

THAÍS FABIANE GOMES MARTINS

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE POTENCIAL DE SEDIMENTO NO
RESERVATÓRIO ITUPARARANGA (SOROCABA – BRASIL) AOS
CLADÓCEROS *Daphnia similis* E *Ceriodaphnia dubia***

Sorocaba
2021

THAÍS FABIANE GOMES MARTINS

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE POTENCIAL DE SEDIMENTOS NO
RESERVATÓRIO ITUPARARANGA (SOROCABA – BRASIL) AOS
CLADÓCEROS *Daphnia similis* E *Ceriodaphnia dubia***

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins
Pompêo

Sorocaba
2021

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



M386a Martins, Thais Fabiane Gomes
Avaliação da toxicidade potencial de sedimentos no reservatório Itupararanga (Sorocaba – Brasil) aos cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* / Thais Fabiane Gomes Martins. -- Sorocaba, 2021
86 p. : tabs., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Marcelo Luiz Martins Pompêo

1. Ecologia aquática. 2. Limnologia. 3. Ecotoxicologia. 4. Reservatórios. 5. Sedimentos fluviais. 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.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação da Toxicidade Potencial de Sedimentos no Reservatório Itupararanga (Sorocaba – Brasil) aos Cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*

AUTORA: THAÍS FABIANE GOMES MARTINS

ORIENTADOR: MARCELO LUIZ MARTINS POMPÊO

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

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

Prof. Dr. ANDRÉ CORDEIRO ALVES DOS SANTOS (Participação por Parecer Circunstanciado)
Departamento de Biologia / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Câmpus de Sorocaba

Profª. Drª. SUELI IVONE BORRELY (Participação por Parecer Circunstanciado)
Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen/USP)

Sorocaba, 13 de agosto de 2021

Dedico este trabalho a todos os cientistas que foram infectados pelo coronavírus e não puderam finalizar suas pesquisas em decorrência dos problemas ocasionados pela Covid-19.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus Sorocaba, pela oportunidade de realizar este trabalho e a todos os docentes, bibliotecários e técnicos administrativos do Instituto de Ciência e Tecnologia, que cruzaram meu caminho e que de alguma forma contribuíram para eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida acadêmica.

Ao Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (USP) e ao departamento de Ecologia e Laboratório de Limnologia pela infraestrutura laboratorial e suporte oferecidos.

À Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e ao Setor de Ecotoxicologia Aquática, por serem sempre muito solícitos e receptivos e pela concessão dos organismos-teste utilizados neste trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo por ter me aceitado de braços abertos logo na primeira visita ao laboratório e por ter me conduzido ao mundo dos reservatórios de abastecimento público, agradeço a paciência e aos ensinamentos como docente e orientador. Obrigada por ter acreditado neste trabalho e em mim, quando eu mesma não acreditava.

A Dra. Sheila Cardoso e a Dra. Cláudia Hitomi Watanabe, agradeço imensamente pela ajuda, disponibilidade e paciência em todas às dúvidas que tive neste trabalho. Obrigada por me auxiliarem nos momentos que precisei.

A amiga M.^a Karen Ferreira, por ter me ensinado pacientemente todas as técnicas laboratoriais para esta pesquisa. Pela transmissão de todo seu conhecimento sobre microcrustáceos, por me acalmar em momentos de desespero e me fazer enxergar que coisas complexas, podem ser resolvidas de maneira simples. Agradeço imensamente pela dedicação e pelo seu tempo fornecido a mim durante toda a pesquisa. Sem você, eu não teria nem pensado em prestar o processo seletivo para o Programa. Logo, este trabalho não existiria sem a sua ajuda. Muito obrigada!

Ao amigo Me. Gustavo Laranjeira pelas inúmeras contribuições e colaborações neste trabalho, pelo seu cultivo incessante de microalgas para alimentar meus organismos. Aos momentos de descontração no laboratório, as muitas risadas e aos cafés horrivelmente fortes compartilhados nas tardes de trabalho, agradeço de coração (menos pelo café forte, aí é mentira).

Ao único e melhor peruano que conheço, Me. Ivan Biamont, pela sincera disposição em me ajudar sempre. Obrigada pela paciência e por todo o tempo dedicado a me passar seus conhecimentos, de maneira bilíngue, às vezes, até trílíngue, (pois eu que me vire para entender tantas línguas) nestes dois anos.

A amiga Dra. Bárbara Rani Borges, sem hífen, agradeço sempre pela paciência em me explicar setenta vezes a mesma coisa. Considerando o seu treinamento prévio comigo, já posso garantir que você será uma excelente professora. Pelas palavras de conforto e carinho nos momentos de desespero e pelos (muitos) puxões de orelha durante a realização deste trabalho, o meu muito obrigada. Agradeço por não me deixar desistir. E por último, porém não menos importante, agradeço aos meus pais, Pedro e Marlene, e a minha irmã, Sílvia, por não terem desistido de mim.

Apesar do momento pandêmico e dos inúmeros cortes de verbas, a Ciência RESISTE pela força de vontade daqueles que prezam por ela e a valorizam. A Ciência é de todos e para todos e a diferença que a colaboração faz em uma pesquisa é o diferencial neste trabalho, que leva o meu nome, mas não é só meu, é de todos aqueles que almejam pelo avanço da Ciência no país e pela sua continuidade, apesar de todos os percalços. Seguir no meio acadêmico, nem sempre será fácil, mas é por causa da Ciência que ainda estamos aqui. E não vamos desistir!

Muito obrigada!

RESUMO

Os reservatórios de abastecimento público são essenciais para a população, logo, é crucial que suas águas possuam qualidade satisfatória para o consumo. No entanto, o despejo de efluentes domésticos e industriais não tratados nos reservatórios atenuam a qualidade da água, que é facilmente contaminada e pode causar diversas patologias se ingerida sem um tratamento adequado. Além da água, os sedimentos apresentam diversas substâncias tóxicas, que podem estar biodisponíveis e contribuir para a contaminação da cadeia trófica dos organismos presentes nos corpos d'água. Desta forma, os ensaios ecotoxicológicos são ferramentas importantes na avaliação da toxicidade através da exposição de organismos-teste a contaminantes presentes no sedimento. Diante disso, objetivou-se avaliar a heterogeneidade espacial e a toxicidade dos sedimentos do reservatório Itupararanga, que sofre com degradação em seu entorno, devido ao intenso uso e ocupação do solo. Foram realizadas coletas em março de 2019, em nove pontos, em triplicata, distribuídos ao longo do eixo do reservatório. Quantificou-se os metais (As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) presentes nos sedimentos, matéria orgânica e granulometria. Através de ensaios ecotoxicológicos utilizando os microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* com o sedimento *in situ*, foram determinadas a toxicidade aguda e crônica, respectivamente, tendo sobrevivência e mortalidade como endpoint analisado. O tratamento estatístico dos testes definitivos foi feito através do programa TOXSTAT 3.5[®] e os dados dos ensaios de sensibilidade foi realizado através do programa Trimmed Spearman-Kärber Method[®] e os gráficos-controle foram feitos pelo método de interpolação. Os dados dos parâmetros físico-químicos do reservatório Itupararanga foram avaliados por estatística clássica e geoestatística, além do uso dos índices ecológicos, Fator de Contaminação (FC) e Índice de Geoacumulação (*I_{geo}*) e valores-guia de sedimentos, como TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). Os ensaios de sensibilidade dos organismos-teste foram validados para a realização dos testes definitivos com sedimentos. Através das análises de granulometria e matéria orgânica, foi possível determinar que o sedimento do reservatório deste estudo é predominantemente orgânico e que as frações de granulometria são variáveis ao longo do reservatório, mas cuja prevalência é de silte/argila. Foi identificado grau moderado de fator de contaminação e o sedimento foi classificado como ruim, para o *I_{geo}*. Dos elementos químicos analisados nos sedimentos o As e Cr, apresentaram valores acima do TEL em todos os pontos. O Cu, o TEL ficou acima apenas nos pontos próximo a área da barragem. Nenhum metal analisado ficou acima do PEL. Através da análise de componentes principais (ACP), foi possível identificar que o reservatório possui três zonas distintas, compartimentalizando dados variados nas zonas lóxicas, lênticas e na área da barragem. O uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica contribuem para o elevado aporte de metais e elevada retenção de material orgânico. O alto aporte de matéria orgânica, contribui para adsorção de metais e outros contaminantes, demonstrando o grau de interferência antrópica que o reservatório possui em seu entorno. Os testes ecotoxicológicos agudo e crônico, com *D. similis* e *C. dubia*, respectivamente, apresentaram toxicidade aguda em quatro pontos, distribuídos entre os três compartimentos e crônica em todos os pontos amostrados. Os resultados dos ensaios de toxicidade indicaram que a *D. similis* é mais sensível que a *C. dubia*, ao sedimento do reservatório Itupararanga. Os dados sugerem que o reservatório apresenta potencial de toxicidade em curto prazo à biota. É necessário maiores esforços em relação ao constante uso do solo em torno do reservatório, cujo impacto de ocupação tem influenciado diretamente na qualidade da água e do sedimento.

Palavras-chave: Cladóceros. Ecotoxicologia. Microcrustáceos. Reservatórios. Sedimento.

ABSTRACT

Water supply reservoirs are essential for population, so, it is crucial that your water has present optimal quality for dwellers. However, non-treated domestic and industrial sewage reduces water quality, which is easily polluted and it can cause diverse pathologies if ingested without the correct treatment. Beyond water, sediment shows many toxic substances, bioavailable and that can contribute to pollute the aquatic ecosystem's food chain. Thus, ecotoxicological assays are important means to assess the toxicity exposing test organisms to pollutants available in sediment. In this context, the research aimed to evaluate the sediment spatial heterogeneity and toxicity in Itupararanga reservoir, which undergoes a degradation in the surroundings, due to the severe land use. Sampling was performed in march 2019, in nine sites, in triplicate, distributed along the reservoir. Metals (As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) were quantified, organic matter and granulometry. Throughout ecotoxicological assays using *Daphnia similis* and *Ceriodaphnia dubia* with the in situ sediment, were determined the acute and chronic toxicity, respectively, having as an endpoint to survival and mortality. The final test statistic was performed in TOXSTAT[®] 3.5 software and the sensitivity assay data were analyzed in Trimmed Spearman-Kärber Method[®] and the control-graphics were carried out by interpolation. The Itupararanga reservoir's physiochemical data were evaluated by classic statistics and geostatistics, besides the ecological indices, Contamination Factor (CF) and Geoaccumulation Index (Igeo) and sediment guidelines values, such as TEL (Threshold Effect Level) and PEL (Probable Effect Level). The test-organisms sensitivity assays were validated for the final sediment tests. Through granulometric analyzes and organic matter, it was possible to determine that reservoir's sediment in this study is mainly organic and the granulometric fractions vary along the water body, but the prevalence is silt/clay. It has been identified that CF presents a moderate degree and the sediment was classified as bad, for Igeo. About the chemical elements analyzed in sediment, As and Cr, showed values above TEL in all sampling sites. Cu, TEL was slightly above in sites near the dam. None of the analyzed metals reached values above PEL. Throughout the Principal Component Analysis (PCA), it has been identified three different zones in the reservoir, compartmentalizing data in the lotic, lentic and dam areas. The land use within the basin contribute to a high contribution of metals and high organic retention. The high organic matter addition, contributes to metals and other contaminants adoption, demonstrating the reservoir surrounding's anthropic interference degree. The acute and chronic ecotoxicological tests, with *D. similis* and *C. dubia*, respectively, exhibit acute toxicity in four sites, distributed among the three compartments and chronic in all sites. The toxicity assay results imply that *D. similis* is more sensitive than *C. dubia*, to Itupararanga reservoir's sediment. Data suggest that the reservoir shows potential toxicity in short-term to biota. It is necessary major efforts related to constant land use around the reservoir, its occupation impact has influenced directly the water quality and sediment.

Key-words: Cladocerans. Ecotoxicology. Microcrustaceans. Reservoirs. Sediment.

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO

- Figura 1** - Características da compartimentalização horizontal em um reservatório, apresentando as zonas fluvial, de transição e lacustre (Wachholz, 2011, adaptado de Kimmel et al., 1990).21
- Figura 2** - Origem do nome e conceito de Ecotoxicologia, segundo Blaise (1984).27

CAPÍTULO I

LAND USE, SPATIAL HETEROGENEITY OF ORGANIC MATTER, GRANULOMETRIC FRACTIONS AND METAL COMPLEXATION IN RESERVOIR SEDIMENTS

- Figure 1.** Itupararanga reservoir location and sampling stations (S1 – S9). The first image represents the map of the state of São Paulo, including the city of Sorocaba, where the reservoir is located. The entire length of the Itupararanga reservoir is highlighted, indicating the stations where the sediment collection was performed.40
- Figure 2.** Land use classification map in the Environmental Protection Area (EPA) of Itupararanga. The land use classification shapes were defined proportionally throughout the imagery obtained by remote sensing.44
- Figure 3.** Map of the organic matter (OM, %) distribution. The colors of the map represent the percentage of organic matter found along the reservoir, according to the organic matter amount assessed. The areas where no sampling collection occurred were filled according to the interpolation of data applied through geostatistics.45
- Figure 4.** Particle size (%) composition of surface sediments at each sampling station (S). The graph shows the percentage of coarse sand, fine sand and silt/clay at each sampling station, divided into dam area, transition zone and reservoir's entrance zone.46
- Figure 5.** Altimetric map of Itupararanga reservoir, maximum depth: blue zones (800.19 - 806.91). The map shows the Itupararanga reservoir's depth, in meters, in order to evaluate the relationship between the granulometric fractions and the depth at which the sampling collections were performed.48
- Figure 6.** Principal component analysis (PCA) of metal samples and percentage distribution of organic matter and granulometry. The PCA shows the separation among the sampling collection stations (S), through the components 1 and 2, correlating the OM and the granulometric fractions with the metal concentrations present in the reservoir.50

CAPÍTULO II

EFEITOS TOXICOLÓGICOS EM *Daphnia similis* E *Ceriodaphnia dubia* A SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE CONTAMINADOS POR METAIS

Figura 1- Localização espacial do reservatório de Itupararanga (Sorocaba - Brasil) e dos pontos de amostragem nas áreas de entrada, zona de transição e barragem.	62
Figura 2 - Distribuição de frações inorgânicas (%) nas amostras de sedimentos, em cada ponto de coleta.....	68
Figura 3 - Análise de componentes principais (ACP), correlacionando os parâmetros físicos e químicos do sedimento.	70
Figura 4 - Dados do ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> para amostras de sedimento do reservatório de Itupararanga, apresentando a porcentagem de sobrevivência para cada ponto de coleta.	71
Figura 5 - Dados do ensaio de toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> para amostras de sedimento do reservatório de Itupararanga, apresentando a sobrevivência para cada ponto de coleta.....	72

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO

Tabela 1 - Resumo dos índices utilizados para avaliar o grau de contaminação dos metais...25

CAPÍTULO I

LAND USE, SPATIAL HETEROGENEITY OF ORGANIC MATTER, GRANULOMETRIC FRACTIONS AND METAL COMPLEXATION IN RESERVOIR SEDIMENTS

Table 1. Sampling stations (S) location and depth (m) at the Itupararanga reservoir (São Paulo State, Brazil).41

Table 2. Spatial variation of concentration of Copper (Cu), Chromium (Cr), Nickel (Ni), Lead (Pb) and Zinc (Zn) (mg kg^{-1}) in sediments of the Itupararanga Reservoir (São Paulo State, Brazil), standard deviation, coefficient of variation and regional reference values (RRV) (Cardoso-Silva et al., 2021).48

CAPÍTULO II

EFEITOS TOXICOLÓGICOS EM *Daphnia similis* E *Ceriodaphnia dubia* A SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE CONTAMINADOS POR METAIS

Tabela 1 – Metodologias utilizadas nas análises físicas e químicas das amostras de sedimento do reservatório Itupararanga.62

Tabela 2 - Concentração média e desvio padrão para os metais para cada ponto de coleta, máximo, mínimo, coeficiente de variação (CV) (%), com seus respectivos valores de referência, TEL, PEL, fator de contaminação (FC) e índice de Geoacumulação (Igeo). 67

Tabela 3 - Porcentagem de matéria orgânica (%) e profundidade (m) de cada ponto de coleta. 69

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	16
INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO	17
1 INTRODUÇÃO GERAL	18
2 REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 RESERVATÓRIOS: SISTEMAS COMPLEXOS	20
2.2 IMPACTOS DA CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS EM RESERVATÓRIOS	22
2.3 ÍNDICES QUANTITATIVOS COMO FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO DO SEDIMENTO	23
2.4 A ECOTOXICOLGIA AQUÁTICA COMO FERRAMENTA INDICADORA DE POLUENTES SOBRE O ECOSSISTEMA.....	26
2.5 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS E USO DE ORGANISMOS-TESTE	27
2.5.1 Testes de toxicidade aguda	29
2.5.2 Testes de toxicidade crônica.....	30
2.5.3 Ensaio em escala micro e mesocosmo	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
CAPÍTULO I	37
LAND USE, SPATIAL HETEROGENEITY OF ORGANIC MATTER, GRANULOMETRIC FRACTIONS AND METAL COMPLEXATION IN RESERVOIR SEDIMENTS	37
ABSTRACT	38
1. INTRODUCTION	39
2.1. STUDY AREA	40
2.2. SAMPLING DESIGN	41
2.3. LAND USE CLASSIFICATION	41
2.4. ORGANIC MATTER DETERMINATION.....	41
2.5. GRANULOMETRIC ANALYSIS	42
2.6. METAL CONCENTRATIONS	42
2.7. STATISTICAL ANALYSIS	42
3.1. ANALYSIS OF LAND USE IN THE ENVIRONMENTAL PROTECTION AREA (EPA) OF ITUPARARANGA RESERVOIR (BRAZIL)	43
3.2. SPATIAL DISTRIBUTION OF ORGANIC MATTER IN SEDIMENTS	44
3.3. PARTICLE SIZE ANALYSIS	46
3.4. WATER COLUMN DEPTH.....	47

3.5. METAL COMPLEXATION	48
REFERENCES	53
CAPÍTULO II.....	59
EFEITOS TOXICOLÓGICOS EM <i>DAPHNIA SIMILIS</i> E <i>CERIODAPHNIA DUBIA</i> A SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE CONTAMINADOS POR METAIS.....	59
RESUMO.....	59
1 INTRODUÇÃO	60
2 METODOLOGIA.....	61
2.1 ÁREA DE ESTUDO	61
2.2 COLETAS E ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SEDIMENTO.....	62
2.3 FATOR DE CONTAMINAÇÃO E ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO	62
2.4 CULTIVO DOS ORGANISMOS-TESTE	63
2.5 TESTES ECOTOXICOLÓGICOS COM SEDIMENTOS	64
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	65
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
3.1 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	66
3.2 TESTES DE TOXICIDADE COM AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	70
4 CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
CONCLUSÃO GERAL	79
APÊNDICES	80
APÊNDICE A - DADOS BRUTOS DO ENSAIO DE QUALIDADE COM A ÁGUA NATURAL PROVENIENTE DO LAGO DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	80
APÊNDICE B – PREPARO DO MEIO MS	81
APÊNDICE C – PREPARO DA ÁGUA RECONSTITUÍDA.....	82
APÊNDICE D – CONTROLE DE SENSIBILIDADE PARA <i>DAPHNIA SIMILIS</i>	83
APÊNDICE E - CONTROLE DE SENSIBILIDADE PARA <i>CERIODAPHNIA DUBIA</i>.....	84
APÊNDICE F - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>D. SIMILIS</i> COM AMOSTRAS DA REPRESA DE ITUPARARANGA	85

**APÊNDICE G - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ENSAIO DE TOXICIDADE
CRÔNICA COM *C. DUBIA* COM AMOSTRAS DA REPRESA DE ITUPARARANGA**

.....86

APRESENTAÇÃO

As represas são ecossistemas artificiais de importante valor econômico, social e ambiental, que são fortemente influenciadas por ações antrópicas. Desta maneira, a presente dissertação visou avaliar a qualidade do sedimento do reservatório Itupararanga, através de uma perspectiva de análise integrada a parâmetros físicos e químicos dos sedimentos e biológicos, por meio de ensaios ecotoxicológicos com os cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, a fim de avaliar o potencial de toxicidade do sedimento desse reservatório.

O trabalho foi estruturado em formato de artigos e texto integrador, que envolve a introdução e o referencial teórico, seguido dos manuscritos dispostos em capítulos, sendo um deles já aceito para publicação.

O Capítulo I, intitulado *Land use, spatial heterogeneity of organic matter, granulometric fractions and metal complexation in reservoir sediments* objetivou avaliar a distribuição de matéria orgânica do reservatório Itupararanga através da aplicação de geoestatística e a sua relação com a complexação de metais (Crômio, Cobre, Chumbo, Manganês, Níquel e Zinco), considerando o uso e ocupação do solo do entorno do reservatório.

O Capítulo II, intitulado *Efeitos toxicológicos em Daphnia similis e Ceriodaphnia dubia a sedimentos de água doce contaminados por metais* foi avaliado o potencial tóxico dos metais (Arsênio, Crômio, Cobre, Manganês, Níquel, Chumbo e Zinco) presentes nos sedimentos do reservatório Itupararanga à microcrustáceos, além de aplicar índices ecológicos para abordar as características de contaminação dos sedimentos.

Os sedimentos representam uma parte fundamental dos ecossistemas aquáticos para a compreensão entre as interações de substâncias tóxicas com a água, sejam os poluentes de origem antrópica ou natural. Neste trabalho, a principal hipótese ao se utilizar dois cladóceros provenientes de coluna d'água em testes ecotoxicológicos com sedimentos, é de que dafnídeos ingerem partículas de sedimentos contendo compostos tóxicos que, mesmo em pequenas quantidades, podem ser nocivos. Espera-se mostrar que a metodologia aplicada, pode caracterizar e identificar toxicidade local, para a implementação de ações de prevenção de impacto nos múltiplos usos de reservatórios.

INTRODUÇÃO GERAL E REFERENCIAL TEÓRICO¹

¹ Parte do referencial teórico deste trabalho integra o capítulo intitulado *Bioindicadores para Avaliação do Impacto Ambiental em Ecossistemas Aquáticos e os Efeitos dos Contaminantes sobre Organismos Aquáticos*, presente no livro em fase final de edição, cujo título é *Aspectos da Ecotoxicidade em Ambientes Aquáticos*, organizado por Pompêo, M., Moschini-Carlos, V. e López-Doval, J.C.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, um dos principais problemas dos ecossistemas aquáticos é o constante despejo de resíduos de origem industrial e urbana, principalmente em reservatórios de abastecimento público, que sofrem com fonte de poluição difusa do entorno, além da deposição atmosférica de compostos de nitrogênio oxidado da queima de combustíveis fósseis e dispersão indevida de agrotóxicos e de substâncias químicas oriundas do tratamento de água residuárias que são dispostas nas represas (BEGHELLI et al., 2015; SERRANO et al., 2017). Conseqüentemente, compostos químicos se acumulam no ambiente, podendo ser detectados nas camadas mais rasas de interface da água, ameaçando a biota aquática e a qualidade da água (MOZETO e ZAGATTO, 2008).

Considerando a grande demanda de água e o crescimento populacional em grandes centros urbanos, principalmente com a ocupação indevida em torno das bacias hidrográficas, a qualidade das represas vem sendo comprometida pelos seus múltiplos usos e pela falta de conhecimento e controle de substâncias potencialmente poluidoras que entram no sistema (BEGHELLI et al., 2015). A manutenção da qualidade destes sistemas envolve constante monitoramento e avaliações de análises de água e sedimento, a fim de garantir um tratamento eficiente e de qualidade para a população (MOZETO e ZAGATTO, 2008; RAND et al., 1995).

Os ecossistemas aquáticos são ambientes heterogêneos e, são conhecidos pelas inúmeras variações que sofrem ao longo do ano, alternando suas características químicas e físicas, quanto às interações biológicas entre a biota local, podendo tais variações causar desequilíbrio no ecossistema e conseqüente transformações físico-químicas na água e nos sedimentos (ABESSA et al., 2012; DOWNING, 1991). Nesses ambientes altamente enérgicos e complexos, é necessário compreender a dinâmica entre a água, o sedimento e a biota aquática, a fim de elucidar os efeitos que ações antrópicas acarretam ao sistema.

Para Esteves e Camargo (2011), a qualidade do sedimento tem tanta importância quanto à qualidade da água quando se trata de avaliar o nível de poluição de corpos hídricos, uma vez que os despejos que ocorrem in natura se depositam no fundo dos rios e ao longo do tempo podem acumular substâncias tóxicas que retornaram a coluna d'água, contaminando a biota aquática.

Nesse contexto, a ecotoxicologia aquática tem se tornado uma ciência cada vez mais fundamental para avaliar a interação de substâncias tóxicas com o meio ambiente e o nicho ecológico local (COSTA et al., 2008). A ecotoxicologia tem a vantagem de abranger o uso de diversos organismos e substâncias químicas, através de ensaios de toxicidade, utilizando

organismos-teste sensíveis ou tolerantes a determinadas substâncias, possibilitando assim, detectar os efeitos tóxicos presentes em um ecossistema aquático (RAND et al., 1995). Os ensaios ecotoxicológicos consistem na exposição de organismos a diferentes diluições de uma amostra de água, sedimento ou contaminante a ser analisado, com o intuito de avaliar diversas respostas, como: sobrevivência, crescimento e reprodução (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008).

A concentração de substâncias tóxicas e seus processos de transformações e transportes no ambiente aquático, podem se externar em diferentes níveis de organização biológica, gerando dinâmicas próprias de acordo com as características de cada indivíduo, população e comunidade (COSTA et al., 2008). Devido à complexidade e vulnerabilidade dos ecossistemas aquáticos frente ao contínuo despejo de poluentes, os ensaios de toxicidade têm se mostrado uma excelente ferramenta ao avaliar os efeitos que o acúmulo de poluentes pode causar na dinâmica ecológica desses ambientes (COSTA et al., 2008).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Reservatórios: sistemas complexos

Os reservatórios são lagos artificiais, de alta complexidade espacial e temporal, construídos através do barramento de rios, bloqueando e alterando o fluxo natural de água de um corpo hídrico já existente e apresentam características limnológicas que permeiam entre ambientes lóticos e lênticos (BEGHELLI et al., 2015; THORNTON et al., 1990). Contudo, esses sistemas, que são represados para criarem um ambiente novo, tem seu comportamento alterado de acordo com o tempo, morfologia e posição dentro da bacia hidrográfica, além de estarem submetidos constantemente à eventos hidrológicos e alterações no clima e interferência de seus múltiplos usos (STRAŠKRABRA e TUNDISI, 2000).

Por serem planejados e construídos de forma a regular o fluxo de água, e apresentar longo período de residência, reservatórios possuem características deposicionais de sedimento, que influenciam diretamente na dinâmica geral do ecossistema (ESTEVES e GUARIENTO, 2011; TUNDISI et al., 2008). Segundo Tundisi et al. (2008), a construção de represas promove a regulação da corrente de água, elevando as condições para um ambiente lacustre, tais mudanças alteram significativamente as propriedades físicas e químicas do ambiente aquático e em seus componentes biológicos, como as populações e comunidades, gerando consequente impacto nas bacias hidrográficas.

As progressivas alterações que ocorrem devido ao represamento, podem levar o sistema a apresentar particularidades físicas, químicas e biológicas, estabelecendo seções distintas ao longo do leito. Desta maneira, Kimmel et al. (1990) definiram, teoricamente, três zonas distintas capazes de caracterizar reservatórios artificiais: fluvial, de transição e lacustre. Sendo que o compartimento corresponde a zona fluvial é definido como um ambiente lótico, caracteriza-se por movimento da coluna d'água em direção à montante; a zona lacustre tem-se a barragem; e, a zona intermediária, localizada entre ambas as zonas se define como zona de transição. A proporção entre cada zona dentro do sistema, vai depender das características morfométricas do reservatório (Figura 1).

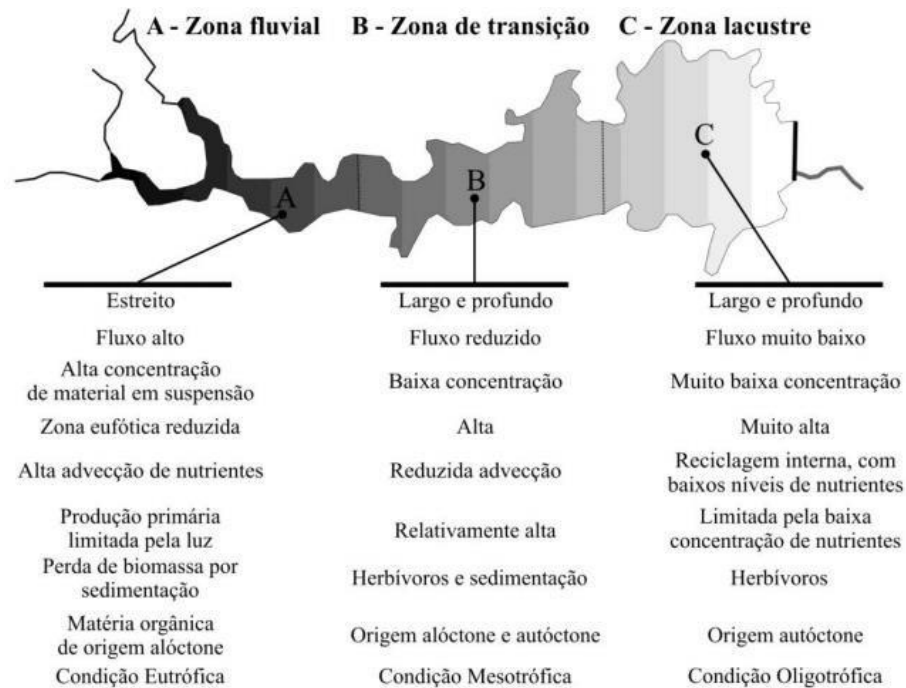


Figura 1 - Características da compartimentalização horizontal em um reservatório, apresentando as zonas fluvial, de transição e lacustre (Wachholz, 2011, adaptado de Kimmel et al., 1990).

O estado de São Paulo apresenta cerca de 100 reservatórios de médio e grande porte – existem milhares de pequeno porte e que não são monitorados –, que são atualmente utilizados para diversos fins e são monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) constantemente, com foco na qualidade ao abastecimento público e na preservação das comunidades aquáticas (SÃO PAULO, 2006). Compreender o processo de sedimentação e as substâncias tóxicas que são frequentemente depositadas neste ambiente é de extrema importância para se caracterizar a qualidade da água e da vida dos organismos que habitam este ecossistema, assim como gerenciar estratégias mais eficientes de conservação do uso de reservatórios para abastecimento público (TUNDISI et al., 2008).

Quando ocorre a interação de compostos presentes no sedimento com a coluna d'água, ocorrem transformações que podem levar a alterações químicas e físicas, levando as comunidades biológicas a sofrerem diversos impactos pela forma que as substâncias xenobióticas são metabolizadas (ARAÚJO et al., 2008; ESTEVES e GUARIENTO, 2011). Assim, o estudo dos sedimentos, com a sua associação física e química com o ecossistema e os organismos aquáticos, são essenciais para compreender a influência que o despejo de cargas pode afetar toda a dinâmica ecológica dos reservatórios (ARAÚJO et al., 2008; ESTEVES e CAMARGO, 2011).

2.2 Impactos da contaminação de sedimentos em reservatórios

Para Esteves e Camargo (2011), o sedimento é resultante da interação de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no ecossistema aquático. O sedimento tem um papel significativo nos ecossistemas aquáticos, sendo fontes de decomposição de matéria orgânica e de compostos químicos inorgânicos que tendem a se concentrar nesta matriz, prejudicando o ecossistema e os organismos presentes neste habitat (HOFFMAN et al., 2003).

Por se tratar de um ambiente dinâmico, os compostos presentes no ecossistema aquático podem ser do tipo persistentes e com o tempo podem sofrer transformações abióticas, através de reações com as moléculas de água presente na coluna d'água, oxidação ou redução de elétrons presentes nas substâncias e reações causadas por fotólise (intermediadas pela presença de fótons de luz) (RAND et al., 1995) e transformações bióticas, onde ocorre a transformação dos contaminantes presentes no ecossistema em substâncias de mais fácil degradação pelos próprios organismos presentes no ecossistema (MOZETO e ZAGATTO, 2008; RAND et al., 1995).

Espécies bentônicas de macro e microinvertebrados que habitam abaixo do sedimento, em zonas anóxicas, também podem contribuir para alterar a circulação de espécies iônicas presentes em contaminantes depositados no fundo de mananciais, através da bioturbação do sedimento (tubos), transportando complexos dissolvidos para a coluna d'água (BURTON et al., 2002).

Por outro lado, o sedimento também pode ser uma fonte de nutrientes para a coluna d'água através da sinergia constante que ocorre no ambiente e de nutrientes presentes na interface sedimento-água (RAND et al., 1995). Nesse contexto, o sedimento também pode contribuir para o equilíbrio do grau de trofia de ecossistemas aquáticos (ESTEVES e CAMARGO, 2011).

Por se tratar de um compartimento que acumular variadas substâncias, o sedimento é um relevante indicador de poluição em reservatórios, já que as análises químicas da água nem sempre detectam as substâncias presentes no ecossistema, já que determinados contaminantes não permanecem solúveis após serem despejados em corpos d'água (ESTEVES e CAMARGO, 2011). Apesar de fortemente recomendada, as análises químicas dos contaminantes presentes no sedimento não é fonte única da indicação de efeitos tóxicos que podem ocorrer aos organismos presentes no ambiente (ARAÚJO et al., 2008; ESTEVES e CAMARGO, 2011). Para tanto, também são necessárias outras abordagens para se avaliar a qualidade dos

sedimentos, dentre elas: testes de toxicidade, que fornecem significado toxicológico às análises químicas e análise das estruturas das comunidades bentônicas, que contribuem para a compreensão dos efeitos dos poluentes correlacionados aos efeitos de toxicidade causados nos organismos (ARAÚJO et al., 2008).

Para a avaliação de sedimentos são seguidas três etapas propostas por Long e Chapman (1985), sendo eles: avaliar se o sedimento está contaminado, avaliar a possível toxicidade no sedimento a organismos a ele expostos e detectar a presença de toxicidade in situ. Esses elementos são conhecidos como a "Tríade de Qualidade de Sedimentos" (TQS). Hoje, a abordagem proposta pela TQS é integrada a análises químicas e físicas do sedimento, como análise da concentração de metais e do teor de matéria orgânica presentes no sedimento e análises fisiológicas, combinadas com a ecotoxicidade e a biologia de organismos para a compreensão dos efeitos decorrentes da contaminação de sedimentos (ARAÚJO et al., 2008; ESTEVES e CAMARGO, 2011).

2.3 Índices quantitativos como ferramenta de avaliação do sedimento

Os índices ecológicos no estudo de avaliação de contaminação ambiental, são utilizados para quantificar o grau de qualidade dos sedimentos para usos múltiplos dos reservatórios. As diferentes variáveis geoquímicas presentes nos sedimentos, podem ser calculadas através da normalização de dados, utilizando-se elementos normativos, como o alumínio (Al), ferro (Fe), lítio (Li), escândio (Sc), manganês (Mn) ou outros elementos transportadores de metais em sedimentos, tais como, minerais de argila, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos. (ALOUPI e ANGELIDIS, 2001; COVELLI e FONTOLAN, 1997; HO et al., 2012; LIN et al., 2008; LIU et al. 2005). Entretanto, alguns desses elementos apresentam limitações, como teores muito baixos ou suscetibilidade a reações devido a atividades antropogênicas (HO et al., 2012).

Elementos como o Al e o Fe, são os mais comumente encontrados na literatura no processo de normalização, principalmente por possuírem concentração natural elevada, são elementos instáveis e pouco sensível a fontes antrópicas (SCHIFF e WEISBERG, 1999). O Al é preciso, instável e possui elevada abundância natural (HO et al., 2012) e o Fe pode ser utilizado com uma investigação preliminar quanto há evidências de fonte antropogênica em relação ao metal (ALOUPI e ANGELIDIS, 2001). Para analisar o elemento conservador mais adequado é recomendado uma avaliação de correlação ou matriz linear e gráficos de dispersão podem ser

utilizados, para verificar a relação entre as concentrações no sedimento dos metais estudados e o elemento conservador escolhido (COVELLI e FONTOLAN, 1997).

O princípio básico da normalização consiste na razão das concentrações de metais para determinado valor de referência (*background*, concentração do metal constante na crosta), sendo definido como um valor relativo, que distingue a concentração natural de um metal presente na crosta e a concentração causada por contribuições antrópicas (LIN et al., 2008; REIMANN e CARITAT, 1998). O resultado entre estas variáveis, indicará o fator de influência antropogênica na amostra.

Na literatura, há poucos trabalhos que estabelecem valores de background no Brasil, em sedimentos lacustres. Para esta pesquisa, foram utilizados os valores de referências regionais para a bacia do Médio Tietê, área em que está inserido o reservatório deste estudo, Itupararanga, determinado por Nascimento e Mozeto (2008) e Cardoso-Silva et al. (2021).

Métodos quantitativos são aliados a análises físicas, químicas e biológicas, pois complementam as informações dos dados brutos ambientais estudados. O Fator de Contaminação (FC), Índice de Geoacumulação (*Igeo*), Fator de Enriquecimento (FE), Índice de Carga Poluidora (*Pollution Load Index* – PLI) e Índice de Risco Ecológico (RI), são alguns dos principais índices utilizados para quantificar a contaminação, intensidade de poluição em amostras individuais, o grau de enriquecimento, contaminação de uma área específica e intensidade de risco ecológico, respectivamente.

Esses índices são considerados ferramentas eficazes para transformar os dados ambientais brutos de amostras de sedimentos a fim de complementar as análises físicas e químicas, fornecendo maiores informações sobre áreas com elevados níveis de contaminação (CHAPMAN et al., 1990). O resumo dos índices é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo dos índices utilizados para avaliar o grau de contaminação dos metais.

Índice	Descrição	Equação	Classificação	Autor
Fator de Contaminação (FC)	Indica a contaminação através da razão entre a concentração de um elemento natural e seu valor de <i>background</i>	$FC = \frac{Mn \text{ amostra}}{Mn \text{ background}}$	< 1, baixa contaminação; ≤ 1 ou ≤ 3 , contaminação moderada; entre ≤ 3 e ≤ 6 , contaminação considerável; > 6 , alta contaminação	Hakanson (1980)
Fator de Geoacumulação (<i>I_{geo}</i>)	Estima o grau de poluição através do enriquecimento de um determinado elemento	$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{Mn \text{ amostra}}{1.5(\text{background})} \right]$	< 0, não poluído; $0 < I_{geo} < 1$, não poluído a moderadamente poluído; $1 < I_{geo} < 2$, moderadamente poluído; $2 < I_{geo} < 3$, de moderado a altamente poluído; $3 < I_{geo} < 4$, altamente poluído; $4 < I_{geo} < 5$, de alto a extremamente poluído; $I_{geo} > 5$, poluição extrema	Müller (1979)
Fator de Enriquecimento (FE)	Avalia o fator de enriquecimento através da normalização de um elemento normativo	$FE = \frac{\frac{Mn}{\bar{x}} \text{ amostra}}{\frac{Mn}{\bar{x}} \text{ background}}$	< 2, sem contaminação; $2 < FE < 5$, enriquecimento moderado; $5 < FE < 20$, enriquecimento significativo; $20 < FE < 40$, enriquecimento muito alto; $FE > 40$, enriquecimento extremamente alto	Sutherland (2000); Szefer et al. (1998)
Índice de Carga Poluidora (PLI)	Determina o grau de poluição utilizando o fator de concentração	$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \dots \times FC_i}$	> 1 , presente; < 1 , ausente	Tomlinson et al. (1980)
Índice de Risco Ecológico (RI)	Avalia o risco de contaminantes associado a toxicidade com o fator de contaminação	$E_{ir} = Tri \times FC_i$ $RI = \sum_{i=1}^n E_{ir}$	< 150, baixo; $150 \leq RI < 300$, moderado; $300 \leq RI < 600$, considerável; > 600 muito alto	Hakanson (1980)

2.4 A Ecotoxicologia Aquática como ferramenta indicadora de poluentes sobre o ecossistema

O planeta sofre com os efeitos da poluição ambiental há algumas centenas de anos. Mas, com o advento da Revolução Industrial na Inglaterra, a partir da segunda metade do século XVIII, os impactos do desenvolvimento tecnológico humano ao meio ambiente começaram a ficar mais evidentes, contudo, a preocupação e conscientização passaram a ser tema de discussão somente a partir do século XX (HOFFMAN, 2003; VIGHI e VILLA, 2013).

Os primeiros relatos de contaminação datam da década de 1850, com a ingestão de chumbo e os efeitos nocivos da emissão de fumaça industrial (HOFFMAN, 2003). Antes da Segunda Guerra Mundial, surgem os inseticidas orgânicos sintéticos, que se tornaram mais usuais no pós-guerra como defensivo agrícola. Em 1943 o dicloro-difenil- tricloroetano (DDT), um inseticida altamente perigoso e persistente no meio ambiente foi introduzido no mercado, e até o final da década, mortes e problemas ecológicos decorrentes do seu uso começaram a vir à tona (HOFFMAN, 2003), mas a discussão dos efeitos dos impactos significativos a exposição a produtos químicos potencialmente perigosos no ambiente natural vieram à tona somente em 1962, quando a bióloga Rachel Carson, publicou seu livro “*Silent Spring*” (em português, “Primavera Silenciosa”), em que ela descreve que o declínio da população de aves da espécie *Turdus migratorius*, estava intimamente ligado a pulverização constante de DDT (CARSON, 1962).

Os efeitos destes e de outros produtos químicos utilizados em atividades humanas no meio ambiente terrestre e aquático, muito provavelmente induziram a efeitos letais e subletais na biota local (ZAGATTO, 2008). Foi então que em 1969, durante uma reunião do *Committee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU), em Estocolmo, na Suécia, o toxicologista francês René Truhaut sugeriu o termo ecotoxicologia (HOFFMAN et al., 2003; MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). A ecotoxicologia é uma área da toxicologia ambiental e por ser uma ciência integrada a muitos fundamentos, gera diversas vezes, interpretações indevidas dos conceitos Ecotoxicologia e Toxicologia (ZAGATTO, 2008). Segundo Blaise (1984), a ecotoxicologia estuda os efeitos dos poluentes e a forma como eles interagem nos organismos em seu habitat (Figura 2). Em contrapartida, a toxicologia analisa o mecanismo de ação que os efeitos tóxicos causam num determinado organismo (BLAISE, 1984; HOFFMAN et al., 2003; ZAGATTO, 2008).

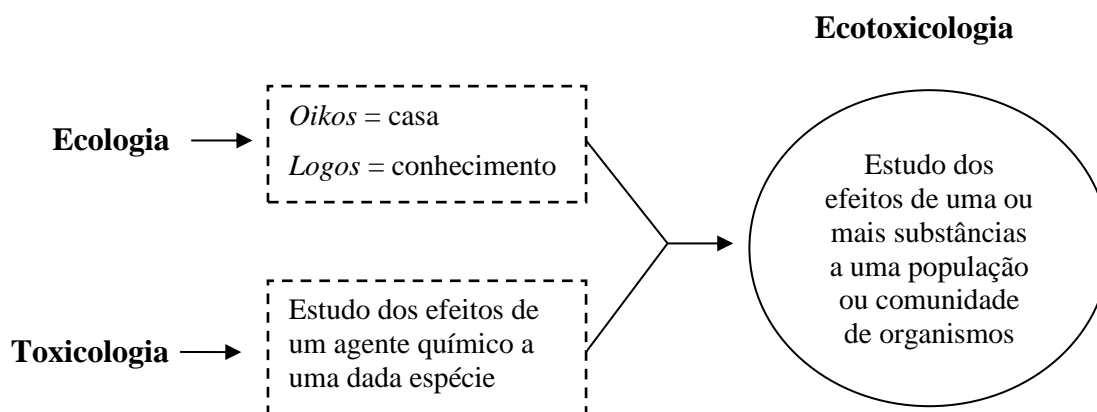


Figura 2 - Origem do nome e conceito de Ecotoxicologia, segundo Blaise (1984).

A ecotoxicologia abrange fundamentos de outras disciplinas, na avaliação dos efeitos que as substâncias tóxicas, naturais e/ou sintéticas, causam sobre os organismos e os ecossistemas, sendo hoje utilizada como ferramenta complementar às análises químicas e físicas ambientais e com a finalidade de prevenir e remediar a toxicidade dos ecossistemas (SILVA et al., 2015; HOFFMAN et al., 2003).

A toxicidade é a resposta de um organismo a uma dose de determinada substância química acima dos níveis de tolerância por um período de exposição predominantemente longo (RAND et al., 1995). É errôneo afirmar que toda substância é tóxica, uma vez que cada substância difere muito o seu grau de toxicidade, além de sofrer modificações estruturais nas propriedades químicas que a compõem, dependendo das condições de exposição, da dose-resposta da substância e do organismo utilizado (COSTA et al., 2008). Assim, a resposta biológica de determinada substância não se vale apenas do grau de concentração que um organismo é exposto, mas sim a todas as transformações cinéticas e biológicas que o contaminante pode causar ao organismo (COSTA et al., 2008).

Com o aumento da população mundial e o índice cada vez mais crescente de poluição em mananciais, a ecotoxicologia tem se desenvolvido mundialmente nos últimos anos, fazendo parte de órgãos de fiscalização e proteção ambiental e da legislação ambiental de vários países, inclusive a brasileira (COSTA et al., 2008; SILVA et al., 2015).

2.5 Ensaios ecotoxicológicos e uso de organismos-teste

Não se sabe exatamente a origem, mas os primeiros ensaios de toxicidade com

organismos aquáticos começaram em 1920, se intensificando a partir da década de 40 (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Com o objetivo de se compreender melhor os efeitos causados pelos poluentes presentes no ambiente aquático, os ensaios ecotoxicológicos surgiram com o intuito de ser uma ferramenta adicional às análises químicas, que individualmente não são capazes de determinar os efeitos biológicos causados a biota local (SILVA et al., 2015).

Atualmente, os ensaios de ecotoxicologia estão bem padronizados e existem inúmeros protocolos estabelecidos nacionalmente e internacionalmente, por diversas organizações e instituições (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). No Brasil, os protocolos mais usuais para ensaios de ecotoxicologia realizados com água doce e sedimento, são padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Além das normas da ABNT, cada estado possui órgãos ambientais que padronizam protocolos estaduais de acordo com o ecossistema de cada região. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é o órgão responsável pelo monitoramento ambiental no estado de São Paulo e, além de utilizar protocolos da ABNT, também possui protocolos padronizados pela própria instituição para a normatização de ensaios ecotoxicológicos (SILVA et al., 2015). Na ausência de testes normatizados pela ABNT, existe a necessidade de se adaptar as normas vigentes para as espécies mais usuais com protocolos internacionais, reconhecidos mundialmente, como a *International Organization for Standardization (ISO)*, *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, *American Public Health Association (APHA)*, *Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)* e a *United States Environmental Protection Agency (US EPA)* e em dados presentes na literatura (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008; SILVA et al., 2015).

A realização de ensaios ecotoxicológicos podem ter diversas finalidades como: avaliar a sensibilidade dos organismos a determinadas substâncias químicas, assim como a sua toxicidade; avaliar os efeitos causados pelo despejo de resíduos industriais e domésticos em rios, lagos e mares; avaliar a qualidade da água e do sedimento; subsidiar novas normas e políticas para monitoramento ambiental; além de auxiliar no estabelecimento de novos limites para a definição de critérios de qualidade da água (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Os testes ecotoxicológicos podem ser realizados em fluxo contínuo, estáticos, semiestáticos ou realizados diretamente em campo (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008; COSTA et al., 2008). Os ensaios em fluxo contínuo são mais complexos, porém, muito mais precisos em relação à estimativa da toxicidade da substância (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Os ensaios estáticos são realizados em testes com períodos de duração mais curtos (24h a 96h), pois não é feita a renovação das soluções- teste nem a alimentação aos organismos testados (COSTA et al., 2008). Já em ensaios

semiestáticos, é feita a renovação das soluções-teste com intervalos de 24h, 48h ou 72h, além de alimentação diária ou na troca das soluções (COSTA et al., 2008). Os ensaios semiestáticos são mais usuais em testes com períodos de exposição mais longos (168h). Os ensaios realizados diretamente em campo são mais complexos e não podem ser realizados com qualquer organismo, além de haver a necessidade de ser realizados paralelamente ensaios em laboratório para avaliação de efeitos adversos não observados em campo (RAND et al., 1995).

As espécies utilizadas em testes ecotoxicológicos são denominadas de organismos-teste (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). Alguns critérios devem ser considerados na escolha da espécie para uso nos ensaios, levando em conta a finalidade do estudo, é necessário que o organismo seja preferencialmente sensível a uma gama de substâncias tóxicas e tenha sua biologia bem estudada e conhecida (DOMINGUES e BERTOLETTI, 2008; MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). Na ecotoxicologia aquática é possível trabalhar com organismos de variados níveis tróficos, sendo que os mais comumente utilizados destacam-se os cladóceros, anfípodas, peixes, algas, bactérias luminescentes, crustáceos (DOMINGUES e BERTOLETTI, 2008; MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). Os ensaios de ecotoxicológicos são classificados de acordo com os efeitos que os organismos podem apresentar ao longo do período de exposição, sendo agudos ou crônicos.

2.5.1 Testes de toxicidade aguda

Os efeitos da toxicidade aguda sofridos pela exposição de organismos-teste a agentes químicos são em geral rápidos e agressivos e se manifestam em curtos períodos, podendo ser horas ou dias (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). A menor dose ou concentração de um agente tóxico em testes de toxicidade aguda visam produzir a letalidade ou imobilidade dos organismos-teste, em relação ao seu ciclo de vida (COSTA et al., 2008). Por apresentarem respostas biológicas e ecológicas distintas, normalmente utiliza-se da letalidade para espécies de organismos-teste vertebrados e imobilidade para espécies de invertebrados (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008).

Os efeitos resultantes da toxicidade aguda podem ser medidos através de valores quantitativos de CE_{50} (Concentração Efetiva Média a 50% dos organismos no tempo de exposição de 24h ou 48h) e CL_{50} (Concentração Letal Média que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição de 24h a 96h) ou qualitativos, considerando tóxico ou não tóxico (COSTA et al., 2008).

A menor concentração ou dose de um agente químico capaz de reproduzir uma resposta aguda indica que há um maior risco de exposição que aquela substância oferece ao meio ambiente. Por essa razão, em ecossistemas aquáticos, os efeitos agudos se apresentam quando a despejo indevido de poluentes químicos, aplicação inadequadas de agrotóxicos pelo ar que são carregadas pelo vento e vão parar nos corpos hídricos, descarga de efluentes industriais ou de esgoto doméstico não tratado (ALBINATI et al., 2007; HEDAYATI et al., 2017; MAZIERO; ROGERO e ALEMANY, 2016; RAND et al., 1995).

2.5.2 Testes de toxicidade crônica

Em ambientes aquáticos, os efeitos agudos à exposição de poluentes nem sempre indicam que existe toxicidade no ecossistema (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Desta forma, os testes de toxicidade crônica surgiram com o intuito de avaliar os efeitos crônicos mais adversos que substâncias subletais podem causar em longo prazo (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008; COSTA et al., 2008).

Testes de toxicidade crônica investigam a sensibilidade de organismos-teste à exposição prolongada de substâncias subletais, exceto o controle, por um período que pode ser todo o ciclo de vida do organismo (embrião a embrião) ou apenas parte do ciclo (embrião, larva e adulto), avaliando efeitos como reprodução, crescimento ou deformidades morfológicas (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008).

Os resultados obtidos em testes de toxicidade crônica podem ser expressos como CENO (Concentração de Efeito não Observado, em concentrações elevadas de um agente tóxico, não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos, em um período de exposição de 7 dias) ou CEO (Concentração de Efeito Observado, em um período de exposição de 7 dias a um agente tóxico em baixas concentrações causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos) (ADAMS e ROWLAND, 2003; COSTA et al., 2008).

Em ecossistemas aquáticos, cuja mistura de substâncias é complexa e recebe, muitas vezes, despejo constante de poluentes, os organismos sofrem efeitos crônicos continuamente por longos períodos, mesmo em baixas concentrações (NOVAES et al., 2018; RAND et al., 1995; TOMITA e BEYRUTH, 2002).

2.5.3 Ensaios em escala micro e mesocosmo

Os testes ecotoxicológicos podem ser realizados em fluxo contínuo, estáticos, semiestáticos ou realizados diretamente em campo (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008; COSTA et al., 2008). Os ensaios em fluxo contínuo são mais complexos, porém, muito mais precisos em relação à estimativa da toxicidade da substância (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Os ensaios estáticos são realizados em testes com períodos de duração mais curtos (24h a 96h), pois não é feita a renovação das soluções-teste nem a alimentação aos organismos testados (COSTA et al., 2008). Já em ensaios semiestáticos, é feita a renovação das soluções-teste com intervalos de 24h, 48h ou 72h, além de alimentação diária ou na troca das soluções (COSTA et al., 2008). Os ensaios semiestáticos são mais usuais em testes com períodos de exposição mais longos (168h). Os ensaios realizados diretamente em campo são mais complexos e não podem ser realizados com qualquer organismo, além de haver a necessidade de ser realizados paralelamente ensaios em laboratório para avaliação de efeitos adversos não observados em campo (RAND et al., 1995).

A fim de tornar os ensaios de toxicidade mais realistas, utiliza-se abordagens multi-espécies (população e/ou comunidades) e testes *in situ* (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008), possibilitando analisar a complexidade dos efeitos dos contaminantes em ambientes naturais (lagoas, lagos, rios e córregos) e em tempo real de propagação de substâncias tóxicas (horas, dias, semanas ou anos) (BOUDOU e RIBEYRE, 1997). Os ensaios realizados em campo, permitem gerar informações mais realistas dos obtidos em laboratório, e os mesocosmos são efetivos na tentativa de simular o estresse que os contaminantes causam sobre os organismos e o ambiente aquáticos (BEJARANO et al., 2005).

Outra abordagem do uso de multi-espécies mais simplista, é realizado *ex situ*, em laboratório, visando população ou comunidade, com um modelo experimental bem definido e testes ecotoxicológicos com espécies únicas, avaliando os fatores bióticos e abióticos (BOUDOU e RIBEYRE, 1997). O microcosmo aquático permite avaliar as interações ecológicas que os organismos sofrem com os estressores causados pelos contaminantes ambientais (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESSA, D. M. de S.; MORAIS, L. G.; PERINA, F. C.; DAVANSO, M. B.; BURUAEM, L. M.; MARTINS, M. de P.; SÍGOLO, J. B.; RODRIGUES, V. G. S. Toxicidade de águas e sedimentos em um rio afetado por atividades mineradoras pretéritas. **Mundo Saúde**, São Paulo, v. 36, n. 4, p. 610-618, 2012.

ADAMS, W. J.; ROWLAND, C. D. Aquatic Toxicology Test Methods. *In*: HOFFMAN, D. *et al.* (org.). **Handbook of Ecotoxicology**. Washington, DC.: Lewis Publishers, 2003, cap. 2, p. 19-44.

ALBINATI, A. C. L.; MOREIRA, E. L. T; ALBINATI, R. C. B.; CARVALHO, J. V.; SANTOS, G. B.; LIRA, A. D. Toxicidade aguda do herbicida roundup® para piauçu (*Leporinus macrocephalus*). **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v.8, n.3, p. 184-192, 2007.

ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M.O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 211-219, 2001.

ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 6, p. 117- 152.

ARAÚJO, R. P. A.; SHIMIZU, G. Y.; BOHER, M. B. C.; JARDIM, W. Avaliação da Qualidade de Sedimentos. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 13, p. 293-326.

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.* (org.) **Ecologia de reservatórios e interfaces**, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015, cap. 19, p. 294-308.

BEJARANO, A. C.; PENNINGTON, P. L.; DELORENZO, M. E.; CHANDLER, G. T. Atrazine effects on meiobenthic assemblages of a modular estuarine mesocosm. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1398-1404, 2005.

BLAISE, C. Introduction to ecotoxicological concepts. Proceedings of Biological Testing and Hazard Assessment. **Environmental Canada**, p. 11-47, 1984.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. Aquatic ecotoxicology: from the ecosystem to the cellular and molecular levels. **Environmental Health Perspectives**, v.105, suppl. 1., p. 21- 35,1997.

BURTON, G. A.; DENTON, D. L.; HO, K.; IRELAND, D. S. Sediment Toxicity Testing: Issues and Methods. *In*: HOFFMAN, D. J. *et al.* (Orgs.). **Handbook of Ecotoxicology**, Washington, D. C.: Lewis Publishers. 2 ed., cap. 5, p. 111-150, 2002.

- CARDOSO-SILVA, S.; MIZAEAL, J. O. S. S.; FRASCARELI, D.; FERREIRA, P. A. de L.; ROSA, A. H.; VICENTE, E.; FIGUEIRA, R. C. L.; POMPÊO, M. L. M.; MOSCHINI-CARLOS, V. Paleolimnological evidence of environmental changes in seven subtropical reservoirs based on metals, nutrients, and sedimentation rates. **CATENA**, 206, 105432, 2021.
- CARSON, R. **Silent Spring**. Houghton Mifflin Co.: Boston, MA, USA, 1962.
- CHAPMAN, P. M.; WANG, F.; ADAMS, W. J., GREEN. A. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 22, p. 3937-3941, 1999.
- 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, 2008.
- COVELLI, S. & FONTOLAN, G. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines, Gulf of Trieste, Italy. **Environmental Geology**, v. 30, n. 1/2, p. 34-45, 1997.
- DOMINGUES, D. F.; BERTOLETTI, E. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 8, p. 153- 184.
- DOWNING, J. A. Biological heterogeneity in aquatic ecosystems. In: KOLASA, J. & PICKETT, S. T. A. **Ecological heterogeneity**. New York: Springer-Velag, 1991, p. 160-180.
- ESTEVES, F. A.; CAMARGO, A. F. M. Sedimentos Líminicos. In: ESTEVES, F. A. (org.). **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciências, 2011, cap. 19, p. 339-349.
- ESTEVES, F. A.; GUARIENTO, R. D. Elementos-traço. In: ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciências, 2011, cap. 8, p. 323- 337.
- HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, p. 975-1001, 1980.
- HEDAYATI, A.; YALSUYI, A. M.; VAJARGAH, M. F. Acute Toxicity Test as a Method to Assessment Toxicity of Pollutants. **Annals of Aquaculture and Research**, v. 4, n. 2, p. 1036, 2017.
- HO, H.H.; SWENNEN, R.; CAPPUYNS, V.; VASSILIEVA, E.; TRAN, T.V. Necessity of normalization to aluminum to assess the contamination by heavy metals and arsenic in sediments near Haiphong Harbor, Vietnam. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 56, n. 29, p. 229-239, 2012.
- HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR., G. A.; CAIRNS JR., J. Introduction. In: HOFFMAN, D. J. *et al.* (org.). **Handbook of Ecotoxicology**, Washington, D. C.: Lewis Publishers. 2 ed., 2003, cap. 1, p. 1-16.

KIMMEL, B. L.; LIND, O. T. & PAULSON, L. J. Reservoir Primary Production. *In*: Thornton, K.W. *et al.* (org.). **Reservoir Limnology: Ecological Perspectives**. John Wiley and Sons (Eds.), New York: Wiley-blackwell, 1990, p. 133-193.

LIN, C.; HE, M.; ZHOU, Y.; GUO, W.; YANG, Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 137, p. 329–342, 2008.

LIU, W.; ZHAO, J.; OUYANG, Z.; SÖDERLUND, L.; LIU, G. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. **Environment International**, v. 31, p. 805–812, 2005.

LONG, E. R.; CHAPMAN, P. M. A Sediment Quality Triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. **Marine Pollution Bulletin**, v. 16, n. 10, p. 405-415, 1985.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MAZIERO, J. S.; ROGERO, S. O.; ALEMANY, A. Estudo ecotoxicológico da nanopartícula de prata em *Daphnia similis*. **Journal of the Health Sciences Institute**, v. 34, n. 3, p. 133-139, 2016.

MOZETO, A. A. & ZAGATTO, P. A. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 2, p. 15-38.

MÜLLER, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. **Umschau**, v. 79, n. 24, p. 778–783, 1979.

NASCIMENTO, M. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. **Soil & Sediment Contamination**, v. 17, p. 269-278, 2008.

NOVAES, G. H. C.; AURELIANO, B. C.; FRAGOSO-MOURA, E. N.; CAVALCANTE, W.; FRACÁCIO, R. Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, n. 48, p. 128-141, 2018.

RAND, G. M.; WELLS, P. G.; MCCARTY, L. S. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment**. *In*: RAND, G. M. (org.). ed.; 2nd, Taylor & Francis: Washington, 1995.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment: Factsheets for the geochemist and environmental scientist**. 1. ed. Berlin Heidelberg, Springer- Verlag, p. 398, 1998.

SERRANO, L.; REAIN, M.; QUINTANA, X. D.; ROMO, S.; OLMO, C.; SORIA, J. M.; BLANCO, S.; FERNANDEZ-ALÁEZ, C.; FERNANDEZ-ALÁEZ, M.; CARIA, M. C.;

- BAGALLA, S.; KALETTKA, T.; PÄTZIG, M. A new tool for the assessment of severe anthropogenic eutrophication in small shallow water bodies. **Ecological Indicators**, v. 76, p. 324-334, 2017.
- SCHIFF, K.; WEISBERG, S. B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. **Marine Environmental Research**, v. 48, n. 2, p. 161–176, 1999.
- SHARMIN, S.; ZAKIR, H.M.; SHIKAZONO, N. Base Metal Pollution Assessment in Water and Sediment of Nomi River, Tokyo, Japan. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, v. 4, n. 3, p. 303–326, 2009.
- SILVA, D. C. V. R.; POMPÊO, M.; DE PAIVA, T. C. B. A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil. In: POMPÊO *et al.* (org.). **Ecologia de reservatórios e interfaces**, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015, cap. 22, p. 340- 353.
- STRAŠKRABRA, M.; TUNDISI, José Galizia. **Diretrizes para o gerenciamento de lagos: gerenciamento da qualidade da água de represas**. [S.l: s.n.], 2000.
- SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.
- SZEFER, P., GLASBY, G.P.; KUSAK, A.; SZEFER, K.; JANKOWSKA, H.; WOLOWICHZ, M; ALI, A.A. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 3, p. 293- 304, 1998.
- SÃO PAULO (Estado). Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo. **Desenvolvimento de índices biológicos para o biomonitoramento em reservatórios do Estado de São Paulo: CETESB**, 2006. 146p.
- THORNTON, K.W.; PAYNE, F. E.; KIMMEL, B. L. **Reservoir Limnology: Ecological Perspectives**. John Wiley And Sons (Eds.), New York: Wiley-blackwell. 256 p. 1990.
- TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de Agrotóxicos em Ambiente Aquático. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n.2, p. 135-142, 2002.
- TOMLINSON, D.L.; WILSON, J.G.; JEFFREY, D.W. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgoländer Meeresuntersuchungen**, v. 33, p. 566–575, 1980.
- TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNDISI, J. E. M. Reservoirs and human well being: new challenges for evaluating impacts and benefits in the neotropics. **Brazilian Journal of Biology**, v. 68, n. 4, 2008.
- VIGHI, M.; VILLA, S. Ecotoxicology: The Challenges for the 21 st Century. **Toxics**, v.1, n.1, p. 18-35, 2013.
- WACHHOLZ, F. **Influência da bacia hidrográfica e características espaço- temporais de variáveis limnológicas sobre reservatórios no Rio Jacuí - RS**. 2011. 196 f. Tese -

(doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/104345>

ZAGATTO, A. P. Ecotoxicologia. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 1, p. 1-13.

CAPÍTULO I
LAND USE, SPATIAL HETEROGENEITY OF ORGANIC MATTER,
GRANULOMETRIC FRACTIONS AND METAL COMPLEXATION IN
RESERVOIR SEDIMENTS²

Uso e ocupação do solo, heterogeneidade espacial de matéria orgânica, frações granulométricas e complexação de metais em sedimentos de reservatório

Thaís Fabiane Gomes Martins¹, Karen de Souza Ferreira¹, Bárbara Rani-Borges¹, Ivan Edward Biamont-Rojas¹, Sheila Cardoso-Silva^{2,3}, Viviane Moschini-Carlos¹, Marcelo Luiz Martins Pompêo^{4*}

¹ Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Instituto de Ciência e Tecnologia - Campus de Sorocaba, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Avenida Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, CEP 18087-180, Sorocaba, SP, Brasil.

² Programa de Pós-graduação em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais, Universidade Federal do Acre – UFAC, Rodovia BR 364, Km 04, CEP 69920-900, Rio Branco, AC, Brasil.

³ Universidade de São Paulo, Instituto de Oceanografia – IOUSP. Praça do Oceanográfico, 191, CEP 05508-120, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Laboratório de Limnologia, Departamento de Ecologia, Universidade de São Paulo, Instituto de Biologia – IB/USP. Rua do Matão, Travessa 14, 321, Butantã, CEP 05508-090, São Paulo, SP, Brasil.

TFGM.: tf.martins@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0913-5871>

KSF.: k.ferreira@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4715-3683>

BRB.: barbara.rani-borges@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3738-686X>

IEBR.: ivan.biamont@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6799-835X>

SCS.: she.cardosos@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5210-1984>

VMC.: viviane.moschini@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5832-912X>

MLMP. (corresponding author*): mpompeo@ib.usp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5632-9257>

² Manuscrito aceito para publicação no periódico *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 33 (2021). O texto encontra-se formatado nas normas da revista.

ABSTRACT: Aim: This study aimed to evaluate land use, distribution of particle size fractions, organic matter (OM) and perform a metal quantification liable to complexation in the Itupararanga Reservoir (São Paulo, Brazil). This aquatic ecosystem is used for water supply and energy generation and is constantly subjected to anthropogenic impacts that alter its physical and chemical characteristics. **Methods:** In a single campaign, samples of surface sediment (10 cm) were collected from nine sampling stations, in triplicate, along the reservoir. The collection was carried out with a "Lenz" type bottom sampler. The physicochemical variables, including the quantification of the metals copper, chromium, manganese, nickel, lead and zinc, were evaluated by basic descriptive statistics techniques combined with geostatistics and the use of remote sensing. **Major results:** All along the reservoir the sediment is predominantly organic and water depth interfered directly in the OM concentration and particle size distribution. Therefore, heterogeneity was observed regarding OM contents, particle size fractions and metals, with the exception of chromium, and the three zones of the reservoir proved to be distinct from each other. The land use classification showed the real situation of the Environmental Protection Area (EPA) and the results indicate that the central portion is more subject to anthropic impacts, while the dam region has high levels of metals, probably originated from the activities in the reservoir's surroundings. **Conclusion:** The soil erosion in the reservoir's region shows the lack of efficiency in the Itupararanga EPA's management, being needed a strategic coordination among the municipalities to enhance its conservation. **Keywords:** Decomposition. Water depth. Freshwater reservoir. Sedimentation. Complexing of metals.

RESUMO: Objetivo: Este estudo teve como objetivo avaliar os usos do solo, a distribuição das frações granulométricas, matéria orgânica (MO) e metais propensos à complexação no Reservatório de Itupararanga (São Paulo, Brasil). Este ecossistema aquático é empregado para o abastecimento de água e na geração de energia e está submetido constantemente a impactos antrópicos que alteram suas características físicas e químicas. **Métodos:** Em campanha única, foram coletadas amostras de sedimento superficial (10 cm) de nove estações de amostragem, em triplicata, ao longo do reservatório. A coleta foi realizada com um amostrador de fundo tipo "Lenz". As variáveis físico-químicas, incluindo a quantificação dos metais cobre, cromo, manganês, níquel, chumbo e zinco, foram avaliadas por técnicas de estatística descritiva básica unidas a geoestatística e o uso de sensoriamento remoto. **Resultados principais:** Ao longo de todo o reservatório o sedimento é predominantemente orgânico e a profundidade interferiu diretamente na concentração de MO e na distribuição granulométrica. Portanto, foi observada heterogeneidade quanto aos teores de MO, frações granulométricas e metais, com exceção do cromo, e as três zonas do reservatório provaram-se distintas entre si. A classificação do uso e ocupação do solo mostrou a real situação da Área de Proteção Ambiental (APA) e os resultados indicam que a porção central está mais sujeita a impactos antrópicos, enquanto a região da barragem apresenta altos níveis de metais provenientes de atividades do entorno do reservatório. **Conclusão:** O elevado desgaste do solo na região demonstra que a gestão da APA de Itupararanga é deficiente, sendo necessária a elaboração de uma coordenação estratégica entre os municípios para melhorar a conservação da área. **Palavras-chave:** Complexação de metais; Decomposição; Reservatório de água doce; Sedimentação; Uso do solo.

1. Introduction

Freshwater reservoirs are hydraulic units of high social, economic and environmental importance, as they are fundamental for the maintenance of the population served by their ecosystem services and the biological communities present there. Poor water and/or sediment quality can damage the dweller's health and the loss of local biodiversity (Abell et al., 2019). The guarantee of a safe and quality water distributed by these structures, whichever the final use is: public supply, irrigation, electricity generation, navigation, recreation or other, is an essential task (Silva et al., 2016), and must be carried out continuously and permanently.

Reservoirs function as information storage systems for events happening now and past within the watershed, partly under external influences (Gurgel et al., 2016; Henry, 1990). Within this scenario, sediments represent the integration among physical, chemical and biological processes in the aquatic environment in which it is located. Therefore, it is able to establish a safe connection to evaluate the environmental degradation of these units. Thus, the study of sediment is crucial when it aims to investigate the reservoir's environmental quality (Mizael et al., 2020; Pompêo et al., 2013).

A widely used indicator for sediment characterization is the organic matter (OM) assessment. OM present in sediments interferes with some water quality parameters, such as dissolved oxygen availability, transparency, nutrient load and phytoplankton temporal variability, for example. In the case of phytoplankton communities, high concentrations of OM are related to blooms, which can trigger a series of environmental events with serious consequences (Liu et al., 2020). Therefore, the study of phytoplankton as an indicator allows to attribute a direct relationship to a reservoirs chemical, ecological and environmental degradation (Atique & An, 2020).

Sediments are composed of particles of very diverse characteristics that together determine and provide unique biogeochemical properties to each sediment (Eynatten et al., 2016). These properties are conditioning factors for the frequency and distribution of benthic organisms. Sediment grains smaller than 63 μm have a higher pollutant retention capacity, which makes granulometric and chemical composition studies to provide valuable data about the presence and destination of various contaminants and their consequences for the ecosystem (Pérez et al., 2020).

There are several pollutants in aquatic environments, among them a class that stands out is the metals. Metals present in reservoirs may have geogenic or anthropogenic origin, the latter being mainly caused by chemical fertilizers usage in the vicinity or due to irregular release of household and industrial waste (Bing et al., 2013). Since the persistence, bioaccumulation tendency and high toxicity of metals (Pavlović et al., 2016; Proshad et al., 2018), the research of these components is relevant in several aspects, besides being fundamental for ensuring environmental quality and promoting public health.

In this context, an innovative geostatistical approach was applied as a tool to assist in the management of drinking water supply reservoirs, through the correlation of the assessed parameters and data interpolation by kriging method, enabling predictions of the areas with greater disposition to the metal complexation and other pollutants. These data can certainly contribute decisively to the entire scientific community focused on studies related to the environment, water and sediment quality, through the description of a methodology capable of indicating the stations that need greater attention, besides demonstrating its potential to serve as an instrument to improve public environmental policies and to ensure public health.

Therefore, it has been chosen the Itupararanga subtropical reservoir (São Paulo, Brazil), due to its multiple uses, its regional, social, and economic relevance. Thus, the research's objective was to assess the land use, spatial heterogeneity of the granulometric and OM concentrations, as well as to explore areas with metal complexation potential in the Itupararanga reservoir. This approach assisted the study of probable influences in the land use degradation

in the Environmental Protection Area (EPA) where the reservoir is inserted, in order to provide support to the local biota and/or human being risk analysis.

2. Material and methods

2.1. Study area

The Itupararanga reservoir (Figure 1) is located in the Sorocaba river which belongs to Alto Sorocaba Basin, and this basin belongs to Médio Tietê river. Created in 1913, the reservoir is formed by the Sorocabaçu, Sorocamirim and Una rivers, including the municipalities of Ibiúna, Piedade, São Roque, Mairinque, Alumínio, and Votorantim (Rosa et al., 2015). The reservoir has a drainage area of 936.5 km² with a length of 26 km in the principal channel, a maximum flow of 39.13 m³ s⁻¹ and a maximum volume of 286 million of m³ (Rosa et al., 2015). According to the Köppen classification, this region has a Cwb (Altitude subtropical) climate, with rainy summer and stivation peaks during winter, the mean annual precipitation is 1360 mm (Abreu & Tonello, 2017).

When the Environmental Protection Area (EPA) of Itupararanga Reservoir (Brazil) was created, by State Law n° 10.100, on December 1st, 1998 and altered by State Law 11.579, on December 2nd, 2003 (São Paulo, 2003), it was intended to protect the reservoir's surrounding area where are located some forest fragments and it is responsible for the majority presence of the local biodiversity (Beu et al., 2011). The Itupararanga EPA covers the whole area of Sorocaba river basin. However, areas next to the reservoir are being compromised due to illegal occupation and land use principally for agricultural activities as well as domestic and industrial sewage inflows, from the cities of Ibiúna, Vargem Grande Paulista and from Caucaia do Alto District in Cotia (Beu et al., 2011; Valente et al., 2011), this compromises the water quality and increases its degradation.

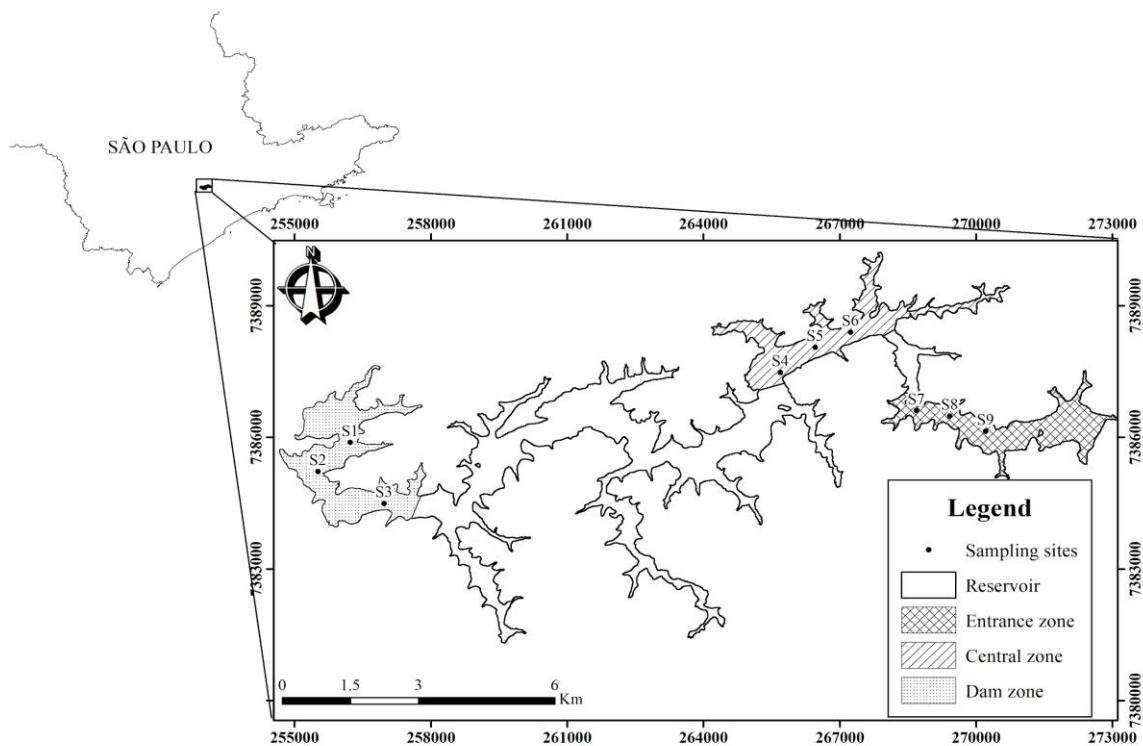


Figure 1. Itupararanga reservoir location and sampling stations (S1 – S9). The first image represents the map of the state of São Paulo, including the city of Sorocaba, where the reservoir

is located. The entire length of the Itupararanga reservoir is highlighted, indicating the stations where the sediment collection was performed.

2.2. Sampling design

Surficial sediment samples were collected in three compartments distributed along the reservoir in March 2019. The sampling stations location were defined based on previous results carried out in the same region (Rosa et al., 2015; Taniwaki et al., 2013), where the results showed that these stations had higher rates of environmental degradation caused by anthropogenic activities.

In each compartment, the sampling procedure was done in triplicate (making a total of 27 samples), where two compartments were located in the higher part of the reservoir and the last one close to the dam (Table 1). The sampling sites were georeferenced with a GPS (Global Positioning System) Garmin Montana 600 (Datum WGS-84) and water depth was measured with a manual probe PLASTIMO Echotest II.

Table 1. Sampling stations (S) location and depth (m) at the Itupararanga reservoir (São Paulo State, Brazil).

Sampling stations	Sites characteristics		
	Latitude S	Longitude W	Depth (m)
S1	23°37'09"	47°23'21"	18.1
S2	23°37'30"	47°23'46"	17.8
S3	23°37'55"	47°22'55"	17.5
S4	23°36'22"	47°17'46"	8.7
S5	23°36'04"	47°17'19"	8.4
S6	23°35'53"	47°16'51"	8.7
S7	23°36'52"	47°16'01"	6.9
S8	23°36'56"	47°15'35"	6.8
S9	23°37'08"	47°15'08"	5.4

The sediment samples were collected using a sampler type “Lenz”, a modified version of Ekman-Birge (Leal et al., 2018), of 5000 mL. This sediment was stored in plastic flasks of 2000 mL and conditioned in thermic bags with artificial ice in dark conditions kept at 4 °C until the analysis process (ANA, 2011).

2.3. Land use classification

Landsat 8 - OLI (Operational Land Imager) Imagery has been obtained from the USGS database (USGS, 2021). The scenes under the orbit (219/076, August 17th, 2019) were obtained. These images have 30 m of spatial resolution. This land use classification in ArcGIS 10.4 software, performed throughout the Supervised classification, the Maximum Likelihood Classification method, observing the following categories: Forest, Water, Urban, Exposed soil and Grassland.

2.4. Organic matter determination

To determine the organic matter (OM) contents, 200 g of sediment were dried in an oven at 60 °C for 6 days. Later, the dried samples were grounded in a glass mortar. Then, these samples were homogenized in a 2 mm sieve and stored. The resulting samples were put in washed, dried, and identified crucibles, passed through a muffle at 550 °C, for 4 h (Heiri et al.,

2001). These crucibles were cooled in a pressured desiccator for two hours and weighted (0.1 mg accuracy; model Mettler Toledo AB 204-S, 2004) to add 0.5 g of dried sediment. Later, those crucibles returned to the muffle for 4 h, at 550 °C. After that, the crucibles were cooled once again in a pressured desiccator for a final weighing (crucible and sample). From these results we calculated the OM, expressed as percentage, which is the difference between the first and second weighing, considering the burned material represents the OM.

2.5. *Granulometric analysis*

This analysis was performed according to the methodology proposed by Suguio (1973), with adaptations. Initially, we did the OM digestion of 10 g of dried sediment aliquot, with a hydrogen peroxide solution (H₂O₂ 10%, v/v) at 80 °C for 16 to 40 h, until the OM was broken down completely. Then, the samples were distributed individually in trays and put into the stove at 105 °C until they were completely dried. Finally, the samples were weighted to determine the granulometric composition and, these fractions passed through various sieves (2.0, 1.0, 0.5, 0.25, and 0.12 mm) for their classification according to its size in coarse sand, thin sand, fraction silt and clay (Carmo & Silva, 2012).

2.6. *Metal concentrations*

Copper (Cu), Chromium (Cr), Manganese (Mn), Nickel (Ni), Lead (Pb), and Zinc (Zn) have been chosen due to their toxic potential (Consalter et al., 2019; Mizael et al., 2020; Schaumlöffel, 2012; Schiller et al., 2019), complexation capacity with the OM and thin fraction of the sediment (Föstner & Salomons, 1980). Besides that, these metals are widely used in agricultural, industrial, and mining activities (Bernardi et al., 2020) around the studied region, which can lead to higher concentrations in the reservoir.

The metal concentration assessment was carried out following the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) 3050-B method (U.S. EPA, 2001). We added 10 mL of nitric acid (HNO₃) (P.A.) in 1 g of dried sediment sample, then heated at 95 °C for 120 min in a digester block. After that, we added 5 mL of hydrogen peroxide (H₂O₂) at 30%, keeping the solution warm during the same period of time. Finally, we pour 10 mL of chloric acid (HCl) and heated during 15 min. When this heating process finished the resulting solution was filtered, in a glass funnel, using a Whatman™ 541 filter of 150 mm, and completed to 100 mL. The metal assessment was performed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), using an Agilent Series 720 instrument and data was expressed as mg kg⁻¹ dry mass.

2.7. *Statistical analysis*

We calculated the variation coefficient and Pearson correlation coefficients (r) ($p < 0.05$), to verify the relationship degree among the variables. Data was analyzed using PAST 2.17[®] (Hammer et al., 2001).

The OM spatial layout in the reservoir was created using a deterministic interpolation algorithm, the Inverse Distance Weighting (IDW). This method uses values in the proximity to sample stations to predict the data pattern, assuming that zones close to our sites are more similar than distant zones. Therefore, values close to our sampling stations will have more influence in this interpolation process than the distant ones (Shepard, 1968). The equation used to calculate the unknown values was:

$$\hat{z}_j = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{d_{ij}^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_{ij}^2}} \quad (1)$$

Where: \hat{z}_j is the estimated value for the sampled station; d is the distance of a certain point; z is the value of z in a known point i ; n is the number of points included in the prediction; and i is the number of the point that will be considered.

The most used weighting is the inverse distance of the Euclidean weighting from a point in the grid to the considered sample, being:

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (2)$$

Both the data processing and map construction was performed in a Geographic Information System (GIS) environment using the QGIS 3.10.5 (A Coruña) software. The relationship among the sampling sites and the distribution of metals, grain size and OM were verified through a Principal Component Analysis (PCA) using PAST 2.17[®] (An et al., 2015). The data were logarithmized using PAST 2.17[®], aiming to minimize the differences among variables with various units.

3. Results and discussion

3.1. Analysis of land use in the Environmental Protection Area (EPA) of Itupararanga Reservoir (Brazil)

Figure 2 shows the land use classification map in Itupararanga EPA. The results show that the EPA is a big area with high forest coverage (42.7%), followed by grasslands (26.65%) and exposed soil (4.76%). The predominant vegetation is the ombrophilous dense forest (Bernardi et al., 2020). However, land use indicators demonstrate that this region is gradually losing natural areas within the EPA, being substituted by small secondary forest patches (Almeida et al., 2011; Bernardi et al., 2020). It is observed a disorganized urban area occupation (23.98%) summed to an increased population density close to water masses (2.14%).

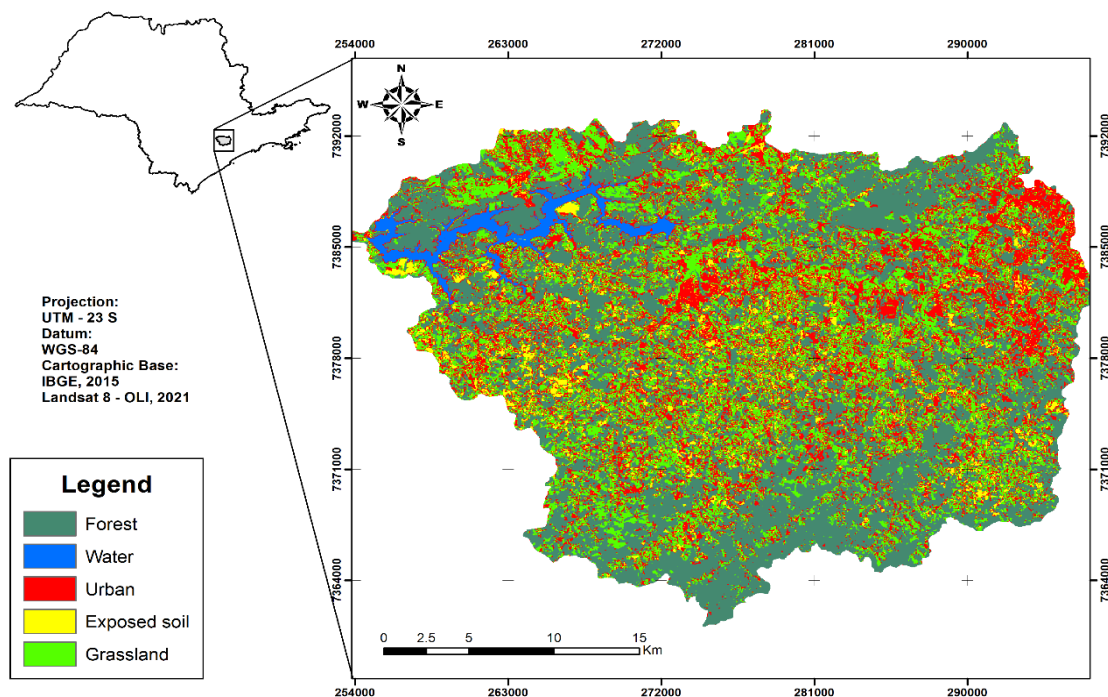


Figure 2. Land use classification map in the Environmental Protection Area (EPA) of Itupararanga. The land use classification shapes were defined proportionally throughout the imagery obtained by remote sensing.

The spectral response of Landsat 8-OLI imagery was limited to categorize the inlet rivers to the reservoir, due to the spatial resolution which was bigger than the rivers in the region. Some interference can happen when applying the Maximum Likelihood algorithm because of similar spectral responses, mainly in areas with high inorganic and chlorophyll concentrations (Castro et al., 2017). The environmental pressure experienced in the EPA region affect directly in the reservoir's water quality, that currently is the main source of drinking water in the region, supplying almost one million dwellers among the Sorocaba river high course and middle course of Tietê river (Bernardi et al., 2020; Taniwaki et al., 2011).

3.2. Spatial distribution of organic matter in sediments

Once the spatial modeling was performed, shown on the map in Figure 3, it was possible to quantify the OM contents along the entire reservoir. The data showed a decreasing gradient over the reservoir, with the highest levels of OM found near the entrance to the reservoir. In general, OM concentrations decreased in the upstream direction, except for the transition zone, which presented levels between 16.67% and 18.11%, with a positive correlation between the sampling stations and the OM contents ($r = 0.88$). This area has intense agricultural activity along the reservoir margins, which may be an indicator of OM concentrations in this area. In the study presented by Taniwaki et al. (2013), the authors found high concentrations of OM in the same zone, indicating that the area has been experiencing intense occupation for several years.

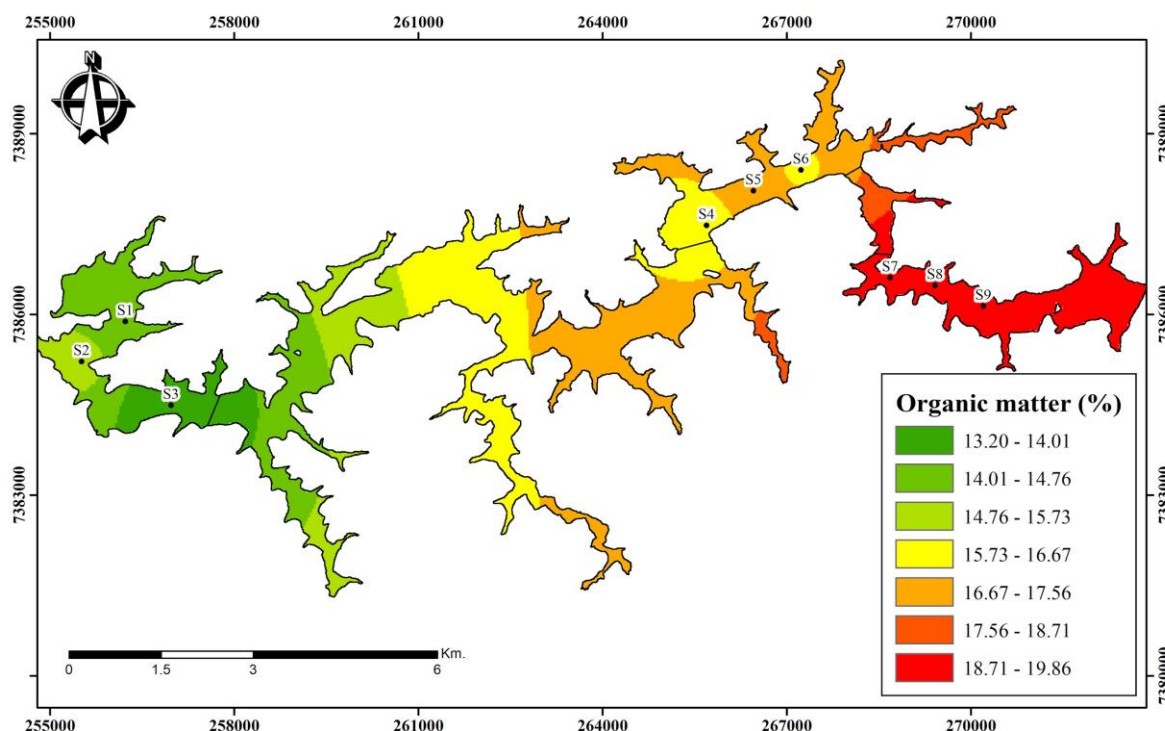


Figure 3. Map of the organic matter (OM, %) distribution. The colors of the map represent the percentage of organic matter found along the reservoir, according to the organic matter amount assessed. The areas where no sampling collection occurred were filled according to the interpolation of data applied through geostatistics.

In the present work, the composition of the analyzed sediment is considered organic (Esteves, 2011), presenting all stations with levels above 10%. This may be associated with the contribution of allochthonous organic material and possible releases of sewage from the surrounding cities (Frascareli et al., 2015). These results disagree from those found by Silva (2012), in a study carried out in 2011, in places close to the same stations of this work, where the reservoir had an average of 6.28% OM, being the lowest content presented 1.68% and the highest 14.27%. Such a difference in the results can be attributed to the period of collection of the study, carried out in the winter and in this study carried out in the summer and by the intensification of the reservoir eutrophication process over the years. For Esteves (2011), the increase in temperature in water bodies leads to the intensification of decomposition of OM, since there is a transfer of heat from the surface to the hypolimnion, driving the death of aquatic organisms and, consequently, increasing the amount of OM. From data released by the Environmental Company of the State of São Paulo (CETESB, 2019) for the Trophic State Index (TSI), an increase in the trophic state was observed between the year of study by Silva (2012) until 2018, the latest data available until now. Between the years 2010 to 2018, the TSI evolved negatively from ultraoligotrophic to mesotrophic.

The upstream part of the reservoir showed higher percentages of OM in relation to the dam area, a result that is corroborated by Frascareli et al. (2015). These authors, for that same portion of the reservoir, determined the trophic state of the reservoir entrance zone as hypereutrophic and the dam varying between mesotrophic and eutrophic. The study by Melo et al. (2019) indicated the reservoir entrance zone as supereutrophic and eutrophic and the dam zone was characterized as mesotrophic and oligotrophic. Still in the same study, the authors attributed the results to the land use in the regions surrounding the reservoir. Since the dam area

is predominantly focused on agricultural and forestry activities, the reservoir entrance is composed of pastures, with high levels of nitrogen compounds, including ammonium (NH_4^+) and nitrate (NO_3^-). These chemical species indicate that untreated industrial and domestic effluents are discharged, captured by the Sorocabuçu, Sorocamirim and Una rivers. These results were corroborated by Pedrazzi et al. (2012), who also observed an OM contribution to Sorocaba River, a highly impacted ecosystem by anthropic actions.

Considering the OM increase due to anthropic origins, it can also be associated with metal contamination levels increase (Belo et al., 2010) and that organic sediments, such as those found in this study, allow the complexation of metals (Jackson, 1978; Pompêo et al., 2013), there is a doubly critical scenario involving the reservoir in question. For this reason, it is necessary to constantly monitor the quality of the sediment, especially OM levels. Thus, strategic decisions can be taken aiming to the protection of water resources and the quality of water for human consumption and protection of aquatic communities.

3.3. Particle size analysis

The granulometric analysis demonstrates low sand percentages in all sampling stations. The higher presence of fine sand was observed at the reservoir's entrance zone, stations S7, S8 and S9 (Figure 4). According to Thornton et al. (1990), the presence of sand, in greater proportions, in the entrance zone is an intrinsic characteristic to the reservoirs, due to the greater water flow. However, one factor that must be considered is the sand extracting process at the head of the reservoir, which is historically practiced in the region of Sorocaba and, even today, contributes to silting and influences negatively the local ichthyofauna (Smith et al., 2019). It is believed that this process can contribute to the alteration of some granulometric characteristics of the reservoir (Silva, 2012).

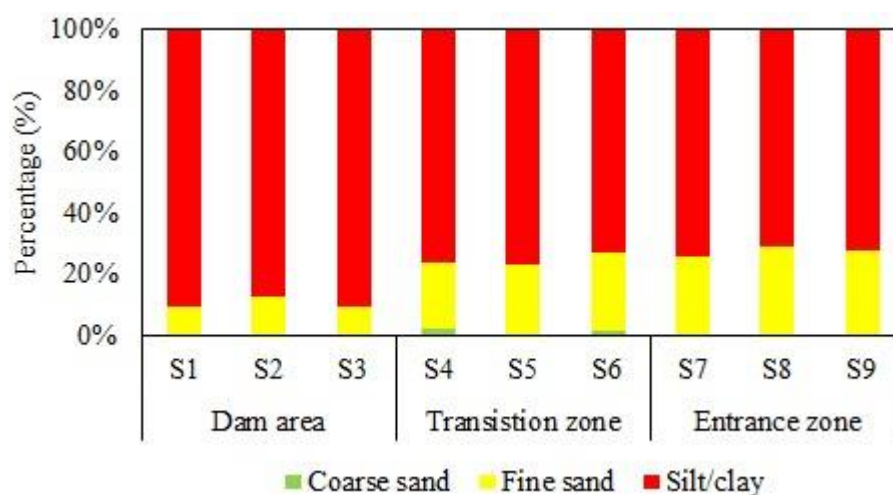


Figure 4. Particle size (%) composition of surface sediments at each sampling station (S). The graph shows the percentage of coarse sand, fine sand and silt/clay at each sampling station, divided into dam area, transition zone and reservoir's entrance zone.

Coarse sand was detected only at stations S4 and S5, making up 6% and 4%, respectively. These stations are close to the reservoir's tributaries. Pompêo et al. (2013) found in the Guarapiranga reservoir, in the Alto Tietê region, a predominance of silt/clay fractions, however, coarse sand was not found in any of the sampled stations. Regarding the dam area, it was evident the presence in a smaller amount of sand, due to the hydrodynamics of the reservoir, found also by Frascareli et al. (2018). The water velocity when entering the reservoir is decreased, therefore, it creates conditions for sediment deposition. The heavier particles, such

as boulders and coarse sands, are the first to settle, while the finer sediment enters the reservoir (Aneel, 2000). The main material found in the dam was silt/clay composing up to 92%.

Szarek-Gwiazda and Sadowska (2010) after studying a sub-mountainous reservoir, found that the presence of OM is correlated with the grain size, the higher the OM content, the smaller the grains of this sediment are. This was observed in a similar way in the samples from Itupararanga, where the OM ratio and the granulometric characteristics of the analyzed sediment were the similar, high OM indices and predominantly clay grains.

When plotting the mean and standard deviation values in the distribution of the granulometric samples, it was found that the means were low. The coefficient of variation for coarse sand was very high (173%), compared to fine sand (11%) and silt/clay (8%), due to the presence of larger grains in only two stations of the nine sampled, the analysis of variance showed that there was no significance with other parameters ($p > 0.05$).

Significant Pearson's correlations were found ($p = 0.0001$) between the levels of silt/clay and water depth ($r = 0.96$) and fine sand ($r = -0.97$). The presence of larger particles in the upper part of the reservoir, as expected, suggests that fluvial discharges constantly occur in the reservoir.

3.4. Water column depth

Water column depth is one of the morphometric parameters of greatest limnological relevance, with regard to several biological and chemical aspects related to the reservoirs, such as susceptibility to wind action, thermal amplitude, biological productivity, solar radiation range, eutrophication, and stratification conditions (Cole, 2015). The amount of OM, as well as the granulometric characteristics, can also be influenced by this parameter, so the discussion about the performance of this factor is of great relevance. In this study, sediment collection was carried out at points where depth varied from 5 to 18 m, as shown in Table 1.

In Figure 5, the spatial distribution of the water column depth can be seen. In the present study, the highest percentages of OM were found in the samples referring to the reservoir entry station (S3), the shallowest region. The correlation between depth and OM was negative ($r = -0.89$) and significant ($p = 0.001$). Frascareli et al. (2018) observed the opposite phenomenon, relating higher levels of OM to deeper regions. This divergence can be attributed to seasonal and spatial variations, which have a strong influence on reservoir rates (Andreoli & Carneiro, 2005). In addition, factors such as the use of the surrounding soil and sewers discharges can change the reservoir's characteristics and, consequently the sediments. Significant linear correlations were observed between the depth and the silt and clay contents ($r = 0.96$) and fine sand ($r = -0.97$). This relationship indicates that the fine sediment is more easily deposited in the deepest and closest area to the dam.

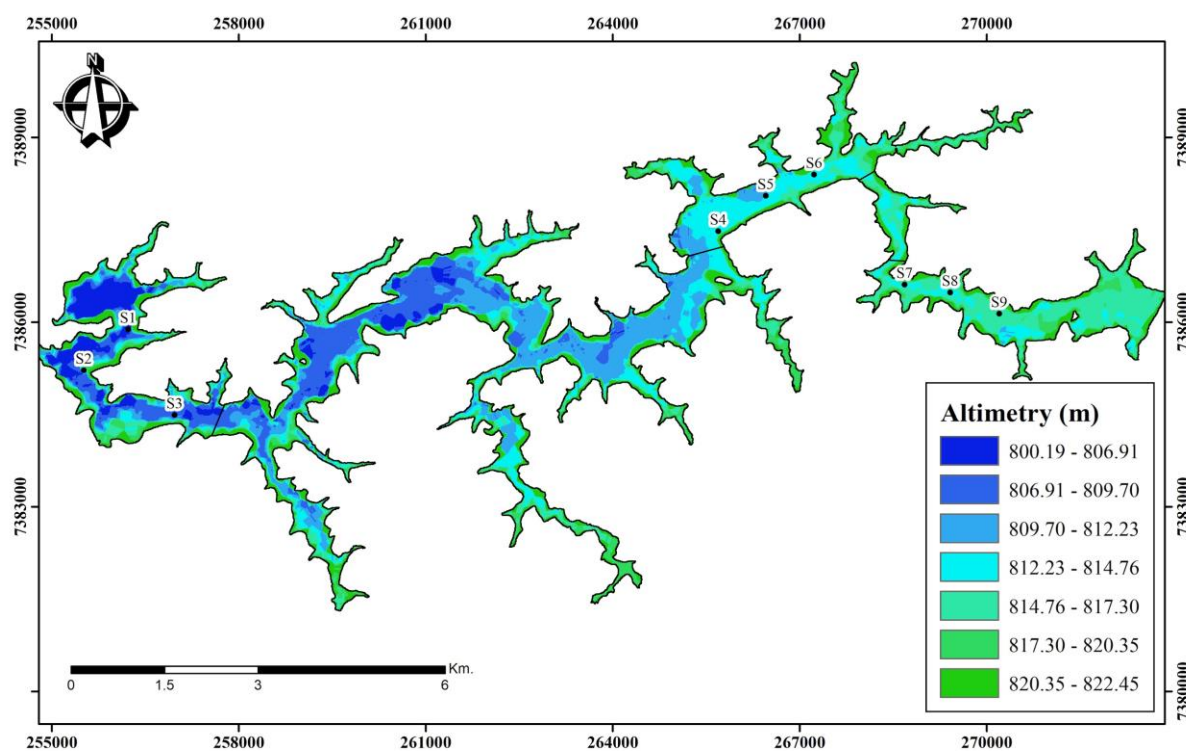


Figure 5. Altimetric map of Itupararanga reservoir, maximum depth: blue zones (800.19 - 806.91). The map shows the Itupararanga reservoir's depth, in meters, in order to evaluate the relationship between the granulometric fractions and the depth at which the sampling collections were performed.

3.5. Metal complexation

The influence exerted by the granulometric characteristics of the sediment are several, affecting mainly the sedimentation process and some chemical parameters. The sedimentation speed, for example, varies according to the material that makes up each sediment, the smaller the grain, the lower the sediment decanting speed and the greater the amount of suspended material (McLusky, 1989). In fine sediments there is a greater volume of interstitial water, that is, greater water retention and higher levels of OM and dissolved oxygen are also observed. In addition, metals are preferably associated with finer sediment fractions, such as silt and clay (Föstner & Salomons, 1980).

In order to investigate the potential of metal complexation in sediment samples from Itupararanga, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb, and Zn were quantified. The concentrations are shown in Table 2 together with the respective, standard deviation, minimum, maximum values and mean concentrations (Cardoso-Silva et al., 2021).

Table 2. Spatial variation of concentration of Copper (Cu), Chromium (Cr), Nickel (Ni), Lead (Pb) and Zinc (Zn) (mg kg^{-1}) in sediments of the Itupararanga Reservoir (São Paulo State,

Brazil), standard deviation, coefficient of variation and regional reference values (RRV) (Cardoso-Silva et al., 2021).

Sampling stations	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹					
S1	45.71	32.35	14.18	191.89	26.06	67.57
S2	46.24	30.56	13.70	260.08	24.78	59.34
S3	54.19	37.53	12.90	208.81	18.34	51.05
S4	48.46	29.51	17.51	139.96	21.20	53.32
S5	48.61	28.06	18.91	151.16	23.29	57.15
S6	44.52	24.19	17.76	139.48	22.45	56.01
S7	48.60	22.22	20.51	164.80	26.63	63.15
S8	44.63	20.76	18.88	179.91	27.14	61.80
S9	44.65	20.32	19.37	146.99	24.94	62.00
Standard deviation	3.12	5.84	2.77	39.73	2.85	5.19
Minimum	44.52	20.32	12.90	139.48	18.34	51.05
Maximum	54.19	37.53	20.51	260.08	27.14	67.57
Mean concentration	47.29	27.28	17.08	175.90	23.87	59.04
Coefficient of variation	6.60	21.41	16.22	22.59	11.94	8.79
Reference value	32.7	19.20	8.70	583.90	25.80	40.80

Cr values varied between 44.52 mg kg⁻¹ and 54.19 mg kg⁻¹, without major changes between the stations, with a variation coefficient of 6.60 mg kg⁻¹. The Cr concentration showed low variations, however, it was constant throughout the reservoir. In addition, the values found were higher than the baseline values (32.7 mg kg⁻¹) established by Cardoso-Silva et al. (2021). The continuous presence of Cr may be associated with specific sources of agriculture that exist around the reservoir (Frascareli et al., 2015), then it ends up being transported throughout the water body. Fertilizers are one of the main sources of metals such as: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, and Zn (Alloway, 1995).

The Cu showed higher values at the entrance to the reservoir (32.25 mg kg⁻¹, 30.56 mg kg⁻¹ and 37.53 mg kg⁻¹), with its concentration reduced from the central area to the reservoir inlet. This is due to the fact that Cu has a strong affinity with Mn, which also had high concentrations in the dam area (U.S. EPA, 1992).

Ni showed a maximum value of 20.51 mg kg⁻¹ and a minimum of 12.90 mg kg⁻¹. Among all metals, Ni had the lowest concentrations. Frascareli et al. (2018) found mean values of 7.82 ± 0.95 mg Ni kg⁻¹ along the reservoir and Cardoso-Silva et al. (2021) established the reference value of 8.7 mg Ni kg⁻¹ at the dam area of the reservoir. Both authors did not find Ni enrichment spatially or temporally, respectively. Both Frascareli et al. (2018) and Cardoso-Silva et al. (2021), carried out the samplings in 2015 and applied the same methods of the present research. It is possible that Ni inputs have increased since them through agricultural activities around the reservoir. Ni is a micronutrient used in crops to increase system productivity (Fageria et al., 2002). In some sampling stations Ni toxicity is uncertain to occur (18 < Ni < 36) according to empirical sediment quality guideline values, ISQG (interim sediment quality guideline) and PEL (probable effect level) (CCME, 2001). This data suggests increased degradation in the region. Therefore, is important a frequent monitoring, including the sediments with the control of land use and occupation in the watershed.

The Mn presented the highest levels among all the analyzed metals, oscillating between 260.08 mg kg⁻¹ and 139.48 mg kg⁻¹, with an average concentration of 175.90 mg kg⁻¹, however these values are according to regional references (583.9 mg Mn kg⁻¹) (Cardoso-Silva et al. 2021). The highest values of Mn were found in the reservoir upper part and can be associated

to the associated with the input of effluents from urbanized areas. Manganese is commonly found in municipal wastewater; however, it is normally present at concentrations that do not pose any environmental risks (Vymazal & Švehla, 2013).

The Pb and Zn showed fluctuations in concentrations throughout the reservoir, ranging between 18.34 mg kg^{-1} and 27.14 mg kg^{-1} and 51.05 mg kg^{-1} and 67.57 mg kg^{-1} , respectively. Although there are no signs of Pb contamination, there was an increase in its contents in the upstream direction. The same pattern was observed by Rosa et al. (2015). This pattern may be linked to the higher proportion of smaller particles in the dam area. The Zn showed higher levels at the entrance of the reservoir. We considered that the increase in Zn in this region relies on the fact that Una River transports effluents from the city of Ibiúna, which has a plastic packaging industry.

Through the principal component analysis (PCA) (Figure 6), it was possible to observe a clear separation between the three compartments sampled in the Itupararanga reservoir.

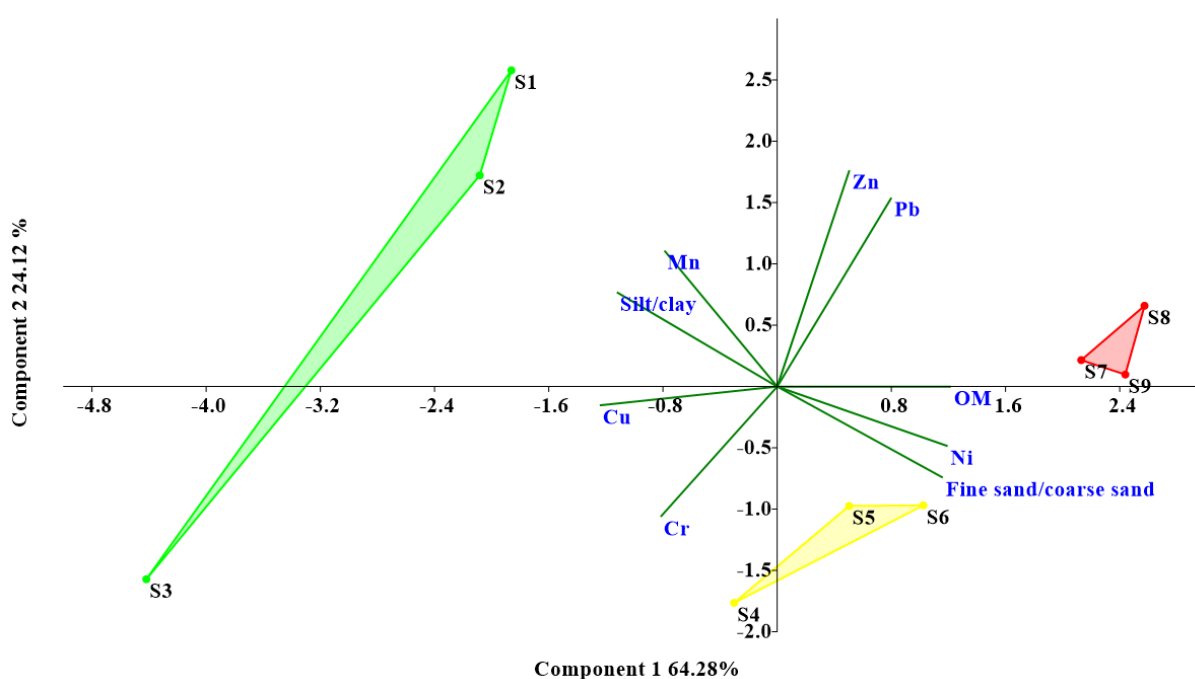


Figure 6. Principal component analysis (PCA) of metal samples and percentage distribution of organic matter and granulometry. The PCA shows the separation among the sampling collection stations (S), through the components 1 and 2, correlating the OM and the granulometric fractions with the metal concentrations present in the reservoir.

Axis 1 explained 64.28% of the variability of the data and together with axis 2, in total 88.40%. Axis 1 ordination score was mainly influenced by the contents of OM (0.97), Ni (0.94) and fine/coarse sand (0.91), influencing the stations of the upper part and the intermediate zone of the reservoir. Still on axis 1, the levels of Cu (-0.96), silt/clay (-0.89) and Mn (-0.62), influenced the positioning of the stations located in the vicinity of the dam area (S1-S3). Axis 2 ordination scores was negatively influenced by the contents of Cr (-0.51) and positively by the contents of Zn (0.85) and Pb (0.74), influencing the positioning of the samples at the stations of the reservoir transition area.

The highest levels of fine/coarse sand and OM in the transition zone may be from anthropic origin, due to the use of fertilizers by agricultural areas (Cunha et al., 2019; Frascareli et al., 2015; Pedrazzi et al., 2014). The increase of Mn in the upstream direction shows that the presence of other substances, such as the high percentages of OM, may have influenced the lower concentration of the metal at the entrance of the reservoir. The lower levels of metals at

this station may be related to the lower percentage of granulation below 63 μm . Mn is a metal that indicates erosive processes (Wang et al., 2012). The increase in Mn levels towards the dam could be associated with an increase in erosive processes. According to Frascareli et al. (2015), land uses in the area of the dam and transition are predominantly agricultural and urban, these activities intensify the erosion process. Frascareli et al. (2015) described the dam area for agricultural purposes. Such activities could increase erosive processes which are linked to higher levels of Mn.

The Alto Sorocaba basin has a drainage network with dendritic morphometry (Ross & Moroz, 1997), favoring the absence of fine sand at the entrance to the reservoir, as it is an area with less nutrient input, flow rate and residence time, they can also influence the dynamics in these environments (Straškrabra et al., 1993). While the high fractions of coarse sand and silt/clay observed in the same compartment contributed to the high concentrations of Mn in this zone, this metal being strongly complexed to humic compounds and the presence of finer fractions, which provides greater interaction with different ions and diverse molecules due to a larger surface area (Bevilacqua et al., 2009). Cunha et al. (2019) observed that there is a direct relationship between the silt and the increase in soil erosion around a reservoir dam.

The highest concentrations of OM and high fractions of fine/coarse sand influenced the positioning of these variables on axis 1. Thus, axis 1 can be characterized by the action of anthropic activities, the highest levels of OM can be a consequence of high concentrations of nutrients previously registered at the entrance to the reservoir as a result of the release of illegal effluents from irregular urbanization around the source. On the other hand, in axis 2, the variables that most influenced this component were the contents of Pb and Zn. The trace metals are attracted by the high presence of clays and organic components present in the sediment, contributing to high concentrations of Pb and Zn. In addition to the anthropic influence, aquatic environments have the ability to make metals more bioavailable naturally, due to the adsorption of particulate material and the natural presence of ions (Melo et al., 2012). As there is no evidence of contamination for these metals in the Itupararanga reservoir, the association of these metals in this region reflects the natural geochemical composition.

Spatially, the metals showed low variability in concentrations, with no evident linear patterns along the reservoir's longitudinal gradient. The exceptions were Cu and Mn, which presented a variation coefficient of 21.41% and 22.59%, respectively. Magalhães et al. (2016) observed that contributions from these metals are supposedly linked to agricultural and mining activities.

The complexation of metals occurs more quickly when in contact with the organic fraction (Sparks, 2003). However, it is necessary to consider that the availability of the metals, the granulometric fraction of the sediment and the chemical reactions that involve the complexation also suffer with the interference of natural dynamic processes of the ecosystem. From this standpoint, the reservoir's region that has the greatest potential for metal complexation refers to the stations located near the dam, where the depth together with the silt/clay fractions can provide a favorable environment for the bonding and complexation process.

4. CONCLUSION

This work addresses the indispensability of the study of physical and chemical parameters of reservoir sediments, since sediments play a clue role as an indicator of water quality, due to their direct relationship and capacity for pollutant bioaccumulation.

Based on the different analyzes carried out on the Itupararanga Reservoir sediment, it can be concluded that the sediment is predominantly organic and that there is heterogeneity in terms of OM, granulometric fractions and metal concentration. The three zones of the reservoir are quite distinct from each other, each presenting a specific relationship with a certain

granulometric fraction of the sediment and with certain metals. The dam region had the highest levels of metals, possibly from agricultural activities, such as Cu and Mn.

The satellite imagery allowed to delimitate and classify the land use within the Itupararanga EPA, indicating high impact to the natural attributes, which influence directly to the reservoir's quality. Therefore, it is essential to create and apply more efficient management tools among the municipalities in the EPA to conserve the biodiversity in the region. This study demonstrates the need to elaborate and apply strategies to promote and secure the EPAs and reservoirs inter-relationship and multifunctionality.

Acknowledgements

This work was carried out with the support of the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) - Financing Code 001; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processes 2016 / 24528-2, 2019 / 10845-4); the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processes 400305 / 2016-0); and the Programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG), from CAPES / CNPq (process 190216 / 2017-4).

References

- ABELL, R., VIGERSTOL, K., HIGGINS, J., KANG, S., KARRES, N., LEHNER, B., SRIDHAR, A. and CHAPIN, E. Freshwater biodiversity conservation through source water protection: Quantifying the potential and addressing the challenges. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 2019, 29, 1022-1038.
- ABREU, M.C. and TONELLO, K.C. Avaliação dos Parâmetros Hidrometeorológicos na Bacia do Rio Sorocaba/SP. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2017, 32(1), 99-109.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. London: Blackie Academic & Professional, 1995.
- AN, S., XIE, X. and MA, Y. Evaluation of water quality using principal component analysis. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2015, 14(4), 855-858.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos*, 2011. São Paulo: CETESB, Brasília. Retrieved from <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL), Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas. *Guia de Avaliação de Assoreamento de Reservatórios*, 2000. Brasília: Distrito Federal. Retrieved from http://www.aneel.gov.br/documents/656835/14876406/2000_GuiaAvaliacaoAssoreamentoReservatorios.pdf/68c44953-f696-5925-573a-b7b3207db875.
- ALMEIDA, V.P., CARVALHO, R.B. and CATHARINO, E.L.M. Flora. In: BEU, S.E., SANTOS, A.C. and CASALI, S.P., ed. *Biodiversidade na APA de Itupararanga: Condições atuais e perspectivas futuras*. São Paulo: SMA/FF/UFSCar, CCR, Via Oeste, 2011, pp.72-77. 1 v.
- ANDREOLI, C.V. and CARNEIRO, C. *Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados*. Curitiba: Sanepar, 2005.
- ATIQUÉ, U. and AN, K.G. Landscape Heterogeneity Impacts Water Chemistry, Nutrient Regime, Organic Matter and Chlorophyll Dynamics in Agricultural Reservoirs. *Ecological Indicators*, 2020, 110(105813).
- BELO, A., QUINÁIA, S.P. and PLETSCHE, A.L. Avaliação da Contaminação de Metais em Sedimentos Superficiais das Praias do Lago de Itaipu. *Química Nova*, 2010, 33(3), 613-617.
- BERNARDI, I., SILVA, L.R. da, FALCO, P. de, PIRES, J.S.R. and SANTOS, A.C.A. dos. Comparative analysis of management tools: Management Plan of Itupararanga's APA and Municipal Master Plans. *Sociedade & Natureza*, 2020, 32, 75-91.
- BEU, S.E., MISATO, M.T. and HAHN, C.M. APA Itupararanga. In: BEU, S.E., SANTOS, A.C.A. DOS and CASALI, S., eds. *Biodiversidade na APA Itupararanga: Condições Atuais e Perspectivas Futuras*. São Paulo: SMA/FF/UFSCar, CCR, Via Oeste, 2011, pp. 33-56, 1 v.

- BEVILACQUA, J.E., SILVA, I.S. da, LICHIG, J. and MASINI, J.C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, 2009, 32(1), 26-33.
- BING, H., WU, Y., NAHM, W.H. and LIU, E. Accumulation of heavy metals in the lacustrine sediment of Longgan Lake, middle reaches of Yangtze River. *Science China Earth Sciences*, 2013, 69, 2679-2689.
- CARDOSO-SILVA, S., MIZAEI, J.O.S.S., FRASCARELI, D., FERREIRA, P.A. DE L., ROSA, A.H., VICENTE, E., FIGUEIRA, R.C.L., POMPEO, M.L.M. and MOSCHINI-CARLOS, V. Paleolimnological evidence of environmental changes in seven subtropical reservoirs based on metals, nutrients, and sedimentation rates. *CATENA*, 2021, 206, 105432.
- CARMO, D.L. DO and SILVA, C.A. *Métodos de Quantificação de Carbono e Matéria Orgânica em Resíduos Orgânicos*. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 2012, 36, 1211-1220.
- CASTRO, P. H. M. de; PEREIRA, A. C. de F. and BARROS, M. V. F. Modelagem Amostral Para O Monitoramento De Componentes Opticamente Ativos No Rio Tibagi/Pr, Utilizando Imagens Landsat 8/Oli. *Revista Brasileira de Cartografia*, 2017, 7(69), pp. 1231-1246.
- CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *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, 2001. Retrieved from <https://www.pla.co.uk/Environment/Canadian-Sediment-Quality-Guidelines-for-the-Protection-of-Aquatic-Life>.
- COLE, G.A. *Textbook of Limnology*. Illinois, Waveland Press: Prospect Heights, 2015.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo* (Report No. 2018). 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>.
- CONSALTER, B.G., MIRANDA, D.M. de, SOUZA, J.S. de, FERRAREZI, A.D.M., FERRAREZI, J.G. and GASQUES, L.S. Avaliação da contaminação por cobre e chumbo do lago Aratimbó - Umuarama - PR. *Arquivos de Ciências da Saúde*, 2019, 23(2), 107-112.
- CUNHA, B.G., MAGALHÃES-JUNIOR, E.B. and PEDROTTI, A. Erodibilidade dos Solos do Entorno do Reservatório Da Barragem Jaime Umbelino De Souza, São Cristóvão, Sergipe / Soil Erodibility Around The Dam Reservoir Jaime Umbelino De Souza, São Cristóvão, Sergipe. *Brazilian Journal of Development*, 2019, 5(7), 10196-10205.
- ESTEVES, F.A. *Fundamentos da Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciências, 2011.

- EYNATTEN, H. von, TOLOSANA-DELGADO, R., KARIUS, V., BACHMANN, K. and CARACCILO, L. Sediment Generation in Humid Mediterranean Setting: Grain-size and Source-rock Control on Sediment Geochemistry and Mineralogy (Sila Massif, Calabria). *Sedimentary Geology*, 2016, 336, 68-80.
- FAGERIA, N.K., BALIGAR, V.C. and CLARK, R.B. *Micronutrients in Crop Production*. Advances in Agronomy, 2002, 77, 185-268.
- FÖSTNER, U. and SALOMONS, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: Assessments of sources and intensities. *Environmental Science & Technology Letters*, 1980, 1(11), 495-505.
- FRASCARELI, D., CARDOSO-SILVA, S., MIZAEI, J. DE O.S.S., ROSA, A.H., POMPÊO, M.L.M., LÓPEZ-DOVAL, J.C. and MOSCHINI-CARLOS, V. Spatial Distribution, Bioavailability, and Toxicity of Metals in Surface Sediments of Tropical Reservoirs, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(4), 199.
- FRASCARELI, D., BEGHELLI, F.G. DE S., CARDOSO-SILVA, S. and MOSCHINI-CARLOS, V. 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*, 2015, 10(4), 770-781.
- GURGEL, P. DE M., NAVONI, J. A., FERREIRA, D. DE M. and AMARAL, V. S. DO. Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge. *Science of the Total Environment*, 2016, 572, 324-332.
- HAMMER, Ø., DAT, H., and RYAN, P.D. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 2001, 4(1), 9.
- HEIRI, O., LOTTER, A.F. and LEMCKE, G. Loss on Ignition as a Method for Estimating Organic and Carbonate Content in Sediments: Reproducibility and Comparability of Results. *Journal of Paleolimnology*, 2001, 25(1), 101-110.
- HENRY, R. Estrutura Especial e Temporal do Ambiente Físico e Químico a Análise de Alguns Processos Ecológicos na Represa de Jurumirim (Rio Paranapanema, SP) e na Sua Bacia Hidrográfica (Thesis of Free Teaching). Paulista State University, Botucatu, SP, 1990.
- JACKSON, T.A. The biogeochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy-metal pollution of natural waters. *Environmental Geology*, 1978, 2, 173-189.
- 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. and POMPÊO, M.L.M. Impact of Copper Sulfate Application at an Urban Brazilian Reservoir: A Geostatistical and Ecotoxicological Approach. *Science of the Total Environment*, 2018, 618, 621-634.
- LIU, Q., TIAN, Y., LIU, Y., YU, M., HOU, Z., HE, K., XU, H., CUI, B. and JIANG, Y. Relationship between dissolved organic matter and phytoplankton community dynamics

in a human-impacted subtropical river. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289, 125144.

MAGALHÃES, G.C., FANTIN-CRUZ, I., ZEILHOFER, P. and DORES, E.F.G.C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. *Revista Ambiente & Água*, 2016, 11(4), 833–850.

MCLUSKY, D.S. *The Estuarine Ecosystem*. New York: Chapman & Hall, Glasgow, 1989.

MELO, D.S., GONTIJO, E.S.J., FRASCARELI, D., SIMONETTI, V.C., MACHADO, L.S., BARTH, J.A.C., MOSCHINI-CARLOS, V., POMPÊO, M.L., ROSA, H.A. and FRIESE, K. Self-organizing Maps for Evaluation of Biogeochemical Processes and Temporal Variations in Water Quality of Subtropical Reservoirs. *Water Resources Research*, 2019, 55(12), 10268-10281.

MELO, V. DE F., ANDRADE, M. DE, BATISTA, A.H., FAVARETTO, N., GRASSI, M.T. and CAMPOS, M.S. de. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*, 2012, 35(1).

MIZAEI, J. DE O.S.S., CARDOSO-SILVA, S., FRASCARELI, D., POMPÊO, M.L.M. and MOSCHINI-CARLOS, V. Ecosystem History of a Tropical Reservoir Revealed by Metals, Nutrients and Photosynthetic Pigments Preserved in Sediments. *Catena*, 2020, 184, 104242.

PAVLOVIĆ, P., MITROVIĆ, M., ĐORĐEVIĆ, D., SAKAN, S., SLOBODNIK, J., LIŠKA, I., CSANYI, B., JARIĆ, S., KOSTIĆ, O., PAVLOVIĆ, D., MARINKOVIĆ, N., TUBIĆA, B. and PAUNOVIĆ, M. Assessment of the contamination of riparian soil and vegetation by trace metals—A Danube River case study. *Science of the Total Environment*, 2016, 540, 396-409.

PEDRAZZI, F.J. de M., CONCEIÇÃO, F.T. da, SARDINHA, D. de S., MOSCHINI-CARLOS, V. and POMPÊO, M.L.M. Avaliação da qualidade da água no reservatório de Itupararanga, bacia do alto Sorocaba (SP). *Geociências*, 2014, 33(1), 26-38.

PEDRAZZI, F.J. de M., CONCEIÇÃO, F.T. da, SARDINHA, D. de S. MOSCHINI-CARLOS, V. and POMPÊO, M.L.M. Spatial and Temporal Quality of Water in the Itupararanga Reservoir, Alto Sorocaba Basin (SP), Brazil. *Journal of Water Resource and Protection*, 2012, 5(1), 64-71.

PÉREZ, M.A.M, RIZO, O.D., ACOSTA, H.G., SANTOS, O.A.A. and SÁNCHEZ-PÉREZ, J.M. Relationship Between Micro-granulometric Profile and Chemical Sediment Composition in Mampostón Sub-watershed, Mayabeque, Cuba. *Journal of South American Earth Sciences*, 2020, 101(102538).

POMPÊO, M.L.M., PADIAL, P.R., MARIANI, C.F., CARDOSO-SILVA, S., MOSCHINI-CARLOS, V., SILVA, D.C.V.R. da, PAIVA, T.C.B. de and BRANDIMARTE, A.L. Biodisponibilidade de Metais no Sedimento de um Reservatório Tropical Urbano (Reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): Há Toxicidade Potencial e Heterogeneidade Espacial? *Geochimica Brasiliensis*, 2013, 27(2), 104-119.

- PROSHAD, R., KORMOKER, T., MURSHEED, N., ISLAM, M., BHUYAN, I., ISLAM, S. and MITHU, T.N. Heavy metal toxicity in agricultural soil due to rapid industrialization in Bangladesh: a review. *International Journal of Advanced Geosciences*, 2018, 6(1), p.83-88.
- ROSA, A.H., SILVA, A.A.M.J., MELO, C. de A., MOSCHINI-CARLOS, V., GUANDIQUE, M.E.G., FRACETO, L.F. and LOURENÇO, R.W. 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: Pompêo, M.L.M., Moschini-Carlos, V., Nishimura, P.Y., Cardoso-Silva, S. & Doval, J.C.L., eds. *Ecologia de Reservatórios e Interfaces*. São Paulo: Institute of Biosciences, University of São Paulo, 2015, pp. 212-231.
- ROSS, J.L.S. and MOROZ, I.C. Mapa geomorfológico do estado de São Paulo. *Revista Do Departamento De Geografia*, 1997, 10, 41-58.
- SCHAUMLÖFFEL, D. Nickel species: Analysis and toxic effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2012, 26(1), 1-6.
- SCHILLER, A. DA P., FERRONATO, M.C., SCHWANTES, D., GONÇALVES JR., A.C., BARILLI, D.J. and MANFRIN, J. Influence of hydrological flows from tropical watersheds on the dynamics of Cu and Zn in sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(86).
- SHEPARD, D. A two-dimensional interpolation function for irregularly-spaced data. *ACM '68: Proceedings of the 1968 23rd ACM national conference*, 1968, 517-524.
- SILVA, L.J. DA, LOPES, L.G. and AMARAL, L.A. Qualidade da Água de Abastecimento Público do Município de Jaboticabal, SP. *Engenharia Sanitária*, 2016, 3(21), 615-622.
- SILVA, S.A. *Avaliação da Concentração de Micro e Macronutrientes do Sedimento do Reservatório Itupararanga/Sorocaba-SP* (Master Thesis), 2012. Retrieved from http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Sharlley%20Alves%20Silva_M.pdf.
- SMITH, W.S., SILVA, F.L. da and BIAGIONI, R.C. Desassoreamento de Rios: Quando o Poder Público Ignora as Causas, a Biodiversidade e a Ciência. *Ambiente & Sociedade*, 2019, 22, e00571.
- SPARKS, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. Newark: Academic Press, 2003.
- STRAŠKRABRA, M., TUNDISI, J.G. and DUNCAN, A. (1993). State of the art of reservoir limnology and water quality management. In: STRAŠKRABRA, M., TUNDISI, J.G. and DUNCAN, A, eds. *Comparative reservoir limnology and water quality management*. Kluwer Academic Publishers, 1993, pp. 213-288.
- SUGUIO, K. *Introdução a Sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.
- SZAREK-GWIAZDA, E. and SADOWSKA, I. Distribution of Grain Size and Organic Matter Content in Sediments of Submontane Dam Reservoir. *Environment Protection Engineering*, 2010, 36(1), 113-124.

- SÃO PAULO (State). *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>.
- TANIWAKI, R.H., ROSA, A.H., LIMA, R. de, MARUYAMA, C.R., SECCHIN, L.F., CALIJURI, M. do C. and MOSCHINI-CARLOS, V. A Influência do Uso e Ocupação do Solo na Qualidade e Genotoxicidade da Água no Reservatório de Itupararanga, São Paulo, Brasil. *Interciencia*, 2013, 8(3), 164-170.
- TANIWAKI, R.H., ROSA, A.H., CALIJURI, M.C. do and MOSCHINI-CARLOS, V. Variação Espacial Do Grau De Trofia E Da Biomassa Fitoplanctônica No Reservatório De Itupararanga (São Paulo, Brasil). *Holos Environment*, 2011, 11(2), 171.
- THORNTON, K.W., PAYNE, F.E. and KIMMEL, B.L. *Reservoir Limnology: Ecological Perspectives*. JOHN WILEY AND SONS, ed. New York: Wiley-blackwell, 1990.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *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, 2001.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Behavior of Metal in Soil EPA/540/S-92/018*. Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, Washington, DC, 1992.
- VALENTE, R.O.A. Conservação dos Ecossistemas Terrestres. In: BEU, S.E., SANTOS, A.C.A. dos and CASALI, S., eds. *Biodiversidade na APA Itupararanga: Condições Atuais e Perspectivas Futuras*. São Paulo: SMA/FF/UFSCar, CCR, Via Oeste, 2011, pp.57-64. 1 v.
- VYMAZAL, J. and ŠVEHLA, J. Iron and manganese in sediments of constructed wetlands with horizontal subsurface flow treating municipal sewage. *Ecological Engineering*, 2013, 50, 69-75.
- WANG, C., LIU, S., ZHAO, Q., DENG, L. and DONG, S. Spatial variation and contamination assessment of heavy metals in sediments in the Manwan Reservoir, Lancang River. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 82, 32–39.

Received: 05 May 2021
Accepted: 09 Sep 2021
Associated Editor: Carla Ferragut

CAPÍTULO II

EFEITOS TOXICOLÓGICOS EM *Daphnia similis* E *Ceriodaphnia dubia* A SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE CONTAMINADOS POR METAIS

Resumo: Ambientes lênticos, como os reservatórios de abastecimento público estão sujeitos a uma variedade de eventos naturais e antrópicos, que contribuem para acumular contaminantes na água e nos sedimentos, que podem apresentar efeitos ecológicos adversos sobre organismos aquáticos. Nesse contexto, objetivou-se analisar os possíveis efeitos tóxicos dos sedimentos do reservatório de Itupararanga (São Paulo – Brasil) aos cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*. Foram realizadas análises dos metais totais (As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn), teores de matéria orgânica (MO) e granulometria, com as amostras de sedimentos, coletados em 9 pontos, ao longo do reservatório. Também foi utilizado o Índice de Geoacumulação (*Igeo*) e fator de contaminação (FC) aplicado aos metais analisados e realizado testes de toxicidade com amostras de sedimentos *in natura*, com os organismo-teste estudados, seguindo metodologia adaptada da US EPA (2007). Os resultados mostraram predomínio de silte-argila em todos os pontos de amostragens. O teor de MO foi homogêneo e se apresentou orgânico em todo o sistema. Esses dados demonstram a elevada capacidade de adsorção que o sistema possui em relação à metais e poluentes orgânicos. Considerando-se a toxicidade aguda nos testes realizados com *D. similis* em quatro pontos e nos testes crônicos com *C. dubia*, a toxicidade foi de 100%, se apresentando em todos os pontos amostrados. A maioria dos pontos analisados apresentaram toxicidade aos cladóceros, o que pode ser demonstrado através da alta capacidade que os grãos dos sedimentos no sistema possuem em reter poluentes, destacando elevado potencial para impactos ecológicos, principalmente aos metais. É importante considerar as interações de outros poluentes não analisados neste estudo com os sedimentos analisados, fazendo-se necessárias a avaliação de outros possíveis contaminantes para avaliar de forma complementar os riscos para o ecossistema. A aplicação dos índices ecológicos auxiliou na identificação do grau de poluição do sedimento, evidenciando que a qualidade do sistema é ruim, o que pode comprometer a saúde do ecossistema à longo prazo.

Palavras-chave: *Ceriodaphnia dubia*. *Daphnia similis*. Reservatório. Sedimento. Toxicidade.

1 INTRODUÇÃO

O sedimento tem papel significativo nos ecossistemas aquáticos, sendo fontes de nutrientes e podendo contribuir para o equilíbrio do grau de trofia do sistema (BURTON JR. e SCOTT, 1992; RAND et al., 1995). Com a crescente degradação dos corpos hídricos, a decomposição de matéria orgânica e de compostos químicos inorgânicos tendem a se concentrar no sedimento, prejudicando o ecossistema e a biota local (HOFFMAN et al., 2003). O acúmulo de contaminação de sedimentos não é fixo e pode ser remobilizado pelo sistema através da coluna d'água sofrendo modificações em suas propriedades físico-químicas, dependendo das condições ambientais (SOUZA et al., 2015). Alterações no pH e especiação de complexos ligantes dissolvidos, principalmente, íons que são fracamente aderidos às partículas de sedimentos, podem aumentar o grau de toxicidade no ambiente (AMATO et al., 2016; CHAPMAN et al., 1998).

Alguns poluentes, como os metais, possuem maior biodisponibilidades em soluções aquosas, podendo aumentar a toxicidade letal e subletal à exposição de organismos aquáticos (FETTERS et al., 2015). Espécies bentônicas de macro e microinvertebrados que penetram abaixo do sedimento, em zonas anóxicas, também podem contribuir para alterar a circulação de espécies iônicas presentes em contaminantes depositados no fundo dos corpos d'água, através da bioturbação do sedimento (tubos), transportando complexos dissolvidos para a coluna d'água (AMATO et al., 2016; BURTON et al., 2002).

Para compreender os efeitos das concentrações de metais e do seu significado toxicológico e interação de substâncias associadas aos organismos aquáticos, as Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos, têm sido amplamente utilizadas para avaliar o grau de toxicidade. Dentre os valores-guia canadenses, destacam-se o TEL (*Threshold Effect Level*), valores de concentração abaixo à efeitos tóxicos à biota e o PEL (*Probable Effect Level*), valores acima que indicam efeitos adversos e prováveis à biota (CCME, 2001). Apesar da relevância de protocolos baseados na quantificação de metais, as respostas dos efeitos de contaminação e dos níveis de biodisponibilidade destes contaminantes, não são necessariamente indicativos de toxicidade, já que a quantificação não leva em conta as interações ecológicas e fisiológicas e a presença de outros contaminantes que podem modificar a extensão das propriedades dos sedimentos em que os organismos são expostos (LEE et al. 2000).

Em testes de toxicidade com sedimentos, os organismos são expostos à sedimentos integrais, elutriados ou solubilizados ou água dos poros do sedimento total, medindo a resposta do organismo após determinado período de exposição, sendo analisada a mortalidade,

reprodução ou crescimento (EPA, 2000). Entretanto, análises com solubilizados ou água intersticial geram perda de substâncias tóxicas, influenciando a interação entre as espécies, portanto, podendo gerar resultados subestimados dos ensaios com sedimentos (AMATO et al., 2016).

Os cladóceros, *Daphnia similis* e a *Ceriodaphnia dubia* vem sendo amplamente utilizadas como espécies padrão de testes toxicológicos para a coluna d'água (COSTA e ROCHE, 2020; MENDES et al., 2020; MOREIRA et al., 2018; NOBREGA et al., 2017).

No entanto, protocolos baseados com sedimentos utilizam organismos considerados representantes desta matriz, como por exemplo, o *Hyalella azteca*, o *Chironomus sp.* e o *Lumbriculus variegatus*, que possuem protocolos estabelecidos pela US EPA (2000). Em contraste, organismos representantes da coluna d'água, como os cladóceros (ASTM, 2010), expostos a sedimentos *in situ*, permitem avaliar respostas à contaminantes na água sobressalente.

Por ser amplamente utilizado por atividades humanas, os reservatórios são suscetíveis a uma série de impactos naturais e antrópicos, incluindo a contaminação por metais e processos naturais de eutrofização. Diante do exposto, este trabalho descreve uma avaliação *in situ* da contaminação de sedimentos provenientes do reservatório de Itupararanga, que possui intenso uso e ocupação do solo em torno da represa, sendo fortemente impactado pelo despejo de contaminantes, através de ensaios ecotoxicológicos com sedimento integral utilizando *D. similis* e *C. dubia*, além de análises químicas e físicas do sedimento.

2 METODOLOGIA

2.1 Área de estudo

O reservatório de Itupararanga (Figura 1), localizado no curso do Rio Sorocaba, situado na região sudeste do Brasil, foi construído em 1913 para fins de energia elétrica (ROSA et al., 2015). Atualmente, o reservatório é responsável pelo fornecimento de água de cerca de 900 mil pessoas (BEU et al., 2011). Apesar da região estar situada dentro de uma Área de Proteção Ambiental (APA), o uso e ocupação no entorno do reservatório têm se intensificado na última década, resultando em um aumento de contaminação de metais e descarga de efluentes domésticos não tratados. Foram amostrados nove pontos de coleta, agrupados em três pontos em três regiões do reservatório (área de entrada, zona de transição e barragem). As coletas foram realizadas em março de 2019. As regiões de coleta foram definidas por apresentarem

suscetibilidade à despejo de efluentes e poluição difusa devido à intensa ocupação agrícola na região, o que contribui para a degradação do reservatório.

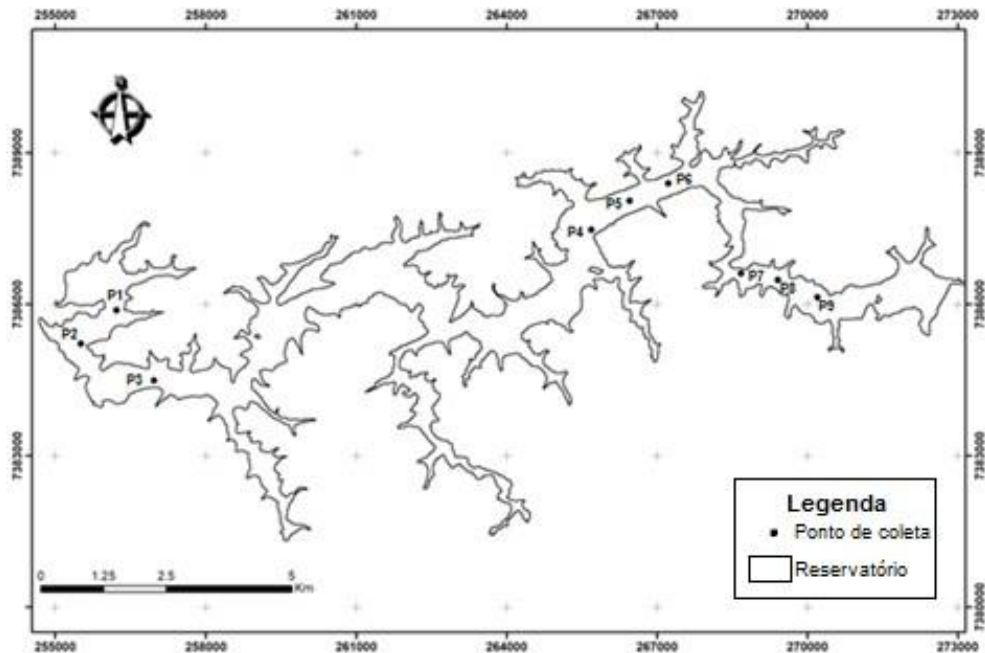


Figura 1- Localização espacial do reservatório de Itupararanga (Sorocaba - Brasil) e dos pontos de amostragem nas áreas de entrada, zona de transição e barragem.

2.2 Coletas e análises físicas e químicas do sedimento

Os sedimentos foram coletados com uma draga do tipo "Lenz", com três réplicas por ponto, que foram posteriormente homogêneas para às análises. Em laboratório, uma parte das amostras foram mantidas na geladeira, a 4°C e outra parte foi imediatamente colocada para secagem para análises subsequentes. As metodologias utilizadas nas análises são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Metodologias utilizadas nas análises físicas e químicas das amostras de sedimento do reservatório Itupararanga.

Variável	Metodologia	Referência
Matéria Orgânica (%)	Incineração	Heiri et al. (2001)
Granulometria (%)	Secagem e Peneiramento	Suguio (1973)
Metal	Extração	U.S. EPA (2001)

2.3 Fator de contaminação e índice de geoacumulação

Para avaliar o grau de poluição dos metais nas amostras de sedimentos, foi calculado o fator de contaminação (FC) e o índice de geoacumulação (*I_{geo}*), considerando os valores de *background* para os cálculos, as médias de concentrações de metais do Médio Tietê (NASCIMENTO e MOZETO; 2008). O CF indica, em ordem de grandeza, qual o nível de

enriquecimento ou empobrecimento dos metais no sedimento (HAKANSON, 1980) e é calculado através da razão entre a concentração de metais encontrados nos sedimentos e seu valor de referência, pela equação 1:

$$FC = \frac{\text{Concentração do metal no sedimento}}{\text{valor de background do metal}} \quad (1)$$

Os resultados de FC seguem o seguinte grau de contaminação: um valor de $FC < 1$ indica contaminação baixa a inexistente, valores de FC variando entre ≤ 1 ou ≤ 3 , indica contaminação moderada, valores de FC variando entre ≤ 3 ou ≤ 6 indica que a considerável contaminação e para valor de $FC > 6$, a contaminação é extremamente elevada.

O I_{geo} foi calculado de acordo com a equação (2):

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{\text{Concentração do metal no sedimento}}{1.5(\text{valor de background do metal})} \right] \quad (2)$$

De acordo com Müller (1979), o I_{geo} retrata o enriquecimento relativo do acúmulo de metais no sedimento e podem ser classificados em sete classes distintas: 0, $I_{geo} < 0$, indica não poluído; I, $0 < I_{geo} < 1$, indica não poluído a moderadamente poluído; classe II, $1 < I_{geo} < 2$, moderadamente poluído; III, $2 < I_{geo} < 3$, de moderado a altamente poluído; IV, $3 < I_{geo} < 4$, altamente poluído; V, $4 < I_{geo} < 5$, de alto a extremamente poluído; VI, $I_{geo} > 5$, indica poluição extrema.

2.4 Cultivo dos organismos-teste

Os exemplares iniciais para o cultivo de *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia similis* foram obtidos no Setor de Ecotoxicologia Aquática, da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e mantidos no Laboratório de Limnologia do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (LabLimno – IB/USP) para estudo. A manutenção da cultura destes organismos seguiu as recomendações descritas de acordo com normas padronizadas para as espécies (ABNT, 2017; 2016).

As culturas de *C. dubia* e *D. similis* foram mantidas em incubadoras BOD (Demanda Bioquímica de Oxigênio) distintas, com temperatura controlada a $23^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$ e $22^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$, respectivamente e fotoperíodo de 12 horas-luz e luminosidade difusa, com intensidade luminosa de 500 a 1000 lux.

Os organismos de *C. dubia* foram cultivados em água natural proveniente do Lago da Universidade de São Paulo (USP). De antemão, a água foi filtrada e previamente esterilizada em autoclave até atingir a temperatura de 121°C, a fim de eliminar, inativar ou inviabilizar a presença de microrganismos. O uso da água natural no cultivo dos organismos foi validado através de um ensaio preliminar, em que os organismos foram expostos na água do lago por um período de 48h (APÊNDICE A), conforme recomendado pela ABNT (2017). As espécies de *D. similis* foram cultivadas em água de cultivo (meio MS - *Metal Solution*) (APÊNDICE B), elaborado conforme norma da ABNT (2013, adaptada). A água de cultivo foi mantida em aeração por 12h e a dureza da água utilizada para a manutenção das culturas foi mantida entre 40 e 48 mg.L⁻¹ de carbonato de cálcio (CaCO₃) e o pH entre 7.0-7.6, quando necessário foi feito o reajuste do pH com hidróxido de sódio (NaOH) à 0,1N ou ácido clorídrico (HCl) à 0,1N. Os organismos foram alimentados diariamente com a suspensão algal de *Raphidocelis subcapitata* (2,0 a 10⁵ células/ml por organismo, para *C. dubia* e 1 a 5x10⁶ para *D. similis*) e com alimento composto líquido produzido a partir de ração para peixe da marca Tetramim[®], fornecida 3 vezes por semana na concentração de 0,05 ml de alimento por organismo. (ABNT, 2017; 2016).

O alimento composto foi preparado a partir de 5 g de ração que foram acondicionados em um béquer com 1L de água destilada e aeração constante durante o período de sete dias. Passado este período, a solução de ração líquida (RL) foi filtrada em um filtro de 150 mm e armazenada em tubos do tipo tido Falcon de 50 ml e mantidas em congelamento, não ultrapassando o período de um mês (ABNT, 2017; 2016, adaptada).

Para o meio de cultura das algas optou-se por uma solução de NPK (10-5-10 g.L⁻¹) por ser um meio mais barato e alternativo. As algas foram mantidas em uma incubadora BOD com iluminação constante e temperatura de 21°C (±2°C), por um período de dez a quinze dias, quando se encontraram em fase de crescimento exponencial para ser realizada a contagem do número de células/ml em Câmara de Neubauer (SIPAÚBA- TAVARES et al., 2009). Para serem utilizadas como alimento para os organismos-teste, a suspensão algal foi armazenada em tubos tipo Falcon de 50 ml e mantidas sob refrigeração de 4°C enquanto se mantiveram viáveis para alimentação dos organismos.

2.5 Testes ecotoxicológicos com sedimentos

Testes de toxicidade com amostras de sedimento integral foram realizados com os cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, adaptando-se uma metodologia de sedimentos para o anfípoda *H. azteca*, da US EPA (2000).

Para os testes de toxicidade aguda com *D. similis*, utilizaram-se quatro replicatas para cada ponto de coleta dos reservatórios, mais o controle, utilizando sedimento artificial como controle negativo (areia fina previamente calcinada), conforme recomendado pela US EPA (2004). Foram utilizados cinco neonatos com idade entre 6h e 24h, por réplica e o *endpoint* avaliado foi a sobrevivência. Seguindo a proporção de 1:4 de sedimento e água (BURTON et al., 2002), os cladóceros foram expostas à 10 g de sedimento e 40 mL de água de cultivo (meio MS – *Metal Solution*), por um período de 2 dias (48h) e alimentados no início do experimento com uma suspensão algal de *Raphidocelis subcapitata*.

Para os testes de toxicidade crônica com *C. dubia*, seguiu-se a mesma metodologia do ensaio agudo com as devidas modificações para o *endpoint* avaliado.

Seguindo a proporção de 1:4, utilizou-se 5 g de sedimento e 20 ml de água de cultivo. Para as espécies de *D. similis*, utilizou-se o meio de cultivo MS e para *C. dubia* optou-se pela água reconstituída, elaborada conforme a norma ABNT (2016) (APÊNDICE C). A água de cultivo foi mantida em aeração por 12h e a dureza da água utilizada para a manutenção das culturas foi mantida entre 40 e 48 mg.L⁻¹ de carbonato de cálcio (CaCO₃) e o pH entre 7.0-7.6, quando necessário foi feito o reajuste do pH com hidróxido de sódio (NaOH) à 0,1N ou ácido clorídrico (HCl) à 0,1N. Utilizaram-se cinco réplicas para cada ponto de coleta dos reservatórios, mais o grupo controle (USEPA, 2004). Para os testes de toxicidade crônica utilizaram-se dez neonatos com idade entre 6h e 24h, por réplica.

Os ensaios crônicos foram semiestáticos e transcorreram num período de 7 dias (168h). A água de cultivo foi renovada parcialmente num intervalo de 48h, 96h e 144h e os organismos foram alimentados nas trocas com *Raphidocelis subcapitata*. Foram avaliados a mortalidade ou imobilidade dos cladóceros, por organismo adulto no controle. No início e ao final dos testes, mediu-se os teores pH, temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido (OD). A sensibilidade de *D. similis* e *C. dubia*, foram testadas com cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl), antes dos experimentos, onde calculou-se a concentração efetiva (CE₅₀;48h) e letal média (CL₅₀;96h). Os dados foram analisados no programa estatístico Trimmed Spearman-Kärber Method[®], Version 5.1 (HAMILTON et al., 1978), (APÊNDICES D, E).

2.6 Análise estatística dos dados

Os resultados dos testes de toxicidade foram analisados estatisticamente utilizando o software TOXSTAT 3.5[®] (WEST e GULLEY, 1994). Uma análise de componentes principais (ACP) foi realizada para expressar a correlação entre as variáveis ambientais analisadas, através

do software PAST 2.17[®] (Hammer et al. 2001). Foi realizada a Prova Exata de Fisher, a fim de analisar as correlações entre os pontos analisados e os parâmetros de sobrevivência e mortalidade dos cladóceros no software TOXSTAT 3.5[®] (WEST e GULLEY, 1994).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises físicas e químicas nas amostras de sedimento

Para Adams e Rowland (2003), o sedimento atua como depósito de contaminantes capazes de causar efeitos deletérios aos organismos do ecossistema aquático. Dentre os principais tipos de contaminantes, os metais se destacam por se acumularem no sedimento e por apresentarem a capacidade de biodisponibilização, podendo retornar novamente para a coluna d'água de forma mais complexa e tóxica (POMPÊO et al., 2013). A biodisponibilidade dos agentes tóxicos depende diretamente dos parâmetros físico- químicos já presentes no sedimento (ADAMS e ROWLAND, 2003), como as frações granulométricas e o teor de matéria orgânica (POMPÊO et al., 2013).

As concentrações dos metais encontradas (As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn), mostraram que entre os metais potencialmente tóxicos, o Zn (59,04 mg.kg⁻¹) e o Mn (175,90 mg.kg⁻¹) se destacaram com as maiores concentrações médias, como observado na tabela 2.

A média das concentrações de todos os metais, com exceção do Ni, ficaram abaixo dos níveis de efeitos adversos à biota (PEL). Ao analisarmos os pontos individualmente, o As é o único metal que ultrapassa o limite do PEL nos pontos de coleta na área da barragem. A maior concentração de As nessa região se deve provavelmente ao intemperismo causado pelo fluxo constante de água oriundo da hidroelétrica de Itupararanga e pela estrutura geológica da região.

A média das concentrações de todos os metais, com exceção do Mn, que não foi analisado, ficaram abaixo dos níveis de efeitos adversos à biota (PEL). Ao analisarmos os pontos individualmente, o As é o único metal que ultrapassa o limite do PEL (17,0 mg.kg⁻¹) no P3 (20,93 mg.kg⁻¹), ponto de coleta próximo a área da barragem.

Os valores de TEL ficaram abaixo das concentrações médias de As, Cr, Pb e Zn. No P3, o Cu (37,53 mg.kg⁻¹), ficou acima do TEL (35,7 mg.kg⁻¹) e as médias do Ni, nos pontos da área da barragem (P1, P2, P3) e na zona de transição (P4, P6), ficaram acima do TEL (18,0 mg.kg⁻¹).

Tabela 2 - Concentração média e desvio padrão para os metais para cada ponto de coleta, máximo, mínimo, coeficiente de variação (CV) (%), com seus respectivos valores de referência, TEL, PEL, fator de contaminação (FC) e índice de Geoacumulação (I_{geo}).

	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Concentração em mg.k ⁻¹							
P1	15,75 ± 1,27	45,71 ± 2,14	32,35 ± 1,67	191,89 ± 32,70	14,18 ± 2,00	26,06 ± 1,04	67,57 ± 8,92
P2	14,93 ± 0,79	46,24 ± 1,31	30,56 ± 1,68	260,08 ± 21,27	13,70 ± 0,48	24,78 ± 1,28	59,34 ± 9,58
P3	20,93 ± 2,27	54,19 ± 2,75	37,53 ± 3,60	208,81 ± 25,49	12,90 ± 0,44	18,34 ± 1,63	5,05 ± 3,34
P4	9,48 ± 1,53	48,46 ± 5,66	29,51 ± 3,74	139,96 ± 55,62	17,51 ± 1,92	21,20 ± 3,61	53,32 ± 4,68
P5	8,31 ± 1,39	48,61 ± 1,24	28,06 ± 1,23	151,16 ± 43,57	18,91 ± 0,83	23,29 ± 0,67	57,15 ± 1,94
P6	8,61 ± 0,45	44,52 ± 3,52	24,19 ± 2,48	139,48 ± 33,12	17,76 ± 0,96	22,45 ± 0,96	56,01 ± 2,21
P7	9,52 ± 0,64	48,60 ± 2,06	22,22 ± 0,54	164,80 ± 37,70	20,51 ± 1,16	26,63 ± 1,63	63,15 ± 3,46
P8	8,46 ± 0,66	44,63 ± 3,26	20,76 ± 1,36	179,91 ± 42,83	18,88 ± 1,99	27,14 ± 2,18	61,80 ± 4,65
P9	8,29 ± 0,81	44,65 ± 1,56	20,32 ± 0,72	146,99 ± 22,94	19,37 ± 0,81	24,94 ± 1,34	62,00 ± 2,42
$\bar{X} \pm s$	11,59 ± 4,54	47,29 ± 3,12	27,28 ± 5,84	175,90 ± 39,73	17,08 ± 2,772	23,87 ± 2,85	59,04 ± 5,19
Máximo	20,93	54,19	37,53	260,08	20,51	27,14	67,57
Mínimo	8,29	44,52	20,32	139,48	12,90	18,34	51,05
CV (%)	38	7	21	23	16	12	9
<i>Background</i> ¹	24 ± 0,11	44 ± 14	61 ± 13	-	41 ± 8	30 ± 6	104 ± 10
TEL ²	5,90	37,3	35,7	-	18,0	35,0	123,0
PEL ²	17,0	90,0	197,0	-	35,9	91,5	315,0
Fator de contaminação (FC)							
P1	0,66	1,04	0,53		0,35	0,87	0,65
P2	0,62	1,05	0,50		0,33	0,83	0,57
P3	0,87	1,23	0,62		0,31	0,61	0,49
P4	0,40	1,10	0,48		0,43	0,71	0,51
P5	0,35	1,10	0,46	-	0,46	0,78	0,55
P6	0,36	1,10	0,40		0,43	0,75	0,54
P7	0,40	1,10	0,36		0,50	0,89	0,61
P8	0,35	1,01	0,34		0,46	0,90	0,59
P9	0,35	1,01	0,33		0,47	0,83	0,60
Índice de geoacumulação (I_{geo})							
P1	7,98	10,39	10,36		8,60	9,03	12,19
P2	7,90	10,41	10,28		8,55	8,95	12,01
P3	8,39	10,63	10,58		8,46	8,52	11,79
P4	7,24	10,47	10,23		8,90	8,73	11,85
P5	7,05	10,48	10,16	-	9,01	8,86	11,95
P6	7,11	10,35	9,94		8,91	8,81	11,92
P7	7,25	10,48	9,82		9,13	9,06	12,10
P8	7,08	10,35	9,72		9,01	9,08	12,07
P9	7,05	10,36	9,69		9,05	8,96	12,07

¹ Nascimento (2003)

² CCME (1999)

Os resultados da aplicação de FC e I_{geo} sobre as concentrações dos metais os sedimentos foram mostrados na tabela 2. As amostras do reservatório foram fracamente

impactadas pelo Cr e todos os pontos apresentaram valores de FC superiores a 1, os metais As, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram contaminação baixa. O Cr também apresentou valores acima do TEL em todas as amostras, evidenciando uma contaminação moderada dos sedimentos do reservatório.

Com base nos valores obtidos de *Igeo* pode-se caracterizar os três compartimentos analisados do reservatório de Itupararanga como extremamente poluído (classe VI) para todos os metais, com exceção do manganês que não teve o *Igeo* calculado. Assim, nossos resultados poderiam revelar o status de potencial impacto por metais em sedimentos coletados no reservatório de Itupararanga.

O percentual de matéria orgânica (MO) foi decrescente sentido montante-jusante, na área de entrada do reservatório, 19,54%, a zona de transição, 16,66% e a área da barragem, 14,16%. Como todos os pontos apresentaram valores de MO superiores a 10%, o sedimento do reservatório de Itupararanga é considerado orgânico (ESTEVES, 2011). O reservatório apresenta condições eutróficas e mesotróficas (BEGHELLI et al., 2012), devido aos constantes impactos antrópicos, devido principalmente, ao uso e ocupação do solo (BEU et al., 2011; FRASCARELI et al., 2015).

Nas amostras analisadas, todos os pontos apresentaram mais de 50% do teor de silte/argila, do que comparado com outras frações inorgânicas, como mostra a figura 2.

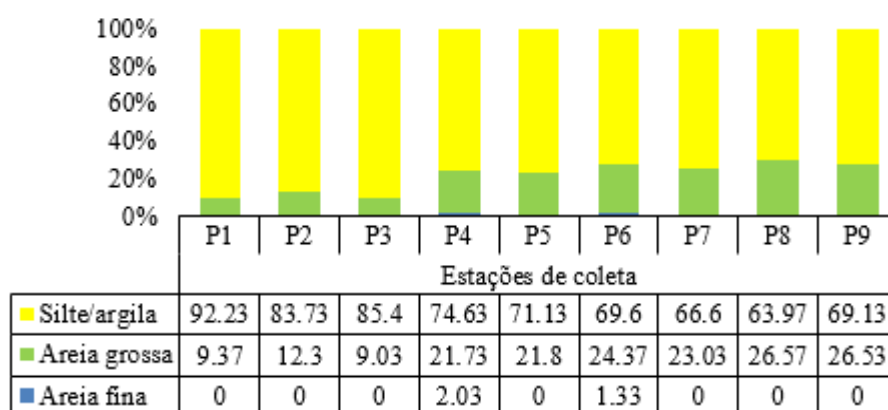


Figura 2 - Distribuição de frações inorgânicas (%) nas amostras de sedimentos, em cada ponto de coleta.

A entrada do reservatório apresentou as menores proporções de silte/argila e as maiores frações de areia grossa, o que pode ser explicado pela turbulência hídrica ocasionada na área da barragem pela usina hidrelétrica, área com menores frações de areia fina, que são arrastadas pelo fluxo de água com outras frações inorgânicas sentido montante. Os grãos finos, não apresentam um máximo em nenhum local, e se apresenta apenas em dois pontos.

No entanto, é visível um aumento gradual da mobilidade dos grãos grossos sentido montante- jusante. Essa característica já havia sido observada nos mesmos pontos de coleta por Smith e Petreire Jr. (2008) e Lira et al. (2018) em outros estudos realizados neste reservatório.

As características das partículas granulométricas em sedimentos geralmente estão ligadas à profundidade, áreas mais profundas, tendem a apresentar sedimentos mais finos (ORTEGA et al., 2021). Neste estudo, o padrão encontrado foi de frações mais grossas nas áreas mais profundas, contudo, a maior porcentagem de matéria orgânica se apresenta nas áreas mais rasas, por apresentar maior sedimentação (Tabela 3). Isso se deve, provavelmente, a menor influência que a entrada do reservatório possui em relação a área da barragem, que possui maior turbulência causada pela hidroelétrica (ORTEGA et al., 2021).

Tabela 3 - Porcentagem de matéria orgânica (%) e profundidade (m) de cada ponto de coleta.

Zona	Ponto de coleta	Matéria orgânica (%)	Profundidade (m)
Área da barragem	P1	14,27	18,1
	P2	15,01	17,8
	P3	13,2	17,5
Zona de transição	P4	15,99	8,7
	P5	17,5	8,4
	P6	16,5	8,7
Entrada do reservatório	P7	19,61	6,9
	P8	19,87	6,8
	P9	19,54	5,4

Uma Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada com os parâmetros deste trabalho (Figura 3). A componente 1 explicou 66,10% e a componente 2 explicou 22,20%. O eixo 1, destacou o Cu (0,3773) e Cr (0,249), além das frações de areia fina/grossa (-0,3613), Zn (-0,1412), Pb (-0,2339) e Ni (-0,368), influenciando negativamente os pontos na zona de transição. O eixo 2 foi influenciado pelas frações inorgânicas de silte/argila (0,2283), Mn (0,3501) e As (0,09202) e o teor de MO (0,02602). No eixo 1, houve correlação dos pontos na área da barragem (P1-P3), com areia fina/grossa. O eixo 2, destacou positivamente o Mn (0,2518), influenciado negativamente na elevada concentração de MO, nos pontos da entrada do reservatório (P7-P9), que podem ser justificados pela formação de agregados complexos, que se formam na parte alta do reservatório. As variáveis ambientais das componentes 1 e 2 explicaram um total de 88,30% da distribuição dos pontos amostrados e os parâmetros de granulometria, silte/argila e MO representaram os parâmetros mais importantes para a distribuição das Componentes.

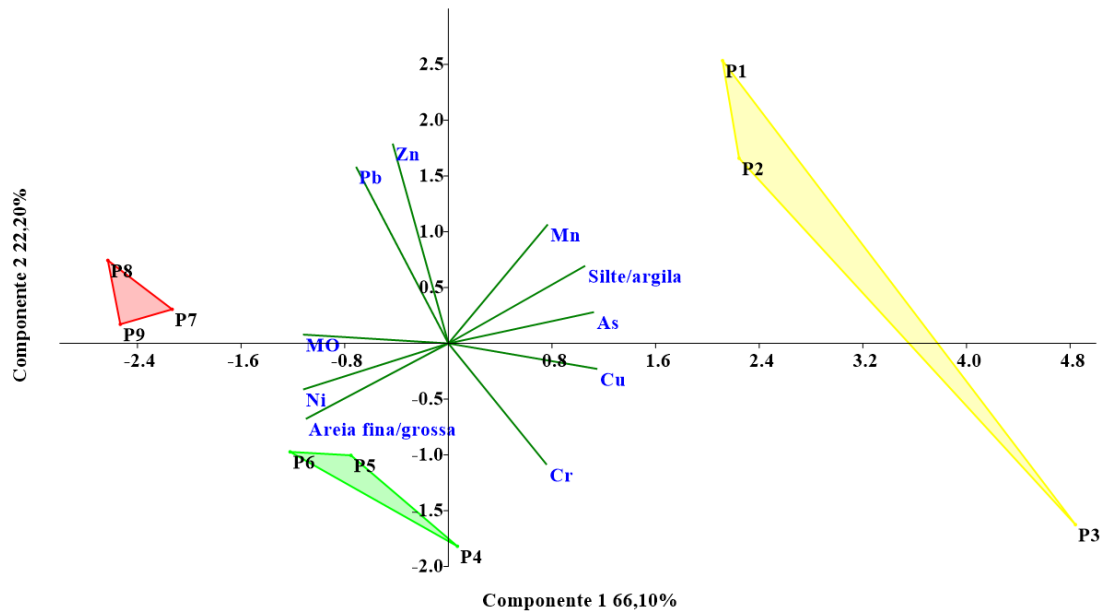


Figura 3 - Análise de componentes principais (ACP), correlacionando os parâmetros físicos e químicos do sedimento.

Ao observar a ACP, fica evidente a divisão de compartimentos criada entre as concentrações de metais e granulometria, principalmente o teor de MO. As frações de areia fina/grossa se apresentaram principalmente na areia da barragem e foi muito menos intensa na entrada do reservatório. Devido à alta correlação de MO com frações mais grossas, influenciando na complexidade dos metais, os pontos da entrada do reservatório foram considerados o mais impactado.

3.2 Testes de toxicidade com as amostras de sedimento

Os resultados dos testes de toxicidade aguda com o organismo-teste *Daphnia similis*, para as amostras do reservatório Itupararanga, são apresentados na Figura 4, onde é possível verificar que os pontos 1, 4, 5 e 9 apresentaram diferenças significativas de sobrevivência em relação ao controle. Medidas dos parâmetros físico-químicos do ensaio ao início de final do experimento estão organizados no Apêndice F.

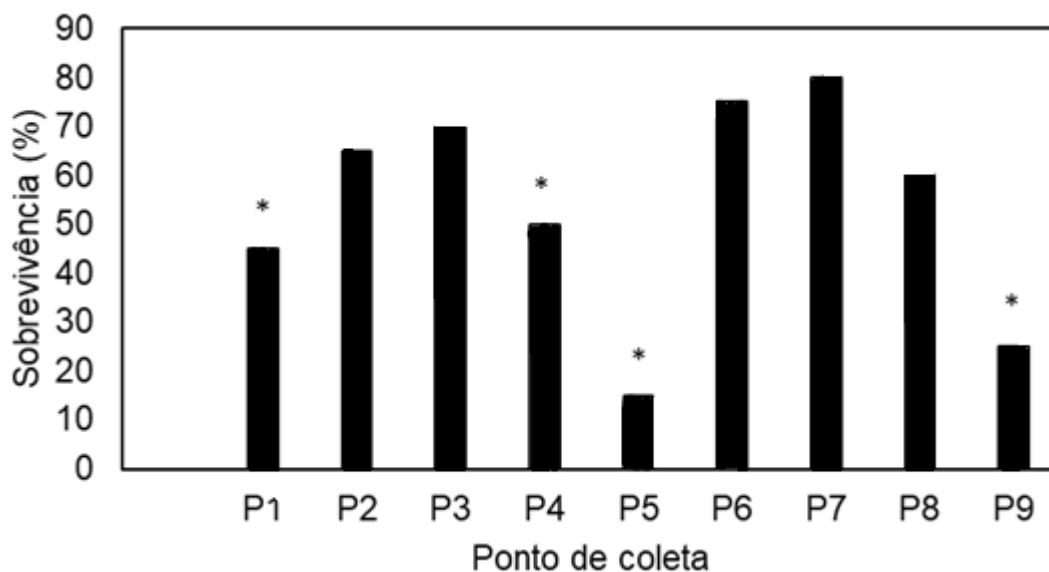


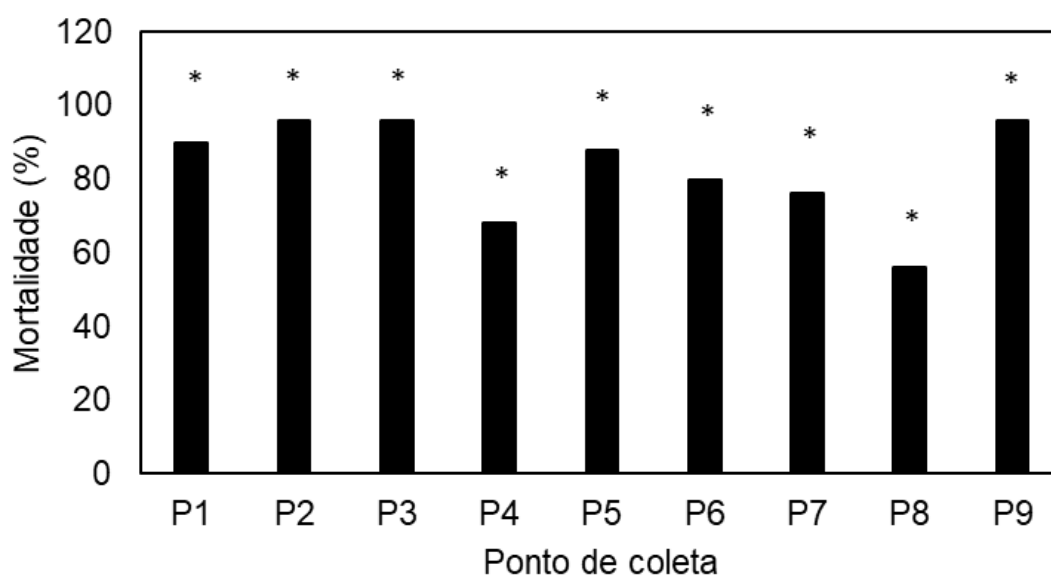
Figura 4 - Dados do ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis* para amostras de sedimento do reservatório de Itupararanga, apresentando a porcentagem de sobrevivência para cada ponto de coleta. Nota: Asteriscos (*) indicam diferença significativa

O teste agudo causou apenas mudanças sutis nos parâmetros físico-químicos analisados (pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido). No início e ao final do teste, a água de cultivo manteve um pH predominantemente ácido, o que contribuiu para atingir baixos níveis de solubilidade metálica. Pequenas variações no pH foram observadas em cada réplica, após a finalização do ensaio, o que indicou que a distribuição dos dados foi bem representada pelos resultados médios. No entanto, o pH mínimo em ambas as etapas indicou alta solubilidade entre os metais potencialmente remanescentes, o que resultou em aumento da toxicidade das amostras.

Os resultados de toxicidade aguda com *D. similis*, permitiram verificar que trechos do reservatório de Itupararanga, ainda não se encontram com toxicidade potencial, para causar efeitos deletérios agudos à biota. Corroborando com o resultado desta pesquisa Lira et al. (2018), constatou toxicidade aguda com *C. dubia* em apenas um ponto do reservatório, próximo a entrada do reservatório, assim é possível afirmar que uma quantidade considerável de material alóctone, originado de atividades humanas, de fontes pontuais ou difusas, chega ao reservatório através de seus afluentes e se acumula no sedimento do corpo hídrico. Contudo, é preciso ressaltar que os autores realizaram testes de toxicidade com água e, segundo Esteves (2011), em ambientes lacustres, os metais se apresentam em concentrações muito mais elevadas no sedimento do que na coluna d'água, sendo que no presente trabalho os organismos foram expostos a amostras de sedimento in situ com concentrações de metais suficientes para se observar eventos de toxicidade.

Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica para as amostras do reservatório Itupararanga utilizando-se *Ceriodaphnia dubia* estão organizados na Figura 5. Do mesmo modo, os valores mensurados dos parâmetros físico-químicos do ensaio ao início e final do experimento estão organizados no Apêndice G.

Figura 5 - Dados do ensaio de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia* para amostras de sedimento do reservatório de Itupararanga, apresentando a sobrevivência para cada ponto de coleta. Nota: Asteriscos (*) indicam diferença significativa



Os ensaios realizados com *C. dubia*, detectaram toxicidade crônica, em todos os pontos amostrados, indicando que agentes tóxicos liberados em eventos periódicos e em concentrações subletais, durante um prolongado período, podem ser prejudiciais à biota.

Para o organismo estudado o pH ideal que está entre 7,0 e 7,6 (ABNT, 2010), contudo o pH se mostrou ácido em todos os pontos, no início e ao final do ensaio, o que pode ter contribuído para as diferenças significativas detectadas de mortalidade em relação ao controle.

Os organismos foram cultivados em água natural proveniente do lago da USP, em São Paulo, e, os testes definitivos foram realizados com água reconstituída (que constitui sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de potássio (KCl), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)). Em testes de toxicidade com mais de um espécie em amostras iguais, espera-se testar ambas as espécies com dureza da água próximas, o que tornaria a sua sensibilidade mais parecida, já que é sabido que água com dureza elevada pode diminuir a toxicidade (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008). Entretanto, estes testes exigiriam, adaptação prévia, devido a diferença de sensibilidade de cada espécie e, possivelmente, a dureza

dos testes estavam fora do ideal em relação à água de cultivo, aquém de sua curva de tolerância para os organismos.

Em testes de toxicidade crônica com *C. dubia*, o estudo de Barbosa (2010), apresentou diferenças significativas em relação a dureza da água do controle. Entretanto, quando o pH se apresenta consta, em águas mais duras, os metais podem se apresentar menos tóxicos (ARAGÃO e ARAÚJO, 2008).

Todas as amostras apresentaram resultados de condutividade elétrica máxima de 318,8 e mínima de 117,3, o limite ideal da condutividade elétrica para *C. dubia* varia entre 72 a 212 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ZAGATTO, 2008). A condutividade elétrica da água aumenta a quantidade de sólidos dissolvidos, nos ensaios, este parâmetro se apresentou maior nos pontos sentido montante-jusante. A exposição destes organismos em águas com elevada condutividade, pode causar estresse por exigir que exerçam alta energia para manutenção do equilíbrio osmorregulatório, resultando em problemas nos testes (ARMSTEAD et al., 2016).

Provavelmente, o teste crônico com *C. dubia* apresentou toxicidade aguda antes do período final de sete dias do teste. O que pode ser justificado pelas espécies do gênero *Ceriodaphnia* serem mais sensíveis as do espécies de *D. similis* (LOPES et al., 2009).

O sedimento é composto por uma mistura homogênea de diversas substâncias, que estão em constante sinergia com os compostos presentes na coluna d'água e podem apresentar toxicidade em virtude de uma cadeia de causalidade (ARAÚJO et al., 2008), que deve ser levada em consideração. Conseguir avaliar todos os contaminantes presentes no sedimento é inviável. Além disso, a complexidade das relações entre os compostos e a biota, associados a probabilidade de ocorrência de efeitos sinérgicos ou antagônicos, expressivos em toxicidade, geradas por diferentes metodologias podem ter influenciado substancialmente a identificação de causas potenciais de toxicidade *in situ*. Vale ressaltar que outros metais potencialmente tóxicos não avaliados neste estudo, além de outros contaminantes orgânicos podem ter contribuído para a toxicidade observada.

4 CONCLUSÃO

O sedimento do reservatório Itupararanga se mostrou predominantemente orgânico, o que contribui para elevar sua capacidade de reter compostos metálicos e conseqüentemente, favorecer a toxicidade no ambiente. Os resultados apresentaram toxicidade em praticamente todos os pontos amostrados no sistema, que possivelmente estão relacionados não só às variáveis ambientais analisados neste estudo, como outros contaminantes como defensivos agrícolas e dejetos industriais e domésticos, não avaliados nesta pesquisa.

O uso de organismos-testes em estudos toxicológicos é uma prática aceita, mas traduzir impactos negativos sobre os indivíduos para efeitos comunitários mais amplos ainda é um desafio. Considerou-se o equilíbrio entre a sensibilidade dos organismos com metais e a relevância ecológica nos locais de estudo na escolha de organismos para o presente estudo. Observou-se maior sensibilidade entre os organismos em relação a água de cultivo utilizada nos testes definitivos, provenientes do meio MS e água reconstituída, para *D. similis* e *C. dubia*, respectivamente.

Ambas as espécies utilizadas neste estudo têm sido utilizadas para avaliar os efeitos da poluição metálica devido à sua alta sensibilidade e intolerância a tais contaminantes. Os resultados dos testes ecotoxicológicos demonstraram que os organismos-teste utilizados são viáveis para os testes com sedimentos, com adaptações adequadas. O sistema pode apresentar tanto toxicidade aguda, quanto crônica e o elevado aporte de matéria orgânica, pode estar contribuindo para a instalação de poluentes, e, conseqüentemente de elevados níveis de toxicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 13373**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera), Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 20 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera), Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 27 p.

ADAMS, W. J.; ROWLAND, C. D. Aquatic Toxicology Test Methods. *In*: HOFFMAN, D. *et al.* (Orgs.). **Handbook of Ecotoxicology**. Washington, DC.: Lewis Publishers, 2003, cap. 2, p. 19-44.

AMATO, E. D.; SIMPLSON, S. L.; REMILI, T. M.; SPADARO, D. A.; JAROLIMEK, C. V.; JOLLEY, D. F. Assessing the Effects of Bioturbation on Metal Bioavailability in Contaminated Sediments by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 6, p. 3055–3064, 2016.

ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 6, p. 117- 152.

ARAÚJO, R. P. A.; SHIMIZU, G. Y.; BOHER, M. B. C.; JARDIM, W. Avaliação da Qualidade de Sedimentos. *In*: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 13, p. 293- 326.

ARMSTEAD, M. Y; BITZER-CREATHERS, L.; WILSON, M. The Effects of Elevated Specific Conductivity on the Chronic Toxicity of Mining Influenced Streams Using *Ceriodaphnia dubia*. **PLoS ONE**, v. 11, n. 11, p. e0165683, 2016.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**, E1706-05: West Conshohocken PA, ASTM International. 2010.

BARBOSA, D. S. **Avaliação e identificação de toxidade (Fase I) em nascentes da bacia do rio Mogi-Guaçu, município de Bom Repouso**. 2010. 108 f. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 2010. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-18112010-132249/publico/DissertacaoDaniloSandroBarbosa.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2021.

BEGHELLI, F. G.; DOS SANTOS, A. C.; URSO-GUIMARÃES, M. V.; CALIJURI, M.C. Relação entre distribuição de espaço da comunidade de macroinvertebrados benthic e estado trófico em um reservatório neotropical (Itupararanga, Brasil). **Biota Neotropica**, v. 12, n.4, p. 114–124, 2012.

BEU, E. S.; MISATO, M. T.; HAHN, C. M. APA Itupararanga. *In*: BEU, E. S. *et al.* (org.). **Biodiversidade na APA Itupararanga: condições atuais e perspectivas futuras**. São Paulo, 2011, cap. 3, p. 33-56.

BURTON, G. A.; DENTON, D. L.; HO, K.; IRELAND, D. S. Sediment Toxicity Testing: Issues and Methods. *In: HOFFMAN, D. J. et al. (org.). Handbook of Ecotoxicology*, Washington, D. C.: Lewis Publishers. 2 ed., 2002, cap. 5, p. 111-150.

BURTON JR., G. A.; SCOTT, K. J. Sediment toxicity evaluations: Their niche in ecological assessments. **Environmental Science & Technology**, v. 26, p. 2068-2075, 1992.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life** — protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME EPC- 98E). 1999, 35 p.

CHAPMAN, P. M.; WANG, F.; JANSSEN, C.; PERSOONE, G.; ALLEN, H. E. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments : binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 55, p. 2221–2243, 1998.

COSTA, B. F. D.; ROCHE, K. F. Toxicidade aguda em área urbana da microbacia do córrego Água Boa (MS). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, n. 1, 2020.

EPA US – United States Environmental Protection Agency. **Methods for measuring the toxicity of bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates**. EPA/600/R-94/024: Washington, DC., 133 p. 2004.

EPA US – United States Environmental Protection Agency. **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., 2001.

EPA US – United States Environmental Protection Agency. **Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment associated contaminants with freshwater invertebrates**. 2nd Edition. EPA/600/R99/064, 2000.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciências, 2011, 826p.

FETTERS, K. J.; COSTELLO, D. M.; HAMMERSCHMIDT, C. R.; BURTON, G. A. Toxicological effects of short-term resuspension of metal-contaminated freshwater and marine sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, p. 676–686, 2016.

FRASCARELI, D.; BEGHELLI, F. G. de S.; CARDOSO-SILVA, S.; MOSCHINI-CARLOS, V. 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, n. 4, p. 770-781, 2015.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. U. Trimmed Sperman-Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 12, n. 4, p. 417, 1978.

HAMMER, Ø.; DAT, H.; RYAN, P. D. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontol Electron**, v. 4, n. 1, p. 9, 2001.

HEIRI, O., LOTTER, A.F. & LEMCKE, G. Loss on Ignition as a Method for Estimating Organic and Carbonate Content in Sediments: Reproducibility and Comparability of Results. **Journal of Paleolimnology**, v. 25, n. 1, p. 101-110, 2001.

HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR., G. A.; CAIRNS JR., J. Introduction. *In*: HOFFMAN, D. J. *et al.* (org.). **Handbook of Ecotoxicology**, Washington, D. C.: Lewis Publishers. 2 ed., 2003, cap. 1, p. 1-16.

LEE, B. G.; LEE, J. S.; LUOMA, S. N.; CHOI, H. J.; KOH, C. H. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 4517- 4523, 2000.

LIRA, V. S.; WATANABE, C. H.; CARVALHO, M. M.; ROSA, A. H.; FRACÁCIO, R. The Effects of Sediment Classification Pattern on a Water Column Organism, *Ceriodaphnia dubia*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 100, p. 778–785, 2018.

LONG, E. R.; CHAPMAN, P. M. A Sediment Quality Triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. **Marine Pollution Bulletin**, v. 16, n. 10, p. 405-415, 1985.

LOPES, C.; CHARLES, S.; VOLLAT, B.; GARRIC, J. Toxicity of ivermectin on cladocerans: Comparison of toxic effects on *Daphnia* and *Ceriodaphnia* species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 2160-2166, 2009.

MENDES, L. B.; MELLO, A. de; CHAGAS, K. R.. CAMPELO, R. P. M.; MEDEIROS, L. C. C.; EDWARD, R.; SMITH, W.; FURLEY, T. H. Ecotoxicological Assessment of the Doce River Surface Water After the Fundão Dam Collapse. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 5, p. 608–614, 2020.

MOREIRA, L. E. B.; LOMBARDI, J. V.; MERCANTE, C. T. J.; BAZANTE-YAMAGUISHI, R. Ecotoxicological assessment in a pond of freshwater shrimp farming, using the cladocera *Ceriodaphnia dubia* as test-organism. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 36, n. 1, p. 25-38, 2018.

MÜLLER, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971. **Umschau**, v. 79, n. 24, p. 778–783, 1979.

NASCIMENTO, M. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. **Soil & Sediment Contamination**, v. 17, n. 269-278, 2008.

NOBREGA, T. F.; SOUZA, R. F.; MEDEIROS, G. F. Avaliação ecotoxicológica de água e sedimento de um reservatório de água urbano e costeiro do nordeste brasileiro. **Ambiência Guarapuava**, v. 13 n. 2, p. 393-411, 2017.

ORTEGA, I.; CALLIARI, L. J.; GOULART, E. S.; COLLING, L. A.; DUMONT, L. F.

C. Spatial and temporal variations of sediments in a subtropical microtidal estuary. **Pesquisas em Geociências**, v. 48, n. 1, p. e101938, 2021.

POMPÊO, M. L. 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. 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, 2013.

RAND, G. M.; WELLS, P. G.; MCCARTY, L. S. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment**. In: RAND, G. M. 2. ed., Taylor & Francis: Washington, 1995.

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. 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: POMPÊO, M. L. M. *et al.* (org.). **Ecologia de Reservatórios e Interfaces**, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, p. 212-231, 2015.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H.; CORAL IBARRA, L. C.; FIORESI, T. B. Cultivo de *Ankistrodesmus gracilis* (REISCH) KORSIKOV (CHLOROPHYTA) em laboratório utilizando meio CHU12 e de macrófita com NPK. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 35, n. 1, p. 111-118, 2009.

SMITH, W. S.; PETRERE JR., M. Padrões espaciais e temporais e sua influência na comunidade de peixes no Reservatório de Itupararanga, Brasil. **Revista de Biologia Tropical**, v. 56, n. 4, 2008.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V.; HAZIN, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 3, n. 1A, 2015.

SUGUIO, K. **Introdução a Sedimentologia**. São Paulo, Ed. Edgard Blücher. 317p., 1973.

WEST, Inc.; GULLEY, D. **Western Ecosystems Technology**. TOXSTAT 3.5 Computer Program. 1994.

ZAGATTO, A. P. Ecotoxicologia. In: ZAGATTO, A. P.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos: Editora RiMa, 2008, cap. 1, p. 1-13.

CONCLUSÃO GERAL

Através das análises físicas e químicas do reservatório de Itupararanga, foi possível observar que a distribuição granulométrica dos sedimentos transportados teve relação direta com o teor de matéria orgânica presente no reservatório. A profundidade em que as coletas foram realizadas demonstrou correlação positiva com a fração granulométrica e o teor de matéria encontrado. O sedimento do reservatório deste estudo se mostrou predominantemente orgânico, prevalecendo à presença de grãos de silte/argila. Contudo, é necessário levar em consideração a formação do reservatório, uma vez que, os dados demonstraram que ao longo de sua extensão, estes parâmetros sofrem alterações, provavelmente reflexo da pressão antrópica sofrida entorno do manancial.

Através do uso da geoestatística, foi possível verificar que o reservatório apresenta três compartimentos distintos (entrada do reservatório, zona da barragem e zona intermediária), mas que houve compartimentalização dos pontos amostrais com formação de duas zonas principais (rio e barragem), indicando supressão de zona intermediária;

As concentrações dos metais foram elevadas para a maioria dos elementos quantificados, e os valores dos índices de ecológicos apresentaram contaminação baixa ($FC < 1$) para todos os metais, exceto o Cr ($FC > 1$). O Igeo (< 5) indicou poluição extrema em todos os pontos analisados.

Os testes ecotoxicológicos com *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* com os sedimentos integrais apresentaram toxicidade aguda nos pontos amostrados nos três compartimentos e toxicidade crônica em todos os pontos, respectivamente. Notou-se que a espécie *D. similis* é relativamente mais resistente que a *C. dubia*, que se apresentou mais sensível aos testes.

Os resultados físicos, químicos e biológicos evidenciam que o reservatório Itupararanga vem sofrendo constante degradação, principalmente pelo uso constante da terra na bacia hidrográfica, apresentando comprometimento dos usos múltiplos usos da represa. Evidencia-se a necessidade de reavaliar a proteção da área e o uso e ocupação do solo próximo a represa, a fim de recuperar as áreas degradadas, com esforços preventivos mais eficientes (como aumentar a fiscalização e promulgar leis mais severas que se enquadrem no uso do reservatório), para que se possa proteger não só a qualidade da água, como também manter um padrão de qualidade que não prejudique à biota quanto à elevado grau de toxicidade.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Dados brutos do ensaio de qualidade com a água natural proveniente do lago da Universidade de São Paulo (USP)

Tabela 1 - Resultado do ensaio de validação de qualidade com água natural proveniente do lago da Universidade de São Paulo (USP), para cultivo de *Ceriodaphnia dubia*.

Duração do teste: 48h				
Organismo-teste: <i>Ceriodaphnia dubia</i>				
Réplica	No. de Indivíduos vivos	No. de Indivíduos mortos/imóveis	pH inicial	pH final
Controle com água de cultivo e de diluição (água reconstituída)	15	5	7,0	6,2
1	20	0	8,7	8,5
2	19	1	8,4	8,0

APÊNDICE B – Preparo do meio MS

Tabela 2 - Preparo das soluções para o meio MS (*Metal Solution*).

Solução	Reagente	Quantidade (g)	Preparo
1	Nitrato de Sódio (NaNO ₃)	10,0	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada
	Silicato de sódio (Na ₂ SiO ₃)	1,7183	
	Fosfato de Potássio Monobásico (KH ₂ PO ₄)	1,8125	
	Fosfato de Potássio Dibásico (K ₂ HPO ₄)	2,0	
2	Cloreto de Potássio (KCl)	2,0	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada
	Sulfato de Magnésio Heptahidratado (MgSO ₄ .7H ₂ O)	5,1455	
3	Cloreto de Cálcio Dihidratado (CaCl ₂ .2H ₂ O)	24,4769	Dissolver e diluir a 500 ml com água processada
4	EDTA (Ácido Etilenodiaminotetracético sal dissódico)	1,25	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada
	Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	1,4	
	Cloreto de Ferro Hexahidratado (FeCl ₃ .6H ₂ O)	0,483	
	Cloreto de Manganês Tetra hidratado (MnCl ₂ .4H ₂ O)	0,18	
	Cloreto de Lítio (LiCl)	0,15175	
	Cloreto de Rubídio (RbCl)	0,0355	
	Cloreto de Estrôncio Hexahidratado (SrCl ₂ .6H ₂ O)	0,07585	
	Brometo de Sódio (NaBr)	0,01605	
	Molibdato de Sódio Dihidratado (Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O)	0,0315	
	Cloreto de Cobre Dihidratado (CuCl ₂ .2H ₂ O)	0,0168	
	Cloreto de Zinco (ZnCl ₂)	0,013	
	Cloreto de Cobalto Hexahidratado (CoCl ₂ .6H ₂ O)	0,00505	
Iodeto de Potássio (KI)	0,00165		
5	Dióxido de Selênio (SO ₂)	0,0014	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada
6	Metavanadato de Amônio (NH ₄ VO ₃)	0,0011	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada
7	Cianocobalamina (Vitamina B ₁₂)	0,0010	Dissolver e diluir a 1000 ml com água processada

Fonte: ABNT NBR 15470 (2013, adaptado)

Tabela 3 - Volumes utilizados para o preparo de 10 L de Meio MS.

Solução	1	2	3	4	5	6	7
Volume (ml)	50	50	10	10	10	10	10

Fonte: ABNT NBR 15470 (2013, adaptado)

APÊNDICE C – Preparo da água reconstituída

Tabela 4 - Soluções para o preparo da água de cultivo e de diluição (água reconstituída).

Solução	Reagente	Quantidade (g)	Preparo
1	Sulfato de Cálcio Dihidratado (CaSO ₄ .2H ₂ O)	1,5	Dissolver e adicionar água processada para completar 1000 ml
	Cloreto de Potássio (KCl)	0,2	
2	Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	4,8	Dissolver e adicionar água processada para completar 1000 ml
	Sulfato de Magnésio Heptahidratado (MgSO ₄ .7H ₂ O)	6,1	

Fonte: ABNT NBR 13373:2017

Tabela 5 - Volumes utilizados para o preparo de 1 L de água de cultivo e de diluição (água reconstituída).

Solução	1	2
Volume (ml)	20	10

Fonte: ABNT NBR 13373:2017

APÊNDICE D – Controle de sensibilidade para *Daphnia similis*

Os resultados dos testes de sensibilidade para *D. similis* após exposição a diferentes concentrações de cloreto de potássio (KCl) são apresentados na Figura 1.

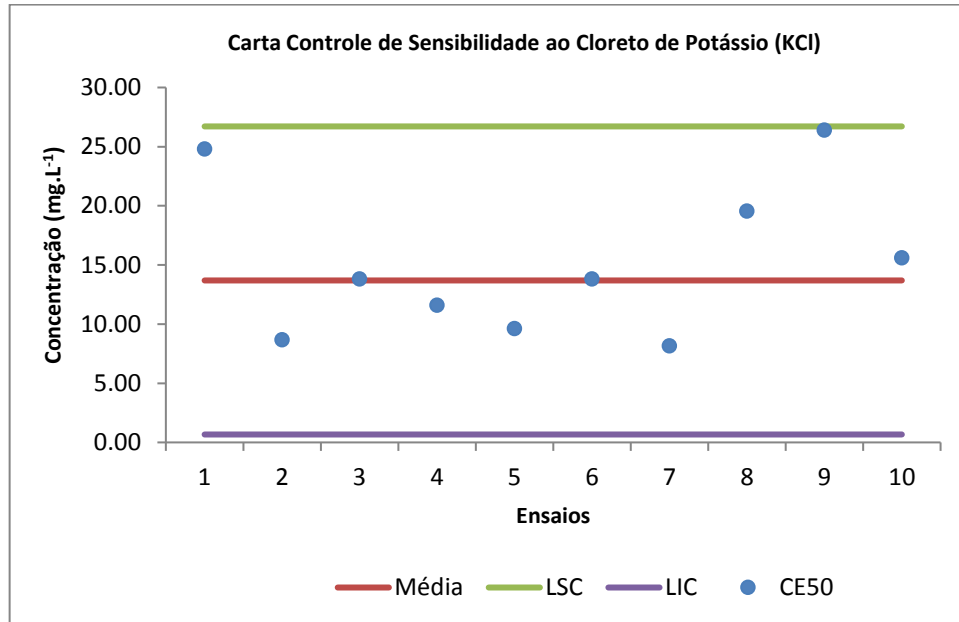


Figura 1 - Carta Controle dos testes de Sensibilidade com *Daphnia similis*. (LSC = limite superior; LIC = limite inferior calculado).

O controle de qualidade do organismo-teste foi realizado no período de abril de 2019 a maio de 2020 e esteve dentro do estabelecido da faixa aceitável de CE50;48h ao KCl para a *D. similis*.

O limite superior para esta carta foi de 26,71 e o inferior foi de 0,67. A média foi de 13,69. O desvio padrão dos cinco primeiros ensaios foi de 6,51. O coeficiente de variação (CV) foi calculado para os ensaios de sensibilidade e obteve-se um CV de 48%, enquadrando-se dentro do limite do CV de 45% proposto pela USEPA (2002).

APÊNDICE E - Controle de sensibilidade para *Ceriodaphnia dubia*

A Figura 2 apresenta a carta controle de qualidade de CE_{50} ;48h ao cloreto de sódio a *C. dubia*, com ensaios realizados no período de abril de 2019 a maio de 2020.

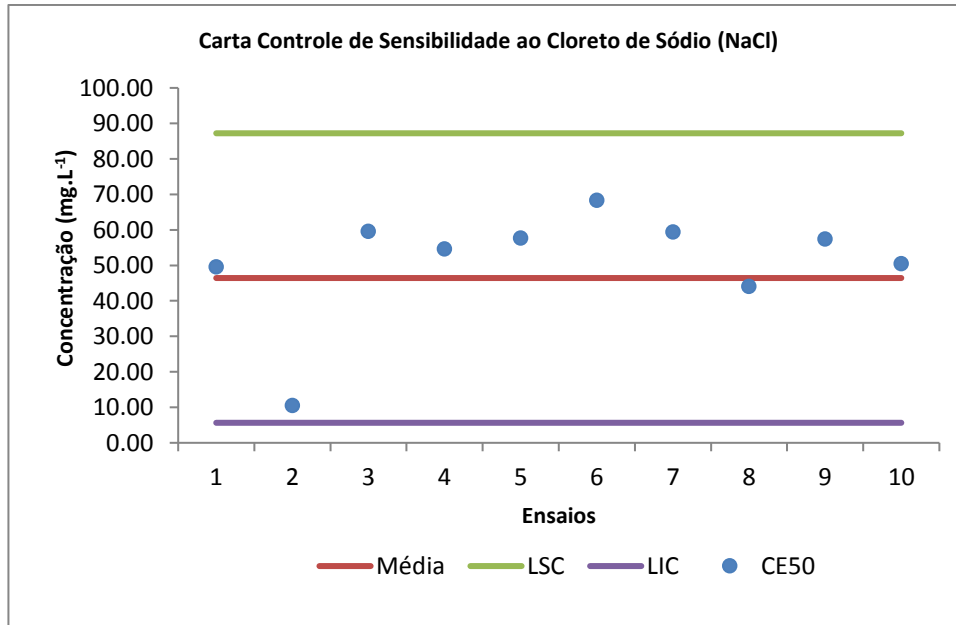


Figura 2 - Carta Controle dos testes de Sensibilidade com *Ceriodaphnia dubia*. (LSC = limite superior; LIC = limite inferior calculado).

O limite superior para esta carta foi de 87,21 e o inferior foi de 5,65. A média foi de 46,43. O desvio padrão dos cinco primeiros ensaios foi de 20,39. O resultado do CV para os ensaios foi de 44%. Todos os dados calculados estiveram dentro dos limites esperados e os testes foram validados.

APÊNDICE F - Parâmetros físico-químicos do ensaio de toxicidade aguda com *D. similis* com amostras da represa de Itupararanga

Tabela 6 – Dados dos parâmetros físico-químicos com o desvio-padrão obtidos no início e ao final do teste com *D. similis*.

Parâmetro	Início do teste				Fim do teste				Sobrevivência (%)
	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µs/cm)	O.D. (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µs/cm)	O.D. (mg/L)	
Controle	7,0 ± 0,2	22,1 ± 0,0	203,3 ± 14,5	6,2 ± 0,1	6,6 ± 0,3	22,5 ± 0,2	240,8 ± 34,2	5,4 ± 0,1	85
P1	5,5 ± 0,2	21,9 ± 0,0	630,0 ± 58,0	4,6 ± 0,5	4,9 ± 0,2	22,6 ± 0,3	668,3 ± 83,8	4,3 ± 0,5	45
P2	5,5 ± 0,3	21,9 ± 0,1	576,0 ± 38,5	4,9 ± 0,2	5,2 ± 0,2	22,2 ± 0,1	710,0 ± 68,0	4,6 ± 0,2	65
P3	5,6 ± 0,3	22,2 ± 0,1	475,8 ± 29,1	4,9 ± 0,3	5,1 ± 0,3	22,5 ± 0,1	537,0 ± 24,0	4,4 ± 0,2	70
P4	5,6 ± 0,1	22,2 ± 0,1	557,3 ± 11,8	4,9 ± 0,2	4,9 ± 0,1	22,0 ± 0,0	626,3 ± 34,8	4,6 ± 0,4	50
P5	5,5 ± 0,1	22,2 ± 0,1	475,8 ± 14,8	5,3 ± 0,2	5,0 ± 0,0	22,1 ± 0,1	616,5 ± 6,0	5,0 ± 0,0	15
P6	5,7 ± 0,2	22,4 ± 0,1	433,3 ± 25,9	5,1 ± 0,1	5,1 ± 0,1	22,2 ± 0,1	550,8 ± 44,8	4,9 ± 0,1	75
P7	5,8 ± 0,3	22,7 ± 0,2	466,3 ± 63,3	4,8 ± 0,1	5,2 ± 0,2	22,5 ± 0,1	603,0 ± 93,0	4,3 ± 0,0	80
P8	5,4 ± 0,1	22,8 ± 0,3	536,5 ± 13,0	5,1 ± 0,1	4,9 ± 0,1	22,2 ± 0,1	741,0 ± 8,0	4,8 ± 0,1	60
P9	5,4 ± 0,2	23,1 ± 0,1	488,8 ± 14,8	5,2 ± 0,2	5,0 ± 0,1	22,1 ± 0,1	603,0 ± 25,5	4,8 ± 0,3	25

APÊNDICE G - Parâmetros físico-químicos do ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* com amostras da represa de Itupararanga

Tabela 7 – Dados dos parâmetros físico-químicos com o desvio-padrão obtidos no início e ao final do teste com *C. dubia*.

Parâmetro	Início do teste				Fim do teste				
	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µs/cm)	O.D. (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µs/cm)	O.D. (mg/L)	Mortalidade (%)
Controle	7,6 ± 0,2	23,3 ± 0,3	287,0 ± 43,4	5,7 ± 0,1	7,6 ± 0,3	23,1 ± 0,1	318,8 ± 47,0	6,2 ± 0,3	28
P1	5,5 ± 0,2	23,2 ± 0,2	212,3 ± 22,6	5,3 ± 0,2	5,5 ± 0,2	23,1 ± 0,1	306,6 ± 35,1	6,1 ± 0,1	90
P2	5,2 ± 0,1	23,1 ± 0,2	164,7 ± 8,7	5,4 ± 0,1	5,7 ± 0,1	23,1 ± 0,1	258,2 ± 11,9	6,1 ± 0,2	96
P3	5,8 ± 0,1	23,0 ± 0,1	160,9 ± 15,6	5,4 ± 0,2	5,6 ± 0,1	22,9 ± 0,2	226,5 ± 23,0	5,9 ± 0,2	96
P4	5,8 ± 0,1	22,9 ± 0,0	182,9 ± 13,8	5,2 ± 0,2	5,5 ± 0,1	22,9 ± 0,2	237,0 ± 18,8	6,0 ± 0,1	68
P5	5,8 ± 0,1	22,9 ± 0,2	164,5 ± 14,5	5,1 ± 0,2	5,5 ± 0,1	23,0 ± 0,1	238,9 ± 26,6	5,8 ± 0,1	88
P6	5,9 ± 0,0	23,1 ± 0,2	141,1 ± 6,5	5,1 ± 0,3	5,6 ± 0,1	23,2 ± 0,0	199,2 ± 25,8	5,9 ± 0,1	80
P7	5,9 ± 0,2	23,0 ± 0,1	190,5 ± 17,1	5,2 ± 0,2	5,6 ± 0,1	23,2 ± 0,0	265,6 ± 13,7	5,6 ± 0,3	76
P8	5,4 ± 0,1	23,1 ± 0,2	147,7 ± 4,6	5,2 ± 0,1	5,4 ± 0,2	23,1 ± 0,2	174,6 ± 15,6	5,8 ± 0,3	56
P9	5,5 ± 0,4	23,2 ± 0,1	117,3 ± 13,2	5,3 ± 0,1	5,3 ± 0,2	23,3 ± 0,2	176,8 ± 13,9	5,9 ± 0,2	96