metais foram 0,841; 0,328; 0,840; 1,595 e 3,724 mg.kg⁻¹ respectivamente.

Tabela 1: Caracterização das amostras de sedimento dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG) de acordo com a profundidade (Prof) dos pontos de coleta, concentração dos metais cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), frações granulométricas: Areia grossa (AG), Areia fina (AF), Silte e argila (SA) e teores de matéria orgânica (MO) dos sedimentos dos reservatórios (incluindo *X*: média, DP: desvio-padrão, Min: valores mínimos e Máx: valores máximos).

		Prof. (m)	Metal mg.kg ⁻¹					Granulometria (%)			MO (%)
Local			Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	AG	AF	SA	
BR	<i>X</i>	4,68	13,80	14,86	5,27	7,80	18,48	0,00	2,22	61,21	37,13
	DP	2,55	2,00	2,52	0,88	1,01	4,15	0,00	4,63	8,87	7,78
	Max	9,10	16,64	17,47	6,66	9,37	27,46	0,00	14,00	72,80	52,84
	Min	1,40	9,79	7,75	3,35	5,60	13,51	0,00	0,00	41,80	24,54
GUA	<i>X</i>	6.76	1512.4	44.54	12.87	25.82	123.85	3.46	20.59	62.89	20.93
	DP	3.15	2160.51	6.31	3.14	8.49	21.83	6.23	13.15	17.16	5.90
	Max	11.4	6137.95	52.44	18.32	39.52	141.65	21.50	58.90	85.60	39.76
	Min	3.3	20.85	33.23	9.45	16.10	86.94	0.00	2.90	24.90	13.81
ITU	<i>X</i>	10,92	27,28	47,29	17,08	23,87	59,04	0,37	18,74	75,16	16,83
	DP	5.27	5.84	3.12	2.77	2.85	5.19	1.38	7.95	11.52	2.62
	Max	18.1	37.53	54.19	19.37	18.34	51.05	6.10	29.00	106.6	21.17
	Min	5.4	20.32	44.63	12.90	27.14	67.57	0.00	2.01	59.1	10.78
RG	<i>X</i>	8.21	3642.84	44.16	20.40	41.03	149.11	0.00	3.04	80.93	20.96
	DP	3.29	2373.98	2.21	2.80	11.49	57.88	0.00	4.61	15.86	2.41
	Max	12.2	6640.19	47.69	24.77	69.88	257.62	0.00	18.50	99.40	25.45
	Min	4.1	500.77	41.02	16.61	33.07	101.91	0.00	0.40	7.90	16.36

Fonte: Autoria própria.

Ensaio com sedimentos

Com relação aos ensaios de toxicidade crônica, a sobrevivência foi observada para o sedimento de cada reservatório está demonstrada na figura 4. Nos reservatórios GUA e RG ocorreram mortalidade nas porções centrais e barragens.

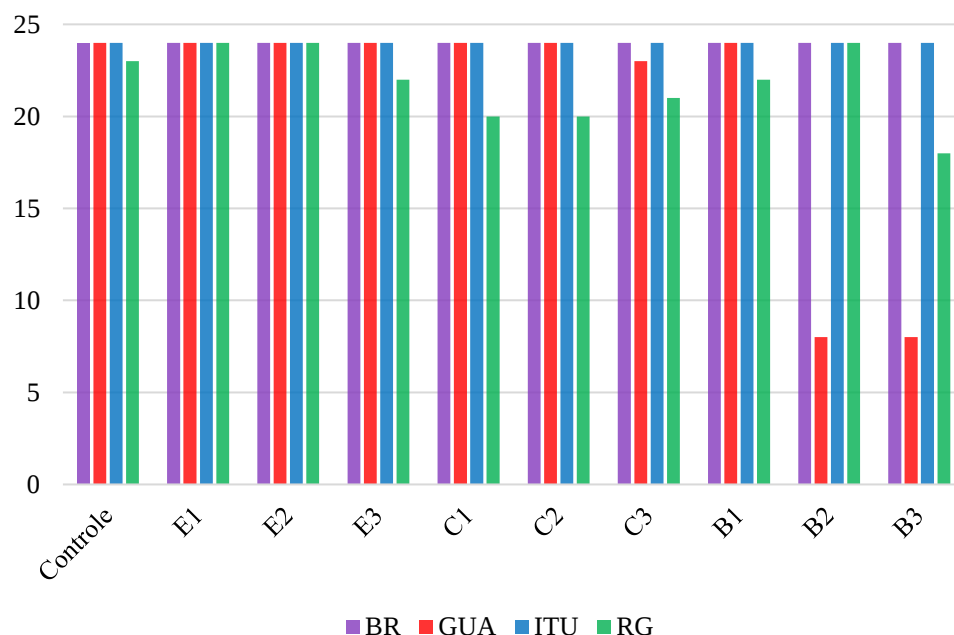


Figura 4: Sobrevivência dos ensaios de toxicidade crônica dos sedimentos dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG) em triplicata para o peixe *Danio rerio* (n=24). E: entrada; C: central e B: barragem. Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 demonstra o nível de toxicidade do sedimento de forma crônica para os quatros reservatórios, e se apresentou em grande parte baixa ou sem toxicidade, com exceção dos pontos próximos da barragem no reservatório Guarapiranga que apresentaram alta toxicidade.

Tabela 2: Toxicidade dos sedimentos dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG) para o peixe *Danio rerio* (n=24). Porcentagem: 0-10 sem toxicidade (verde), 11-30 - baixa toxicidade (amarelo); 31-50 - toxicidade média (laranja); e 51-100 - alta toxicidade (vermelho). E: entrada; C: central e B: barragem.

		Faixa de Toxicidade									
Tratamento		Controle	E1	E2	E3	C1	C2	C3	B1	B2	B3
Reservatório	BR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	GUA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	66,7	66,7
	ITU	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	RG	4,2	0,0	0,0	8,3	16,7	16,7	12,5	8,3	0,0	25,0

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros físico-químicos pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez iniciais e finais dos ensaios estão disponíveis no material suplementar (Tabela 3A).

Análise estatística

A análise Dunnett ($p < 0,01$) que os pontos B3 da GUA e RG se diferenciaram do grupo controle. A mortalidade nos pontos próximos da barragem pode estar associada ao

Os resultados da análise de componentes principais (ACP) (Figura 5) mostraram que os parâmetros analisados se agruparam de forma distinta os reservatórios Broa e Rio Grande, enquanto os reservatórios Itupararanga e o Guarapiranga apresentaram características de transição. A componente 1 explicou 56,7% da variabilidade dos dados e em conjunto com o eixo 2, explicam 82,1%.

47

amostragem, através dos componentes 1 e 2, correlacionando os reservatórios com as concentrações de metais, sobrevivência dos peixes, teores de matéria orgânica e frações granulométricas. Fonte: Autoria própria.

DISCUSSÃO

Com relação a caracterização dos sedimentos dos reservatórios estudados, a composição foi predominantemente orgânica nos quatro corpos hídricos (Tabela 1), por apresentarem teores acima de 10% (Esteves, 2011). Os reservatórios BR, GUA e RG apresentaram teores elevados de MO, acima de 20%, enquanto ITU apresentou porcentagens mais baixas, quando comparados aos outros reservatórios, em torno de 16%. Esta MO pode estar associada às entrada de material alóctone, oriundos da lixiviação e drenagem das áreas urbanas e rurais próximas desses sistemas, o esgoto lançado sem tratamento diretamente nos corpos hídricos, é outra possível fonte de MO (Cardoso-Silva et al., 2018; Frascareli et al., 2018; Leithold et al., 2017).

É importante ressaltar que peixes com grande interação com o fundo do reservatório, como os detritívoros, podem ter maior propensão para assimilar substâncias presentes no sedimento (Voigth et al., 2015, Weber et al., 2013). Durante os ensaios foi observado o comportamento de forrageamento do sedimento logo após a alimentação dos *D. rerio*. Tal comportamento pode contribuir para um maior contato dos peixes com os metais presentes no sedimento (Garnero et al., 2018).

O tipo de manejo aplicado nos reservatórios estudados se mostrou um fator que influencia na sobrevivência dos peixes. As maiores taxas de mortalidade foram observadas nos pontos próximos das barragens dos reservatórios GUA e RG (Tabela 2). Este resultado foi relacionado às altas concentrações de cobre observados nessas porções dos reservatórios. Nenhuma mortalidade foi observada durante os testes com amostras de sedimento dos reservatórios BR e ITU. Assim, concluímos que os sedimentos de reservatórios com aplicação do sulfato de cobre podem contribuir com a maior toxicidade potencial, refletindo em mortalidade dos peixes. O cobre em excesso produz radicais livres, que são tóxicos para as células e se tornam tóxicos para organismos em ambientes com elevadas concentrações (Tavares-Dias, 2021). Outro fator que influencia no processo de biodisponibilidade do Cu é a formação de precipitado insolúvel pela adsorção junto a fração orgânica do sedimento (van Hullebusch et al., 2003). Então, quanto maiores os índices de matéria orgânica e de Cu, maiores as chances de haver a formação desse

complexo, que aumenta a toxicidade do sedimento e, eventualmente, poderá ser ressuspensionado na coluna d'água.

O *D. rerio* apresenta alta sensibilidade ao CuSO_4 , em ensaios realizados por Tavares-Dias (2021), a faixa de concentração entre 0,07 a 0,88 mg.L^{-1} se mostrou tóxica. O cobre pode apresentar diferentes níveis de toxicidade, a depender da dureza e do pH da água (van Hullebusch et al., 2003). Além disso, outro fator que modula esta toxicidade é que os organismos podem ser mais sensíveis ou tolerantes ao CuSO_4 de acordo com a fase de vida quando expostos (Ferreira et al., 2021; Campagna et al., 2008b).

A análise de PCA corroborou com as informações levantadas, demonstrando que o reservatório BR se apresenta mais íntegro em relação aos outros reservatórios estudados, mesmo apresentando as maiores concentrações de MO, Pompêo & Moschini-Carlos (2022) evidenciaram que nos últimos 20 anos, sugerem que o processo de eutrofização do Broa vem se agravado praticamente todo o reservatório. O reservatório BR ficou posicionado do lado oposto ao reservatório RG (Figura 5). O reservatório ITU se mostrou o mais homogêneo, mesmo apresentando concentrações de Cr nos sedimentos nos pontos da entrada do corpo hídrico, onde a presença deste metal também foi observada por Simonetti et al. (2019). A entrada de metais neste reservatório ocorre pelo uso e ocupação do solo do entorno da bacia hidrográfica e pela drenagem de áreas agrícolas (Mizael et al., 2020; Martins et al., 2021).

O reservatório GUA se apresentou compartimentado para as concentrações de metais, frações granulométricas e teores de matéria orgânica. A entrada do reservatório apresentou menores concentrações de metais e maior proporção de areia grossa e baixos teores de matéria orgânica nos sedimentos, enquanto nos pontos mais próximos da barragem, a maior presença de metais, maior porcentagem de silte e argila e de MO. Esta heterogeneidade espacial também foi observada por Pompêo et al. (2013), onde a GUA apresentou dois grandes compartimentos bem distintos, sendo a porção de entrada menos impactada, e outra demonstrando altos indícios de interferência antrópica, do centro do corpo hídrico até a barragem. Aqui, mais uma vez, estes incrementos de metais são oriundos do tipo de gestão empregada no reservatório (Leal et al., 2018).

Dentre os reservatórios estudados, o RG se mostrou o mais impactado, com as concentrações de metais tóxicos mais elevadas. Entretanto, Silva et al. (2017) analisou os metais no RG, e obtiveram valores de concentração acima dos encontrados na presente pesquisa, exceto para o Cu, indicando tendência de redução da contaminação por metais

no sedimento. A concentração de Cu vem aumentando ao longo dos anos neste corpo hídrico, isso ocorre pela aplicação contínua de algicidas no intuito de controlar o desenvolvimento de algal (Moschini-Carlos et al., 2010; Peduto et al., 2020). Mesmo apresentando maiores concentrações de cobre em relação aos índices apresentados no GUA, isso não se refletiu em maior mortalidade dos peixes zebra. Isto pode ser por influência da maior proporção das frações de silteargilosa neste reservatório. O predomínio de frações argilosas foi relatado por Franklin et al. (2011), variando entre 18,3 a 68,8% em diferentes pontos do RG. Frações menores que 63 µm, como da argila, é favorável a complexação de metais nos sedimentos (Pompêo et al., 2013).

Os metais tóxicos podem ter diferentes fontes no ambiente aquático, podendo ser naturais, de origem geogênica e litogênica ou antropogênicas (Ali et al., 2019). Metais como chumbo, níquel e cádmio tem grande relevância em investigações ambientais, tanto pela ecologia quanto pela saúde pública, estes metais são xenobióticos, que possuem a capacidade de bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia trófica (Kahlon et al., 2018). Desta maneira, ao se estudar reservatórios, especial atenção deve ser dada ao monitoramento de fatores que influenciam a qualidade da água, já que frequentemente, os sedimentos acabam funcionando como local de armazenamento de substâncias químicas oriundas de atividades urbanas (Gurgel et al., 2016; Paul et al., 2016; Proshad et al., 2018).

A utilização de peixes como ferramenta para avaliar a qualidade de sedimentos superficiais é eficiente. Pois aqui, os zebras se mostraram excelentes organismos para avaliar a toxicidade de sedimentos, foram sensíveis a maior presença de metais, com destaque para o cobre.

Para investigações futuras, recomendamos que sejam feitas avaliações combinadas com outros *endpoints*, principalmente, os gerados por concentrações subletais, como as lesões histológicas, bioacumulação em órgãos alvo e tecidos ou mesmo alterações bioquímicas e gênicas podem demonstrar alterações que podem afetar a população e até mesmo a nível de comunidade (Jabeen et al., 2018; Voigt et al., 2015; Clements e Rohr, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesta pesquisa sugerem a necessidade de mudanças no programa de monitoramento da qualidade da água e do sedimento. Há que privilegiar

medidas mais protetivas, que visem a restauração das condições ambientais dos reservatórios e que favoreçam a qualidade da água e do sedimento, principalmente em RG e GUA, mais impactados pelas constantes aplicações de sulfato de cobre. O BR é o mais íntegro em comparação aos outros reservatórios, isso se deu principalmente em relação às concentrações dos metais. Já para ITU, os estudos sugerem que seu sedimento está menos comprometido, quando comparado com RG e GUA, o que indica a necessidade de outra estratégia de monitoramento e manejo, visando principalmente preservar a sua qualidade da água e do sedimento, na tentativa de impedir que siga os passos de RG e GUA, através da ampliação da rede de esgoto e planejamento do uso e ocupação do solo. Manter a qualidade destes importantes mananciais do estado de São Paulo é também uma ferramenta para a promoção da qualidade de vida, da saúde pública e de proteção dos ecossistemas locais.

A utilização de ensaios ecotoxicológicos para avaliação da toxicidade de sedimentos mostrou-se satisfatória. De acordo com a taxa de mortalidade, foi possível estabelecer uma classificação semiquantitativa do perfil tóxico das zonas amostradas.

Material suplementar

Validação dos ensaios e carta controle

Na semana anterior aos ensaios com os sedimentos, foi realizado um ensaio de sensibilidade de lote, para elaboração da carta-controle de sensibilidade ao cloreto de potássio (KCl) (Synth, Brasil). Os ensaios de toxicidade aguda de 48h de duração foram realizados em aquários de 2L em duplicata, com 4 organismos por concentração, com 8 tratamentos (7 concentrações de KCl e controle), as concentrações foram de 0,20, 0,30, 0,45, 0,67, 1,0, 1,5 e de 3,0 g.L⁻¹.

A carta-controle foi elaborada com os resultados das concentrações letais a 50% dos organismos (CL50), calculou-se a média dos valores correspondentes a dois desvios-padrão superior e inferior à média, assim estabelecendo um limite de aceitabilidade dos dados de $\pm 2S$ da média (Zagatto & Bertoletti 2014).

Foi demonstrado que lotes de peixes introduzidos ao plantel apresentaram níveis de sensibilidade dentro dos padrões aceitáveis, de acordo com a carta-controle elaborada para o *Danio rerio* (Tabela 1A e Figura 1A). O coeficiente de variação (CV) dos ensaios foi 13,79%, demonstrando a homogeneidade dos lotes.

Tabela 1A: Concentração letal 50% (CL50;48h) dos ensaios de sensibilidade ao cloreto de potássio (KCl), com limite superior, limite inferior e desvio padrão do cloreto de potássio para o peixe *Danio rerio* (n=4). DP: desvio padrão. Limites superior e inferior: Média CL50;48h $\pm 2 \times$ DP.

CL50 KCl (g.L ⁻¹)										Média $\pm$ DP
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
CL50; 48h	1,22	1,41	1,11	1,41	1,63	1,61	1,67	1,41	1,61	1,45 $\pm$ 0,20
Limite Superior										1,85
Limite Inferior										1,05

Fonte: Autoria própria.

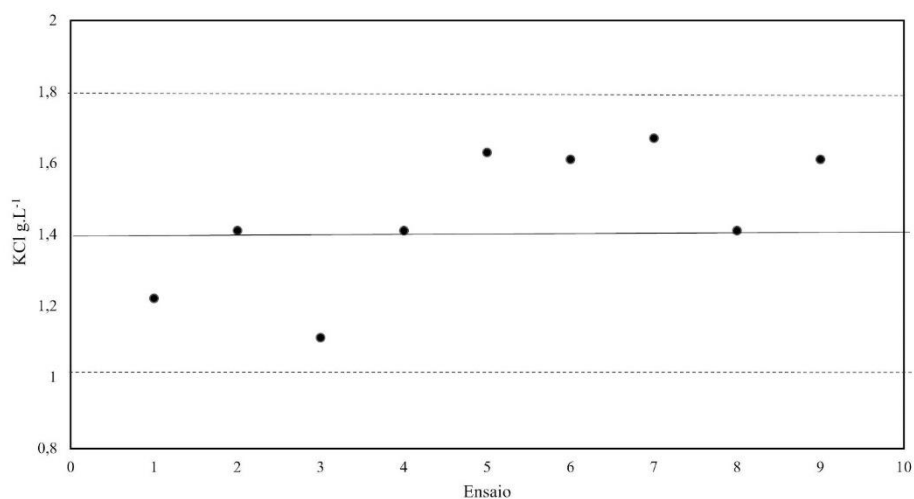


Figura 1A: Carta - Controle da sensibilidade do peixe *Danio rerio* à substância de referência cloreto de potássio para nove ensaios, com os limites superior e inferior (linha tracejada) e concentração letal mediana (linha contínua). Fonte: Autoria própria.

Localização e parâmetros

Tabela 2A: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta, dos sedimentos dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG). E: entrada/fluviál; C: central/transição e B: barragem/lótico.

	Ponto de coleta	Reservatório			
		Broa	Guarapiranga	Itupararanga	Rio Grande
Coordenadas Geográficas	E1	22°12'57''S 47°52'51''W	23°46'06''S 46°46'45''W	23°37'08''S 47°15'08''W	23°43'54''S 46°26'09''W
	E2	22°12'41''S 47°52'47''W	23°45'59''S 46°46'45''W	23°36'56''S 47°15'35''W	23°43'41''S 46°26'22''W
	E3	22°12'28''S 47°52'47''W	23°45'53''S 46°46'36''W	23°36'52''S 47°16'01''W	23°43'49''S 46°26'38''W
	C1	22°11'36''S 47°53'15''W	23°44'33''S 46°45'20''W	23°35'53''S 47°16'51''W	23°45'14''S 46°28'12''W
	C2	22°11'36''S 47°53'19''W	23°44'40''S 46°44'41''W	23°36'04''S 47°17'19''W	23°45'29''S 46°28'54''W
	C3	22°11'30''S 47°53'27''W	23°44'26''S 46°43'53''W	23°36'22''S 47°17'46''W	23°45'36''S 46°29'11''W
	B1	22°10'38''S 47°53'57''W	23°40'32''S 46°43'28''W	23°37'55''S 47°22'55''W	23°46'05''S 46°30'30''W
	B2	22°10'33''S 47°54'0''W	23°40'53''S 46°43'41''W	23°37'30''S 47°23'46''W	23°46'01''S 46°30'56''W
	B3	22°10'22''S 47°54'09''W	23°41'39''S 46°43'38''W	23°37'09''S 47°23'21''W	23°46'07''S 46°31'28''W

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3A: Parâmetros físico-químicos pH, oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade iniciais e finais dos ensaios com sedimentos dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG). E: entrada/fluvial; C: central/transição e B: barragem/lótico. (Continua...)

Reservatório	Parâmetro	Tratamento									
		Controle		E1		E2		E3		C1	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
BR	OD (mg.L ⁻¹)	6,97 ± 0,06	7,32 ± 0,53	6,77 ± 0,06	6,5 ± 2,0	6,77 ± 0,06	5,01 ± 0,08	6,6 ± 0,1	5,26 ± 0,21	6,23 ± 0,38	4,62 ± 1,03
	Temp. (°C)	24,8 ± 0,06	24,17 ± 0,40	24,5 ± 0,36	24,2 ± 0,59	24,5 ± 0,36	24,2 ± 0,64	24,5 ± 0,42	24,1 ± 0,46	24,6 ± 0,35	24,3 ± 0,51
	pH	7,32 ± 0,08	7,32 ± 0,53	7,25 ± 0,37	6,50 ± 2,0	7,38 ± 0,22	5,01 ± 0,08	7,36 ± 0,25	5,26 ± 0,21	7,12 ± 0,52	4,62 ± 1,03
	Conduct. (μS/cm)	397,7 ± 36,1	549,7 ± 76	359,3 ± 14,5	446,3 ± 22,2	356,3 ± 12,6	457,3 ± 14,4	348,3 ± 11,2	449,7 ± 17,7	497 ± 15,1	684 ± 51,1
	Parâmetro	C2		C3		B1		B2		B3	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
	OD (mg.L ⁻¹)	6,80 ± 0,35	6,70 ± 0,26	7,05 ± 0,07	6,80 ± 0,30	6,57 ± 0,12	6,73 ± 0,21	6,83 ± 0,06	6,57 ± 0,40	6,67 ± 0,15	6,90 ± 0,26
	Temp. (°C)	24,5 ± 0,23	24,9 ± 0,29	24,5 ± 0,29	25,0 ± 0,26	24,7 ± 0,40	25,2 ± 0,36	24,8 ± 0,10	25,0 ± 0,20	24,8 ± 0,06	25,1 ± 0,30
	pH	6,49 ± 0,10	6,97 ± 0,48	7,16 ± 0,04	6,70 ± 0,21	7,23 ± 0,06	6,60 ± 0,17	7,13 ± 0,01	6,56 ± 0,06	7,28 ± 0,26	6,24 ± 0,10
	Conduct. (μS/cm)	91,9 ± 22,2	455,7 ± 36,9	138,7 ± 10,3	252,0 ± 15,7	150,6 ± 16,1	261,7 ± 4,73	143,6 ± 23,3	270,7 ± 5,51	122,8 ± 25,2	249,7 ± 12,7
Reservatório	Parâmetro	Tratamento									
		Controle		E1		E2		E3		C1	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
GUA	OD (mg.L ⁻¹)	6,80 ± 0,35	6,70 ± 0,26	7,05 ± 0,07	6,80 ± 0,30	6,57 ± 0,12	6,73 ± 0,21	6,83 ± 0,06	6,57 ± 0,40	6,67 ± 0,15	6,90 ± 0,26
	Temp. (°C)	24,5 ± 0,23	24,9 ± 0,29	24,5 ± 0,29	25,0 ± 0,26	24,7 ± 0,40	25,2 ± 0,36	24,8 ± 0,10	25,0 ± 0,20	24,8 ± 0,06	25,1 ± 0,30
	pH	6,49 ± 0,10	6,97 ± 0,48	7,16 ± 0,04	6,70 ± 0,21	7,23 ± 0,06	6,60 ± 0,17	7,13 ± 0,01	6,56 ± 0,06	7,28 ± 0,26	6,24 ± 0,10
	Conduct. (μS/cm)	91,9 ± 22,2	455,7 ± 36,9	138,7 ± 10,3	252,0 ± 15,7	150,6 ± 16,1	261,7 ± 4,73	143,6 ± 23,3	270,7 ± 5,51	122,8 ± 25,2	249,7 ± 12,7
	Parâmetro	C2		C3		B1		B2		B3	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
	OD (mg.L ⁻¹)	6,63 ± 0,68	5,37 ± 0,12	7,03 ± 0,75	6,2 ± 0,26	7,07 ± 0,59	4,37 ± 0,25	6,53 ± 0,92	3,97 ± 0,42	7,40 ± 0,17	3,37 ± 0,25
	Temp. (°C)	25,5 ± 0,52	25,9 ± 0,15	25,4 ± 0,75	25,8 ± 0,36	25,2 ± 0,67	25,9 ± 0,25	25,8 ± 0,90	26,77 ± 0,35	25,47 ± 0,83	26,5 ± 0,21
	pH	6,59 ± 0,18	5,58 ± 0,02	5,55 ± 0,36	4,50 ± 0,25	5,58 ± 0,34	5,74 ± 0,12	5,44 ± 0,23	5,46 ± 0,42	5,74 ± 0,21	4,30 ± 0,33
	Conduct. (μS/cm)	298 ± 8,7	514,3 ± 42	474 ± 54	624 ± 21,7	404,3 ± 83,5	514,7 ± 8,4	478 ± 19,5	523 ± 48,5	646,7 ± 95,8	661,7 ± 48,6

Tabela 3A: Parâmetros físico-químicos pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez iniciais e finais dos ensaios com sedimentos dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG). E: entrada/fluviál; C: central/transição e B: barragem/lótico. (Fim.)

Reservatório	Parâmetro	Tratamento									
		Controle		E1		E2		E3		C1	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
ITU	OD (mg.L ⁻¹)	6,8 ± 0,0	6,3 ± 0,17	6,7 ± 0,1	5,8 ± 0,3	6,5 ± 0,21	5,2 ± 0,2	6,7 ± 0,29	5,9 ± 0,1	6,3 ± 0,4	5,9 ± 0,1
	Temp. (°C)	23,3 ± 0,31	24,1 ± 0,15	23,2 ± 0,17	24,1 ± 0,17	23,3 ± 0,32	24,2 ± 0,1	23,5 ± 0,17	24,1 ± 0,06	23,3 ± 0,11	24 ± 0,2
	pH	7,58 ± 0,07	7,4 ± 0,29	6,96 ± 0,05	6,47 ± 0,11	6,85 ± 0,11	6,37 ± 0,06	6,77 ± 0,04	6,27 ± 0,01	6,53 ± 0,07	6,19 ± 0,07
	Conduct. (µS/cm)	490 ± 7,9	343,7 ± 22,5	380 ± 6,1	268,7 ± 6,4	368,3 ± 3,2	258,7 ± 8,1	351,7 ± 4,2	257 ± 8,7	357 ± 8,7	252,7 ± 9,7
	Parâmetro	C2		C3		B1		B2		B3	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
	OD (mg.L ⁻¹)	6,6 ± 0,06	6,0 ± 0,15	6,5 ± 0,17	5,8 ± 0,26	6,4 ± 0,21	5,9 ± 0,21	7,1 ± 0,2	6 ± 0,17	6,9 ± 0,06	5,9 ± 0,25
	Temp. (°C)	23,4 ± 0,38	24 ± 0,17	23,6 ± 0,3	24 ± 0,11	23,6 ± 0,3	24,2 ± 0,1	24 ± 0,51	24,4 ± 0,15	23,7 ± 0,26	24,2 ± 0,1
	pH	6,90 ± 0,68	6,42 ± 0,02	6,57 ± 0,09	6,49 ± 0,01	7,06 ± 0,3	6,37 ± 0,03	7,13 ± 0,07	6,38 ± 0,06	6,96 ± 0,06	6,38 ± 0,01
	Conduct. (µS/cm)	343,7 ± 3,1	245,3 ± 4	354 ± 7,9	244,7 ± 7	345 ± 3,6	249,3 ± 5	339 ± 7,8	251,3 ± 5,5	333,7 ± 5,1	240,3 ± 2,5
Reservatório	Parâmetro	Tratamento									
		Controle		E1		E2		E3		C1	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
RG	OD (mg.L ⁻¹)	6,97 ± 0,06	7,32 ± 0,53	6,77 ± 0,06	6,5 ± 2,0	6,77 ± 0,06	5,01 ± 0,08	6,6 ± 0,1	5,26 ± 0,21	6,23 ± 0,38	4,62 ± 1,03
	Temp. (°C)	24,8 ± 0,06	24,17 ± 0,40	24,5 ± 0,36	24,2 ± 0,59	24,5 ± 0,36	24,2 ± 0,64	24,5 ± 0,42	24,1 ± 0,46	24,6 ± 0,35	24,3 ± 0,51
	pH	7,32 ± 0,08	7,32 ± 0,53	7,25 ± 0,37	6,50 ± 2,0	7,38 ± 0,22	5,01 ± 0,08	7,36 ± 0,25	5,26 ± 0,21	7,12 ± 0,52	4,62 ± 1,03
	Conduct. (µS/cm)	397,7 ± 36,1	549,7 ± 76	359,3 ± 14,5	446,3 ± 22,2	356,3 ± 12,6	457,3 ± 14,4	348,3 ± 11,2	449,7 ± 17,7	497 ± 15,1	684 ± 51,1
	Parâmetro	C2		C3		B1		B2		B3	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
	OD (mg.L ⁻¹)	6,7 ± 0,1	4,11 ± 0,16	6,6 ± 0,1	4,39 ± 0,1	6,2 ± 0,1	4,12 ± 0,06	6,5 ± 0,1	4,15 ± 0,43	6,7 ± 0,2	3,95 ± 0,2
	Temp. (°C)	24,5 ± 0,26	24,3 ± 1,02	24,8 ± 0,35	24,1 ± 0,58	24,8 ± 0,40	24,2 ± 0,67	24,7 ± 0,23	24 ± 0,53	24,8 ± 0,4	24,1 ± 0,55
	pH	6,89 ± 0,26	4,11 ± 0,16	7,16 ± 0,36	4,39 ± 0,08	7,2 ± 0,26	4,1 ± 0,06	7,15 ± 0,26	4,15 ± 0,43	6,99 ± 0,48	3,95 ± 0,19
	Conduct. (µS/cm)	414,7 ± 3,2	651 ± 13,1	416 ± 20,2	653,7 ± 23,6	411,7 ± 9,1	664,3 ± 9,9	419,7 ± 20,4	680,7 ± 12,7	458,3 ± 21,8	714,3 ± 35,8

Fonte: Autoria própria.

REFERÊNCIAS

- Ali, H.; Khan, E.; Ilahi I. (2019) Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, V. 2019, Article ID 6730305, <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Ammar, R.; Kazpard, V.; Wazne, M.; El Samrani, A.G.; Amacha, N.; Saad, Z.; Chou, L. (2015) Reservoir sediments: a sink or source of chemicals at the surface water-groundwater interface. *Environ Monit Assess* 187, 579. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4791-0>
- ANA. Agência Nacional das Águas. (2011) *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Acesso: <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sg/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2013) NBR15470: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda e crônica - Método de ensaio com *Hyaella* spp. (Amphipoda) em sedimentos. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016a) NBR 15499: Ecotoxicologia aquática – toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016b) NBR 15088: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda - método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.
- Baudou, F. G.; Ossana, N. A.; Castañé, P. M.; Mastrángelo, M. M.; González-Núñez, A. A.; Palacio, M. J.; Ferrari, L. (2019) Use of integrated biomarker indexes for assessing the impact of receiving waters on a native neotropical teleost fish. *Science of The Total Environment* 650, 1779–1786. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.342
- Beu, S. E.; Misato, M. T.; Hahn, C. M. (2011) APA Itupararanga. In: S. E. Beu, A. C. A. dos Santos & S. Casali (Eds.), *Biodiversidade na APA Itupararanga: Condições Atuais e Perspectivas Futuras* (pp. 33-56). São Paulo.
- Campagna, A. F.; Fracácio, R.; Rodrigues, B. K.; Eler, M. N.; Fenerich-Verani, N.; Espíndola, E. L. G. (2008a) Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). *Brazilian Archives of Biology and Technology* v.51, p.193–201. doi:10.1590/s1516-89132008000100023
- Campagna, A. F.; Fracácio, R.; Rodrigues, B. K.; Eler, M. N.; Fenerich-Verani, N.; Espíndola, E.L.G. (2008b) Effects of the copper in the survival, growth and gill morphology of *Danio rerio*. *Acta Limnol. Bras.*, 20 (3) , pp. 253-259
- Cardoso, S. J.; Quadra, G. R.; Resende, N. D. S.; Roland, F. (2019) The role of sediments in the carbon and pollutant cycles in aquatic ecosystems. *Acta Limnologica Brasiliensia* 31.. doi:10.1590/s2179-975x8918
- Cardoso-Silva, S.; Ferreira, P. A. L.; Figueira, R. C. L.; Silva, D. C. V. R.; Moschini-Carlos, V.; Pompeo, M. L. M. (2018) Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the sediments of a tropical reservoir. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–14 <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2923-0>
- Carmo, D. L. do; Silva, C. A. (2012) Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, vol.36 no.4 Viçosa.
- Carvalho, S. de; Lombardi, J. V.; Paiva, M. J. T. R.; França-Monkolski, J. G. de; Ferreira, J. R. (2006) Bioaccumulation of Mercury in Fish Exposed to Experimentally Contaminated Water and Sediment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77, 854–860. doi:10.1007/s00128-006-1222-5
- Cervi, E. C.; Poletto, C. (2018) Ecological risk assessment of freshwater sediments in Brazil. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 48, p.1–20.
- Clements, W. H.; Rohr, J. R. (2009) Community responses to contaminants: using basic ecological principles to predict ecotoxicological effects. *Environ Toxicol Chem.* 28(9):1789-800. doi: 10.1897/09-140.1. PMID: 19358627.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2018) Relatórios/Publicações. *Águas Superficiais: Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2019. Acesso em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf>

Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G. (2008) A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830

Cruz, M. A. S.; Santos, L. T. S. de O.; Lima, L. G. L. M. L.; de Jesus, T. B. (2014) Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). *Geochimica Brasiliensis*, 27(1): 49-62.

Esteves, F. A. (2011) Fundamentos da limnologia. 3. ed. Rio de Janeiro: *Interciências*. 826 p

Ferreira, K.; Tachibana, L.; Colombo, D. R. D. S.; Paixão, S. C. O. D.; Ferreira, C. M.; Badaró-Pedroso, C. (2021) Toxic effects in *Aphanomyces brasiliensis* and zebrafish embryos caused by oomycetocides. *Dis Aquat Organ*. v. 144, p.75-87. doi: 10.3354/dao03575

Fracácio, R.; Rodriguês, B. K.; Campagna, A. F.; Verani, N. F.; Dornfeld, C. B.; Espíndola, E. L. G. (2009) *In situ* and laboratory evaluation of toxicity with *Danio rerio* Buchanan (1822) and *Poecilia reticulata* Peters (1859). *Acta Limnol. Bras.*, v. 21, n. 1, p. 111-122.

Franklin, R. L.; Ferreira, F. J.; Bevilacqua, J. E.; Fávoro, D. I. T. (2012) Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, 291, 147–153 . <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1239-z>

Frascareli, D.; Cardoso-Silva, S.; Mizael, J. O. S. S.; Rosa, A. H.; Pompêo, M.; López- Doval, J.; Moschini-Carlos, V. (2018) Spatial distribution, bioavailability, and toxicity of metals insurface sediments of tropical reservoirs. *Environ. Monit. Assessment* 190, 199. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6515-8>.

Garnero, P. L.; Monferran, M. V.; González, G. A.; Griboff, J.; De Los Ángeles, B. M. (2018) Assessment of exposure to metals, As and Se in water and sediment of a freshwater reservoir and their bioaccumulation in fish species of different feeding and habitat preferences. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.163, 492–501. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.07.023

Gugliotti, M. (2007) Estudo do impacto ambiental e do espalhamento de um filme ultrafino na superfície de uma represa. In: XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 20p.

Gurgel, P. de M.; Navoni, J. A.; Ferreira, D. de M.; Amaral, V. S. do. (2016) Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge. *Science of the Total Environment*, 572, 324-332.

Hamilton, M. A.; Russo, R. C.; Thurston, R. V. (1977) Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ Sci Technol* 11:714–719.

Hammer, O., Harper, D. A. T. & Ryan, P. D. (2001) Past: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. Acesso em: http://palaeoelectronica.org/2001_1/past/past.pdf

Heiri, O.; Lotter, A. F.; Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results: *Journal of Paleolimnology*, 25(1),101–110.

Jabeen, G.; Manzoor, F.; Javid, A.; Azmat, H.; Arshad, M.; Fatima, S. (2018) Evaluation of Fish Health Status and Histopathology in Gills and Liver Due to Metal Contaminated Sediments Exposure. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 100, 492–501. doi:10.1007/s00128-018-2295-7

Kijowska-Strugała, M.; Wójcicka, Ł.; Kozłowski, R.; Lekach, J. (2020) Metals content in sediments of ephemeral streams with small reservoirs (the Negev Desert). *International Journal of Sediment Research*, v.35, 269–277. doi:10.1016/j.ijsrc.2019.12.003

Kahlon, S. K.; Sharma, G.; Julka, J. M.; Kumar, A.; Sharma, S.; Stadler, F. J. (2018) Impact of heavy metals and nanoparticles on aquatic biota. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 919–946. doi:10.1007/s10311-018-0737-4

Leal, P. R.; Moschini-Carlos, V.; López-Doval, J. C.; Cintra, J. P.; Yamamoto, J. K.; Bitencourt, M. D.; Santos, R. F.; Abreu, G. C.; Pompêo, M. (2018) Impact of copper sulfate application at an urban brazilian reservoir: a geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 621-634

- Leithold, J.; Fernandes, C. V. S.; Knapik, H. G.; Azevedo, J. C. R. D. (2017) Quali-quantitative characterization of organic matter in urbanized drainage basins as a basis for the application of Water Resources Management Instruments. RBRH 22.. doi:10.1590/2318-0331.021720160065
- Lemos, C. de T.; Rödel, P. M.; Terra, N. R.; Oliveira, N. C. D'A.; Erdtmann, B. de. (2007) River water genotoxicity evaluation using micronucleus assay in fish erythrocytes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 391–401.. doi:10.1016/j.ecoenv.2006.01.004
- Lima, G. F. C.; Bento, C. C.; Horn, A. H.; Filho, H. B. (2020) A Spacial Analysis of Organic Matter, Oxides and Granulometric Distribution on Sediments as a Support for Geochemical Analysis on Três Marias Reservoir – Minas Gerais. *Geochimica Brasiliensis*, 33(4), 358–369. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2019334358>
- Magalhães, D. de P.; Marques, M. R. da C.; Baptista, D. F.; Buss, D. F. (2015) Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environmental Chemistry Letters*, v.13, p.69–87. doi:10.1007/s10311-015-0491-9
- Manfrin, J.; Schwantes, D.; Gonçalves, A. C.; Ferronato, M. C.; Aleixo, V.; Schiller, A. D. P. (2018) Contamination by lead in sediments at Toledo River, hydrographic basin of PARANÁ III. *Environ Monit Assess* 190, 243 . <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6611-9>
- Mariani, C.; Pompêo, M. L. M. (2008) Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment – Rio Grande Reservoir, Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 8(5), 284-288.
- Martins, T. F. G.; Ferreira, K. de S.; Rani-Borges, B.; Biamont-Rojas, I. E.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; Pompêo, M. L. M. (2021) Land use, spatial heterogeneity of organic matter, granulometric fractions and metal complexation in reservoir sediments. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 33, e23. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X3521>.
- Mizael, J. de O. S. S.; Cardoso-Silva, S.; Frascareli, D., Pompêo, M. L. M., Moschini-Carlos, V. (2020) Ecosystem history of a tropical reservoir revealed by metals, nutrients and photosynthetic pigments preserved in sediments. *CATENA* 184, 104242.. doi:10.1016/j.catena.2019.104242
- Morado, C. N.; Araújo, F. G.; Gomes, I. D. (2017) The use of biomarkers for assessing effects of pollutant stress on fish species from a tropical river in Southeastern Brazil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 39(4), 431-439. <https://doi.org/10.4025/actascibiols.v39i4.34293>
- Moschini-Carlos, V.; Freitas, L. G. de; Pompêo, M. (2010) Limnological evaluation of water in the Rio Grande and Taquacetuba branches of the Billings Complex (São Paulo, Brazil) and management implications. *Ambiente e Agua*, v. 5, n. 3, p. 47-59.
- Novais, T. G. H. C. D. F.; Aureliano, B. C.; Moura, E. N. F.; Cavalcante, W.; Fracácio, R. (2018) Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais* (Online) n. 48, p.128–141. doi:10.5327/z2176-947820180329
- Oliveira-Filho, E. C. de; Lopes, R. M.; Paumgarten, F. J. R. (2004) Comparative study on the susceptibility of freshwater species to copper-based pesticides. *Chemosphere* 56, 369–374.
- Oliver, S.L.; Ribeiro, H. (2014) Variabilidade climática e qualidade da água do Reservatório Guarapiranga. *Estudos Avançados*, v.28, 95–128. doi:10.1590/s0103-40142014000300007
- Paul, B.; Singh, K.; Jaron, T.; Roy, A.; Chowdhury, A. (2016) Structural properties and the fluorite–pyrochlore phase transition in La₂Zr₂O₇: the role of oxygen to induce local disordered states. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 130-136.
- Peduto, T.; Jesus, T.; Coelho, L.; Hanisch, W.; Moretto, M.; Benassi, R. (2020) Phytotoxicological assessment and its relationship with environmental variables of Rio Grande Reservoir waters (São Paulo State, Brazil). *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 24, e15. doi:<https://doi.org/10.5902/2236117062687>
- Pompêo, M.; Padial, P. R.; Mariani, C. F.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; Silva, D. C. V. R. da; Paiva, T. C. B. de; Brandimarte, A. L. (2013) Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis*, 27(2): 104-119. DOI: 10.5327/Z0102-9800201300020003.
- Pompêo, M., Moschini-Carlos, V. (Orgs.) Reservatórios que abastecem São Paulo: problemas e perspectivas. 136. ed. São Paulo: Instituto de Biociências, 2020. <http://ecologia.ib.usp.br/porta/publicacoes/>

Pompêo, M., Moschini-Carlos, V. (2022) Avaliação da degradação da qualidade da água do reservatório Carlos Botelho em Itirapina, São Paulo, Brasil, por meio de imagens do satélite Sentinel 2. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 27, n. 2, pp. 279-290. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220210002>.

Prater, B. L.; Anderson, M. A. (1977) A 96-hour bioassay of Otter Creek. *J. Water Pollut. Control Federation*, 49, 2090 – 2106.

Proshad, R.; Kormoker, T.; Mursheed, N.; Islam, M.; Bhuyan, I.; Islam, S.; Mithu, T. N. (2018) Heavy metal toxicity in agricultural soil due to rapid industrialization in Bangladesh: a review. *International Journal of Advanced Geosciences*, 6(1), 83-88.

Rocha, A. A.; Pereira, D. N.; Padua, H. B. de. (1985) Fishing yield and chemical contamination of the water of the Billings Reservoir, S. Paulo (Brazil). *Rev. Saúde Pública*, v. 19, n.5, pp.401-410. doi:10.1590/S0034-89101985000500003.

Schenemann, G.; Franklin, R. L.; Fávoro, D. I. T. (2021) Metal, Trace and Major Elements Assessment in a sediment profile from Lobo/Broa Reservoir by INAA, São Paulo State, by INAA In: International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2021. Disponível em: <http://flamingo.ipen.br/bitstream/handle/123456789/32503/28243.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Shiogiri, N. S.; Ikefuti, C. V.; Carraschi, S. P.; Cruz, C. da; Fernandes, M. N. (2017) Effects of azithromycin on tilapia (*Oreochromis niloticus*): health status evaluation using biochemical, physiological and morphological biomarkers. *Aquaculture Research* 48, 3669–3683.. doi:10.1111/are.13191

Silva L. S.; Ferreira F. J.; Fávoro D. I. T. (2017) Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis*, 31(1): 37-56.

Simonetti, V. C.; Frascareli, D.; Gontijo, E. S. J.; Melo, D. S.; Friese, K.; Silva, D. C. C.; Rosa, A. H. (2019) Water quality indices as a tool for evaluating water quality and effects of land use in a tropical catchment. *International Journal of River Basin Management* 19, 157–168. doi:10.1080/15715124.2019.1672706

Sousa, M. L.; Chow, F.; Pompêo, M. L. M. (2019) Community-level changes in periphytic biofilm caused by copper contamination. *Journal Of Applied Phycology*, v. 31, p. 1-10.

Suguio, K., (1973) Introdução a sedimentologia. São Paulo. Ed. Edgard Blücher. EDUSP, 317 p.

Tavares-Dias, M., (2021) Toxic, physiological, histomorphological, growth performance and antiparasitic effects of copper sulphate in fish aquaculture. *Aquaculture* 535, 736350.. doi:10.1016/j.aquaculture.2021.736350

USEPA. United State Environmental Protection Agency. (2010) Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Acesso em: <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>

Ustaoglu, F.; Tepe, Y.; Aydin, H. (2020) Heavy metals in sediments of two nearby streams from Southeastern Black Sea coast: Contamination and ecological risk assessment. *Environmental Forensics*, 21:2, 145-156, DOI:10.1080/15275922.2020.1728433

Valente, R. O. A. (2011) Conservação Dos Ecossistemas Terrestres. In Beu, S. E.; Santos, A. C. A. dos; Casali, S. (Eds.), *Biodiversidade na APA Itupararanga: condições atuais e perspectivas futuras*, (pp. 57-64). São Paulo

van Hullebusch, E.; Chatenet, P.; Deluchat, V.; Chazal, P. M.; Froissard, D.; Botineau, M.; Ghestem, A.; Baudu, M. (2003) Copper Accumulation in a Reservoir Ecosystem Following Copper Sulfate Treatment (St. Germain Les Belles, France). *Water, Air, & Soil Pollution*, 150, 3–22. <https://doi.org/10.1023/A:1026148914108>

Velusamy, S.; Roy, A.; Sundaram, S.; Kumar-Mallick, T. (2021) A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *The Chemical Record*, 21, 1570–1610. doi:10.1002/tcr.202000153

Voigt, C. L.; da Silva, C. P.; Doria, H. B.; Ferreira Randi, M. A.; Oliveira-Ribeiro, C. A. de; Campos, S. X. de (2015) Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environmental Science and Pollution Research* 22: 8242-8252.

Weber, P.; Behr, E. R.; Knorr, C. D. L.; Vendruscolo, D. S.; Flores, E. M. M.; Dressler, V. L.; Baldisserotto, B. (2013) Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. *Microchem. J.*, 106, pp. 61-66, 10.1016/j.microc.2012.05.004

Zagatto, P. A.; Bertoletti, E. (2014) *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos, RiMa, 2ª ed. 496p.

BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM *DANIO RERIO*: AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE SEDIMENTOS DE RESERVATÓRIOS SUBTROPICAIS

RESUMO: No presente estudo, visou-se quantificar as concentrações dos metais cobre, chumbo, cromo, níquel e zinco em sedimentos superficiais em três zonas de quatro reservatórios subtropicais (São Paulo- Brasil), bem como a bioacumulação destes metais pela exposição crônica destes sedimentos ao peixe *Danio rerio*. Os metais foram quantificados por espectrometria óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e, foram calculadas as concentrações de metais nos sedimentos e nos tecidos dos peixes, a fim de verificar as relações entre a concentração do metal no sedimento e a absorção dos metais pelos organismos. Os níveis de metais nos sedimentos seguiram a tendência de Cu>Zn>Cr>Pb>Ni e nos peixes, os metais seguiram a tendência de Zn>Cu>Ni>Cr>Pb. A análise estatística anova com o teste de Tukey apontou diferenças significativas na concentração dos metais entre os reservatórios. Por fim, existe a relação entre a concentração dos metais nos sedimentos e nos tecidos observados através o fator de bioacumulação (FBA), principalmente o Cu nos reservatórios Guarapiranga e Rio Grande que recebem aplicações do algicida sulfato de cobre. O Zn apresentou os maiores valores de FBA nos peixes. Os peixes são bioindicadores valiosos para a avaliação de metais nos sedimentos, com grande importância, pois são recursos alimentares e podem transferir aos contaminantes ao longo da cadeia trófica.

Palavras-chave: Bioensaios. Metais. Sedimento. Bioacumulação. Gestão de reservatórios. *Danio rerio*.

ABSTRACT: This study was intended to quantify metal concentrations copper, chromium, nickel, lead and zinc in superficial sediments for three zones in four subtropical reservoirs (São Paulo - Brazil), as well as these metals bioaccumulation through chronic exposure of sediment to *Danio rerio*. Metals were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and, metal concentrations were calculated in sediment and the metal absorption by the organisms. Metal levels followed the trend Cu>Zn>Cr>Pb>Ni and in fish, metals followed the trend Zn>Cu>Ni>Cr>Pb. Statistical analysis anova with Tukey's test suggested significant differences in metal concentration within the reservoirs. Finally, there is a relation between metal concentration and tissues observed through bioaccumulation factor (BAF), mainly Cu in Guarapiranga and Rio Grande reservoirs which receive copper sulfate applications to control algal blooms. Zn showed the highest values the BAF in fish. Fish are valuable bio-indicators for metal assessment in sediment, with a major importance, since they are food resources and being able to transfer the pollutants along the food chain.

Keywords: Bioassay. Metals. Sediment. Bioaccumulation. Reservoir management. *Danio rerio*.

1. Introdução

Reservatórios são estruturas artificiais, pela retenção de corpos d'água por barramentos, estas estruturas atendem diversas necessidades da sociedade, incluindo o abastecimento público (Tundisi e Matsumura-Tundisi, 2008). A disponibilidade de água de qualidade, dentro de limites seguros, é essencial para a saúde pública e a manutenção da biota dos reservatórios. Porém, as diferentes atividades antrópicas e o lançamento frequente de diversos poluentes nos ecossistemas aquáticos, provocam a degradação acelerada desses ambientes, modificando os parâmetros da qualidade das águas e dos sedimentos, em decorrência da entrada de contaminantes, que pode ocorrer por lixiviação ou por descarte de esgotos (Bashir et al., 2020; Brack et al., 2018; Hafner et al., 2015).

Os sedimentos são a matriz ambiental que testemunham as atividades do entorno do reservatório, principalmente, pelo transporte e depósito, são considerados sumidouro de metais e matéria orgânica, e o monitoramento desta matriz é de grande valia, para entender os processos de acumulação e biodisponibilização de metais (Mizael et al., 2020; Frémion et al., 2016; Pompêo et al., 2013). A contaminação por metais pode provocar uma série de respostas biológicas, a depender do metal, da sua concentração e das características físico-químicas do ambiente em que se encontram (Griffitt et al., 2008).

Análises físico-químicas dos sedimentos podem caracterizar a mistura complexa desta matriz, mas, não respondem de forma completa como a biota irá interagir com os contaminantes (Silva et al., 2015). A associação com bioensaios demonstraram como os organismos respondem a exposição de xenobióticos. Entretanto, se os ensaios são desassociados das análises químicas, não há como compreender os efeitos e respostas dos organismos aos contaminantes (Costa et al., 2008). A utilização de peixes, principalmente do *zebrafish*, em bioensaios com sedimentos podem ser uma boa alternativa, para avaliar processos de bioacumulação e as respostas fisiológicas em diferentes níveis de complexidade, além de fornecer alertas de modo precoce dos riscos que sedimentos com metais podem causar a vida aquática e os seres humanos (Chen et al., 2020; Hollert & Keiter, 2015).

Os efeitos de metais em peixes são bem conhecidos (Shaw; Al-Bairuty; Handy, 2012), porém os efeitos de bioacumulação da mistura de metais em peixes são pouco descritos. A avaliação da qualidade do ambiente utilizando o *zebrafish* é uma alternativa acessível, viável e através da utilização de diferentes biomarcadores, é possível obter resultados capazes de ampliar o conhecimento sobre os efeitos ecotoxicológicos (Araújo & Malafaia, 2021; Saiki et al., 2021).

Dentro do contexto apresentado, o presente estudo quantificou as concentrações dos metais tóxicos cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em sedimentos superficiais em diferentes pontos dos reservatórios Lobo-Broa, Guarapiranga, Itupararanga e Rio Grande, localizados no estado de São Paulo. Também foi avaliada a toxicidade dos sedimentos ao peixe *Danio rerio*, bem com a bioacumulação dos metais e o fator de bioacumulação em decorrência da exposição crônica.

2. Material e métodos

Todos os procedimentos realizados que envolveram animais seguiram os princípios éticos na experimentação animal adotado pelo Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA). O projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética no Uso de Animais do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (CEUA-IBUSP) sob o número 334/2018.

2.1. Caracterização da área

Os reservatórios escolhidos neste estudo estão inseridos em bacias do Rio Tietê, sendo dois na região no Alto (Região Metropolitana) e dois no Médio (Tietê-Sorocaba e Tietê-Jacaré) (Figura 1). Os quatro reservatórios têm como clima o subtropical úmido (CWA), com estações bem definidas, período chuvoso entre outubro a março (verão) e período de seca, entre abril a setembro (inverno) (Beghelli et al., 2016; Sanchez et al., 2018; Oliver & Ribeiro, 2016).

O Reservatório Broa foi construído em 1936, com o propósito de funcionar como reservatório da Usina Hidrelétrica Carlos Botelho e, está localizado no Centro-Oeste do Estado de São Paulo, entre os municípios de Brotas e Itirapina (Brasil), mais especificamente a 22° 15' S e 47° 49' W a uma altitude de 770 m, com um espelho d'água 6 km², com comprimento máximo de 8 km, largura média de 0,9 km profundidade máxima de 12 m (Campregher; Martins, 2017; Cervi et al., 2017; Pereira; Petrere-Jr; Ribeiro-Filho, 2008). O Broa é um reservatório de usos múltiplos, os levantamentos limnológicos foram iniciados na década de 1970, e este estudos evidenciam o incremento do estado trófico em decorrência dos lançamentos de efluentes domésticos não tratados, ele também passa por um processo acelerado de degradação química, que vem acarretando na contaminação por metais nos sedimentos (Mizael et al., 2020; Anjinho et al., 2020; Sanchez et al., 2018; Campregher; Martins, 2017; Cervi et al., 2017).

O reservatório Itupararanga é utilizado para diversos fins, incluindo geração de energia, a vegetação predominantemente no entorno é de floresta semidecidual, porém, grande parte da vegetação foi suprimida para dar lugar a agricultura e silvicultura (Beghelli et al., 2016). Nesse reservatório, as principais fontes de poluição são os lançamentos de esgoto domésticos e industriais, além da entrada de agrotóxicos e nutrientes por escoamento superficial em decorrência da ocupação solo ao longo das margens do reservatório (Taniwaki et al. 2013, Martins et al., 2021). Esse reservatório tem importância fundamental na regulação do regime hidráulico do Rio Sorocaba e no abastecimento público da região, atendendo aproximadamente um milhão de pessoas nos municípios de Ibiúna, Sorocaba, Votorantim e Mairinque (Pedrazzi et al., 2013).

O reservatório Guarapiranga está em uma área densamente habitada, sendo o segundo maior sistema de abastecimento da região metropolitana, que produzindo 14 mil litros de água por segundo e abastece mais de 5 milhões de pessoas nas zonas Sul e Sudoeste da cidade de São Paulo (Oliver & Ribeiro, 2016; Miyazaki; Venturi, 2022). O reservatório possui área de 36,18 km² com volume total de água de 253×10^6 m³ e profundidade média de 7 m (Mozeto et al., 2001). Na crise hídrica ocorrida na região sudeste iniciada em 2013, o sistema passou a produzir aproximadamente 50 m³.s⁻¹ em 2015 (Bonotto et al., 2022). A degradação da qualidade da água vem se intensificando nas últimas décadas, ocorrendo em todo o reservatório, embora em diferentes intensidades, isso ocorre pelo saneamento básico deficitário na região (Semensatto et al., 2021).

O Braço do Rio Grande faz parte do Complexo Billings, sendo um dos principais corpos hídricos formadores do complexo, o reservatório está localizado na região metropolitana de São Paulo, em uma área urbana altamente populosa com cerca de 14 milhões de pessoas, a sua área abrange 7,4 km² na altitude de 746 m, o volume é de 116 x10⁶ m³, com profundidade média de 5,5 m (Wengrat; Bicudo, 2011; Conserva et al., 2020). O Rio Grande tem como principal uso a captação para abastecimento e, para manter a qualidade das águas, o Rio Grande foi isolado do restante da Billings na década de 80 (São Paulo, 2010). Entretanto, o corpo hídrico ainda recebe grandes quantidades de esgoto não tratado residenciais dos rios formadores, além da ocupação irregular no entorno do reservatório, que tem grande influência no processo de eutrofização, isto

culminou em aplicações de algicidas a muitas décadas (Cardoso et al., 2014; Peduto et al. 2020).

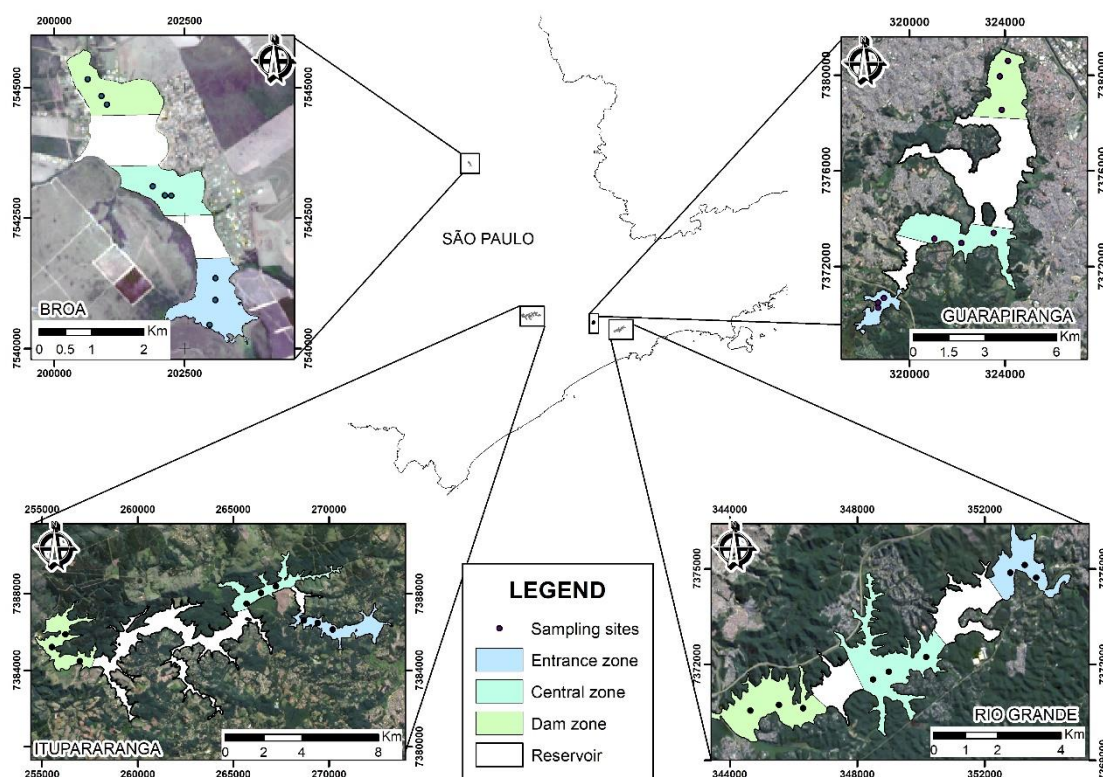


Figura 1. Mapa do estado de São Paulo, incluindo as cidades de Itirapina, São Paulo e Sorocaba, onde estão localizados os reservatórios Broa, Itupararanga, Guarapiranga e Rio Grande com as respectivas estações de amostragem. Em destaque estão representadas as zonas de 1 a 3 (zona 1: entrada: azul médio; zona 2: central: azul claro; e zona 3: barragem: verde). Fonte: Autoria própria.

2.2. Coleta das amostras

A coleta das amostras foi realizada no período de estiagem de 2019, em diferentes pontos dos reservatórios. A escolha inicial dos pontos seguiu os locais propostos por Vicentin et al. (2018) para o Broa (BR), Leal et al., (2018) para o Guarapiranga (GUA), Frascareli et al. (2015) para o Itupararanga (ITU) e Mariani & Pompêo (2013) para o Rio Grande (RG). Foram estabelecidas três diferentes zonas, fluvial (entrada do reservatório - P1 a P3), intermediária (porção central, P4 a P6), e lacustre (zona de barragem - P7 a P9) para a amostragem. Nestas estações, foram amostrados três pontos diferentes em triplicata por reservatório ($3n=27$). Todas as estações de amostragem foram georreferenciadas (GPS, modelo Garmin Montana 600, com datum WGS-84).

A amostragem foi realizada com o auxílio de draga de fundo tipo Ekman-Birge (Leal et al., 2018). Foram utilizados apenas a camada superficial do sedimento ($\pm 10\text{cm}$).

As amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno de 2L, armazenadas e transportadas sob refrigeração, entre $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (ANA, 2011), no Laboratório de Limnologia do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo - USP.

2.3. Análise de metais, matéria orgânica e granulometria

Para quantificação de metais, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C . Após a secagem, ocorreu a trituração em gral de vidro e, peneiradas em malha de 2 mm. Após a homogeneização, 1 g de sedimento triturado foi utilizado na determinação dos metais por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente – ICP-OES (modelo Agilent Technologies 700) seguindo o protocolo 3050B da USEPA (2010), os resultados dos metais foram expressos em mg.kg^{-1} de peso de sedimento seco.

As frações granulométricas foram determinadas pela metodologia proposta por Suguio (1973). Já para a determinação da matéria orgânica (MO), foi utilizada a diferença em percentual do sedimento seco e homogeneizado, após incineração a 550°C por 4 horas em mufla seguindo a metodologia de Heiri et al. (2001).

2.4. Manutenção dos organismos-teste

Os peixes *D. rerio* (zebrafish) foram mantidos em condições laboratoriais controladas segundo a Normativa NBR 15088 (ABNT 2016b). A alimentação foi oferecida três vezes ao dia (ração comercial com 97% de proteína bruta) até a saciedade (Campagna et al, 2008; Fracácio et al, 2009).

Os grupos foram compostos por 8 peixes de maneira aleatória, mas tentou-se manter uma proporção entre machos e fêmeas nos grupos (Novaes et al., 2018). Ensaios de sensibilidade com cloreto de potássio (KCl) foram realizados para avaliar a sensibilidade do lote de organismos.

2.5. Ensaio de toxicidade com sedimentos

Foram realizados ensaios de exposição crônica de 21 dias, utilizando três réplicas, seguindo a metodologia da normativa NBR 15499 (ABNT, 2016a), com amostras de sedimento de diferente pontos dos quatro reservatórios, sob condições de temperatura entre $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e fotoperíodo de 12 horas claro/escuro. Os aquários de exposição foram de 2L, compostos de 1/4 de sedimento e 3/4 de água do abastecimento público declorada, com dureza entre 40 a 48 mg/L de carbonato de cálcio (CaCO_3) e pH de 6,8 a 7,4 (ABNT,

2013). Para cada estação de coleta no reservatório, foi feita uma mistura com os sedimentos, aproximadamente 166g de cada réplica por estação, com a finalidade de compor uma amostra mais expressiva do cenário real do reservatório. Para o controle, foi utilizado o substrato areia de aquarismo, após calcinação por 1 hora a 500° C.

O sistema (água e sedimento) ficou sob aeração constante sem os peixes por sete dias, isto para a estabilização dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez. Após este período, os parâmetros foram verificados com sonda multiparâmetros (Akso, modelo AK88).

Os aquários ficaram dispostos aleatoriamente sobre a bancada, com a estabilização do pH, os grupos de peixes foram inseridos em cada réplica dos diferentes tratamentos (n=24). A alimentação foi fornecida aos peixes duas vezes ao dia até a saciedade, durante todo o ensaio. Para manutenção da qualidade de água, trocas parciais de 1/3 do volume de água foram realizadas a cada 72 horas. A letalidade foi verificada e registrada a cada 12h e os organismos mortos eram retirados e congelados a -20°C.

No final do experimento, os parâmetros da água foram obtidos para comparação. Não houve alimentação no último dia, para que não ocorresse revolvimento do sedimento pelos peixes na busca pelo alimento, o que poderia, eventualmente, alterar a turbidez dos aquários.

2.6. Análise de bioacumulação

Para análises dos metais presentes nos peixes, foi utilizado a metodologia descrita por Voigt et al. (2015) com modificações, os peixes foram anestesiados com água e gelo, com temperatura abaixo de 2°C, e após 10 minutos de tombamento, a eutanásia era realizada com secção medular. Os peixes foram armazenados em freezer a -20°C até o momento do processo de digestão dos tecidos. Devido ao tamanho diminuto dos peixes, todo o peixe foi utilizado, não apenas os órgãos para a análise.

A digestão dos tecidos seguiu a metodologia proposta por Meche et al. (2010) com adaptações, a secagem dos peixes ocorreu em estufa a 60°C por 4 dias, posteriormente, foram macerados. Para a digestão foi realizada no micro-ondas MARS 5 (CEM, Matthews, NC) utilizou-se 0,5g da amostra de cada tratamento em duplicata, em tubos de teflon com 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) (Merck®, Alemanha), a rampa de aquecimento ocorreu até 180°C por 5 minutos, a digestão a 180°C por 10 minutos e o resfriamento por 5 minutos. As amostras foram filtradas com papel filtro (Whatman® 42mm) e transferidas

para balões volumétricos, avolumadas a 25 mL com água ultrapura e armazenadas em refrigeração a 4°C até a leitura dos metais. A leitura ocorreu por espectrometria óptica por plasma acoplado indutivamente – ICP-OES (modelo Agilent Technologies 700).

O Fator de Bioacumulação (FBA) é utilizado para determinar a tendência de um determinado elemento se acumular a partir do alimento ou sedimento, onde foi calculado usando a razão da concentração do metal encontrado no tecido do peixe (MTec) e a concentração do metal encontrado no sedimento (Msed), expresso em microgramas por grama (Lau et al. 1998), conforme a fórmula.

$$FBA = M_{Tec} / M_{sed}$$

Onde: MTec = massa do tecido (µg)

Msed = concentração do metal no sedimento (g)

2.6. Análise estatística

Os dados foram analisados por técnicas da estatística descritiva e multivariadas através do software GraphPad Prism 9.4.1. Para o FBA, foi analisado inicialmente com Shapiro-Wilk para verificar a normalidade, em seguida, foi realizada uma análise de variância (Anova) com o teste de Tukey. Para os conjuntos de dados que não seguiram a distribuição normal, foi utilizado o teste não paramétrico Dunn's, para identificar as diferenças entre as amostras. As análises que apresentaram o valor de p inferior a 0,05 (5%) foi considerada significativa e R com valor próximo ou igual a 1, foram considerados com forte correlação. Os metais com valores abaixo do limite de detecção (LD) não foram incluídos nas análises.

3. Resultados e discussão

Sedimentos: Metais, MO e Granulometria

A tabela 1 apresenta as médias e os desvios-padrão dos parâmetros dos sedimentos amostrados nos quatro reservatórios estudados, como profundidades, as concentrações de cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco, teores de matéria orgânica e frações granulométricas.

Tabela 1. Caracterização média com desvio-padrão das amostras de sedimento dos reservatórios Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG) de acordo com a profundidade (Prof), concentração dos metal cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), frações

granulométricas: Areia grossa (AG), Areia fina (AF), Silte e argila (SA) e teores de matéria orgânica (MO) dos sedimentos do reservatório.

Sedimentos				
Parâmetros	Reservatório			
	BR	GUA	ITU	RG
<i>Profundidade (m)</i>	4,68±2,55	6,76±3,15	10,92±5,57	8,21±3,29
<i>Matéria Orgânica (%)</i>	37,13±7,78	20,93±5,90	16,83±2,62	20,96±2,41
<i>Metais (mg.kg⁻¹)</i>	Cr	14,86±3,12	44,54±6,31	47,29±3,12
	Cu	13,80±2,55	1512,40±2160,51	27,28±5,84
	Ni	5,27±0,91	12,87±3,14	17,08±2,77
	Pb	7,80±1,03	25,82±8,49	23,87±2,85
	Zn	18,48±4,22	123,85±21,83	59,04±5,19
<i>Granulometria (%)</i>	Areia grossa	0	3,46±6,23	0,37±1,38
	Areia Fina	2,22±4,62	20,59±13,15	18,74±7,95
	Silte e Argila	61,21±8,87	80,93±15,86	75,16±11,52

Fonte: Autoria própria.

As concentrações de MO observadas neste trabalho foram acima de 13,17%, chegando até 52,84%, evidenciando a entrada de MO alóctone nos reservatórios. Esteves (2011) comenta que em ecossistemas lacustres tropicais com produtividade muito elevada ou com grande entrada de MO alóctone, os sedimentos apresentam teores de MO acima de 10% do peso seco. As maiores concentrações de MO deste trabalho foram observadas no Lobo-Broa, isso pode evidenciar um processo de degradação acelerado. Mizael et al. (2020) analisaram os sedimentos na barragem do Broa, os autores determinaram que a principal fração foi a silte-argila, com concentrações de MO >20%. Dados de concentrações de fósforo dissolvido e níveis de clorofila a vem aumentando gradativamente desde a década de 1970, demonstrando o aporte de esgotos no corpo hídrico (Sanches; Matsubar; Gaeta-Espíndola, 2018). Os metais podem ser ligar a MO por sorção de troca, complexação ou quelação, limitando a mobilidade dos metais, que é condicionada por suas propriedades e grau de transformação (Baran et al., 2019).

Observa-se na tabela 1 que os sedimentos são constituídos, principalmente, pelas frações silteargilosas, sendo a maior parte do tamanho dos grãos dos sedimentos nos reservatórios, entre 38 a 92%, seguida por areia fina. Isso se deve principalmente a distribuição de sedimentos, que são dependes dos parâmetros morfométricos do reservatório, outro fator é que a distribuição espacial de sedimentos em um reservatório não é uniforme, e na direção à barragem, os sedimentos são geralmente de granulação fina e litologicamente uniforme (Sojka et al., 2018). A granulometria do sedimento diminuiu em pontos mais distantes da barragem da hidrelétrica, indicando que a

velocidade do curso d'água e o tempo de residência alteram o sedimento (Cabral et al., 2021). O sedimento atua como sumidouro de metais, a caracterização dos parâmetros do sedimento pode influenciar a biodisponibilidade dos metais para a biota (Zhang et al., 2014), e por isso, é fundamental a sua caracterização para compreensão do processo de deposição dos metais ao longo do reservatório.

Os quatro reservatórios sofrem influências antrópicas nos entornos das bacias hidrográficas, como mineração de areia no Broa e Itupararanga (Smith et al., 2019; Campregheer & Martins, 2016) e a ocupação irregular de moradias nas bacias do Guarapiranga e Rio Grande (Jorge, 2020; Capobianco & Whately, 2002). Outro elemento que influencia a qualidade dos sedimentos é a utilização de produtos químicos no manejo dos corpos hídricos. Os dois reservatórios da Região Metropolitana de São Paulo, apresentam concentrações elevadas de Cu nos sedimentos. O RG apresenta com concentrações acima de 4515,35 mg de Cu por quilo de sedimento, isso em decorrência da aplicação de sulfato de cobre (CuSO_4), utilizado para o controle do crescimento de cianobactérias e algas (Biamont-Rojas et al., 2022). No GUA, a realidade não é diferente do RG, Leal et al. (2018) obtiveram concentrações de até 3011.99 mg.kg^{-1} de Cu.

Este crescimento exacerbado é em decorrência da entrada de esgotos domésticos e industriais sem tratamento nos reservatórios. Oliver & Ribeiro (2016) alertam que as mudanças climáticas também propiciam blooms algais com maior frequência, principalmente de cianobactérias, no período de alta precipitação e temperatura.

Além do Cu, outros metais chamam atenção pelas concentrações observadas nos reservatórios GUA, ITU e RG. O Cr, Pb e Zn em pelo menos um dos reservatórios ficaram acima das concentrações com potencial tóxico a biota, quando comparados com os valores guia de qualidade de sedimento propostos pela CCME (2001). Concentrações acima de 35,7 mg.kg^{-1} de Cu, 37,3 mg.kg^{-1} de Cr, 18 mg.kg^{-1} de Ni, 35 mg.kg^{-1} de Pb e 123 mg.kg^{-1} de Zn a toxicidade é incerta ou provável. Ferreira et al. (2021) avaliaram temporalmente a toxicidade teórica destes metais nos reservatórios GUA e RG. Os autores observaram que as concentrações eram classificadas como boa para Pb ($< 61 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Zn ($< 123 \text{ mg.kg}^{-1}$), enquanto para o Cr foi classificado como regular ($< 90 \text{ mg.kg}^{-1}$) ou ruim ($< 900 \text{ mg.kg}^{-1}$). Isso demonstra que há riscos aos organismos aquáticos nestes reservatórios pela exposição crônica aos metais.

Foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) quando foram comparadas as médias dos metais, com exceções do Cu no ITU x BR, para o Cr no GUA x RG e o Pb para GUA x ITU. A análise dos sedimentos apontou um gradiente de concentração dos metais na ordem de $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni}$ globalmente. Quando comparamos os reservatórios individualmente, o cenário muda, nos reservatórios BR e ITU o gradiente é $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb}$ e $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$ respectivamente. No GUA e RG o gradiente foi determinado principalmente pela aplicação de algicidas.

Ensaio com sedimentos

Os lotes utilizados nos ensaios mantiveram a sensibilidade dentro do esperado. Com relação aos ensaios de toxicidade crônica, não foram observadas mortalidades nos diferentes pontos dos reservatórios BR e ITU nos 21 dias de exposição aos sedimentos. Mortalidades ocorreram nos pontos da zona de transição e lântica dos reservatórios GUA e RG, sendo observada em maior quantidade nas proximidades da barragem, com frequências de 66,7% e 25% de mortalidade respectivamente. A mortalidade observada pode estar associada a gestão química realizada nos reservatórios do Alto-Tietê. Nestes reservatórios ocorrem aplicações sistemáticas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e CuSO_4 a mais de quarenta anos, em decorrência da alta eutrofização nestes locais (Leal et al., 2018; Biamont-Rojas, 2022). Quando é avaliado apenas a exposição ao Cu, o efeito tóxico observado por Farhangi e Jafaryan (2019) em peixes das espécies *Cyprinus carpio* e *Rutilus rutilus*, em 96h de exposição (toxicidade aguda), concentrações maiores que 0.40 mg.L^{-1} causam mortalidade em 100% dos organismos.

Os peixes apresentaram comportamento mais agitado no primeiro dia de ensaio, mas posteriormente, não houve observações de tais comportamentos nos reservatórios BR e ITU. Sedimentos com concentração moderada de metais podem induzir comportamentos alterados no nado dos *D. rerio*, Hafner et al. (2015) relataram que os peixes nadaram mais devagar e ficaram parados perto do fundo do recipiente teste, porém no dia seguinte, os peixes se recuperaram e não apresentaram diferenças em relação aos peixes de controle.

Durante os ensaios, os peixes expostos aos sedimentos dos pontos da barragem do GUA e do RG tiveram alterações de comportamento, o nado foi mais letárgico e com batimento opercular aumentado, em comparação aos outros pontos amostrados e aos outros reservatórios. Alteração no comportamento também foram relatadas em

oligoquetas *Lumbriculus variegatus* por O'Gara et al., (2004) e em crustáceos do gênero *Macrobrachium* por Lodhi et al. (2006). Os autores descrevem alterações comportamentais de fuga e na natação, também relatam que a exposição crônica ao Cu nos sedimentos causa alterações morfológicas nestes organismos, limitando o escape de predadores. A exposição crônica de organismos aquáticos tem um risco de aumento deste metal e de outros ao longo da cadeia trófica, alterações no comportamento podem aumentar a predação destes organismos, assim favorecendo a bioacumulação e biomagnificação de metais.

Análise de bioacumulação

A tabela 2 apresenta as concentrações médias dos metais obtidas nos tecidos dos peixes expostos aos sedimentos dos reservatórios.

Tabela 2. Concentrações médias do metal cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) presentes nos tecidos dos peixes expostos ao sedimento do reservatório Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG). *LD: limite de detecção.

Reservatório	Ponto de coleta	Peixe				
		Metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
BR	controle	4,30	1,62	1,28	0,55	352,36
	P1	4,10	1,56	1,67	1,43	393,41
	P2	4,07	1,50	3,32	1,72	470,47
	P3	3,84	1,57	1,41	1,33	389,58
	P4	4,05	1,65	1,57	1,85	455,36
	P5	3,90	1,72	1,65	1,14	506,98
	P6	3,38	1,62	1,23	0,55	379,95
	P7	3,73	1,59	1,31	2,05	439,30
	P8	3,77	1,92	1,22	0,92	481,63
	P9	5,47	1,82	1,67	1,37	505,60
GUA	Controle	8,40	1,74	3,33	4,11	623,73
	P1	6,86	2,49	5,25	<LD	542,10
	P2	8,86	2,00	1,62	<LD	592,74
	P3	6,43	2,62	1,66	<LD	514,95
	P4	6,25	1,39	<LD	<LD	630,51
	P5	11,61	1,61	<LD	<LD	615,81
	P6	26,61	2,09	<LD	<LD	749,04
	P7	35,77	1,56	<LD	<LD	616,89
	P8	472,51	1,98	3,06	<LD	791,80
	P9	2221,39	2,03	3,67	<LD	915,83
ITU	controle	3,61	0,94	0,77	<LD	243,66
	P1	3,54	1,28	0,76	<LD	255,84
	P2	3,45	1,15	1,01	<LD	228,90
	P3	4,18	1,27	1,79	<LD	285,23
	P4	3,52	1,24	1,35	<LD	246,77
	P5	3,09	1,02	1,08	<LD	294,33
	P6	3,37	1,43	1,05	<LD	236,97
	P7	3,42	1,16	1,38	<LD	285,22
	P8	3,44	1,34	1,29	<LD	261,48
	P9	3,26	0,98	0,90	<LD	212,50
RG	controle	4,42	1,10	1,47	<LD	311,11
	P1	4,70	1,61	2,30	<LD	320,09
	P2	6,29	1,18	1,31	<LD	352,75
	P3	7,91	1,10	1,30	<LD	363,69
	P4	30,28	1,40	1,72	<LD	440,95
	P5	71,66	1,48	2,13	<LD	486,27
	P6	208,12	1,67	9,03	<LD	454,93
	P7	21,60	0,99	1,21	<LD	394,52
	P8	40,52	1,18	1,50	<LD	418,66
	P9	159,55	1,63	1,87	<LD	523,17

Fonte: Autoria própria.

As concentrações médias de Cu nos peixes variaram muito entre os pontos analisados no GUA e RG. As concentrações médias de Cu observadas neste trabalho foram no BR $4,06 \mu\text{g.g}^{-1}$, no ITU $3,49 \mu\text{g.g}^{-1}$, na GUA $280,47 \mu\text{g.g}^{-1}$ e no RG $55,51 \mu\text{g.g}^{-1}$.

¹. Meche et al. (2010) quantificaram metais nos peixes do Rio Piracicaba, onde observaram concentrações médias de Cu de 980 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos tecidos, e algumas espécies, como a piranha (*Serrasalmus spilopleura*) apresentaram concentrações quatro vezes maior, de 4180 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Os autores ainda relatam que a drenagem do solo do entorno do rio no início do período de chuva contribui para o aumento dos níveis de metais nos peixes.

Outro fator que favorece a bioacumulação de metais pelos peixes é por meio da alimentação, VandKhanghah et al. (2021) verificaram a transferência de Cu pela cadeia trófica, os autores utilizaram o crustáceo *Artemia franciscana* eclodidas em diferentes concentrações de Cu, entre 0 a 40 mg.L^{-1} , posteriormente, foram fornecidas aos peixes das espécies *Danio rerio* e *Astronotus ocellatus* (Oscar). Foi observado o aumento de Cu nos fígados das duas espécies, além de alterações histopatológicas e enzimáticas. O risco de transferência na cadeia trófica é alarmante, organismos topo de cadeia como os humanos podem se expor via alimentação e dessedentação (Fernández-Luqueño et al., 2013; Kumar et al., 2020a).

O metal que apresentou a maior concentração em todos os reservatórios foi o Zn, além da grande variação entre os reservatórios, exceto no ITU, com concentrações no BR 437,46 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no ITU 255,09 $\mu\text{g.g}^{-1}$, na GUA 659,34 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e no RG 406,61 $\mu\text{g.g}^{-1}$. O Zn foi o único metal que apresentou alta significância entre as concentrações no sedimento e nos peixes ($p < 0,001$). Voigh et al. (2015) analisaram os metais em diferentes tecidos em espécimes de acarás (*Geophagus brasiliensis*) do reservatório de Alagados. Os autores relatam que as concentrações obtidas de Zn foram de $81.44 \pm 11.75 \mu\text{g.g}^{-1}$ e nas brânquias de $23.04 \pm 6.60 \mu\text{g.g}^{-1}$. O Zn é um oligoelemento essencial as funções fisiológicas, sendo um dos mais importantes para os animais, incluindo os peixes, age como promotor na síntese de proteínas e fatores de transcrição, porém o excesso causa estresse oxidativo, levando à ruptura do mecanismo de defesa antioxidante através das alterações das enzimas como a catalase (Kumar et al., 2020b; Rajkumar et al., 2022).

Com relação a determinação do Pb, não foi possível quantificar em três dos quatro reservatórios, isso pode ter ocorrido devido ao tamanho da amostra e a curva analítica utilizada para calibração do equipamento. As concentrações obtidas foram abaixo do limite de detecção, além do fato que a exposição crônica de curta duração também pode outro fator para a baixa concentração. Boleji et al. (2021) quantificaram o Pb em plantas da espécie *Scirpus californicus* (Totora) de duas lagoas no Perú. Os autores quantificaram

este metal nos sedimentos 35,56 até 59,52 mg.kg⁻¹, também determinaram a sua bioacumulação na vegetação, o FBA foi de 0.2 x10⁻³ µg.g⁻¹ até 0.7 x10⁻³ µg.g⁻¹ de Pb. Eles ressaltam que o Pb tem tendência de aumentar a concentração no sedimento dependendo das atividades no entorno da área, porém nas plantas, isso não foi observado, pois os organismos podem ter se adaptado a estas circunstâncias ao longo dos anos, por isso não apresentarem concentrações altas. Singh et al. (2014) quantificaram o Pb na água, sedimento e em peixes. Os autores encontraram valores mais altos nos peixes do que na água, quando observados o FBA foram entre 1,7 µg.kg⁻¹ a 2,5 µg.kg⁻¹. Eles apontam que isso ocorre devido a esgoto e outros efluentes domésticos e a via principal para este metal ter maior concentração nos peixes é por meio do fitoplâncton.

A tabela 3 apresenta os resultados do fator de bioacumulação (FBA), relação entre os metais do sedimento e as concentrações nos tecidos dos peixes. Comparado aos outros metais, o único metal que apresentou diferenças significativas foi o Zn ($p < 0,0001$).

Tabela 3: Fatores de bioacumulação (FBA) dos metais cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) presentes nos tecidos dos peixes expostos ao sedimento do reservatório Broa (BR), Guarapiranga (GUA), Itupararanga (ITU) e Rio Grande (RG). *ND: Não determinado.

FBA						
Reservatório	Ponto de coleta	Metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				
		Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
BR	P1	390,53	178,82	466,30	230,97	22400,15
	P2	260,59	90,23	510,65	224,58	17747,01
	P3	233,15	94,72	218,10	172,34	16291,43
	P4	309,84	110,38	309,78	241,11	29765,71
	P5	326,06	111,69	360,54	165,95	36609,65
	P6	288,30	119,64	257,47	76,37	26162,56
	P7	255,21	95,78	239,69	221,39	23706,03
	P8	249,01	118,53	220,08	101,15	26114,28
	P9	361,91	120,67	305,57	160,03	28529,87
GUA	P1	328,81	52,62	508,23	ND	4039,82
	P2	364,17	42,14	171,43	ND	3926,19
	P3	274,96	55,77	166,17	ND	3455,84
	P4	30,58	41,91	ND	ND	7252,28
	P5	28,16	35,05	ND	ND	5332,59
	P6	38,23	39,86	ND	ND	6417,98
	P7	15,29	35,25	ND	ND	6088,53
	P8	125,91	41,35	166,76	ND	6686,91
	P9	361,91	58,01	229,49	ND	6465,41
ITU	P1	109,38	28,10	53,31	ND	3786,36
	P2	112,84	24,86	73,77	ND	3857,41
	P3	111,29	23,36	138,88	ND	5587,24
	P4	119,21	25,58	77,08	ND	4628,00
	P5	110,20	20,97	57,17	ND	5150,08
	P6	139,41	32,10	59,03	ND	4230,89
	P7	153,99	23,77	67,08	ND	4516,47
	P8	165,61	30,07	68,29	ND	4231,12
	P9	160,55	22,00	46,29	ND	3427,40
RG	P1	7,47	36,76	137,08	ND	1242,50
	P2	12,56	28,11	78,69	ND	1668,46
	P3	7,92	24,65	72,60	ND	1829,22
	P4	7,05	32,83	80,56	ND	3365,49
	P5	17,82	31,08	96,49	ND	4150,46
	P6	49,88	36,72	426,63	ND	4092,18
	P7	4,02	24,15	60,40	ND	3871,26
	P8	6,58	27,31	65,59	ND	4032,15
	P9	24,03	34,74	75,33	ND	4796,63

Fonte: Autoria própria.

Não foi possível determinar o FBA do Pb nos peixes expostos aos sedimentos dos reservatórios GUA, ITU e RG. Baixas concentrações de Pb na água já são perigosas para a vida aquática, Olayinka-Olagunju et al. (2021) não conseguiram detectar o Pb em peixes pelágicos, mas foi detectado em uma espécie bentônica, em baixa concentração (0,003 ppm). Latif et al. (2022) analisaram a bioacumulação de Pb em peixes, os autores observaram que os órgãos que mais bioacumulam são brânquias, fígado e intestino respectivamente, enquanto a musculatura é o tecido que menos apresenta o metal. O levantamento de bioacumulação é importante pois os humanos podem consumir peixes contaminados, e podem correr o risco de bioacumular metais tóxicos, ocasionando efeitos perigosos na saúde.

O FBA para o Ni, apresentou valores médios de 320,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no BR, 138,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o GUA, 71,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no ITU e 121,49 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no RG. Os valores obtidos neste trabalho foram pelo menos 12x maior dos que os FBA observados por Voigt et al. (2015), onde os autores obtiveram valores de FBA maiores em brânquias e fígado, com valores entre 5,96 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 11,84 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente. Eles ainda reforçam que o fígado tem maior afinidade de bioacumular metais do que o músculo segundo os resultados do BAF. Já em ambientes com maior dinamismo como em rios, as concentrações médias de Ni obtidas nos tecidos foram um pouco maiores nas brânquias do que no fígado, como observadas por Carmo et al. (2011).

Como observado na tabela 3, os maiores fatores obtidos foram $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb}$. O Cu apresentou um gradiente de até 390,53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e o Zn chegou a 36609,65 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no reservatório BR. Os FBA determinados neste trabalho foram no mínimo 10x superiores os fatores determinados por Rubalingeswari et al. (2021), que obtiveram concentrações 2,51 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu e 1,32 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Zn. Os autores relatam que o Cu é lipofílico, pode ser facilmente ligado aos tecidos gordurosos dos peixes, embora o peixe possa eliminar o metal para o ambiente circundante, enquanto o Zn, tem uma maior presença nas brânquias, sendo considerada o melhor tecido marcador para o acúmulo deste metal.

Em decorrência do tamanho diminuto não foi possível determinar as concentrações e os respectivos FBA por tecido, mesmo assim, os resultados demonstram a eficiência da utilização do *D. rerio* como modelo para avaliação de metais em sedimentos. Outro fator que é preciso verificar é a sazonalidade, pelo fato que os

reservatórios estudados podem apresentar diferenças nas concentrações dos metais em entre as estações seca e chuvosa, por decorrência da drenagem do solo. Yehia e Sebaee (2016) determinaram o FBA em diferentes tecidos de *O.niloticus* e *C.anguillaris* sazonalmente. Os autores observam que existe diferenças dos FBA entre órgãos e com incremento dos valores durante a primavera e verão.

No contexto atual, é fundamental a avaliação de outros contaminantes nos sedimentos, a sinergia entre diferentes compostos pode potencializar o efeito tóxico nos organismos aquáticos. Araújo e Malafaia (2021) utilizaram *D. rerio* para evidenciar a transferência de microplásticos ao longo da cadeia trófica. Estes contaminantes emergentes podem ser disseminadores de metais tóxicos pelo ambiente aquático, em decorrência do processo de adsorção. Metais presentes nos sedimentos podem ser incorporados pelos microplásticos e, isto ocasiona em risco adicional a biota, podendo deixar os metais mais biodisponíveis aos organismos (Queiroz et al., 2022). A compreensão dos processos de transformação e de comportamento dos metais no ambiente aquático é essencial para proteção da saúde pública, e contaminantes “cavalos de Tróia” como os microplásticos, podem aumentar a quantidade de metais tóxicos ingeridos para a população por meio do consumo de peixes.

4. Considerações Finais

Estudos sobre bioacumulação de metais tóxicos em peixes são excelentes ferramentas para entender a dinâmica destes elementos nos corpos hídricos. É necessário abordagens multidisciplinares e holísticas para compreensão dos metais nos sedimentos. Os bioensaios com *Danio rerio* se mostraram uma boa alternativa para avaliar os sedimentos em condições laboratoriais. Para estudos futuros, é necessário a implementação de testes de fuga ao sedimento, pois eles poderiam apontar se o comportamento observado neste estudo está relacionado com as cargas poluidoras desse compartimento.

É necessário repensar o modo de gestão do recurso hídrico no Estado de São Paulo, pois como observado neste trabalho os peixes expostos a sedimentos com maiores concentrações de cobre apresentaram aumentos significativos em seus tecidos. O monitoramento regular de metais em peixes deve ser realizado para evitar a concentração aos seres humanos através de cadeia alimentar.

Com base nos dados apresentados, é possível sugerir um ranqueamento entre os reservatórios, com base no comprometimento da qualidade do sedimento, em decorrência da presença de metais. O Rio Grande e Guarapiranga apresentaram concentrações elevadas de cobre, o Itupararanga para o cromo, enquanto as menores concentrações foram observadas no Broa. É crucial uma atenção especial para as áreas das barragens, onde há aumento da concentração dos metais. E devido a aplicação do algicida no GUA e RG as concentrações podem ser extremamente tóxicas dependendo de outros fatores, como o pH, M.O e condições para especiação.

Por fim, é necessário ampliar o saneamento básico nas áreas dos mananciais e a fiscalização da ocupação e uso do solo, para impedir e prevenir a degradação do recurso hídrico, em níveis que acarretem o impedimento dos usos múltiplos dos reservatórios.

5. Referências

ANA – Agência Nacional de Águas (2011) Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Carlos Jesus Brandão et al. (Org.). SÃO PAULO: CETESB, Brasília: ANA, 326 p.

Anjinho, P. S.; Neves, G. L.; Barbosa, M. A. G. A; Mauad, F. F. (2020) Análise da qualidade das águas e do estado trófico de cursos hídricos afluentes ao reservatório do Lobo, Itirapina, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v.13, n.01, p.364-376.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2013) NBR15470: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda e crônica - Método de ensaio com *Hyalella* spp. (Amphipoda) em sedimentos. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016a) NBR 15499: Ecotoxicologia aquática – toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016b) NBR 15088: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda - método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.

Araújo, A.P.C.; Malafaia; G. (2021) Microplastic ingestion induces behavioral disorders in mice: a preliminary study on the trophic transfer effects via tadpoles and fish. *J. Hazard. Mater.*, 401, 12326. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123263>

Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca O., Koniarz, T. (2019). The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environ Geochem Health*, 41, 2893-2910 <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00359-7>

Bashir, I., Lone, F.A., Bhat, R.A., Mir, S.A., Dar, Z.A., Dar, S.A. (2020). Concerns and Threats of Contamination on Aquatic Ecosystems. In: Hakeem, K., Bhat, R., Qadri, H. (eds) *Bioremediation and Biotechnology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35691-0_1

Beghelli, F.G. de S., Frascareli, D., Pompêo, M.L.M.; Moschini-Carlos, V. (2016). Trophic State Evolution over 15 Years in a Tropical Reservoir with Low Nitrogen Concentrations and Cyanobacteria Predominance. *Water Air Soil Pollut*, 227, 95. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2795-1>

Biamont-Rojas, I. E., Cardoso-Silva, S., Bitencourt, M. D., Santos, A. C. A. dos, Moschini-Carlos, V. Rosa, A. H., Pompêo, M. (2022) Ecotoxicology and geostatistical techniques employed in subtropical reservoirs sediments after decades of copper sulfate application. *Environ Geochem Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01362-1>

- Boleji, L. A., Custodio-Villanueva, M., Zapata, F. C. C., Campó, W. J. C., Fernández, R. P. P. (2021). Bioconcentration and bioaccumulation of toxic metals in *Scirpus californicus* from natural wetlands in the Central Andes of Peru. *Revista Ambiente & Água*, 16. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2728>
- Bonotto, D. M., Sabaris, T. P. P., Bicudo, D. C., Bicudo, C. E. M., Fontana, L. (2022). Acreção de sedimentos no reservatório Guarapiranga, região metropolitana de São Paulo, Brasil, pelo método cronológico de ^{210}Pb . *J Radioanal Nucl Chem*, 331, 2869-2882. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08382-2>
- Brack, W.; Escher, B. I.; Müller, E.; Schmitt-Jansen, M.; Schulze, T.; Slobodnik, J.; Hollert, H. (2018) Towards a holistic and solution-oriented monitoring of chemical status of European water bodies: how to support the EU strategy for a non-toxic environment? *Environmental Sciences Europe*, 30(33).
- Cabral, J. B. P., Oliveira, S. F., dos Santos, F. F., Becegato, V. A., Becegato, V. R., Paulino, A. T. (2021) Potentially toxic metal environmental pollution in sediments of a model hydroelectric plant water reservoir in Brazil. *Environ Earth Sci*, 80, 506. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09808-y>
- Campagna, A. F.; Fracácio, R.; Rodrigues, B. K.; Eler, M. N.; Fenerich-Verani, N.; Espíndola, E. L. G. (2008) Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). *Brazilian Archives of Biology and Technology* v.51, p.193–201. doi:10.1590/s1516-89132008000100023
- Campregher, R.; Martins, R.C. (2016) Tantas verdades: os discursos científicos na construção social do ambiente. *Interações*, v. 17, n. 4, pp. 729-744. [https://doi.org/10.20435/1984-042X-2016-v.17-n.4\(14\)](https://doi.org/10.20435/1984-042X-2016-v.17-n.4(14)).
- Campregher, R.; Martins, R.C. (2017) O “Modelo Broa” e a produção de conhecimento científico sobre o meio ambiente. *Desenvolv. Meio Ambiente*, 40, pp. 329-344, 10.5380/dma.v40i0.49243
- Capobianco, J. P. R.; Whately, M. (2002) *Billings 2000: ameaças e perspectivas para o maior reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo*. São Paulo: Instituto Socioambiental. 59 p.
- Cardoso-Silva, S., Nishimura, P. Y., Padial, P. R., Mariani, C. F., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M. L. M. (2014). Compartimentalização e qualidade da água: o caso da Represa Billings. *Bioikos*, 28(1).
- Carmo, C. A. do, Abessa, D. M. de S., Neto, J. G. M. (2011). Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da Saúde*, 35(1), 64-70.
- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001). Protocol for the derivation of canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Prepared by the technical secretariat of the CCME task group on water quality guidelines, Ottawa, Canada, p. 35
- Cervi, E.C., Fernandes, F., Miranda, R.B.de, Mauad, F.F., Michalovicz, L. and Poletto, C. (2017) Geochemical speciation and risk assessment of metals in sediments of the Lobo-Broa Reservoir, Brazil. *Management of Environmental Quality*, Vol. 28 No. 3, pp. 430-443. <https://doi.org/10.1108/MEQ-09-2015-0171>
- Chen, G. W., Lee, D. Y., Chen, P. J. (2020) Use of embedded Chelex chelating resin and sediment toxicity bioassays with medaka embryos to determine the bioavailability and toxicity of lead-contaminated sediment. *Sci Total Environ.*, 25;745:140794. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140794.
- Conserva, R., Arruda, R., Azevedo, F., Saad, A., Rosini, E. (2020). The effect of water transposition on the quality of water in a tropical reservoir, São Paulo – Brazil. *Revista Principia - Divulgação Científica E Tecnológica do IFPB*, 1(50), 146-154. <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2020v1n50p146-154>
- Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V. et al. (2011) Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *J Soils Sediments*, 11, 504–517. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0328-x>
- Esteves, F. A. (2011) Fundamentos da limnologia. 3. ed. Rio de Janeiro: *Interciências*. 826 p
- Farhangi, M., Jafaryan, H. (2019) The Comparison of Acute Toxicity (96h) of Copper (CuSO₄) in *Cyprinus carpio* and *Rutilus rutilus*. *Environment and Pollution*; v. 8, n. 2. Doi:10.5539/ep.v8n2p21
- Fernández-Luqueño, F., López-Valdez, F., Gamero-Melo, P., Luna-Suárez, S., Aguilera-González, E. N., Martínez, A. I., García-Guillermo, M. del S., Hernández-Martínez, G., Herrera-Mendoza,

- R., Álvarez-Garza, M. A., Pérez-Velázquez, I. R. (2013) Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7(7), pp. 567-584. DOI: 10.5897/AJEST12.197
- Ferreira, K. de S., Rani-Borges, B., Santos, G. L. M., Cardoso-Silva, S., Sá, L. R. M., Pompêo, M. (2021). Metais nos Sedimentos em Reservatórios: há Toxicidade Potencial?. *Sociedade & Natureza*, 33. <https://doi.org/10.14393/SN-v33-2021-58794>
- Fracácio, R.; Rodriguês, B. K.; Campagna, A. F.; Verani, N. F.; Dornfeld, C. B.; Espíndola, E. L. G. (2009) *In situ* and laboratory evaluation of toxicity with *Danio rerio* Buchanan (1822) and *Poecilia reticulata* Peters (1859). *Acta Limnol. Bras.*, v. 21, n. 1, p. 111-122.
- Frascareli, D.; Beguelli, F. G. S.; Silva, S. C.; Moschini-Carlos, V. (2015) Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Itupararanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. *Revista Ambiente & Água*, v. 10, p. 770-781.
- Fremion, F.; Bordas, F.; Mourier, B.; Lenain, J. F.; Kestens, T.; Courtin-Nomade, A. (2016) Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination. *Sci. Total Environ.*, 547, pp. 282-294.
- Griffitt, R. J.; Luo, J.; Gao, J.; Bonzongo, J. C.; Barber, D. S. (2008) Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27: 1972-1978.
- Hafner, C., Gartiser, S., Garcia-Käuffer, M.; Schiwy, S.; Hercher, C.; Meyer, W.; Achten, C.; Larsson, M.; Engwall, M.; Keiter, S.; Hollert, H. (2015). Investigations on sediment toxicity of German rivers applying a standardized bioassay battery. *Environ Sci Pollut Res* 22, 16358–16370. doi:10.1007/s11356-015-4482-y.
- Heiri, O.; Lotter, A. F.; Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results: *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 101–110,
- Hollert, H., Keiter, S. H. (2015) *Danio rerio* as a model in aquatic toxicology and sediment research. *Environ Sci Pollut Res*, 22, 16243-16246. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5362-1>
- Jorge, J. (2020) Morar No Extremo Sul de São Paulo: Sociedade e Natureza na Região da Guarapiranga em Meados do Século 20. *Cadernos CEDES*, v. 40, n. 112, pp. 266-275. <https://doi.org/10.1590/CC232267>.
- Kumar, M., Gupta, N., Ratn, A., Awasthi, Y., Prasad, R., Trivedi, A., Trivedi, S. P. (2020a) Biomonitoring of Heavy Metals in River Ganga Water, Sediments, Plant, and Fishes of Different Trophic Levels. *Biol Trace Elem Res*, v.193, 536–547. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01736-0>
- Kumar, N., Krishnani, K. K. Singh, N. P. (2020b). Effect of zinc on growth performance and cellular metabolic stress of fish exposed to multiple stresses. *Fish Physiol Biochem* 46, 315–329 <https://doi.org/10.1007/s10695-019-00719-1>
- Lau, S., Mohammed, M. A., Yen, T. C., Su'ut, S. (1998) Accumulation of heavy metals in fresh water molluscs. *Sci Total Environ*, 214:113–121.
- Latifa, M.; Zahoorb, M.; Muhammada, A.; Nazb, S.; Kamranc, A. W.; Ullahd, R. A.; Shahe, B.; Almeerf, R.; Sayed, A. (2022) Bioaccumulation of lead in different organs of *Ctenopharyngodon Idella* (grass fish) and *Tor putitora* (Mahseer) fish. *Brazilian Journal of Biology*, 2024, vol. 84, e260355. doi:10.1590/1519-6984.260355.
- Leal, P. R.; Moschini-Carlos, V.; López-Doval, J.C.; Cintra, J. P. Yamamoto, J. K.; Bitencourt, M. D.; Santos, R. F.; Abreu, G. C.; Pompêo, M. L. M. (2018) Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, 618: 621-634. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.095.
- Lodhi, H. S., Khan, M. A., Verma, R. S., & Sharma, U. D. (2006). Acute toxicity of copper sulphate to fresh water prawns. *Journal of Environmental Biology*, 27(3), 585-588.
- Mariani, C.; Pompêo, M. L. M. (2008) Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment – Rio Grande Reservoir, Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 8(5), 284-288.
- Martins, T. F. G.; Ferreira, K. de S.; Rani-Borges, B.; Biamont-Rojas, I. E.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; Pompêo, M. L. M. (2021) Land use, spatial heterogeneity of organic matter,

granulometric fractions and metal complexation in reservoir sediments. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 33, e23. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X3521>.

Meche, A., Martins, M. C., Lofrano, B. E. S. N., Hardaway, C. J., Merchant, M., Verdade, L., (2010). Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil. *Microchemical Journal*, v. 94, n. 2, pp. 171-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.10.018>

Miyazaki, L., Venturi, L. A. B. (2022). Water Resources in the Sao Paulo Metropolitan Area (RMSP): the underuse of Billings Reservoir. *International Journal of Water Management and Diplomacy*, 1(5), 21-54.

Mizael, J. de O.S.S.; Cardoso-Silva, S.; Frascareli, D.; Pompêo, M.L.M.; Moschini-Carlos, V. (2020). Ecosystem history of a tropical reservoir revealed by metals, nutrients and photosynthetic pigments preserved in sediments. *Catena*, 184: 104242.

Mozeto, A. A., Silvério, P. F., Soares, A. (2001). Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment–water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). *Science of the total environment*, 266(1-3), 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00726-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00726-9)

Novaes, G., Aureliano, B., Fragoso-Moura, E., Cavalcante, W., Fracácio, R. (2018). Toxicity Of Nickel and Copper Metals and Their Potential Performance as Endocrine Disruptors in Aquatic Environments. *Brazilian Journal of Environmental Sciences*, (48), 124-141. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820180329>

O’Gara, B. A., Bohannon, V. K., Teague, M. W., Smeaton, M. B. (2004). Copper-induced changes in locomotor behaviors and neuronal physiology of the freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. *Aquatic toxicology*, 69(1), 51-66. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.04.006>

Olayinka-Olagunju, J. O., Dosumu, A. A., Olatunji-Ojo, A. M. (2021). Bioaccumulation of Heavy Metals in Pelagic and Benthic Fishes of Ogbese River, Ondo State, South-Western Nigeria. *Water Air Soil Pollut*, 232, 44. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-04987-7>

Oliver, S. L., Ribeiro, H. (2016). Water Supply, Climate Change and Health Risk Factors: Example Case of São Paulo—Brazil. In: Leal Filho, W., Azeiteiro, U., Alves, F. (eds) *Climate Change and Health*. Climate Change Management. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24660-4_25

Pedrazzi, F. J. de M., Sardinha, D. de S., Moschini-Carlos, V., Pompêo, M. (2013). Spatial and temporal quality of water in the Itupararanga Reservoir, Alto Sorocaba Basin (SP), Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, 5(01), 64. <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2013.51008>

Peduto, T. de A. G.; Jesus, T. A. de; Coelho, L. H. G.; Hanisch, W. S.; Moretto, M. R. D.; Benassi, R. F. (2020). Phytotoxicological Assessment and its Relationship with Environmental Variables of Rio Grande Reservoir Waters (São Paulo State, Brazil). *REGET*, v.24, Ed. Especial, e15. <https://doi.org/10.5902/2236117062687>

Pereira, J. M. A.; Petreire-Jr, M.; Ribeiro-Filho, R. A. (2008). Angling sport fishing in Lobo-Broa reservoir (Itirapina, SP, Brazil). *Braz. J. Biol.*, v.68, n.4, pp.721-731. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842008000400006>.

Queiroz, L. G.; Cardoso-Silva, S.; Silva, D. C. V. R. da; Ferreira, K. de S.; Rani-Borges, B.; Pompêo, M. (2022) Microplásticos como vetor de metais em ecossistemas aquáticos de água doce. In: Pompêo; Rani-Borges; Paiva (orgs) *Microplásticos nos ecossistemas - impactos e soluções*. São Paulo, editora: Instituto de Biociências, p. 134-146.

Rubalingeswari, N., Thulasimala, D., Giridharan, L., Gopal, V., Magesh, N. S., Jayaprakash, M. (2021). Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment, and tissues of major fisheries from Adyar estuary, southeast coast of India: An ecotoxicological impact of a metropolitan city. *Marine Pollution Bulletin*, 163, 111964. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111964>

Saiki, P., Mello-Andrade, F., Gomes, T., Rocha, T. L. (2021) Sediment toxicity assessment using zebrafish (*Danio rerio*) as a model system: Historical review, research gaps and trends. *Sci Total Environ.*, 793:148633. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148633

São Paulo (Estado). Secretaria do Meio Ambiente / Coordenadoria de Educação Ambiental. Billings. São Paulo, 150p., SMA/CEA, 2010.

- Sanchez, A. L., Matsubara, K. G., & Gaeta Espíndola, E. L.. (2018). Long-term changes on the structure of fish assemblages in the Lobo-Broa reservoir, Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 22(1). <http://doi.org/10.14210/bjast.v21n2.9516>
- Semensatto, D., Labuto, G., Zorzal-Almeida, S., McRae, D. V. (2021). Spatio-temporal changes in water quality in the Guarapiranga reservoir (São Paulo, Brazil): insights from a long-term monitoring data series. *Environ Monit Assess*, 193, 380. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09167-y>
- Shaw, B. J., Al-Bairuty, G., & Handy, R. D. (2012). Effects of waterborne copper nanoparticles and copper sulphate on rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): physiology and accumulation. *Aquatic Toxicology*, 116, 90-101. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.02.032>
- Silva, D. C. V. R.; Pompêo, M.; de Paiva, T. C. B. (2015) A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil. In: Pompêo et al. (orgs.). *Ecologia de reservatórios e interfaces*. São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, p. 340-353.
- Singh, A. K., Srivastava, S. C., Verma, P., Ansari, A., & Verma, A. (2014). 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 assessment*, 186(6), 3823-3836. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3660-6>
- Smith, W. S., Silva, F. L. D., Biagioni, R. C. (2019) Desassoreamento de Rios: quando o poder público ignora as causas, a biodiversidade e a ciência. *Ambiente & Sociedade*, 22, e00571. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422asoc0057r1vu19l1ao>.
- Sojka, M., Siepak, M., Jaskuła, J., Wicher-Dysarz, J. (2018) Heavy Metal Transport in a River-Reservoir System: a Case Study from Central Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27:1725–1734. doi: 10.15244/pjoes/76916
- Suguio, K., (1973) *Introdução a sedimentologia*. São Paulo. Ed. Edgard Blücher. EDUSP, 317 p.
- Taniwaki, R. H., Rosa, A. H., De Lima, R., Maruyama, C. R., Secchin, L. F., do Carmo Calijuri, M., & Moschini-Carlos, V. (2013). A influência do uso e ocupação do solo na qualidade e genotoxicidade da água no reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil. *Interciencia*, 164-170.
- Tundisi, J.G.; Matsumura-Tundisi, T. (2008). *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos.
- US.EPA – United States Environmental Protection Agency (2001). *Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual EPA 823-b-01-002*. Office of Water, Washington DC.
- VandKhanghah, M. M., Hedayati, A., Nazeri, S., Azarm, H. M., Ghorbani, R. (2022). Biomagnification of Copper Along the Aquatic Food Chain (*Artemia franciscana*, *Danio rerio*, and *Astronotus ocellatus*). *Biol Trace Elem Res*, 200, 1854–1860. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02781-4>
- Vicentin, A. M., Rodrigues, E. H. C., Moschini-Carlos, V., & Pompêo, M. L. M. (2018). Is it possible to evaluate the ecological status of a reservoir using the phytoplankton community? *Acta Limnologica Brasiliensia*, 30, e306. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X13717>
- Voigt, C. L., da Silva, C. P., Doria, H. B., Randi, M. A. F., Ribeiro, C. A. de O., Campos, S. X. de (2015). Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environ Sci Pollut Res*, 22, 8242–8252 <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3967-4>
- Yehia, H. M., & Sebaee, E. S. (2012). Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and fish (*Oreochromis niloticus* and *Clarias anguillaris*), in Rosetta branch of the River Nile, Egypt. *African Journal of Biotechnology*, 11(77), 14204-14216. DOI: 10.5897/AJB11.3745
- Wengrat, S., Bicudo, D. de C. (2011). Avaliação espacial da qualidade da água em um reservatório urbano (Complexo Billings, sudeste do Brasil). *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 23, n. 2, pp. 200-216. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X2011000200010>
- Zhang, C., Yu, Z.-G., Zeng, G.-M., Jiang, M., Yang, Z.-Z., Cui, F., Zhu, M.-Y., Shen, L.Q., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.*, 73, pp. 270-281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

HISTOPATOLOGIA DE ÓRGÃOS-ALVO DE METAIS COMO BIOMARCADOR DE TOXICIDADE DA EXPOSIÇÃO DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

Resumo: A degradação da qualidade das águas e sedimentos dos reservatórios é um problema grave que afeta diretamente a biota aquática. O estudo teve como objetivo investigar a toxicidade de metais em sedimentos por meio da análise histopatológica de brânquias, fígado e rins de peixes *D. rerio*. A exposição durou 21 dias em aquários com sedimentos das zonas fluvial, intermediária e barragem nos reservatórios Guarapiranga e Itupararanga, no Estado de São Paulo. Foram quantificados os metais nos sedimentos e nos peixes. As análises de metais demonstram que cobre está em nível elevado, enquanto o zinco em nível regular para o Guarapiranga, já no Itupararanga, o cromo está em nível regular nos sedimentos. A principal zona com maior concentração de metais no Guarapiranga é a barragem com concentrações de $4076,75 \pm 1919,78 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cobre. As lesões histopatológicas nos três órgãos são regressivas degenerativas de baixa intensidade e consideradas subletais, mas na zona da barragem do Guarapiranga houve mortalidade de 14 peixes durante a exposição. Lesões regressivas estruturais das lamelas foram as mais observadas nas brânquias; depósito de pigmentos e gotículas hialinas associadas a degeneração hepatocelular foram diagnosticadas no fígado, com mínimo de 18% dos organismos expostos na Guarapiranga e 25% no Itupararanga. Nos rins, gotículas hialinas intracitoplasmáticas ocorreram no mínimo em 36% do ensaio do Guarapiranga e 8,3% no Itupararanga. Os resultados mostrados e analisados reforçam que atividades antrópicas e de gestão de reservatórios precisam ser periodicamente revisadas e constantemente biomonitoradas, inclusive com a utilização de biomarcador de exposição de organismos às amostras ambientais com metais, como análise histopatológica de tecidos de peixes.

Palavras-chave: Histopatologia; Biomarcador; Metais tóxicos; Sedimento; Bioensaio; *Danio rerio*.

Abstract: Water quality and sediment degradation in reservoirs is the major concern because it affects directly the aquatic biota. This study was aimed to assess metal toxicity in sediment through light microscopy histopathological analysis in gills, liver and kidney tissues of *Danio rerio*. The exposure lasted 21 days in aquariums with sediment from the entrance, central and dam zones from Guarapiranga (GUA) and Itupararanga (ITU) reservoirs, in the State of São Paulo. Metals were quantified in sediment and fish. Metal analyses demonstrated that copper values were high, while zinc content was regular in GUA, in the case of ITU, chromium was in a regular level in sediment. The main zone in GUA is the dam with concentrations of $4,076.75 \pm 1,919.78 \text{ mg.kg}^{-1}$ of copper. Histopathological injuries in the three organs are low-intensity degenerative regressive and considered sublethal, but in GUA dam zone 14 fish died during the exposure. Structural regressive injuries in lamellae were the most observed in gills, pigment deposits and hyaline droplets associated to hepatocellular degeneration were diagnosed, with a minimal of 18% of organisms exposed in GUA and 25% in ITU. In kidneys, intracytoplasmic hyaline droplets occurred in a minimal of 36% cases in GUA and 8.3% in ITU. Results reinforce the idea that human activities and reservoir management need to be periodically revised and constantly biomonitoring, including the use of an exposure biomarker of organisms to environmental samples with metals, such as histopathological analysis of fish tissues.

Keywords: Histopathology; Biomarker; Toxic Metals; Sediment; Bioassays; *Danio rerio*.

INTRODUÇÃO

Os reservatórios do Estado de São Paulo vêm passando ao longo dos anos por processos de degradação na qualidade das águas e dos sedimentos e a contínua degradação ambiental em bacias hidrográficas com intensa ocupação antrópica de seus arredores altera significativamente a qualidade dos corpos d'água predominantemente para abastecimento público (Oliver & Ribeiro, 2016; Cardoso-Silva et al., 2021; Ferreira et al., 2021). O crescimento desordenado das cidades fez com que as áreas de mananciais fossem ocupadas, o que favorece à emissão direta e indireta de esgoto domiciliar não tratado, colaborando para o processo de eutrofização de corpos hídricos, além disso, a lixiviação do solo possibilita o carreamento e consequente exposição de substâncias tóxicas para os reservatórios (Leme et al, 2018; Reis; Moreira, 2021). A essa situação de poluição dos recursos hídricos utilizados no abastecimento público, se soma a utilização de algicidas em grande escala como o sulfato de cobre e o peróxido de hidrogênio (Biamont-Rojas et al, 2022; Reis; Capelo-Neto, 2022). O resultado das atividades antrópicas nos reservatórios é determinante para o aumento de metais tóxicos, como chumbo, cádmio, cobre e zinco, no sedimento e na coluna d'água.

O sedimento é um compartimento fundamental em ambientes aquáticos e atua como sumidouro de poluentes ambientais (Saiki et al., 2021). Em decorrência à sua natureza complexa e suas propriedades geoquímicas, que podem afetar a biodisponibilidade e a toxicidade de metais, fatores como pH, concentração de matéria orgânica e granulometria podem adicionalmente interferir neste processo (Zhang et al., 2014). Para avaliar a magnitude e a natureza destes fatores estressores sob a qualidade do sedimento, é necessário levantamentos que integrem dados químicos, biológicos e ecotoxicológicos para a melhor compreensão da relação causa-efeito (Saraiva et al., 2009). Neste sentido, a avaliação da matriz do sedimento pode ser utilizada para estimar o risco da contaminação na biota aquática e das populações humanas, que fazem uso destes corpos hídricos.

O monitoramento ambiental de ecossistemas aquáticos pode ser baseado no uso de bioindicadores, como os peixes. Tais bioindicadores podem ser espécies de peixes

diferentes e de variados hábitos alimentares que habitam o corpo hídrico, ou serem peixes experimentais, como o *Danio rerio* (zebrafish). As principais vantagens do uso de animais de experimentação se baseiam na facilidade de amostragem, longevidade e tamanho adequado dos espécimes para análises e o fato de serem conhecidos diferentes biomarcadores de respostas, tais como a análise histopatológica de tecidos de peixes (Djikanović et al., 2018, Tolussi et al., 2018; Carvalho; Fernandes, 2019). Para avaliar os efeitos de contaminantes em diferentes níveis de organização, uma abordagem multivariada de biomarcadores é recomendada e esperada (Escalante-Rojas et al., 2021). Assim, o uso da histopatologia de tecidos de peixes se apresenta como uma alternativa eficaz.

Os metais tóxicos podem entrar no corpo do peixe diretamente da água e do sedimento, através das brânquias, pele e por meio da ingestão de partículas misturadas ao alimento (Ali; Khan, 2018). A toxicidade de um determinado poluente é resultado de uma série de eventos no organismo exposto, depende do modo de ação e exposição dos tóxicos e da sua estrutura molecular, bem como dos mecanismos bioquímicos de resposta dos organismos utilizados (Salgado et al., 2021). E desta maneira, a análise histopatológica de órgãos alvos de metabolização e acumulação de metais é considerada como biomarcador robusto, que permite a observação de sinais precoces de doenças e de lesão em células, tecidos ou órgãos (Reddy; Rawat, 2013). Órgãos de contato primário com agentes tóxicos, como as brânquias, órgãos de síntese, biotransformação e excreção como fígado e rins devem ser avaliados em investigações de ecotoxicidade ambiental (Zheng et al., 2016; Xu et al., 2021; Abe et al., 2019).

Alterações histopatológicas em peixes é uma forma de diagnosticar rapidamente os efeitos de contaminantes, especialmente os agentes crônicos (Bernet et al., 1999). Desta forma, os ensaios crônicos ecotoxicológicos envolvendo organismos vertebrados são ferramentas alternativas para avaliar os efeitos tóxicos dos metais em sedimento para organismos não-alvo, como os peixes e, a avaliação histopatológica em conjunto a bioacumulação podem contribuir para o entendimento da dinâmica destes elementos no ambiente aquático. Dentro do contexto apresentado, o estudo avaliou as alterações histopatológicas em brânquias, fígado e rins de *zebrafish* em decorrência da exposição crônica aos sedimentos superficiais de dois reservatórios subtropicais de São Paulo, com os objetivos de: 1) analisar e caracterizar as lesões nos órgãos-alvo; 2) comparar as lesões em função ao nível de concentração dos metais cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco em

diferentes locais de amostragem; 3) verificar se a gestão química do corpo hídrico, com uso de sulfato de cobre, influencia no aparecimento e grau de severidade das lesões em tecidos de peixes, como o *zebrafish*.

MATERIAIS E MÉTODO

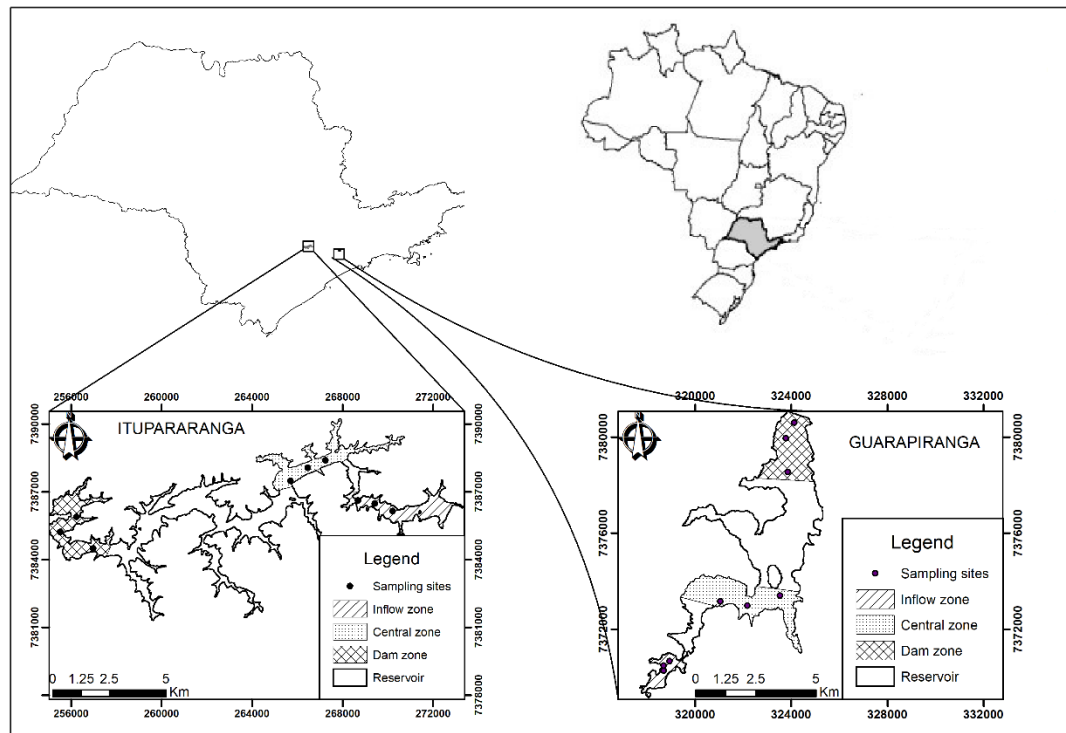
Os procedimentos que envolveram animais, seguiram os princípios éticos na experimentação animal orientados pelo Colégio Brasileiro de Experimentação Animal (COBEA) e diretrizes metodológicas preconizadas no ARRIVE 2.0 (Percie du Sert et al., 2020). Este projeto está registrado sob o número 334/2018 do Comitê de Ética no Uso de Animais do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (CEUA-IBUSP).

Áreas de estudo

A bacia do Reservatório Guarapiranga (Figura 1) abrange área de 639 km² em cinco municípios da região metropolitana de São Paulo e está inserida na Reserva da Biosfera do Cinturão Verde do Município de São Paulo (Brito et al., 2018). O reservatório Guarapiranga (GUA) é uma sub-bacia do Rio Tietê na parte alta, na altitude de 742 m, com profundidade média de 6 m e volume de 194 m³, em uma área de 34 km² de espelho d'água (Leal et al., 2018). O GUA é altamente eutrofizado em decorrência dos impactos negativos persistentes das atividades humanas ao seu redor, há histórico de múltiplas florações de cianobactérias e como forma de controle destas florações é aplicado diariamente os algicidas sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio (Pompêo et al, 2017; Pierangeli et al., 2022)

O reservatório Itupararanga (Figura 1) está localizado em região urbanizada da bacia do Alto Sorocaba no Estado de São Paulo, trata também de uma sub-bacia do Rio Tietê, e está inserido na região metropolitana de Sorocaba, que possui grande importância social e econômica no estado de São Paulo (Frascareli et al., 2015). O Itupararanga (ITU) foi construído para múltiplos propósitos de uso, por exemplo, abastecimento público de água para quase 1 milhão de pessoas e geração de energia elétrica que apresenta distribuição privada (Barbosa et al., 2021). O ITU está na altitude de 849 m, o canal principal do reservatório tem 26 km de extensão e a profundidade média é de 7,8 m, chegando a 21 m e com volume de 286 m³ (Machado et al., 2022; Cardoso-Silva et al., 2021).

Fig. 1. Mapa do estado de São Paulo, incluindo as cidades de São Paulo e Sorocaba, onde estão localizados os reservatórios Guarapiranga e Itupararanga com as respectivas estações de amostragem, indicados por pontos pretos. Em destaque estão representadas as zonas de 1 a 3 (zona 1: fluvial: listras; zona 2: intermediária: pontilhado; e zona 3: lacustre: quadriculado). Fonte: Autoria própria.



Coleta e amostragem

Foram adotados os mesmos procedimentos e critérios para os dois reservatórios. Cada reservatório foi dividido em três porções subdivididas em três pontos amostrais, sendo uma porção a região fluvial do reservatório, outra porção intermediária na zona central e a última na porção lótica, zona da barragem (Figura 1). As coletas foram realizadas no ano de 2019, a coleta foi realizada em triplicata, totalizando assim 27 amostras por reservatório.

As estações de coleta foram georreferenciadas (GPS, modelo Garmin Montana 600, com datum WGS-84) e o sedimento superficial foi coletado com o auxílio de amostrador de fundo tipo “Lenz”, de 5 L, versão modificada do modelo Ekman-Birge (Leal et al., 2018). Foram amostrados os sedimentos superficiais (até 10 cm de profundidade), para isto, foi utilizado o “fatiador” do amostrador. As amostras foram acondicionadas em frascos de plásticos de 2000 mL e transportadas sob refrigeração,

entre $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$, e no Laboratório de Limnologia, campus capital da Universidade de São Paulo, foram mantidas em refrigeradores (4°C no escuro) até a montagem dos ensaios (ANA, 2011).

Caracterização dos metais

Para os sedimentos, alíquotas de 200 g do sedimento foram retiradas e, secas a 60°C por 6 dias. Posteriormente, as amostras foram trituradas em gral de vidro e, passadas por uma peneira de 2 mm. Foi pesado 1 g de sedimento triturado, que foi digerido por ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico (Merck[®], Alemanha) seguindo o protocolo 3050B (USEPA, 2010). A determinação dos metais foi em espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente – ICP-OES (modelo Agilent Technologies 700), e os resultados foram expressos em mg.kg^{-1} de peso seco de sedimento.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS) oriundos das Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos (CCME, 2001). Estes valores foram baseados em testes toxicológicos agudos e crônicos e os valores variaram onde os efeitos adversos à biota podem ser limiar ou improvável (TEL, *threshold effect level*) e provável (PEL, *probable effect level*), os valores entre intermediários PEL e TEL os efeitos são incertos (Pompêo et al., 2013). Os valores também foram comparados com o valor de referência regional (VRR) propostos por Nascimento & Mozeto (2008) para o GUA e por Cardoso-Silva e colaboradores (2021) para o ITU.

Manutenção dos organismos-teste

Os peixes *D. rerio* (*zebrafish*) foram mantidos segundo a normativa NBR 15088 (ABNT 2016b). Os peixes permaneceram em quarentena de 1 mês antes do início dos ensaios, em aquários de 60 litros ($40\text{--}48 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 , pH 6,5–7,3 e temperatura $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$), mantendo a proporção de até três peixes por litro, em fotoperíodo (12h claro/12h escuro). A alimentação foi oferecida três vezes ao dia (ração comercial Tetramim[®] com 97% de proteína bruta, fornecida ao início da manhã, início da tarde e final da tarde) de forma até a saciedade (Campagna et al, 2008; Fracácio et al, 2009). No dia do ensaio, foram separados grupos com oito *D. rerio* para iniciar os ensaios de maneira aleatória, mas manteve uma proporção entre machos e fêmeas (Novaes et al., 2018).

Ensaio de toxicidade com sedimentos

Para cada estação de coleta no reservatório, foi realizada homogeneização dos sedimentos, de maneira igualitária entre as réplicas por estação, de forma a compor uma amostra mais expressiva do cenário do reservatório. Para o controle foi utilizado sedimento artificial, areia de aquarismo, calcinada por 1 hora a 500° C.

Os aquários experimentais ficaram em aeração constante, permanecendo sem organismos por sete dias para estabilização dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez. Após o período de estabilização, os parâmetros foram apurados com uma sonda multiparâmetros (Akso AK88).

Os aquários foram dispostos aleatoriamente sobre a bancada, com a estabilização do pH, foram introduzidos oito peixes por réplicas dos diferentes tratamentos (n=24). O ensaio semi-estático para determinar a toxicidade crônica dos sedimentos aos organismos durou 21 dias (ABNT, 2016a; ABNT, 2016b, Novaes et al., 2018). Os testes crônicos com amostras de sedimento foram realizados com triplicatas, sob condições de temperatura entre 25°C ± 2°C e fotoperíodo de 12 horas. O sistema de ensaio foi montado em aquários de 2L, compostos de 1/4 de sedimento e 3/4 de água (ABNT, 2013). Os peixes foram alimentados durante o ensaio duas vezes ao dia até a saciedade. Para manutenção da qualidade de água, trocas parciais de 1/3 do volume de água foram realizadas a cada 3 dias. A letalidade foi verificada e registrada a cada 12h e os organismos mortos foram retirados e formalizados ou congelados, dependendo da análise.

No final do experimento, os parâmetros da água foram obtidos para comparação. Os peixes não foram alimentados no último dia, para que não ocorresse revolvimento do sedimento pelos peixes na busca pelo alimento, o que poderia, eventualmente, alterar a turbidez dos aquários.

Análise de metais nos peixes

Os metais nos tecidos foram determinados segundo a metodologia de Meche et al. (2010) com adaptações, pelo tamanho diminuto dos peixes, foi utilizado todo o organismo e não apenas os órgãos. As amostras foram secas em estufa a 60 °C por 96h e, após este período foram macerados. A digestão ocorreu em microondas MARS 5 (CEM, Matthews, NC) e para tanto foi utilizado 0,5 g da amostra de cada tratamento em duplicata, em tubos de teflon com 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) (Merck®, Alemanha), com programa de digestão de peixes do equipamento. As amostras foram filtradas e avolumadas a 25 mL

com água ultrapura em balões volumétricos. A leitura ocorreu por espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP-OES (modelo Agilent Technologies 700), os resultados foram expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$. As amostras para quantificação de metais foram armazenadas em geladeira a 4°C até o dia da leitura.

Eutanásia dos organismos e fixação para histologia

Para a histologia, os peixes zebras foram dessensibilizados com auxílio de solução de 50 mg de eugenol em 1 litro de água (Kristen et al., 2021). Com a verificação da sedação profunda, os peixes eram eutanasiados pela permanência na solução por mais de 10 minutos. Posteriormente, era seccionada a porção posterior da nadadeira caudal do corpo dos peixes.

Os *D. rerio* foram fixados em solução Bouin por 72 horas seguidas por solução de formol 10% tamponado por até 7 dias, segundo Moore et al. (2002).

Os tecidos fixados foram desidratados com etanol em concentrações entre 70% a 100%, após foram infiltrados em xilol e, embebidos em parafina. Finalizado o processamento, os tecidos foram emblocados e cortados com 3 μm de espessura e corados com hematoxilina e eosina (HE). Quando necessário, foram usadas colorações específicas como Perls, Rodamina e Ácido Periódico de Schiff (PAS).

Análise histopatológicas

A análise das lâminas foi realizada em microscópio de luz, Eclipse NiU, (Nikon®, Japão) com câmera digital DSU3 acoplada nos aumentos de 40x, 100x, 200x, 400x e 600x. As análises foram conduzidas por dois observadores, que desconheciam a identificação dos animais e do grupo de experimentação.

A análise de órgãos, os cálculo e análise dos índices de alterações histopatológicas foram adaptados de Bernet et al. (1999). As alterações microscópicas foram classificadas em cinco padrões de reação (rp): circulatório, degenerativo ou regressivo, inflamatório, proliferativo, neoplásico e, para este estudo, um sexto padrão relacionado a infestação parasitária foi incluído, mas, apenas com caráter qualitativo. Cada alteração teve um fator de importância variando de 0 a 3, associado a relevância patológica. A extensão da lesão variou também de 0 a 6. Índices de lesão foram calculados para cada órgão avaliado, com finalidade de padronizar os achados histopatológicos, e a comparação entre os indivíduos.

Foi calculado o índice para cada órgão (I-Org) e o índice total (I-Tot), para avaliar o estado de saúde dos organismos. O índice I-Tot foi obtido a partir da somatória dos I-Org das brânquias, fígado e rim.

A avaliação microscópica dos órgãos dos peixes que morreram durante o período experimental não foi realizada em decorrência da autólise. Nesta situação, foi atribuído o grau máximo de lesão em todos os parâmetros.

Análise estatística

Os resultados foram apresentados na forma de tabelas e foram consideradas a frequência absoluta (n) e relativa para cada evento (%). A análise estatística foi realizada por meio do programa GraphPad Prism v. 9.4.1 para windows. O teste de Shapiro-Wilk foi empregado para analisar a normalidade da distribuição dos dados. Para as variáveis semiquantitativas e índices microscópicos obtidos da avaliação dos órgãos dos peixes, foi utilizada a análise de variância (Anova *one-way*) e o teste não paramétrico Kruskal-Wallis, seguido do pós teste de Dunn, sob nível de significância de $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo avaliamos as respostas teciduais em *Danio rerio* após a exposição de 21 dias aos sedimentos superficiais dos reservatórios Guarapiranga e Itupararanga. Foram quantificados os metais tóxicos no sedimento e nos peixes, e as brânquias, fígado e rins foram avaliados microscopicamente.

As concentrações médias dos metais nos sedimentos nas três porções dos reservatórios estão na tabela 1, conjuntamente com os seus desvios-padrão.

Tabela 1. Concentrações médias com desvio-padrão dos metais cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) nas amostras de sedimento dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU) nas diferentes zonas de coleta. *VGQS: valores guia de qualidade do sedimento; VRR: valor de referência regional.

Metais (mg.kg ⁻¹)											
Reservatório		GUA			ITU			VGQS			
metais	Estações	Fluvial	Intermediário	Barragem	Fluvial	Intermediário	Barragem	TEL	PEL	VRR (GUA)	VRR (ITU)
	Cr	47,27±0,25	43,91±9,78	42,44±6,71	48,71±4,75	47,20±2,32	45,96±2,29	37.3	90	36	32,7
	Cu	22,85±1,80	437,60±246,69	4076,75±1919,78	33,48±3,62	27,25±2,75	21,10±0,99	35.7	197	18	19,2
	Ni	9,72±0,38	11,99±1,89	15,84±2,54	13,59±0,65	18,06±0,75	19,59±0,84	18	36	23	8,7
	Pb	18,10±2,20	24,00±2,59	35,36±6,80	23,06±4,14	22,31±1,05	26,24±1,15	35	91.3	30	25,8
	Zn	144,72±9,17	106,38±16,84	120,46±20,24	59,32±8,26	55,49±1,05	62,32±0,73	123	315	82	40,8

Fonte: Autoria própria.

A comparação das concentrações de metais no sedimento entre os reservatórios resultou em diferença estatisticamente significativa em relação ao Cu ($p=0,0001$), enquanto os outros metais mostraram concentrações similares ($p>0,999$). Entretanto, quando comparamos com os valores de background (Tabela 1) propostos por Nascimento e Mozeto (2008), as concentrações de Cu detectadas estavam acima do VRR na zona fluvial, já para o Cr e Zn, as concentrações estavam acima do VRR em todas as zonas. Para o Pb, as concentrações estavam acima do VRR apenas na barragem. No GUA as zonas fluvial (entrada) e barragem (saída do reservatório) mostraram que há diferença significativa em relação a concentração de metais como um todo ($p<0,0001$). Quando comparados aos limites lineares e prováveis de toxicidade preconizados pelo CCME (2001), o único metal acima de PEL foi o Cu nas zonas intermediária e barragem. Em vista os valores de TEL, os outros metais ficaram acima em pelo menos uma zona, com exceção do Ni que não apresentou valores acima de TEL em nenhuma zona.

No ITU não houve diferença significativa ($p>0,999$) entre as concentrações de metais analisadas em relação as zonas de amostragem. Quando analisada as concentrações obtidas com o VRR (Tabela 1) proposto por Cardoso-Silva e colaboradores (2021), as concentrações de Cr, Cu, Ni e Zn ficaram acima do VRR em todas as zonas do reservatório. Enquanto o Pb, os valores ficaram acima do VRR apenas na área da barragem. Quando analisado o potencial tóxico à biota, nenhum dos metais teve concentrações que ficaram acima dos valores de PEL, mas os valores de Cr ficaram acima em todas as zonas, enquanto o Ni, os valores ficaram acima nas zonas intermediária e barragem.

As concentrações do Cu no sedimento foram estatisticamente diferentes ($p=0,0052$) entre os reservatórios, sendo que a concentração média de Cu no GUA foi aproximadamente 200x maior do que no ITU na região da barragem (Tabela 1). Biamont-Rojas e colaboradores (2022) quantificaram as concentrações deste metal no ITU, e encontraram concentrações entre 21,82 e 56,62 mg.kg^{-1} , ou seja, maior do que no nosso estudo. Enquanto no GUA, Leal e colaboradores (2018) obtiveram concentrações de até 3011.99 mg.kg^{-1} , inferior ao detectado por nós. A elevada concentração de Cu no sedimento do GUA pode ser associada a aplicação sistemática de sulfato de cobre (CuSO_4), diferentemente ao detectado no ITU.

A concentração de Cr também chama atenção nesse estudo. O Cr está acima do valor TEL, mas abaixo do valor de PEL, ficando em um limiar de toxicidade incerta

(CCME, 2001). Atualmente, este metal é um dos mais preocupantes do ponto de vista ecotoxicológico, pois, dependendo do estado de oxidação, é citotóxico e bioacumula no fígado/hepatopâncreas de peixes (Velma et al., 2009), que podem ou não ser consumidos pelos seres humanos e virem a ser tóxicos. A presença de Cr no sedimento possivelmente está associada aos resíduos orgânicos metálicos de fontes agrícolas decorrentes de atividades antrópicas no entorno de ambos os reservatórios (Baggio; Horn, 2008).

Os reservatórios estão sujeitos a efeitos hidrodinâmicos, que propiciam a concentração dos metais em maior quantidade na região da barragem, por influência da profundidade e da baixa velocidade do fluxo de água (Zhu et al., 2019). Tal fenômeno ficou evidente nos dois reservatórios, uma vez que as concentrações dos metais Pb e o Ni formaram um gradiente de concentração crescente conforme o fluxo de água seguiu em direção a barragem. Tal efeito não é reconhecido para o Cu e demais metais, uma vez que a aplicação de sulfato de cobre ocorre especificamente por ações antrópicas apenas na barragem de GUA.

As concentrações médias e seus respectivos desvios-padrão obtidas nos tecidos dos peixes expostos aos sedimentos estão descritos na tabela 2.

Tabela 2. Concentrações médias com desvio-padrão dos metais cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) nas amostras nos tecidos dos peixes expostos aos sedimentos em diferentes zonas dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU) e grupos controles.

Reservatório	Metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)							
	GUA				ITU			
Estações	Fluvial	Intermediário	Barragem	Controle	Fluvial	Intermediário	Barragem	Controle
Cr	2,37 $\pm$ 0,33	1,69 $\pm$ 0,36	1,86 $\pm$ 0,21	1,74 $\pm$ 0,19	1,23 $\pm$ 0,07	1,23 $\pm$ 0,21	1,16 $\pm$ 0,15	0,94 $\pm$ 0,22
Cu	7,38 $\pm$ 1,30	14,82 $\pm$ 10,55	909,88 $\pm$ 1156,59	8,40 $\pm$ 0,17	3,72 $\pm$ 0,40	3,33 $\pm$ 0,22	3,37 $\pm$ 0,10	3,61 $\pm$ 0,69
Ni	2,84 $\pm$ 2,08	ND	2,24 $\pm$ 1,96	3,33 $\pm$ 0,86	1,19 $\pm$ 0,54	1,16 $\pm$ 0,16	1,19 $\pm$ 0,25	0,77 $\pm$ 0,54
Pb	ND	ND	ND	4,11 $\pm$ 2,91	ND	ND	ND	ND
Zn	549,93 $\pm$ 32,23	665,12 $\pm$ 73,05	774,84 $\pm$ 150,19	623,73 $\pm$ 4,25	256,66 $\pm$ 23,00	259,35 $\pm$ 30,68	253,07 $\pm$ 0,18	243,66 $\pm$ 4,25

*ND: não determinado. Fonte: Autoria própria.

A detecção de metais nos *zebrafish* expostos por 21 dias aos sedimentos do GUA mostrou que estes diferem para maior concentração de Cu e Zn em relação ao basal detectado nos peixes do grupo controle e essa diferença é estatisticamente diferente, cujos valores de p foram $<0,0298$ e $<0,0001$, respectivamente. O mesmo não ocorreu no ITU, em que as concentrações dos metais analisados não diferiu entre os grupos.

Durante os ensaios, apenas no GUA ocorreu mortalidade dos peixes expostos em 38,9% (14/36) e apenas nos *zebrafish* expostos ao sedimento da zona da barragem. A concentração média de Cu observada nos organismos da zona da barragem foi 108x maior do que no controle (Tabela 2). Novaes e colaboradores (2018) expuseram cronicamente peixes *D. rerio* a $9 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cu e verificaram lesões histopatológicas nos fígados caracterizadas por vacuolização hepatocelular devido ao acúmulo de lipídeos e glicogênio, e este processo de degeneração hepatocelular pode estar associada a disfunção aguda hepática e comprometimento da homeostasia acarretando em morte aguda de parte da população exposta. Neste estudo de Novaes e colaboradores (2018), não foram descritos dados da qualidade da água, como pH. No nosso ensaio, o pH do aquário deste grupo apresentou acentuada queda após a introdução dos peixes em decorrência da agitação do sedimento (inicial: 7,03 – final: 3,37), tal fato pode ter contribuído para ocasionar o óbito destes espécimes, uma vez que são sabidamente sensíveis a queda abrupta do pH da água (Li et al., 2019). Por outro lado, a mortalidade e a observação de degeneração vacuolar hepatocelular resultantes da exposição ao sedimento da zona da barragem do GUA reproduzem os efeitos tóxicos de elevada concentração de Cu, como descrito previamente na literatura (Zheng et al, 2016; Novaes et al., 2018; Javed et al., 2019). Tal fato, pode indicar importante efeito tóxico da utilização crônica de sulfato de cobre nesta zona do corpo hídrico e sugerir redução deste uso em curto e médio prazo.

Muitos contaminantes afetam os processos fisiológicos da biota aquática, mas os metais têm grande influência nos organismos (Machado et al., 2016). O Cu é um dos metais essenciais para a homeostase e para as funções de vários processos biológicos em peixes, este metal é frequentemente detectado em altas concentrações em ambientes aquáticos, principalmente em reservatórios com manejo químico de organismos fotossintetizantes (Kamunde & Wood, 2004; Pompêo et al., 2013). Apesar do Cu se ligar fortemente a partículas em suspensão e ao sedimento, alguns compostos de Cu ficam solúveis e podem estar biodisponíveis para a biota não alvo (Rehman et al., 2019; Adams et al., 2020).

Além da mortalidade, outros efeitos podem ocorrer nos organismos expostos a metais, como alterações comportamentais, enzimáticas e morfológicas (Kienle et al., 2009; Silva et al., 2018; Singh; Saxena, 2020). Bioensaios realizados por Carvalho e Fernandes (2019) avaliaram o efeito *in vitro* do Cu em diferentes pH e temperaturas no sangue e fígado de peixes curimatás (*Prochilodus lineatus*) e mostraram alterações nas enzimas hexoquinase, fosfofrutoquinase, piruvato quinase, lactato desidrogenase e glicose-6-fosfato desidrogenase. Alterações enzimáticas e estresse oxidativo provocadas pelo CuSO₄ podem acarretar alterações morfológicas no fígado e nos rim (Varanka et al., 2001). Shaw e colaboradores (2012) relataram maiores concentrações de Cu em brânquias e fígados de espécimes juvenis de truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) quando expostos a concentrações de CuSO₄ e nanopartículas de Cu, sendo que as concentrações em brânquias e em fígado variaram ao longo da exposição.

A figura 2 exemplifica as principais alterações histopatológicas diagnosticadas nos *zebrafish* controles. Dentre as alterações observadas em brânquias, sem diferença estatística entre os grupos controles ($p=0,4166$), este grupo exibiu: ruptura de células pilares (GUA e ITU), formação de condrocistos decorrentes de condrodisplasia e presença de metacercárias de trematódeos digenéticos (GUA e ITU), aneurisma focal de lamelas secundárias e foco de processo inflamatório agudo ou crônico (GUA). No fígado, foi diagnosticado degeneração vacuolar microgoticular difusa (GUA e ITU) e trematódeos digenéticos (ITU), em que houve diferença estatística entre os grupos controles ($p=0,0008$). No rim, sem diferença estatística entre os grupos controles

($p=0,0504$), alterações regressivas como depósito de gotículas hialinas e de pigmentos castanho claros em epitélio tubular (GUA e ITU).

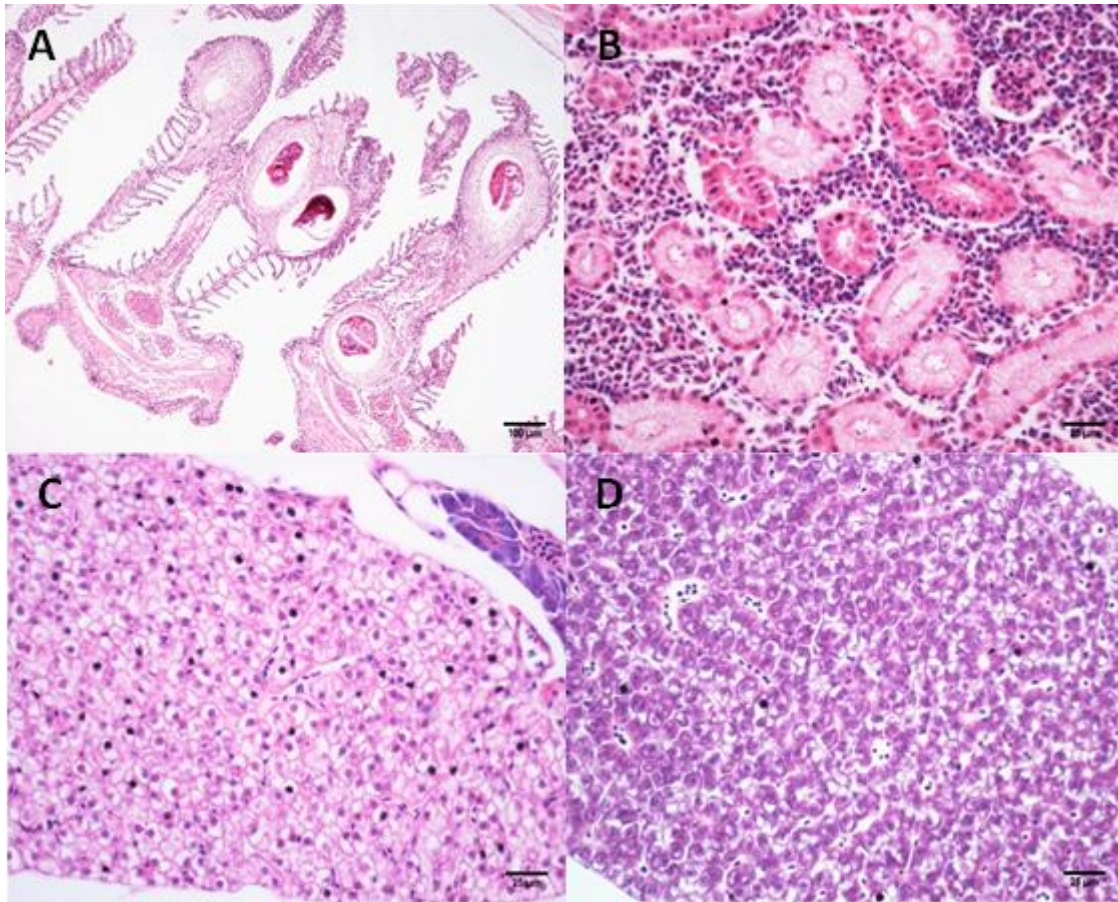


Fig. 2: Fotomicrografias de tecidos de *zebrafish*. **A-** Brânquias, condrocistos com metacercária de trematódeos ao centro; distorção do eixo principal de brânquias; **B-** Rim, gotículas hialinas diminutas no citoplasma de células epiteliais tubulares proximais; **C-** Fígado, espécime macho, vacuolização hepatocelular decorrente de glicogênio; **D-** Fígado, espécime fêmea, vacuolização hepatocelular decorrente de glicogênio. HE, barra com aumento microscópico. Fonte: Autoria própria.

As principais alterações microscópicas de brânquias, fígado e rins nos grupos testes de GUA e ITU estão exemplificadas na figura 3.

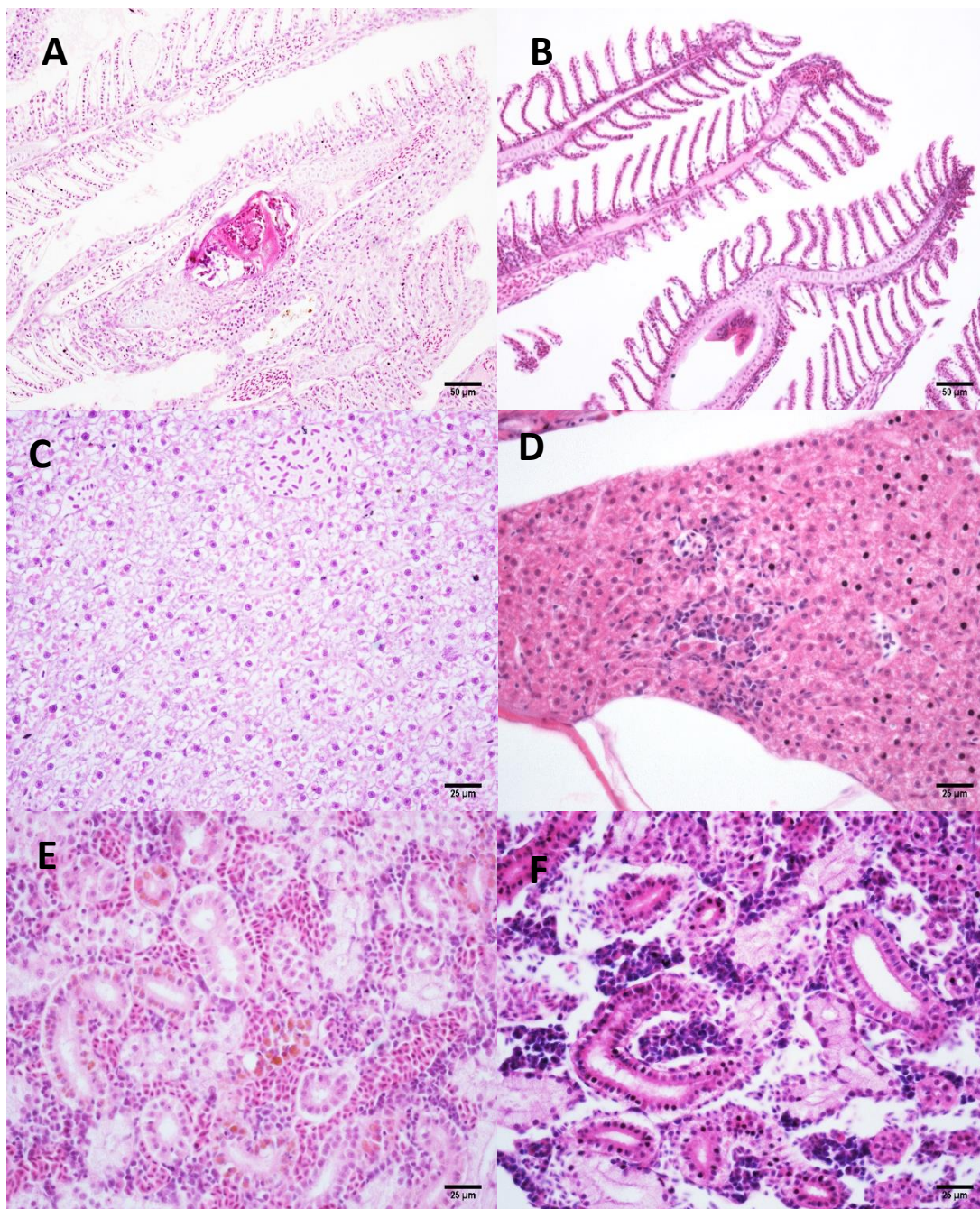


Fig. 3: Fotomicrografias de tecidos de *zebrafish*, ensaio ecotoxicológico. **A-** Brânquias, ruptura de células pilares, fusão de lamelas secundárias, hipertrofia de células interlamelares, condrocisto parasitário; **B-** Brânquias, ruptura de células pilares, dilatação vascular em lamelas secundárias, condrocisto parasitário; **C-** Fígado, espécime macho, degeneração vacuolar e gotículas hialinas hepatocelulares; **D-** Fígado, hepatite linfocítica focal, gotículas hialinas intracitoplasmáticas; **E-** Rim, depósitos de pigmentos castanhos intracitoplasmáticos em epitélio tubular proximal e intersticial; **F-** Rim, gotículas hialinas intracitoplasmáticas em epitélio tubular proximal. HE, barra com aumento microscópico. Fonte: Autoria própria.

As lesões histopatológicas das brânquias foram principalmente regressivas degenerativas (rp 2) e progressivas (rp 3) caracterizadas respectivamente pela ruptura de

células pilares e pelo processo de condrodisplasia com formação de condrocistos parasitários ao redor de metacercárias de trematódeos digenéticos associadas a encurtamento das lamelas secundárias e fusão lamelar; focos de aneurisma, hemorragia e edema ocorreram em menor frequência (rp 1). Tais lesões ocorreram em ambos os reservatórios GUA e ITU, sendo que as zonas com maior intensidade de lesões (maior índice de lesão por órgão) foi na barragem com diferença estatística entre as zonas do GUA ($p<0,0001$) e na zona fluvial de ITU com diferença estatística entre essa zona e a intermediária ($p=0,0003$) e a zona de barragem ($p=0,0001$). A Figura 4 apresenta a distribuição destes resultados em relação ao padrão de resposta nos reservatórios GUA e ITU, respectivamente.

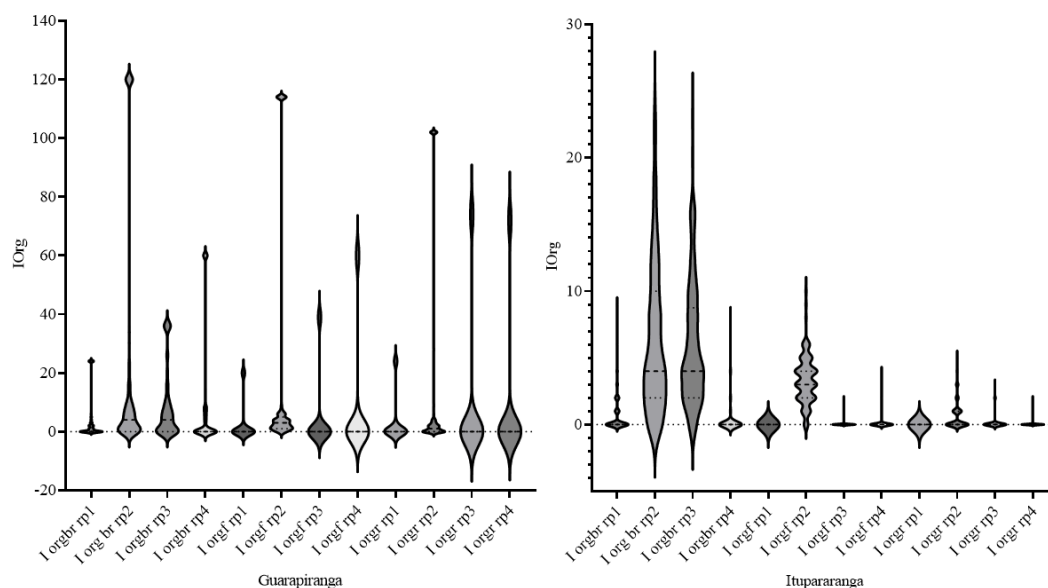


Fig. 4. Distribuição dos padrões de resposta nos órgãos brânquias, fígado e rins dos *D. rerio* nos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU). *Iorgbr – brânquias; Iorgf – fígado; Iorgr – rim. Fonte: Autoria própria.

As principais lesões diagnosticadas nas brânquias foram regressivas ligadas a presença de parasitos, que ocasiona alterações estruturais de epitélio e de estroma (eixo) e atrofia de lamelas secundárias nos dois reservatórios. Blazer e Gratzek (1985) descreveram como metacercárias nas brânquias de tretas e platis alteraram o eixo de condrócitos, causando tortuosidade e fusões nas lamelas primárias e, alterações no epitélio das lamelas secundárias próximas, como fusão.

As lesões histopatológicas do fígado foram principalmente degenerativas (padrão de resposta 2) caracterizadas por degeneração hepatocelular e depósitos de gotículas

hialinas (PAS positivas) e de pigmentos castanhos intracitoplasmáticos. Tais lesões ocorreram em ambos os reservatórios GUA e ITU, sendo que a zona com maior intensidade de lesões (maior índice de lesão por órgão) foi na barragem com diferença estatística entre as zonas do GUA ($p < 0,0001$). No ITU não houve diferença estatística entre as zonas. No GUA foi diagnosticado hepatite aguda linfocítica focal em dois *zebrafish*, sendo um da zona fluvial e outro da intermediária (figura 3D), na qual também foram diagnosticados foco de necrose hepatocelular em dois peixes.

A Figura 5 apresenta a distribuição dos resultados de IOrg para cada órgão analisado em relação ao padrão de resposta e as zonas nos reservatórios GUA e ITU, respectivamente.

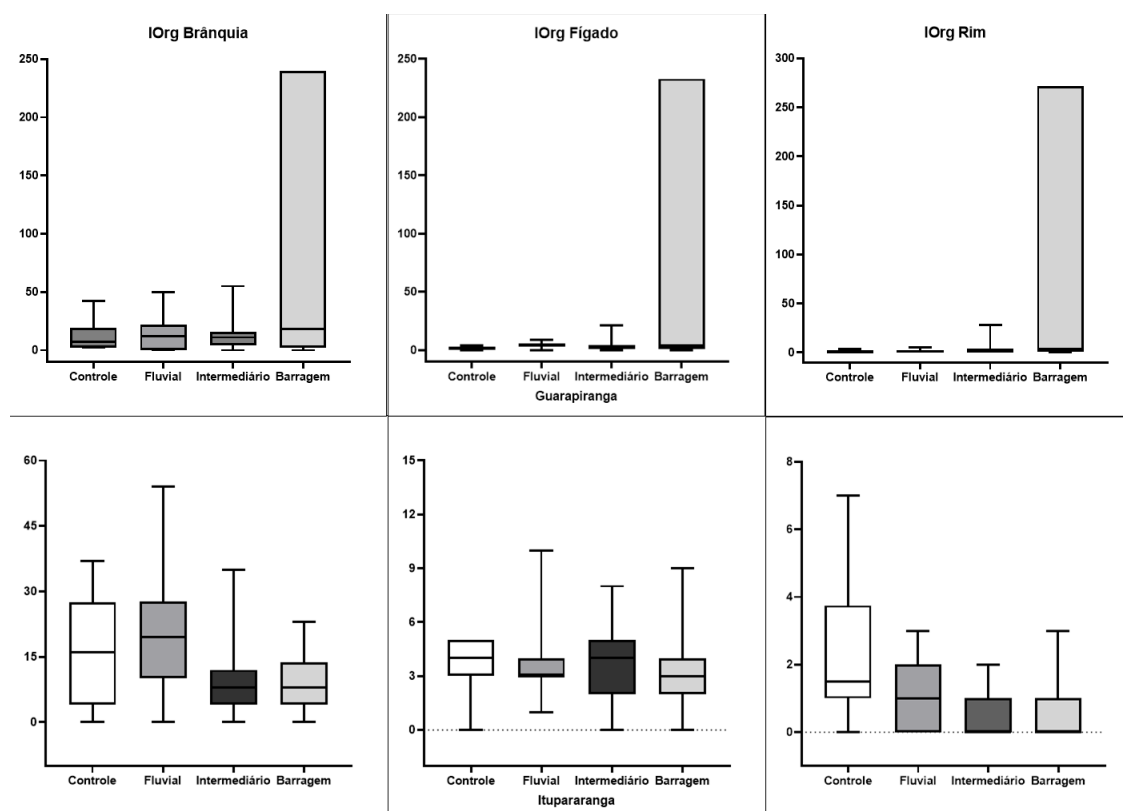


Fig. 5. Distribuição dos índices dos órgãos (IOrg) das brânquias, fígado e rins dos *D. rerio* segundo as zonas de amostrais e os grupos controles dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU). Fonte: Autoria própria.

Camargo e Martinez (2007) analisaram as lesões nos fígados de curimatás expostos *in situ* em um ribeirão urbano e diagnosticaram hepatócitos hipertrofiados, degeneração citoplasmática e nuclear, agregados de melanomacrófagos e até mesmo um caso de necrose focal em apenas 7 dias de exposição. Novaes et al (2018) avaliaram os fígados de *zebrafish* expostos a concentrações de Ni, onde foi relatado grande

vacuolização no parênquima com espaços entre os hepatócitos, além de núcleos picnóticos em hepatócitos localizados na periferia da degeneração vacuolar hepatocelular.

Os pigmentos castanhos nos hepatócitos não foram observados nos grupos controles, mas ocorreu em todas as zonas dos dois reservatórios. Foi utilizada coloração específica rodamina para verificar se eram pigmentos de cobre, mas a coloração específica foi negativa. Thabet et al. (2019) relataram pigmentos, como hemossiderina, nos hepatopâncreas de *Oreochromis niloticus* (tilápias) expostos a sedimentos e águas com metais tóxicos. Os autores também relataram que as principais alterações hepáticas foram regressivas, como degeneração hidrópica e vacuolização dos hepatócitos.

As lesões histopatológicas renais foram principalmente degenerativas (padrão de resposta 2) caracterizadas por depósitos de pigmentos castanhos e de gotículas hialinas intracitoplasmáticas em epitélio tubular. Tais lesões ocorreram em ambos os reservatórios GUA e ITU, sendo que a zona com maior intensidade de lesões (maior índice de lesão por órgão) foi na barragem com diferença estatística entre as zonas do GUA ($p < 0,0001$) e no ITU as lesões foram de menor intensidade que o grupo controle (Figura 5).

Naz et al. (2021) expuseram peixes da espécie *Catla catla* (carpa maior) a diferentes concentrações de Cu, Cd e a mistura destes e relataram agregados de melanomacrófagos, hipertrofia nuclear, lesão glomerular, dilatação do lúmen tubular e necrose celular tubular, o que difere das alterações microscópicas descritas por nós. Jordanova et al. (2017) analisaram os rins de peixes vardar chub (*Squalius vardarensis*) de três rios na Macedônia e relataram pigmentos de melanina, distribuídos por todo o tecido hematopoiético renal. Os autores afirmaram que as maiores agregados de pigmentos estavam nos peixes das áreas com maior concentração de metais tóxicos. Shah et al. (2021) analisaram os rins de carpas capim (*Ctenopharyngodon idella*) expostas a concentrações letais de 15%, 50% e 85% de Pb, Cr e Cu em 24, 48, 72 e 96 h e correlacionaram os efeitos das concentrações crescentes e o tempo de exposição maior, as lesões foram túbulos dilatados, vacuolização do epitélio tubular e degeneração hidrópica epitelial tubular. Os autores afirmaram que as lesões celulares evoluíram para degeneração hialina celular e presença de grânulos eosinofílicos intracitoplasmáticos. As lesões observadas no nosso ensaio diferem destes relatos, porém mostram que a exposição aos diferentes sedimentos ocasiona alterações similares renais e de baixa intensidade cuja interpretação carece de significado até o momento.

A tabela 3 apresenta as lesões histopatológicas e sua frequência em porcentagem de ocorrências nos animais em brânquias, fígado e rim dos diferentes pontos de coletas dos reservatórios Guarapiranga e Itupararanga.

Tabela 3. Frequência absoluta e relativa de conferência de lesões histopatológicas branquiais, hepáticas e renais em *D. rerio* expostos a sedimentos dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Ituparanga (ITU). * peixes sem o sexo definido. Fonte: Autoria própria.

	Lesões	GUA				ITU			
		Controle	Fluvial	Intermediário	Barragem	Controle	Fluvial	Intermediário	Barragem
		n=12 (%)	n=36 (%)	n=35 (%)	n=22 (%)	n=12 (%)	n=36 (%)	n=36 (%)	n=36 (%)
Brânquias	Congestão	0	7 (19,4)	9 (25,7)	4 (18,2)	3 (25)	7 (19,4)	6 (16,7)	9 (25)
	Aneurisma	5 (41,7)	9 (25)	8 (22,8)	5 (22,7)	1 (8,3)	6 (16,7)	4 (11,1)	3 (8,3)
	Hemorragia	0	0	4 (11,4)	0	0	1 (2,8)	0	2 (5,6)
	Edema	0	0	0	0	2 (16,7)	1 (2,8)	0	0
	Condrocistos	5 (41,7)	19 (52,8)	25 (71,4)	8 (36,4)	9 (75)	31 (86,1)	30 (83,3)	25 (69,4)
	Parasito	5 (41,7)	13 (36,1)	23 (65,7)	12 (54,5)	10 (83,4)	27 (75)	30 (83,3)	22 (61,1)
	Ruptura de células pilares	12 (100)	25 (69,4)	28 (80)	22 (100)	3 (25)	20 (55,6)	11 (30,6)	14 (38,9)
	Inflamação aguda	5 (41,7)	4 (11,1)	0	1 (4,5)	0	0	1 (2,8)	0
	Inflamação crônica	3 (25)	8 (22,2)	5 (14,3)	2 (9,1)	0	7 (19,4)	0	0
	Morte	0	0	0	14/36 (38,9)	0	0	0	0
Fígado		n=12	n=36	n=36	n=22	n=12	n=36	n=36	n=36
	Degeneração vacuolar	10 (83,4)	31 (86,1)	32 (88,9)	17 (77,3)	11 (91,7)	36 (100)	33 (91,7)	31 (86,1)
	Depósito de pigmento e gotículas hialinas	0	13 (36,1)	13 (36,1)	4 (18,2)	0	9 (25)	15 (41,7)	12 (33,3)
	Congestão	0	3 (8,3)	0	0	0	0	0	0
	Hepatite aguda	0	1 (2,8)	1 (2,8)	0	0	0	0	0
	Necrose	0	0	2 (5,6)	0	0	0	0	0
	Granuloma	0	0	0	0	1 (8,3)	0	0	0
	Parasito	0	1 (2,8)	0	0	3 (25)	1 (2,8)	6 (16,7)	2 (5,6)
	Morte	0	0	0	14/36 (38,9)	0	0	0	0
		n=12	n=36	n=35	n=22	n=12	n=36	n=36	n=36
Rim	Degeneração epitélio tubular	0	0	5 (14,3)	0	0	0	0	0
	Gotículas hialinas	5 (41,7)	13 (36,1)	17 (48,6)	10 (45,5)	10 (83,4)	16 (45,7)	4 (11,8)	3 (8,3)
	Depósito pigmento tubular	2 (16,7)	6 (16,7)	8 (22,8)	9 (40,9)	0	4 (11,4)	4 (11,8)	5 (13,9)
	Depósito pigmento glomérulo	0	0	0	0	0	0	1 (2,9)	0
	Depósito pigmento tecido hematopoiético	0	0	0	0	1 (8,3)	2 (5,7)	3 (8,8)	1 (2,9)
	Necrose	0	0	1 (2,9)	1 (4,5)	0	0	0	0
	Alteração estrutura tubular	0	0	0	0	0	0	0	1 (2,9)
	Edema intersticial	0	0	4 (11,4)	1 (4,5)	0	0	0	0
	Morte	0	0	0	14/36 (38,9)	0	0	0	0
	Proporção entre sexo dos animais (F/M)	8/4	20/16	15/21	13/09	09/03	16/19 1*	17/18 1*	18/18

Os ITots foram calculados considerando as lesões de brânquias, hepatocelulares e renais e permitiram comparar o estado de saúde dos *zebrafish* após exposição de 21 dias aos diferentes sedimentos. A tabela 4 apresenta os valores mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação do índices de saúde microscópicos (ITot) para cada zona de cada reservatório. O ITot para o GUA foi $102,42 \pm 230,32$, enquanto no ITU, o ITot médio foi $17,68 \pm 11,21$. O cálculo do ITot no GUA foi afetado pelos peixes que morreram durante o ensaio. A Figura 6 apresenta a distribuição dos ITots obtidos.

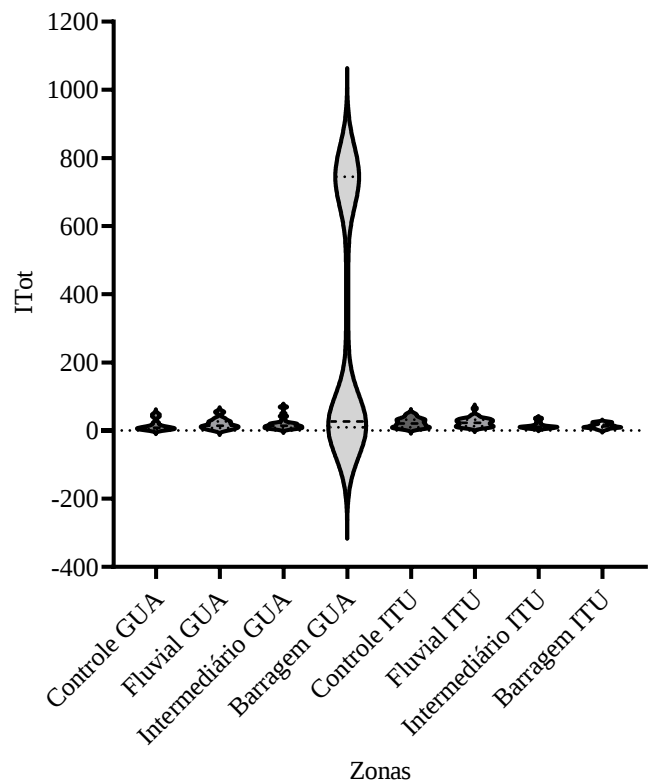


Fig. 6. Distribuição dos índices de saúde microscópico (ITot) dos *D. rerio* segundo as zonas de amostrais e os grupos controles dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU). Fonte: Autoria própria.

Tabela 4. Valores mínimo, máximo, média com seu respectivo desvio padrão e coeficiente de variação do índices de saúde microscópicos (ITot) observadas nos animais expostos aos sedimentos das zonas de amostrais e os grupos controles dos reservatórios Guarapiranga (GUA) e Itupararanga (ITU).

Reservatório	GUA				ITU			
	Controle	Fluvial	Intermediário	Barragem	Controle	Fluvial	Intermediário	Barragem
Média	22,50	24,19	14,03	13,19	14,58	19,17	19,36	298,00
Desvio-padrão	13,47	12,50	8,91	6,98	15,08	14,86	16,45	351,54
Máximo	48	65	37	26	48	55	70	745
Mínimo	6	7	4	0	4	0	2	1

Fonte: Autoria própria.

O valor do ITot da zona da barragem do GUA mostra valores elevados em comparação aos demais dados. As concentrações de Cu e alterações antrópicas nas proximidades da barragem, como ocupação do solo, lixiviação do solo e lançamento de esgoto domésticos contribuem para a qualidade e intensidade poluentes neste local. Semensatto e colaboradores (2021) salientaram que o descarte de esgoto doméstico bruto é a principal ameaça à qualidade do reservatório de GUA, porém não é o único, a perda de cobertura vegetal no entorno também afeta diretamente a qualidade e propicia a lixiviação do solo. Tais fatores podem estar relacionados com a qualidade do sedimento e consequente mortalidade de *zebrafish* ocorrida durante o ensaio toxicológico realizado.

A zona da barragem dos reservatórios são áreas mais sensíveis com relação aos metais, e em locais com aplicação de algicidas como vista no GUA, as concentrações destes metais tendem a serem maiores do que no restante do reservatório. O monitoramento frequente da qualidade da água é essencial para a saúde pública e proteção ambiental, estudos de biomonitoramento podem determinar áreas vulneráveis que necessitam de mais ações (Passos et al., 2022), como mostrados aqui por nós a zona da barragem. O aumento da densidade populacional em associação com as mudanças no uso do solo pode influenciar a entrada de substâncias químicas que interferem na qualidade da água e consequentemente na qualidade do sedimento e na saúde de peixes (Brito et al, 2018).

Os metais aqui analisados podem causar alterações teciduais por si só e analisados isoladamente nos peixes, porém eles não são os únicos elementos presentes nos sedimentos dos corpos hídricos e a análise em conjunto é complexa e pouco factível e reproduzível. No entanto, a observação do evento morte no ensaio conduzido por nós aliado as demais alterações histopatológicas de baixa intensidade apresentadas podem representar os danos teciduais que possivelmente ocorram em peixes expostos ou mantidos em condições ambientais similares as reproduzidas por nós. López-Doval et al. (2017) estudaram nutrientes, pesticidas e poluentes emergentes na Guarapiranga, como cocaína, atrazina e estradiol, e afirmaram que é necessário monitoramento constante neste reservatório, pois existem variações em relação a presença e concentração destas substâncias, ainda comentaram que a falta de saneamento e submoradias no entorno do reservatório contribuem para a degradação do reservatório, o que pode ter sido reproduzido nos ensaios com os diferentes sedimentos.

A utilização de histopatologia para avaliar respostas subletais foi interessante e se mostrou eficiente para apontar possíveis danos celulares, órgão mais acometido, ambiente com deterioração da qualidade dos corpos hídricos. No nosso ensaio, o fígado e o rim mostraram lesões subletais de baixa intensidade, por serem órgãos depuradores. Atli (2020) afirmou que os efeitos diretos do metal tóxico podem desencadear diferentes resposta, isso é devido à natureza de cada metal e como ele se comporta em diferentes tecidos. O autor também salienta que a utilização de biomarcadores de estresse oxidativo pode definir melhor os efeitos direto dos metais nos tecidos.

Em suma, os resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônicos demonstraram a ocorrência de efeitos tóxicos de baixa intensidade em todas as zonas amostradas nos diferentes tecidos analisados. A zona da barragem no GUA, que apresenta características de sedimento com maior concentração de Cu e Zn, foi a única que ocasionou mortalidade dos *zebrafish*, que foi a lesão máxima possível avaliada neste estudo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de ensaios ecotoxicológicos com *zebrafish* para avaliação da toxicidade de sedimentos dos reservatórios mostrou ser adequada, satisfatória e possibilitou diagnosticar e caracterizar efeitos letais e teciduais subletais em brânquias, fígado e rins. Os efeitos demonstrados mostraram que locais com alta interferência antrópica, como a utilização de sulfato de cobre como algicida em locais de captação de água para o abastecimento humano, exibem maior intensidade de lesões incluindo letalidade dos organismos testes. Os resultados mostrados e analisados reforçam que atividades antrópicas e de gestão de reservatórios precisam ser periodicamente revisadas e constantemente biomonitoradas, inclusive com a utilização de biomarcador de exposição de organismos às amostras ambientais com metais, como a análise histopatológicas de tecidos de peixes.

REFERÊNCIAS

Abe, F. R., Machado, A. A., Coleone, A. C., Cruz, C. da, Machado-Neto, J. G. (2019). Toxicity of Diflubenzuron and Temephos on Freshwater Fishes: Ecotoxicological Assays with *Oreochromis niloticus* and *Hyphessobrycon eques*. *Water Air Soil Pollut*, 230, 77. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4128-7>

Ali, H., Khan, E. (2018). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. *Environ Chem Lett*, 16, 903-917. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>

ANA – Agência Nacional de Águas (2011) Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Carlos Jesus Brandão et al. (Org.). SÃO PAULO: CETESB, Brasília: ANA, 326 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2013) NBR15470: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda e crônica - Método de ensaio com *Hyalella* spp. (Amphipoda) em sedimentos. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016a) NBR 15499: Ecotoxicologia aquática – toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2016b) NBR 15088: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda - método de ensaio com peixes. Rio de Janeiro.

Adams, W.; Blust, R.; Dwyer, R.; Mount, D.; Nordheim, E.; Rodriguez, P.H.; Spry, D. (2020) Bioavailability assessment of metals in freshwater environments: A historical review. *Environ Toxicol Chem*, v. 39, p. 48– 59.

Atli, G. (2020). How metals directly affect the antioxidant status in the liver and kidney of *Oreochromis niloticus*? An in vitro study. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 62, 126567. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020.126567>.

Baggio, H.; Horn, H.A. (2008). Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente no Rio do Formoso, Município de Buritizeiro – MG. *GEONOMOS*, 16(2): 91 - 98. DOI: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v16i2.87>

Barbosa, C. C., Calijuri, M. do C., Santos, A. C. A. dos, Ladwig, R., Oliveira, L. F. A. de, Buarque, A. C. S. (2021). Future projections of water level and thermal regime changes of a multipurpose subtropical reservoir (Sao Paulo, Brazil). *Science of the Total Environment*, 770, 144741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144741>

Bernet, D., Schmidt, H., Meier, W., Burkhardt-Holm, P. And Wahli, T. (1999). Histopathology in fish: proposal for a protocol to assess aquatic pollution. *Journal of Fish Diseases*, v. 22, n. 1, pp. 25-34. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2761.1999.00134.x>

Biamont-Rojas, I. E., Cardoso-Silva, S., Bitencourt, M. D., Santos, A. C. A. dos, Moschini-Carlos, V. Rosa, A. H., Pompêo, M. (2022) Ecotoxicology and geostatistical techniques employed in subtropical reservoirs sediments after decades of copper sulfate application. *Environ Geochem Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01362-1>

Blazer, V. S., Gratzek, J. B. (1985). Cartilage proliferation in response to metacercarial infections of fish gills. *Journal of Comparative Pathology*, 95(2), 273-280. [https://doi.org/10.1016/0021-9975\(85\)90013-1](https://doi.org/10.1016/0021-9975(85)90013-1)

Brito, F. M. de; Miraglia, S. G. E. K.; Semensatto, D. (2018) Ecosystem services of the Guarapiranga Reservoir watershed (São Paulo, Brazil): value of water supply and implications for management strategies. *International Journal of Urban Sustainable Development*, 10:49–59. doi: 10.1080/19463138.2018.1442336.

Campagna, A. F.; Fracácio, R.; Rodrigues, B. K.; Eler, M. N.; Fenerich-Verani, N.; Espíndola, E. L. G. (2008) Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*). *Brazilian Archives of Biology and Technology* v.51, p.193–201. doi:10.1590/s1516-89132008000100023

Cardoso-Silva, S., Mizaël, J. O. S. S., Frascareli, D., de Lima Ferreira, P. A., Rosa, A. H., Vicente, E., Figueira, R. C. L., Pompêo, M. L. M., Moschini-Carlos, V. (2021). Paleolimnological evidence of environmental changes in seven subtropical reservoirs based on metals, nutrients, and sedimentation rates. *Catena*, 206, 105432. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105432>

Camargo, M. M., Martinez, C. B. (2007). Histopathology of gills, kidney and liver of a Neotropical fish caged in an urban stream. *Neotropical ichthyology*, 5, 327-336. <https://doi.org/10.1590/S1679-62252007000300013>

Carvalho, C. dos S., Fernandes, M. N. (2019). Effects of copper toxicity at different pH and temperatures on the in vitro enzyme activity in blood and liver of fish, *Prochilodus lineatus*. *Mol Biol Rep*, 46, 4933-4942. <https://doi.org/10.1007/s11033-019-04944-y>

CCME. Canadian Council Of Ministers Of The Environment. (2001). *Protocol for the derivation of canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Prepared by the technical secretariat of the CCME task group on water quality guidelines, Ottawa, Canada, p. 35.

Djikanović, V., Skorić, S., Spasić, S., Naunovic, Z., & Lenhardt, M. (2018). Ecological risk assessment for different macrophytes and fish species in reservoirs using biota-sediment accumulation factors as a useful tool. *Environmental Pollution*, 241, 1167-1174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.054>

Escalante-Rojas, M. C., Tolussi, C. E., Gomes, A. D., Munoz-Penuela, M., Brambila-Souza, G., Branco, G. S., & Moreira, R. G. (2021). Integrated use of biomarkers to evaluate the reproductive physiology of *Astyanax fasciatus* and *Hoplias malabaricus* males (Teleostei: Characiformes) in polluted reservoirs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111502. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111502>

Ferreira, K. S., Rani-Borges, B., Santos, G. L. M., Cardoso-Silva, S., Sá, L. R. M. de, & Pompêo, M. L. M. (2021). Metals in the Sediments of Reservoirs: Is There Potential Toxicity?. *Sociedade & Natureza*, 33, e58794. <https://doi.org/10.14393/SN-v33-2021-58794>

Fracácio, R.; Rodriguês, B. K.; Campagna, A. F.; Verani, N. F.; Dornfeld, C. B.; Espíndola, E. L. G. (2009) *In situ* and laboratory evaluation of toxicity with *Danio rerio* Buchanan (1822) and *Poecilia reticulata* Peters (1859). *Acta Limnol. Bras.*, v. 21, n. 1, p. 111-122.

Frascareli, D., Beghelli, F. G. D. S., Silva, S. C. D., Moschini-Carlos, V. M. (2015). Heterogeneidade espacial e temporal de variáveis limnológicas no reservatório de Itupararanga associadas com o uso do solo na Bacia do Alto Sorocaba-SP. *Revista Ambiente & Água*, 10, 770-781. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1715>

Javed, M., Ahmad, I., Usmani, N., Ahmad, M. (2016). Studies on biomarkers of oxidative stress and associated genotoxicity and histopathology in *Channa punctatus* from heavy metal polluted canal. *Chemosphere*, 151, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.080>

Kamunde, C. N.; Wood, C.M. (2004) Environmental chemistry, physiological homeostasis, toxicology, and environmental regulation of copper, an essential element in freshwater fish. *Austral. J. Ecotoxicol.*, v. 10, pp. 1-20.

Kienle, C., Köhler, H. R., & Gerhardt, A. (2009). Behavioural and developmental toxicity of chlorpyrifos and nickel chloride to zebrafish (*Danio rerio*) embryos and larvae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(6), 1740-1747.

Kirsten, K.; Pompermaier, A.; Koakoski, G; Mendonça-Soares, S.; Costa, R. A. da; Maffi, V. C.; Kreutz, L. C.; Barcellos, L. J. G. (2021) Acute and chronic stress differently alter the expression of cytokine and neuronal markers genes in zebrafish brain. *Stress* 24:107–112. doi: 10.1080/10253890.2020.1724947

Leal, P. R.; Moschini-Carlos, V.; López-Doval, J. C.; Cintra, J. P.; Yamamoto, J. K.; Bitencourt, M. D.; Santos, R. F.; Abreu, G. C.; Pompêo, M. (2018) Impact of copper sulfate application at an urban brazilian reservoir: a geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 621-634

Leme, E., Silva, E. P., Rodrigues, P. S., Silva, I. R., Martins, M. F., Bondan, E. F., Bernardi, M. M., Kirsten, T. B. (2018). Billings reservoir water used for human consumption presents microbiological contaminants and induces both behavior impairments and astrogliosis in zebrafish. *Ecotoxicology and environmental safety*, 161, 364-373. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.009>

Li, X.F., Wang, P.F., Feng, C.L., Liu, D. Q., Chen, J. K., Wu, F. C. (2019). Acute Toxicity and Hazardous Concentrations of Zinc to Native Freshwater Organisms Under Different pH Values in China. *Bull Environ Contam Toxicol* 103, 120–126. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2441-2>

López-Doval, J.C.; Montagner, C.C.; Albuquerque, A.F.; Moschini-Carlos, V. Umbuzeiro, G.; Pompêo, M. (2017) Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: spatial

distributions and risk assessment. *Sci Total Environ.*, v. 575, p. 1307–1324. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.210.

Machado, A. A. de S., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C. (2016). Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Science of the Total Environment*, 541, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>

Machado, L. dos S., Dörr, F., Dörr, F. A., Frascareli, D., Melo, D. S., Gontijo, E. S. J., Friese, K., Pinto, E., Rosa, A. H., Pompêo, M. M., Moschini-Carlos, V. (2022). Permanent occurrence of *Raphidiopsis raciborskii* and cyanotoxins in a subtropical reservoir polluted by domestic effluents (Itupararanga reservoir, São Paulo, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, 29(13), 18653–18664. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16994-6>

Moore, J. L., Aros, M., Steudel, K. G., & Cheng, K. C. (2002). Fixation and decalcification of adult zebrafish for histological, immunocytochemical, and genotypic analysis. *Biotechniques*, 32(2), 296–298. <https://doi.org/10.2144/02322st03>

Nascimento, M. L. & Mozeto, A. A. (2008). Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 17, 269–278.

Naz, S., Hussain, R., Ullah, Q., Chatha, A. M. M., Shaheen, A., Khan, R. U. (2021). Toxic effect of some heavy metals on hematology and histopathology of major carp (*Catla catla*). *Environ Sci Pollut Res*, 28, 6533–6539. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10980-0>

Novaes, T. G. H. C. D. F.; Aureliano, B. C.; Moura, E. N. F.; Cavalcante, W.; Fracácio, R. (2018) Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais* (Online) n. 48, p.128–141. doi:10.5327/z2176-947820180329

Oliver, S. L., Ribeiro, H. (2016). Water Supply, Climate Change and Health Risk Factors: Example Case of São Paulo—Brazil. In: Leal Filho, W., Azeiteiro, U., Alves, F. (eds) *Climate Change and Health*. Climate Change Management. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24660-4_25

Passos, L. S., de Almeida, É. C., Villela, A., Fernandes, A. N., Marinho, M. M., Gomes, L. C., & Pinto, E. (2022). Cyanotoxins and water quality parameters as risk assessment indicators for aquatic life in reservoirs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 241, 113828. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113828>

Percie du Sert, N., Hurst, V., Ahluwalia, A., Alam, S., Avey, M. T., Baker, M., ... Würbel, H. (2020). The ARRIVE guidelines 2.0: updated guidelines for reporting animal research. *PLoS Biology*. 10.1371/journal.pbio.3000410

Pierangeli, G. M. F., Domingues, M. R., Choueri, R. B., Hanisch, W. S., Gregoracci, Bueno, G., Benassi, R. F. (2022). Spatial Variation and Environmental Parameters Affecting the Abundant and Rare Communities of Bacteria and Archaea in the Sediments of Tropical Urban Reservoirs. *Microb Ecol*. <https://doi.org/10.1007/s00248-022-02047-z>

Pompêo, M.; Padial, P. R.; Mariani, C. F.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; Silva, D. C. V. R. D.; de Paiva, T. C. B.; Brandimarte, A. L. (2013) Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochim. Bras.*, v. 27, n. 2, p. 104–119.

Pompêo, M. (2017). O Controle da Flora e Fauna Aquáticas pela Resolução CONAMA 467: Considerações Sobre a Normativa Brasileira. *Revista Do Departamento De Geografia*, 33, 24–35. <https://doi.org/10.11606/rdg.v33i0.121065>

Rajkumar, K. S., Sivagaami, P., Ramkumar, A., Murugadas, A., Srinivasan, V., Arun, S., Kumar, P. S., Thirumurugan, R. (2022). Bio-functionalized zinc oxide nanoparticles: Potential toxicity impact on freshwater fish *Cyprinus carpio*. *Chemosphere*, 290, 133220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133220>

Reddy, P. B., & Rawat, S. S. (2013). Assessment of aquatic pollution using histopathology in fish as a protocol. *International Research Journal of Environment Sciences*, 2(8), 79–82.

Rehman, M.; Liu, L.; Wang, Q; Saleem, M. H.; Bashir, S; Ullah, S.; Peng, D. (2019) Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environ Sci Pollut Res*, v. 26, 18003–18016. doi:10.1007/s11356-019-05073-6.

- Reis, D. P., Moreira, E. G. (2021). Determination of toxic elements in fish of the genus *Astyanax* consumed by artisanal fishermen of the District of Riacho Grande, São Bernardo do Campo city, Brazil. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 9(1A). <https://doi.org/10.15392/bjrs.v9i1A.1332>
- Reis, K. C. D., Capelo-Neto, J. (2022). Uso do peróxido de hidrogênio no controle de cianobactérias—uma perspectiva bioquímica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 27, 1-9. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200223>
- Salgado, L. D., Marques, A. E. M. L., Kramer, R. D., de Oliveira, F. G., Moretto, S. L., de Lima, B. A., Prodocimoe, M. M., Cestari, M. M., Azevedo, J. C. R. de, de Assis, H. C. S. (2021). Sediment contamination and toxic effects on Violet Goby fish (*Gobioides broussonnetii* - Gobiidae) from a marine protected area in South Atlantic. *Environmental Research*, 195, 110308. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110308>
- Saraiva, V. K., Nascimento, M. R. L. D., Palmieri, H. E. L., Jacomino, V. M. F. (2009). Avaliação da qualidade de sedimentos—estudo de caso: sub-Bacia do ribeirão Espírito Santo, afluente do rio São Francisco. *Química Nova*, 32, 1995-2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800003>
- Semensatto, D., Labuto, G., Zorzal-Almeida, S., McRae, D. V. (2021). Spatio-temporal changes in water quality in the Guarapiranga reservoir (São Paulo, Brazil): insights from a long-term monitoring data series. *Environ Monit Assess*, 193, 380. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09167-y>
- Shah, N., Khisroon, M., Shah, S. S. A. (2021). Metals distribution, histopathological alterations, and health risk assessment in different tissues of fish (*Ctenopharyngodon idella*). *Biological Trace Element Research*, 199(7), 2730-2752. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02373-8>
- Shaw, B. J., Al-Bairuty, G., Handy, R. D. (2012). Effects of waterborne copper nanoparticles and copper sulphate on rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): physiology and accumulation. *Aquatic Toxicology*, 116, 90-101. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.02.032>
- Silva, D. C. V. R., Araújo, C. V. M., Marassi, R. J., Cardoso-Silva, S., Neto, M. B., Silva, C.G., Ribeiro, R., Silva, F. T., Paiva, T. C. B., Pompêo, M. L. M. (2018). Influence of interspecific interactions on avoidance response to contamination. *Sci Total Environ*, 642:824–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.127>
- Singh, N., Saxena, B. (2020). Behavioral and morphological changes in fresh water fish, *Channa punctatus* under the exposure of Cadmium. *Environment Conservation Journal*, 21(3), 187–193. <https://doi.org/10.36953/ECJ.2020.21323>
- Thabet, I. A., Tawadrous, W. E., Samy, A. M. (2019). Pollution induced change of liver of *Oreochromis niloticus*: metals accumulation and histopathological response. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 2(2), 025-035. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2019.2.2.0020>
- Tolussi, C. E., Gomes, A. D. O., Kumar, A., Ribeiro, C. S., Nostro, F. L. L., Bain, P. A., De-Souza, G. B., Cuña, R. D., Honji, R. M., Moreira, R.G. (2018). Environmental pollution affects molecular and biochemical responses during gonadal maturation of *Astyanax fasciatus* (Teleostei: Characiformes: Characidae). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 147, pp. 926-934. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.056>
- USEPA. United State Environmental Protection Agency. (2010). *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils*. Retrieved from <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>
- Varanka, Z., Rojik, I., Varanka, I., Nemcsók, J., Ábrahám, M. (2001). Biochemical and morphological changes in carp (*Cyprinus carpio* L.) liver following exposure to copper sulfate and tannic acid. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 128(3), 467-477. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(01\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(01)00166-1)
- Velma, V., Vutukuru, S. S., Tchounwou, P. B. (2009). Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. *Reviews on environmental health*, 24(2), 129-146. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2009.24.2.129>
- Xu, Z., Cao, J., Qin, X., Qiu, W., Mei, J., & Xie, J. (2021). Toxic Effects on Bioaccumulation, Hematological Parameters, Oxidative Stress, Immune Responses and Tissue Structure in Fish Exposed to Ammonia Nitrogen: A Review. *Animals*, 11(11), 3304. <https://doi.org/10.3390/ani11113304>
- Zhu, L., Wang, T., Liu, J., Xu, S., Chen, X., Jiang, X. (2019). Metal distribution in sediments of a drinking water reservoir: influence of reservoir morphometry and hydrodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 9599-9609. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04424-7>

Zhang, C., Yu, Z.-G., Zeng, G.-M., Jiang, M., Yang, Z.-Z., Cui, F., Zhu, M.-Y., Shen, L.Q., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.*, 73, pp. 270-281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

Zheng, J. L., Yuan, S. S., Wu, C. W., & Li, W. Y. (2016). Chronic waterborne zinc and cadmium exposures induced different responses towards oxidative stress in the liver of zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 177, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.06.001>

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em vista a todos os dados levantados neste documento, é notável a necessidade de mudanças no modo de manejo e da gestão do recurso hídrico no Estado de São Paulo. Todos os quatro reservatórios estudados apresentaram algum nível de impacto antropogênico, que tendem a aumentar, caso não sejam tomadas decisões que salvaguardem a qualidade da água e do sedimento.

As análises dos sedimentos sugerem que os reservatórios Broa e Itupararanga tenham menor impacto antrópico, em relação aos reservatórios Guarapiranga e Rio Grande, o que foi concluído por meio das análises dos metais e de exposição crônica dos sedimentos ao peixe zebra. Porém, o reservatório ITU apresenta níveis de metais acima do valor de referência regional, sugerindo que a drenagem e a lixiviação da zona urbana e rural próxima deste corpo hídrico contribua para o aumento destes metais.

A entrada de esgotos e a lixiviação do solo no entorno dos corpos hídricos acarreta a degradação do ecossistema aquático, além disso, o uso e ocupação do solo influencia nas concentrações de determinados metais, como observado no capítulo 1. A concentração de matéria orgânica e partículas do sedimento $< 63\mu\text{m}$ podem determinar a biodisponibilidade dos metais para os organismos.

O manejo químico com sulfato de cobre nos reservatórios da RMSP precisa ser repensado, e o mais breve possível, pois os níveis de cobre estão tão elevados que influenciam diretamente a qualidade e a sobrevivência da biota aquática. Deve ser salientado, contudo, o reservatório Rio Grande também apresenta níveis preocupantes de outros metais além do cobre. Apesar que a maior presença não resultou em maior mortalidade dos peixes.

As análises de componentes principais das análises de sedimentos demonstraram uma divisão entre os reservatórios em grau de toxicidade teórica: Rio Grande>Guarapiranga>Itupararanga>Broa. Enquanto para os ensaios, a ordem foi diferente: Guarapiranga>Rio Grande>Itupararanga=Broa.

As avaliações de TEL e PEL mostraram que impactos antrópicos podem estar afetando os sedimentos dos reservatórios estudados levando a concentrações de alerta. No entanto, esses resultados fornecem uma avaliação ambiental em escala internacional, sendo necessário o desenvolvimento de índices nacionais, referente aos critérios sazonais do país, que sofrem pressões ambientais diferentes de outros locais.

Lesões histológicas de órgãos-alvo de metais se mostrou uma excelente ferramenta para avaliar os efeitos subcrônicos da exposição a metais em sedimentos superficiais.

A utilização de organismos para avaliar a toxicidade de matrizes ambientais podem auxiliar na tomada de decisão e a traçar objetivos que visem a recuperação desses ecossistemas aquáticos. Recomenda-se também que estudos futuros considerem os ensaios de toxicidade associados com biomarcadores de resposta, conjuntamente com as análises físico-químicas dos sedimentos.

PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DA TESE

Foram publicados um capítulo de livro e um artigo em periódico, que auxiliaram a fundamentação teórica desta tese.

Capítulo: A Ecotoxicologia Como Ferramenta Na Avaliação Dos Mananciais Da Região Metropolitana De São Paulo: Apresenta uma breve revisão sobre os reservatórios da RMSP e o histórico sobre as áreas de estudo, sob o olhar da gestão e manejo empregado realizados nos Reservatórios Guarapiranga e Billings. Disponível em: ASPECTOS DA ECOTOXICIDADE EM AMBIENTES AQUÁTICOS. ORGS: POMPEO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; LÓPEZ-DOVAL, J.C., cap. 12, p. 190-207. link: <http://ecologia.ib.usp.br/portal/ecotoxicidade/>

Artigo: Metais nos Sedimentos em Reservatórios: Há Toxicidade Potencial?: Avalia a toxicidade potencial dos sedimentos superficiais a biota através de índices de qualidade de sedimentos e determinar a heterogeneidade espacial de metais (Cr, Cu, Cd, Hg, Pb e Zn) nos testemunhos sedimentares em diferentes pontos do reservatórios Guarapiranga, Braço do Rio Grande e Billings. O intuito do estudo foi investigar o histórico da acumulação, baseando-se no fator de enriquecimento. Disponível em: PERIÓDICO SOCIEDADE & NATUREZA (QUALIS A2, ÁREA: CIÊNCIAS AMBIENTAIS). DOI: 10.14393/SN-V33-2021-58794 Recebido: 11 janeiro, 2021; Aceito: 23 junho, 2021; Publicado: 25 agosto, 2021. O anexo apresenta a capa do artigo.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

Resumo expandido

- Sedimentos do Reservatório Guarapiranga: Testemunho Do Manejo Do Recurso Hídrico. Em: 71ª Reunião Anual da SBPC;
- Análise de Metais no Sedimento do Reservatório Guarapiranga (SP). Em: IX Encontro Nacional de Pós-Graduação;
- Concentrações de Cobre nos Sedimentos do Reservatório Rio Grande/SP. Em: XVI Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia;

Resumo simples

- Ensaio De Toxicidade De Sedimentos Do Reservatório Guarapiranga Com Peixes. Em: XXVI Semana Científica Benjamin Eurico Malucelli (1º colocada - prêmio de melhor trabalho apresentado);
- Concentrações De Metais Tóxicos Nos Sedimentos Do Reservatório Guarapiranga. Em: III Seminário Conectando Peixes, Rios e Pessoas;
- Ensaio De Toxicidade Com *Danio rerio* De Sedimentos Do Reservatório Itupararanga. Em: III Seminário Conectando Peixes, Rios e Pessoas;
- Heterogeneidade Espacial De Arsênio Em Sedimentos Do Reservatório Itupararanga. Em: IV Seminário Conectando Peixes, Rios e Pessoas;

Anexo

A) Certificado de aprovação CEUA.



CERTIFICADO

Certificamos que a proposta intitulada **“Toxicidade de sedimentos superficiais de reservatórios paulistas: uma abordagem espacial”**, registrada com o nº 334/2018, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo e com a participação dos colaboradores Karen de Souza Ferreira (UNESP) e Lilian Rose Marques de Sá (FMVZ/USP), que envolve a produção, manutenção ou utilização de animais pertencentes ao filo Chordata, subfilo Vertebrata (exceto humanos), para fins de pesquisa científica encontra-se de acordo com os preceitos da Lei nº 11.794, de 08 de outubro de 2008, do Decreto nº 6.899, de 15 de julho de 2009 e com as normas editadas pelo Conselho Nacional de Controle da Experimentação Animal (CONCEA), e foi aprovada pela Comissão de Ética no Uso de Animais – CEUA do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, em reunião de 19 de março de 2019.

Vigência da autorização: 19/03/2019 a 30/03/2022

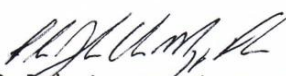
Finalidade: Pesquisa Científica

Espécie/linhagem: Peixe/*Danio rerio* (Zebrafish, paulistinha)

Nº de animais: 1.000 (M) e 1.000 (F) **Idade:** adulto **Total:** 2.000 animais

Origem: Distribuidor de peixes ornamentais R.R.P. Peixes, São Paulo - SP.

OBS.: Qualquer intercorrência ou alteração do projeto em andamento deverá ser previamente autorizada pela Comissão de Ética no Uso de Animais – CEUA-IB.


Prof. Dr. Pedro Augusto Carlos Magno Fernandes
Coordenador da Comissão de Ética no Uso de Animais



Rua do Matão - Travessa 14 - nº 221 - Cidade Universitária - São Paulo - SP

Metals in the Sediments of Reservoirs: Is There Potential Toxicity?

Karen de Souza Ferreira¹

Bárbara Rani-Borges²

Gustavo Laranjeira Melo Santos³

Sheila Cardoso-Silva⁴

Lilian Rose Marques de Sá⁵

Marcelo Pompéo⁶

Keywords:

Toxic metal
Guarapiranga
Billings
Rio Grande
Guidelines

Abstract

Metals are important recognized for their potentially toxic character to communities, in addition to being bioaccumulative in some organisms. In this work, the concentrations of cadmium, chromium, copper, lead, mercury, and zinc in sediments from three sampling points in the Billings, Guarapiranga, and Rio Grande reservoirs (São Paulo, Brazil) between the years 2008 and 2017 were evaluated. Data were compared to regional reference values, to local legislation, and to sediment quality values: threshold effect level (TEL), probable effect level (PEL), and Sediment Assessment Criteria (CQS). Billings reservoir sediment samples had the highest number of metals with contents above the reference values and above the PEL. There were high copper concentrations in the Guarapiranga and the Rio Grande reservoirs probably due to the management system currently in use, which is based on Copper Sulphate Pentahydrate. The data analyzed here indicate that the lack of regionalized indexes with background values and toxicity criteria for sediment, specific for each of these reservoirs, is a great problem for more accurate and predictive analysis. This study shows that the current contamination levels of the reservoir sediments are reducing the water.

1

¹Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, SP, Brazil. kferreira@unesp.br

²Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, SP, Brazil. barbara.rani-borges@unesp.br

³Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, SP, Brazil. gustavo.laranjeira@unesp.br

⁴Universidade Federal do Acre (UFAC), Rio Branco, AC, Brazil. she.cardosos@gmail.com

⁵Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brazil. liliansa@usp.br

⁶Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brazil. mpompeo@ib.usp.br