UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA COMPARADA

**Estudo comparativo das concentrações de
cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias
hidrográficas do Estado de São Paulo**

Andréa Cristina Tomazelli

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da USP, como parte
das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área
Biologia Comparada.

Ribeirão Preto - SP
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA COMPARADA

**Estudo comparativo das concentrações de
cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias
hidrográficas do Estado de São Paulo**

Andréa Cristina Tomazelli

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Martinelli

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da USP, como parte
das exigências para a obtenção do
título de Doutor em Ciências, Área
Biologia Comparada.

Ribeirão Preto - SP
2003

Tomazelli, Andréa Cristina

Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Ribeirão Preto, 2003.

124 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP – Área de concentração: Biologia Comparada.

Orientador: Martinelli, Luiz Antonio.

1. Metais Pesados 2. Rios 3. Monitoramento 4. Peixes 5. Sedimento

*Ao meu amado Valbert pela
confiança, apoio,
cumplicidade, amor e,
principalmente,
compreensão.*

*“Se me perguntares que é que desejo,
eu Te responderei – Sabedoria,
para que não seja um homem seco e de uma só visão,
e possa conservar a poesia ao meu lado
sem a ciência a abafar.
E, se me perguntares que é que desejo por acréscimo,
digo-Te que desejo sabedoria
porque com Tua sabedoria tudo me virá, depois!
E a tudo poderei responder,
e meus membros multiplicarão
e eu serei numeroso, depois!...”*

Poesia Completa
(Jorge Lima)

AGRADECIMENTOS

A *Deus* que acima de tudo orienta minha vida.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Martinelli, pela orientação, amizade e confiança durante todos esses anos de trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 99/07966-9) pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug por ter aberto as portas de seu laboratório, me orientando no fascinante mundo da química analítica, e pela correção de parte deste manuscrito.

Ao Valbert que sempre esteve ao meu lado, apoiando minhas escolhas e decisões profissionais, e entendendo minhas constantes ausências.

Aos meus queridos pais (*Jair e Aparecida*) e ao meu irmão Marcio pelo apoio incondicional, amor e constante incentivo.

À amiga Daniela M. L. da Silva pelas ajudas nas coletas de campo, preparo de amostras, análises dos dados, correção deste manuscrito e, é claro, pela preciosa amizade e boa convivência.

Ao amigo Marcos S.M.B. Salomão pelos auxílios nas coletas, na interpretação dos resultados, discussão, e pelos bons momentos no laboratório, no campo, e principalmente, pela paciência com essa sua amiga “mala”.

À minha “ajudante” de laboratório, Adilaine Freitas Ercolin, pelo auxílio essencial para a conclusão deste estudo.

À amiga Iolanda Rufini (*Tatinha*) pela orientação e ajuda nos trabalhos laboratoriais, pela correção deste manuscrito, e pela preciosa amizade.

Aos amigos Ivan Vieira e Sandra Furlan Nogueira pelas ajudas indispensáveis nas coletas de campo e no preparo das amostras.

Aos amigos especiais do CENA - Adriane, Gabriela, Ivan, Janaína, Jean, Neusa, Sandra, Simone, Vânia - pelo apoio irrestrito, amizade e bons momentos dentro e fora do laboratório.

A todos os colegas dos laboratórios de Ecologia Isotópica e Geoprocessamento do CENA pelos bons momentos juntos, em especial para a técnica Fabiana por estar sempre pronta a ajudar e coordenar os trabalhos do laboratório, e à secretária Neusa Maria Augusti pela paciência, boa vontade e boa convivência durante estes 6 anos.

Ao Dr. *Plínio Barbosa de Camargo* pelo auxílio e coordenação das coletas de campo, e pela amizade e disposição de ajudar sempre.

Ao Prof. Dr. *Epaminondas Ferraz* pelo constante incentivo, apoio e bons momentos dentro e fora do laboratório.

Ao Dr. *José Roberto Ferreira* por me ensinar muitas coisas sobre análises de mercúrio e por estar sempre disposto a ajudar.

À amiga *Janaína Braga* pela correção de parte deste manuscrito.

Ao Prof. Dr. *Wagner E. P. Avelar*, pela constante confiança e apoio, e pelas sugestões e críticas a este trabalho.

Ao Dr. *Pitágoras da Conceição Bispo* pelo auxílio nas análises estatísticas dos resultados.

Ao Dr. *Alexandre M. da Silva* por elaborar mapas e conceder os dados sobre uso da terra nas bacias do Estado de São Paulo, e pelos auxílios nos trabalhos de campo.

Aos amigos do laboratório de Química Analítica do CENA – *Fernando, Patrícia, Paulino, Poliana, Samuel, Zilvanir* – e, principalmente, ao *Dário* por ter me ensinado muitas coisas sobre química analítica e pela ajuda dispensada nas análises laboratoriais e na correção deste manuscrito.

À Profa. Dra. *Maria Fernanda Giné Rosías* pelo incentivo e ajuda na organização do meu estágio no exterior.

Aos pescadores *Beto, Boró, Camilo, Cassiano, Maurício, Perna, Tangará e Valdir* pela coleta dos peixes analisados neste estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em *Biologia Comparada* e, em particular, à *Renata Andrade* pela disposição em ajudar sempre.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Página

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT.....	XIV
APRESENTAÇÃO.....	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Características Gerais dos Metais Pesados	4
3.1.1. Cádmio.....	6
3.1.2. Chumbo	7
3.1.3. Mercúrio	8
3.2. Indicadores e Monitores de Metais Pesados	10
3.3. Os metais pesados no Brasil	16
4. ÁREAS DE ESTUDO	21
4.1. Locais de Amostragem.....	28
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
5.1. Instrumentação	31
5.2. Reagentes e Soluções	32
5.3. Descontaminação do Material.....	33
5.4. Amostragem	34
5.4.1. Água	35
5.4.2. Sedimento de fundo	36
5.4.3. Bivalves.....	37
5.4.4. Peixes.....	38
5.5. Preparo das Amostras em Laboratório	39

5.5.1. Determinações de Cd e Pb	40
5.5.1.2. Água.....	40
5.5.1.3. Material Particulado em Suspensão (MPS)	40
5.5.1.4. Sedimento, Peixes e Bivalves.....	41
5.5.1.5. Fase Trocável do Sedimento.....	41
5.5.2. Determinações de Hg.....	42
5.5.2.1. Água.....	42
5.5.2.2. Sedimento	42
5.5.2.3. Peixes e Bivalves	43
5.5.3. Determinações de Metilmercúrio.....	44
5.6. Avaliação da Qualidade Analítica dos Resultados	44
5.7. Parâmetros Físico-químicos.....	45
5.7.1. Granulometria e Teores de Carbono do Sedimento	45
5.7.2. Parâmetros da Água.....	46
5.8. Análises Estatísticas	46
6. RESULTADOS	48
6.1. Parâmetros Físico-Químicos.....	48
6.2. Cádmio	50
6.3. Chumbo	58
6.4. Mercúrio	63
7. DISCUSSÃO	70
7.1. Cádmio e Chumbo	70
7.1.1. Fração dissolvida	70
7.1.2. Material Particulado em Suspensão (MPS).....	71
7.1.3. Sedimento de fundo	74
7.1.4. Peixes e Bivalves	78
7.1.5. Considerações Gerais.....	82
7.2. Mercúrio	85
7.2.1. Água	85
7.2.2. Sedimento de fundo	87
7.2.3. Peixes e Bivalves	89
8. CONCLUSÕES.....	96
ANEXOS	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - O ciclo biológico do mercúrio. Adaptado de Salomons & Förstner (1984). 9
- Figura 2** - Mapas das bacias hidrográficas estudadas com a representação do uso da terra em cada uma delas. Fonte: Silva, 2003..... 24
- Figura 3** - Mapa do Estado de São Paulo com a localização das bacias estudadas e dos pontos de amostragem..... 29
- Figura 4** - Coleta de amostra de água para determinações de Cd, Pb e Hg 36
- Figura 5** - Coleta de amostras de sedimento de fundo utilizando draga de Eckman 37
- Figura 6** - Alguns espécimens de bivalves coletados nas bacias para determinação de Cd, Pb e Hg. (A) *A. trapesialis*; (B) *F. fossiculifera*; (C) *C. fluminea*; (D) *C. undosa undosa*; (E) *D. fontaineaus*; (F) *A. Crispatus*..... 38
- Figura 7** - Concentrações médias mensais de Cd total em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas da vazão 52
- Figura 8** - Concentrações médias de Cd total nas amostras de sedimento de fundo das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4), normalizadas pela quantidade de carbono na fração fina (<63 µm) do sedimento de fundo. n=número de amostras 53
- Figura 9** - (A) Concentrações médias de Cd ligado à fração trocável (disponível) do sedimento de fundo; (B) porcentagem de Cd trocável no sedimento de fundo em relação à concentração total, nas bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras 54
- Figura 10** - Concentrações médias de Cd em bivalves coletados nos pontos de amostragem das bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). (A) *A. trapesialis*; (B) *C. fluminea* 57
- Figura 11** - Concentrações médias mensais de Pb em amostras de material particulado em suspensão (MPS) coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro a novembro de 2001. Atente para as diferentes escalas de concentração de Pb e de vazão..... 59

Figura 12 - Concentrações médias mensais de Pb total em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas da vazão 60

Figura 13 - Concentrações médias de Pb em amostras de material particulado em suspensão das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=3). n=número de amostras..... 61

Figura 14 - Concentrações médias de Pb total em amostras de sedimento de fundo das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras..... 61

Figura 15 - Concentrações médias de Pb em bivalves coletados nas bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). (A) *D. fontaineanus*; (B) *A. trapesialis*; (C) *C. fluminea* 62

Figura 16 - Concentrações médias mensais de Hg em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas de concentração de Hg e de vazão 64

Figura 17 - Concentrações médias de Hg total em amostras de água de rios das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=3). n=número de amostras 65

Figura 18 - Concentrações médias de Hg total em amostras de sedimento de fundo coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras..... 65

Figura 19 - Concentrações médias de Hg total em amostras do bivalve *D. fontaineanus* coletadas nas bacias dos rios Aguapeí (AGU) e Mogi-Guaçu (MOG)... 66

Figura 20 - (A) Metilmercúrio (MeHg) e (B) Mercúrio total em Piranhas (*Serrasalmus* sp) coletadas em dois reservatórios do Estado de São Paulo - PAR-Jur (Jurumirim), bacia do Alto Paranapanema, e PIR-SG (Salto Grande), bacia do rio Piracicaba..... 68

Figura 21 - Concentrações médias de Hg total em amostras de Piranhas (*Serrasalmus* sp) coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR - reservatório de Jurumirim), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR - rio Piracicaba; PIR-SG - reservatório de Salto Grande) e Mogi-Guaçu (MOG)..... 69

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Algumas características relacionadas às bacias hidrográficas estudadas. DBO: demanda bioquímica de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; IQA: índice de qualidade da água. Fonte: Martinelli et al. (2002) 22
- Tabela 2** - Caracterização da cobertura do solo nas bacias do Alto Paranapanema (PAR), Aguapeí (AGU), Peixe (PEI), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR) e Mogi-Guaçu (MOG). Porcentagem relativa à área total de cada bacia. Adaptado de Silva et al.³ 23
- Tabela 3** - Locais de amostragem de água, sedimento, peixes e bivalves, nas bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR) com suas respectivas coordenadas geográficas 30
- Tabela 4** - Programa de aquecimento utilizado na solubilização dos filtros contendo o MPS, em microondas Millestone, Ethos 1600 40
- Tabela 5** - Programa de aquecimento utilizado na digestão de amostras de sedimento de fundo em forno de microondas Millestone, Ethos 1600 43
- Tabela 6** - Materiais de referência certificados empregados no controle de qualidade dos métodos utilizados neste estudo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$, exceto quando indicado). Valores obtidos referem-se às medidas de no mínimo três e no máximo dez repetições 45
- Tabela 7** - Materiais de referência certificados empregados no controle de qualidade do método para determinação de metilmercúrio em peixes. Média $\pm$ desvio padrão. n=número de determinações..... 45
- Tabela 8** - Granulometria e porcentagem de carbono das amostras de sedimento de fundo coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Média $\pm$ desvio padrão. n=número de amostras 48
- Tabela 9** - Parâmetros químicos (média $\pm$ desvio padrão e/ou mínimo-máximo) medidos nos pontos de amostragem das bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR)*, no período de janeiro de 2001 a abril de 2002**. Cond.= condutividade; OD = oxigênio dissolvido; COD = carbono orgânico dissolvido 49
- Tabela 10** - Concentrações médias de Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) no material particulado em suspensão. Média $\pm$ desvio padrão de duas amostras 50
- Tabela 11** - Concentrações médias de Cd, Pb e Hg em bivalves coletados nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Comp. = comprimento da concha; Média $\pm$ desvio padrão (número de amostras) 56

Tabela 12 - Concentrações médias de mercúrio em amostras de água de rio coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Média $\pm$ desvio padrão referente a duas réplicas analíticas 63

Tabela 13 - Concentrações de Hg total em amostras de peixes coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR Jur - reservatório de Jurumirim), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR Rio - rio Piracicaba, PIR SG - reservatório de Salto Grande). CP = comprimento padrão; n = número de amostras; média $\pm$ desvio padrão 67

Tabela 14 - Concentrações médias de metilmercúrio (MeHg) e mercúrio total (Hg total) em amostras de peixes coletados nos reservatórios de Jurumirim (PAR Jur) e Salto Grande (PIR SG). Média $\pm$ desvio padrão. n=número de amostras..... 68

Tabela 15 - Concentrações médias de Cd e Pb no material particulado em suspensão de alguns rios do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)..... 72

Tabela 16 - Concentrações médias ou intervalos de concentração de Cd, Pb e Hg na fração menor que 63 μm (exceto quando indicado) do sedimento de fundo em sistemas aquáticos do Brasil e do mundo..... 76

Tabela 17 - Concentrações de Cd, Pb e Hg em algumas espécies de bivalves de água doce do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, exceto quando indicado) 81

Tabela 18 - Concentrações de Hg total em amostras de água de alguns sistemas aquáticos do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão, intervalo de concentração ou valores máximos relatados..... 86

Tabela 19 - Concentrações médias de Hg total ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) em peixes carnívoros coletados em sistemas de água doce do Brasil..... 91

RESUMO

TOMAZELLI, A.C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo**. 2003. 124 p. Tese Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Concentrações de cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) foram determinadas em amostras de água (teores dissolvidos e particulados), sedimento de fundo, peixes e bivalves, coletados em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo: Alto Paranapanema, Peixe, Aguapeí, São José dos Dourados, Mogi-Guaçu e Piracicaba, as quais apresentam diferentes características quanto ao uso e ocupação da terra. Dentre estas bacias, as dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu apresentam maiores densidades demográficas e industrialização, o que gera, conseqüentemente, maior degradação da qualidade das águas, enfatizando a necessidade de estudos freqüentes nesses sistemas. As amostragens de água e sedimento foram feitas bimestralmente durante o ano de 2001. Os peixes e bivalves foram amostrados no mesmo ano em dois períodos: seca e cheia. As concentrações de Cd e Pb foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, e as de Hg por espectrometria de fluorescência atômica. Os teores de Cd e Pb na fração trocável do sedimento também foram determinados. Os resultados obtidos mostraram baixas concentrações dos metais Cd e Pb na coluna d'água, tanto nas formas dissolvidas quanto particuladas, no entanto, tais concentrações foram maiores nas bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu. No sedimento de fundo e nos bivalves, as maiores concentrações de Pb foram observadas no rio Mogi-Guaçu, embora este elemento tenha ocorrido em pequenas quantidades na fração trocável do sedimento (<1%). O Cd ocorreu em maiores teores no sedimento e no material particulado do rio Piracicaba. Por outro lado, as maiores concentrações de Pb nos bivalves foram detectadas no rio Mogi-Guaçu. Na fração trocável do sedimento, o Cd ocorreu em altas proporções (até 76%), principalmente, nos rios Itapetininga (Bacia do Alto Paranapanema), Piracicaba e Mogi-Guaçu. Em algumas amostras de água e sedimento de fundo ocorreram quantidades relativamente elevadas de Hg. Por outro lado, nos bivalves os teores do elemento foram sempre baixos. No entanto, nenhuma tendência

significativa de distribuição espacial ou temporal de Hg ocorreu nas amostras. Portanto, acredita-se que os altos teores registrados para algumas amostras foram resultantes de fontes de origem difusa não-pontual, como deposição atmosférica e fontes originárias da agricultura. Nos peixes, as concentrações de Cd e Pb foram sempre inferiores aos limites de detecção ($0,005$ e $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, respectivamente). Por outro lado, peixes carnívoros coletados no reservatório de Jurumirim (bacia do Alto Paranapanema) apresentaram altas concentrações de Hg (média: $1,14 \pm 0,54 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) e metilmercúrio (média: $1,04 \pm 0,51 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido). Este último, representou em média 92% do mercúrio total determinado no músculo dos peixes. Tais concentrações foram maiores que o máximo permitido pela legislação brasileira para peixes predadores ($1 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) e, provavelmente, foram resultante de altos teores de metilmercúrio produzido no reservatório devido aos processos de produção e liberação de mercúrio a partir da vegetação e solos inundados. Portanto, concluiu-se que os peixes do reservatório de Jurumirim estavam contaminados com Hg, recomendando-se que novos estudos sejam realizados para se identificar as fontes e processos responsáveis por tais contaminações. As bacias dos rios do Peixe, Aguapeí, Alto Paranapanema e São José dos Dourados apresentaram baixas quantidades de todos os elementos estudados. Por outro lado, foram observadas concentrações relativamente elevadas de Cd no rio Piracicaba, e Pb e Cd no rio Mogi-Guaçu, os quais devem ser periodicamente avaliados.

Palavras-chave: metais pesados, rios, monitoramento, peixes, sedimento.

ABSTRACT

TOMAZELLI, A.C. **Comparative study of cadmium, lead, and mercury concentrations in six watersheds located in the State of São Paulo (Southeast, Brazil).** 2003. 124 p. PhD Thesis, Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Concentrations of cadmium (Cd), lead (Pb), and mercury (Hg) were determined in water (dissolved and particulate), bottom sediment, fish, and bivalves sampled in six watersheds located in the State of São Paulo (Southeast, Brazil): the Alto Paranapanema, the Peixe, the Aguapeí, the São José dos Dourados, the Mogi-Guaçu, and the Piracicaba. These watersheds show different levels of land-use. Among these basins, the Piracicaba and the Mogi-Guaçu River Basins show highest population and industrialization rates. Such features lead, consequently, to a higher degradation of water, thus decreasing its quality. These facts emphasize the need of new and frequent studies in those systems. Water and sediment samplings were carried out bimonthly during 2001. Fish and bivalves samples were collected twice a year: at the end of the rainy and dry season. Cd and Pb concentrations were determined through electrothermal atomic absorption spectrometry, whereas Hg through atomic fluorescence spectrometry. In addition, exchangeable Cd and Pb were determined in sediment. The results showed low concentrations of Cd and Pb in water (dissolved and particulate). However, these concentrations were higher in the Piracicaba and the Mogi-Guaçu River Basins. Pb concentrations in sediment and bivalves were the highest in the Mogi-Guaçu River, even so this element occurred in low levels in the exchangeable fraction of sediment ($< 1\%$). The highest Cd concentrations in sediment and particulate suspended matter were related to the Piracicaba River, although the highest levels for bivalves occurred in the Mogi-Guaçu River. High Cd concentrations in the exchangeable fraction of sediment (up to 76%) were observed, mainly in the Itapetininga (the Alto Paranapanema Basin), the Piracicaba, and the Mogi-Guaçu River. High concentrations of Hg were detected in some water and sediment samples, whereas in bivalves Hg was always in low levels. However, no significant tendency of temporal and/or spatial distribution was observed for Hg, so it is believed that the high levels reported for some samples were a result from diffuse non-point source

pollution, such as atmospheric deposition and residues from agricultural practices. Cd and Pb concentrations in fish were always lower than the detection limit (0.005 and $0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$ dry wt, respectively). On the other hand, high concentrations of Hg ($1.14 \pm 0.54 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt) and methylmercury ($1.04 \pm 0.51 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt), which represented 92% of the total mercury, were found in carnivorous fish samples from the Jurumirim Reservoir (the Alto Paranapanema Basin). These concentrations were higher than the maximum limit permitted by Brazilian legislation for predatory fish ($1 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt) and, probably, were a result from high methylmercury levels produced and released in the reservoir supported by inundated soil and vegetation. Hence, we concluded that carnivorous fish from the Jurumirim Reservoir were contaminated with Hg, therefore new research should be carried out in that area in order to identify the sources and processes responsible for high levels of mercury. The Peixe, the Aguapeí, the Alto Paranapanema, and the São José dos Dourados River Basins showed relatively low concentrations of all elements studied. Conversely, high Cd concentrations were determined in the Piracicaba River, and Pb and Cd in the Mogi-Guaçu River, pointing out that these areas should be frequently monitored.

Key words: heavy metals, river, monitoring, fish, sediment.

APRESENTAÇÃO

A proposta de determinar os níveis de cádmio, chumbo e mercúrio em algumas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo surgiu em 1999 juntamente com o projeto “Estrutura e funcionamento de bacias hidrográficas de meso e micro escalas do Estado de São Paulo: bases para gerar e sustentar a biodiversidade” (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP 99/05279-4). Neste projeto estudou-se a biogeoquímica de elementos, como carbono, nitrogênio e fósforo, de alguns rios do Estado, procurando determinar as possíveis alterações antrópicas causadas no meio. O referido projeto fez parte do programa BIOTA-FAPESP e teve como um dos objetivos gerar informações úteis para outros estudos sobre a distribuição e composição da biota local, considerando que a biodiversidade em bacias hidrográficas é gerada e preservada pelas interações entre o ambiente físico, processos biogeoquímicos e ações antrópicas. Portanto, baseando-se nesse paradigma, a biodiversidade não pode ser apropriadamente investigada sem uma caracterização da estrutura e funcionamento de bacias hidrográficas. Assim, incluiu-se neste projeto as determinações de cádmio, chumbo e mercúrio, os quais podem estar presentes no ambiente em concentrações capazes de interferir no metabolismo dos organismos. Inicialmente foram escolhidas cinco bacias para serem estudadas neste projeto (Alto Paranapanema, Peixe, Aguapeí, São José dos Dourados e Mogi-Guaçu) nas quais estavam sendo desenvolvidos importantes projetos sobre a biodiversidade aquática. A bacia do rio Piracicaba não havia sido incluída inicialmente no projeto, pois tal sistema fora estudado detalhadamente nos anos de 1997 e 1998 por alguns pesquisadores do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA, USP, Piracicaba, SP). No entanto, após alguns meses de amostragem, decidiu-se que seria importante obter dados do rio Piracicaba, pois desta forma ter-se-ia uma base de comparação importante, uma vez que, comparada às demais bacias estudadas, a bacia do rio Piracicaba apresentava sérios problemas de degradação da qualidade da água. Assim, foram realizadas algumas amostragens no rio Piracicaba, as quais não foram suficientes para projeções sobre transporte e dinâmica de metais pesados, mas foram úteis para a avaliação dos níveis de contaminação naquele e nos outros sistemas. Por outro lado, para as demais bacias, exceto Mogi-Guaçu, os dados apresentados neste estudo são inéditos e poderão servir de base para outros estudos sobre cádmio, chumbo e mercúrio em rios do Estado de São Paulo.

1. INTRODUÇÃO

A vida no planeta Terra só é possível devido à existência de água no estado líquido. O homem, em particular, para sobreviver, depende da água doce no estado líquido que se encontra estocada nos rios, lagos e no subsolo em quantidades relativamente pequenas quando comparadas ao total de água na Terra.

O desenvolvimento da sociedade humana está diretamente relacionado ao uso dos recursos naturais entre eles, a água. No entanto, a utilização irracional de tais recursos tem provocado grandes alterações na estrutura e funcionamento dos ecossistemas, gerando sérios problemas para a humanidade. A partir da Revolução Industrial, o crescimento desordenado e localizado das demandas, associado aos processos de degradação da qualidade da água, vem gerando sérios problemas de escassez – quantitativa e qualitativa – e conflitos de uso, até mesmo nas regiões naturais com excedente hídrico (Rebouças et al., 1999).

No caso do Brasil, observa-se grande disponibilidade hídrica, distribuída de forma desigual em relação à densidade populacional, sendo a produção total de águas doces neste país em torno de 12% do total mundial. Entretanto, sob o aspecto da qualidade de água, o Brasil não possui um quadro muito favorável, apresentando nas regiões mais densamente povoadas e industrializadas, sérios panoramas em relação à poluição e à degradação dos mananciais hídricos, em consequência da expansão desordenada dos processos de urbanização e industrialização verificada a partir da década de 50 (Rebouças, 1999).

Os padrões de qualidade da água referem-se a um certo número de parâmetros capazes de refletir, direta ou indiretamente, a presença efetiva ou potencial de algumas substâncias ou microorganismos que possam comprometer essa qualidade, avaliando assim os impactos sobre a biota, decorrentes da atividade humana nas diferentes bacias hidrográficas. Dentre esses impactos estão os efeitos

da poluição, contaminação e introdução de substâncias tóxicas no ambiente aquático (Tundisi et al., 1999).

Os fatores responsáveis pelas alterações na qualidade da água podem ser decorrentes de contaminações por substâncias químicas orgânicas e inorgânicas provenientes de várias fontes artificiais ou antrópicas, que podem ser de origem pontual, como lançamentos de esgotos urbanos e industriais, ou difusa como deposição de resíduos sólidos, uso de pesticidas na agricultura e queima de combustíveis fósseis.

Dentre as substâncias químicas inorgânicas que podem contaminar o meio aquático, destacam-se os metais pesados¹, os quais por causa de suas propriedades de persistência no ambiente, bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica (Baird, 1995), podem atuar provocando alterações nas interações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, e causar sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos.

Dentro deste contexto é importante obter informações sobre as concentrações e distribuição dos metais pesados nos ecossistemas aquáticos, levando-se em consideração as ações e alterações causadas pelo homem no meio, para que seja possível avaliar e desenvolver tecnologias e métodos para o desenvolvimento dos recursos hídricos dentro de bases sustentáveis.

O Brasil possui poucas informações sobre o estado de seus corpos d'água, principalmente face às suas dimensões continentais, diferenças geográficas regionais e magnitude dos problemas de poluição (Braga et al., 1999). Esse quadro enfatiza a necessidade de estudos que considerem as bacias hidrográficas como um todo, no intuito de disponibilizar informações às autoridades e à sociedade, para que problemas futuros sejam evitados.

O Estado de São Paulo, com uma área de aproximadamente 250.000 km² e uma população de cerca de 37 milhões de habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2000), representa a região mais densamente povoada, desenvolvida e industrializada do Brasil, na qual problemas relacionados à poluição e degradação dos recursos hídricos são freqüentemente observados. Entretanto, em relação aos metais pesados, existem poucas informações sobre as condições dos rios deste Estado, enfatizando a necessidade de novos e abrangentes estudos.

¹ Verificar definição no item 3.1.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi fazer um estudo comparativo da ocorrência de mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e chumbo (Pb), em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo, sendo elas, Alto Paranapanema, Peixe, Aguapeí, São José dos Dourados, Mogi-Guaçu e Piracicaba, as quais apresentam diferentes características quanto ao grau de degradação dos recursos hídricos, decorrentes de diferentes taxas de urbanização, industrialização e desenvolvimento.

Neste estudo pretendeu-se compreender como as atividades antrópicas, tais como, lançamentos de esgotos domésticos e industriais, e diferentes graus de uso e ocupação da terra nas bacias, estariam influenciando nas concentrações dos metais em questão. Com os resultados gerados, pretende-se obter um panorama geral da distribuição desses metais no Estado de São Paulo, gerando uma base de informações para futuros estudos e destacando áreas com problemas potenciais de contaminação.

A hipótese principal deste estudo foi: bacias com maior grau de degradação, desenvolvimento e população, *e.g.* Piracicaba e Mogi-Guaçu, apresentariam maiores concentrações de Cd, Pb e Hg na água, sedimento, bivalves e peixes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características Gerais dos Metais Pesados

Na literatura encontram-se inúmeras definições para o termo “metal pesado”. Algumas delas baseiam-se na densidade atômica, outras no peso ou número atômico, nas propriedades químicas, sendo que, muitas vezes, este termo é empregado a um grupo de elementos como Cd, cromo (Cr), cobre (Cu), Hg, zinco (Zn), níquel (Ni), Pb, entre outros, que estão normalmente associados a problemas de poluição e toxicidade. Em uma das definições descrita por Alloway & Ayres (1993) o termo refere-se ao grupo de metais e metalóides com densidades atômicas maiores que 6 g/cm³.

Em 2002, Duffs publicou um artigo argumentando contra o uso do termo “metal pesado”, relatando cerca de 25 diferentes definições descritas na literatura para o termo. O autor concluiu que a terminologia não deve ser usada, sugerindo nova definição baseada na avaliação da toxicidade potencial dos elementos metálicos e de seus componentes. Apesar disso, neste estudo o termo “metal pesado” será utilizado, uma vez que ainda não existe um consenso sobre o assunto e uma terminologia adequada para ser empregada.

Alguns metais pesados, como Cd, Pb e Hg, estão geralmente associados a problemas de poluição e contaminação do meio ambiente, devido à sua toxicidade e propriedade de acumulação em organismos. Uma das importantes propriedades que distingue os metais pesados dos outros elementos é sua tendência em formar ligações reversíveis com um grande número de compostos. A disponibilidade e a natureza de tais compostos em um sistema pode controlar o transporte e o destino dos metais (Benjamin & Honeyman, 1992). Estes elementos não são biodegradáveis e participam do ciclo ecobiológico global no qual a água tem papel principal. Derivam de um considerável número de fontes e são transportados dinamicamente

através da atmosfera, solos e águas, podendo permanecer no ambiente por longos períodos (Linde et al., 1996).

A poluição ambiental por metal pesado iniciou-se com a domesticação do fogo: a deposição de elementos liberados durante a queima da lenha, alterou os níveis de metais no ambiente das cavernas. Com a descoberta das minas e técnicas de extração de metal em tempos antigos, a relação entre metais, poluição por metal e história humana, foi formada. As minas e o comércio de fontes minerais tornaram-se características marcantes da economia inicial e, as técnicas de descoberta de metal alcançaram *status* como um barômetro do avanço tecnológico de culturas antigas (Nriagu, 1996).

Durante o Império Romano, grandes quantidades de metais pesados, especialmente Pb (80.000 a 100.000 ton.ano⁻¹), Cu (15.000 ton.ano⁻¹), Zn (10.000 ton.ano⁻¹), e Hg (> 2 ton.ano⁻¹), foram necessárias para sustentar o alto padrão de vida da sociedade. Embora as minas fossem operadas em pequena escala, a fundição descontrolada de grandes quantidades de minérios em “fogos ao ar livre”, resultaram em substanciais emissões de metais para a atmosfera. Emissões de metais potencialmente tóxicos tornaram-se sérias o suficiente para atrair a atenção de pesquisadores antigos, e podem ter sido responsáveis pela interdição de operações de minas na Itália e em alguns países vizinhos (Nriagu, 1996).

Embora muitas minas tenham sido reabertas na Europa Central no início do século XI, foi o desenvolvimento de grandes fornalhas durante o século XVI que estenderam drasticamente a esfera de influência de fundições e instalações industriais. A Revolução Industrial trouxe a demanda por metais e um exponencial na intensidade de emissões desses elementos, tanto em massa absoluta, como em número e espécies tóxicas de metais (Nriagu, 1996).

De fato, a problemática relativa às intoxicações por metais pesados data de épocas remotas. As mortes de Napoleão, Ivan O Terrível, e Charles II da Inglaterra, podem ter sido resultado de intoxicação por mercúrio (Goldwater, 1971); no entanto, pouca atenção foi dada pelas autoridades a esse problema até a década de 50, quando ocorreu o acidente na baía de Minamata no Japão, onde centenas de pessoas morreram ou sofreram distúrbios neurológicos devido ao consumo de peixes contaminados com mercúrio (Goldwater, 1971; Sorensen, 1991).

Os metais pesados podem ser introduzidos nos sistemas aquáticos como o resultado de processos naturais, como intemperismo, erosão e erupções vulcânicas,

bem como por meio de uma variedade de atividades praticadas pelo homem (Foster & Charlesworth, 1996). Na água, os metais podem estar presentes nas formas particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte (Shi et al., 1998) e, dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos (Förstner & Wittmann, 1983).

Devido a todo esse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases, concentrações aparentemente baixas na coluna d'água e nos sedimentos, podem ser potencialmente disponíveis para acúmulo pelos organismos, tornando-se eventualmente tóxicas. O processo de biomagnificação de metais pesados é uma das formas pela qual estes elementos atingem altas concentrações na biota, uma vez que os níveis de alguns metais aumentam progressivamente ao longo da cadeia alimentar ecológica, atingindo níveis elevados nos organismos predadores que ocupam o topo da cadeia trófica (Baird, 1995).

Mercúrio, cádmio e chumbo ocupam lugar de destaque entre os vários metais pesados associados a contaminações do ambiente aquático e que podem causar problemas de intoxicação ao homem e a outros organismos. Estes elementos são capazes de reagir com moléculas e com ligantes presentes nas membranas celulares o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (Tavares & Carvalho, 1992).

3.1.1. Cádmio

O Cd, um metal do grupo IIB da tabela periódica, foi descoberto em 1817 por Strohmeyer associado ao carbonato de zinco. Este elemento é relativamente raro, ocorrendo na crosta terrestre em concentrações de 0,1 a 0,2 mg.kg⁻¹ (Budavari et al., 1989). Em baixas concentrações, pode atuar como nutriente para plantas, mas é tóxico para os organismos aquáticos, mesmo em pequenas concentrações (*Environmental Protection Agency* - EPA, 2001a).

A principal aplicação do Cd é como anticorrosivo, consistindo na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a resistência atmosférica. É utilizado na fabricação de pilhas e baterias de Níquel-Cd, pigmentos, e nas indústrias de plástico (EPA, 2001a).

O Cd pode atingir o ambiente por meio de várias fontes antrópicas, tais como subproduto de refinamento de zinco, combustão de carvão, descarte de minas, processos de eletrodeposição, produção de aço e inox, pigmentos, fertilizantes e pesticidas (Peraza et al., 1998; EPA, 2001a).

No ambiente aquático, o Cd está presente em várias formas, inclusive associado ao material particulado e orgânico dissolvido, as quais apresentam diferentes fatores de bioconcentração e toxicidade (EPA, 2001a). Em geral, a forma iônica dissolvida (Cd II) é considerada a mais disponível para acúmulo pelos organismos aquáticos (Benjamin & Honeyman, 1992).

A toxicidade do Cd é principalmente aguda. Os homens são protegidos da exposição crônica a baixos níveis pela proteína rica em enxofre, metalotionina, a qual tem função de regular o metabolismo de Zn. Por ter muitos grupos sulfidril, a metalotionina pode complexar quase todo Cd ingerido, sendo o complexo, subsequentemente, eliminado na urina. Se a quantidade ingerida exceder a capacidade da proteína de complexar, o metal é estocado nos rins e fígado (Baird, 1995). Algumas manifestações de toxicidade incluem anemia fraca e osteoporose. Os efeitos mais pronunciados ocorrem nos rins. Além disso, pode provocar sérios danos ao esqueleto, causando a doença conhecida por Itai-Itai, relatada inicialmente no Japão (Förstner & Wittmann, 1983).

3.1.2. Chumbo

O Pb é um elemento que vem sendo usado desde os tempos mais remotos, e foi um dos primeiros metais a ser explorado pelo homem, sendo conhecido desde 3500 a.C. Este elemento, comparado com Cd e Hg, ocorre em maiores concentrações na crosta terrestre (200 mg.kg⁻¹, Budavari et al., 1989). Os principais minérios de Pb explorados são a galena (PbS), a cerrusita (PbCO₃) e a anglesita (PbSO₄). Este elemento foi muito usado no passado em sistemas condutores e de armazenamento de água e alimentos, como pigmento em tintas, e como aditivo na gasolina, tendo sido responsável por inúmeros casos de intoxicação (Purves, 1985).

O uso do Pb nas atividades acima mencionadas foi abolido na maioria dos países; no entanto, este elemento ainda é usado em vários tipos de atividades, como minerações, fundições, refinamentos, fabricação de baterias elétricas para

automóveis, fertilizantes, indústrias químicas, pigmentos, cerâmica e plásticos (Förstner & Wittmann, 1983; Budavari et al., 1989).

Muitos efeitos adversos à saúde são atribuídos às altas concentrações de Pb no corpo, incluindo toxicidade nervosa, hematopoiética, renal, endócrina e no sistema esquelético, sendo o sistema nervoso central, o primeiro a ser afetado. Danos no desenvolvimento cognitivo e comportamental em bebês e crianças jovens representam os efeitos de maior relevância. Toxicidade, a qual é dependente da idade e da dose de exposição, ocorre através da exposição a baixos níveis de várias fontes ambientais incluindo ar, alimentos e água (Peraza et al., 1998).

O Pb ingerido vai inicialmente para o sangue, mas, em excesso, entra para os tecidos, incluindo os órgãos, particularmente o cérebro. Eventualmente, o Pb deposita-se nos ossos, tomando lugar do cálcio, pois Pb II e Ca II são íons similares no tamanho. A absorção de Pb pelo corpo aumenta em pessoas que têm deficiência de Ca e, é muito maior em crianças que em adultos (Baird, 1995).

Assim como o Cd, a forma iônica dissolvida do Pb (Pb II) parece ser a mais disponível para acúmulo pelos organismos aquáticos (Benjamin & Honeyman, 1992).

3.1.3. Mercúrio

O Hg ocorre em concentrações relativamente baixas na crosta terrestre (0,5 mg.kg⁻¹, Budavari et al., 1989) e, assim como outras substâncias, ocorre no ambiente em diferentes formas e associado a outros elementos, sendo que o mais comum é o enxofre, com o qual forma o minério cinabre (HgS). O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinabre, seguido de condensação. Outras fontes de mercúrio são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões deste elemento na ordem de 2700-6000 ton.ano⁻¹. O aporte antrópico de Hg ocorre pela atividade de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros (Micaroni et al., 2000).

No Brasil, atualmente, a principal carga de mercúrio para o meio ambiente é oriunda dos garimpos de ouro, sendo que a mineração representa cerca de 50% do

total de emissão de Hg para a atmosfera (Lacerda, 2003). As fontes industriais representavam na década de 90 menos de 30% da emissão total, enquanto as emissões de fontes difusas, particularmente disposição de resíduos sólidos, estavam crescendo em importância em diversas áreas urbanas, tornando-se a principal fonte de Hg naquelas regiões (Lacerda, 1997).

A incorporação de Hg dentro da cadeia alimentar e sua assimilação pelos organismos vivos é universalmente reconhecida como potencialmente perigosa para a saúde. Ao atingir os ambientes aquáticos o elemento pode ser metilado por bactérias, presentes nos sedimentos dos rios, tomando sua forma orgânica, o metilmercúrio (CH_3Hg^+). Nesta forma torna-se disponível aos organismos, podendo ser biomagnificado através da cadeia alimentar até o homem (Salomons & Förstner, 1984). Na Figura 1 está representado o ciclo biológico do Hg.

Figura 1 - O ciclo biológico do mercúrio. Adaptado de Salomons & Förstner (1984)

Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar pela rápida difusão e forte ligação com as proteínas celulares, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática, devido à biomagnificação (Micaroni et al., 2000).

A forma orgânica do Hg é extremamente tóxica. Devido ao radical orgânico, este composto pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Os principais sintomas associados à toxicidade por mercúrio no homem incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãimbra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náuseas e vômitos (Micaroni et al., 2000).

O papel das cadeias alimentares no transporte de Hg através do ambiente e os riscos causados à saúde pela ingestão de alimentos contaminados por Hg, obtiveram destaque internacional após o incidente ocorrido em Minamata no Japão (Goldwater, 1971). Os primeiros casos sérios da doença de Minamata apareceram por volta de 1956, manifestados essencialmente por distúrbios neurológicos (Harada, 1995). Após longos e detalhados estudos epidemiológicos, esta doença foi relacionada à intoxicação por Hg causada pelo consumo de peixes contaminados. A transferência de Hg na cadeia alimentar marinha foi identificada como a responsável pelas altas concentrações do metal nos peixes, os quais foram consumidos pela população local (Boudou & Ribeyre, 1997).

Estudos realizados no início da década de 80 relataram altos níveis de Hg em peixes carnívoros habitantes de centenas de lagos remotos (sem influência antrópica direta) do hemisfério norte e em reservatórios hidroelétricos construídos em Quebec (Canadá), concluindo que a cadeia alimentar seria um elemento vital para o transporte deste elemento no ambiente e para a avaliação dos riscos à saúde humana e aos demais organismos (Boudou & Ribeyre, 1997).

3.2. Indicadores e Monitores de Metais Pesados

No monitoramento dos níveis de metais pesados no ambiente aquático, diferentes amostras são utilizadas, seja para o controle ou prevenção de possíveis contaminações. Dentre as mais comuns estão as amostras de água (teores de metais dissolvidos), material particulado em suspensão (MPS), sedimento de fundo e biota,

destacando-se os peixes, moluscos, macroinvertebrados e alguns tipos de macrófitas.

Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, sendo que a avaliação deste parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. O material particulado, tanto em suspensão como na forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro na análise da dinâmica e distribuição de metais, visto que uma grande parte dos elementos transportados na água está associada a essas partículas. Os moluscos, especialmente os bivalves, fornecem um panorama localizado sobre a contaminação do ambiente em que vivem, pois são organismos relativamente sedentários, passando quase que a vida toda em um mesmo local. Por fim, os peixes podem ser considerados organismos integradores, pois, em virtude do hábito migratório de grande parte das espécies, podem acumular poluentes distribuídos por todas as regiões por onde passam.

Na coluna d'água os teores de metais pesados dissolvidos tendem a variar por várias ordens de magnitude ao longo do tempo e dos diferentes pontos de amostragem, o que se deve ao grande número de variáveis envolvidas na sua dinâmica, tais como variações diárias e sazonais no fluxo d'água, descargas locais de efluentes urbanos e industriais, variações de pH e condições redox, níveis de detergentes, salinidade e temperatura (Förstner & Wittmann, 1983). Apesar de tais variações, a determinação das concentrações dos metais dissolvidos na água constitui uma ferramenta útil na avaliação do grau de contaminação de um determinado ecossistema e tem sido utilizada por diferentes pesquisadores em todo o mundo (Barak & Mason, 1989; Garbarino et al., 1995; Hurley, et al., 1995, 1998; Marjanovic et al., 1995; Watras et al., 1995; Smith et al., 1996; Mastrine et al., 1999). Entretanto, a análise dos teores de metais dissolvidos na água deve ser sempre acompanhada pela análise de outros materiais (*e.g.* sedimentos, biota). Atualmente, é reconhecido que as concentrações totais de metais dissolvidos na água é, freqüentemente, insuficiente como indicador de toxicidade aos organismos aquáticos. Em muitos casos, a toxicidade biológica está relacionada às concentrações de uma espécie química particular (Tokaliğlu et al., 2000).

Em rios, as concentrações de metais nos sedimentos em suspensão são, em geral, maiores que as concentrações dissolvidas na coluna d'água, embora as transferências de metais entre tais compartimentos estejam relacionadas às

características do íon metálico, ao tamanho das partículas, ao conteúdo orgânico e à concentração do sedimento. Entretanto, em ambientes altamente contaminados por metais pesados, os níveis detectáveis na forma dissolvida podem ser relativamente elevados. Por outro lado, em ambientes não contaminados, as concentrações de metais na forma dissolvida são baixas, sendo que estes elementos encontram-se preferencialmente associados ao MPS e ao sedimento de fundo (Salomons & Förstner, 1984; Foster & Charlesworth, 1996). Portanto, a associação dos metais ao MPS é responsável por grande parte do transporte de metais em corpos d'água (Salomons & Förstner, 1984).

O MPS é constituído de materiais orgânicos e inorgânicos que são originados de processos naturais (geológicos, biológicos, químicos e físicos) e de atividades antrópicas. As partículas inorgânicas consistem principalmente de argilas e vários precipitados como óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn). Estes compostos têm grande capacidade de carrear metais entre a fase dissolvida e particulada através de processos de adsorção às partículas e co-precipitação, por isso são considerados de grande importância no transporte de metais em ambientes aquáticos (Förstner & Wittmann, 1983; Salomons & Förstner, 1984).

Os metais associados às partículas do MPS podem ser depositados no sedimento de fundo. Dependendo da vazão e da velocidade da água, as partículas em suspensão podem precipitar e serem incorporadas ao sedimento de fundo; portanto, a composição química do sedimento reflete a composição da coluna d'água. Assim, a capacidade dos sedimentos de concentrar a maioria dos contaminantes faz deles um indicador particularmente útil em monitoramentos (Iskandar et al., 1972; Hirner et al., 1990; Axtmann & Luoma, 1991; Tessier et al., 1993; Gonçalves, et al., 1992, 1994; Brüggmann, 1995; Hickey et al., 1995; Allen-Gil et al., 1997; Bilos et al., 1998; Domagalski, 1998; Gurrieri, 1998; Molisani et al., 1999; Soares et al., 1999; Huggett et al., 2001; Arribére et al., 2003). A altos fluxos d'água, no entanto, a lavagem do leito dos rios pode ocorrer, levando a uma ressuspensão das partículas depositadas. Além disso, variações nas condições físico-químicas ambientais (pH, salinidade, potencial redox e conteúdo de quelantes orgânicos) também podem causar uma remobilização dos metais acumulados no sedimento, os quais tornam-se potencialmente biodisponíveis aos organismos aquáticos (Salomons & Förstner, 1984; Soares et al., 1999).

A mobilidade de um elemento nos sedimentos e sua biodisponibilidade e ecotoxicidade para plantas e animais, dependem fortemente de sua forma química e da maneira como este se encontra ligado às partículas do sedimento. Conseqüentemente, determinar as formas químicas dos elementos presentes nos sedimentos pode fornecer informações mais relevantes que a determinação do conteúdo total, quando se deseja avaliar os efeitos tóxicos dos elementos no ambiente (Quevauviller et al., 1997). A determinação das formas químicas mais biodisponíveis dos metais é um ponto importante para uma abordagem completa a respeito da toxicidade destes elementos para os organismos, além de ensaios de toxidez e análises de estrutura de comunidades (Molisani, 1999).

Dessa forma, além de se determinar concentrações totais dos elementos nos sedimentos, atualmente é considerado também a avaliação dos níveis mais disponíveis para acúmulo biológico. Os metais ligados à fase trocável do sedimento são aqueles que, por definição, se encontram mais prontamente disponíveis aos organismos vivos. No entanto, é preciso ter cuidado na interpretação dos resultados gerados através de um protocolo de extração sequencial, pois a fração do metal mais disponível não irá necessariamente corresponder à quantidade incorporada pela biota, uma vez que as características do ambiente e os mecanismos de incorporação e excreção dos organismos poderão inibir ou acelerar sua mobilidade (Förstner, 1993).

Na avaliação dos teores de metais em sedimentos deve-se considerar também a granulometria das amostras, visto que os elementos não se encontram homogeneamente distribuídos nas várias frações granulométricas do sedimento. Em geral, a fração fina do sedimento – constituída principalmente de silte e argila – apresenta níveis relativamente maiores de metais, devido à sua maior área superficial de contato (Salomons & Förstner, 1984; Stone & Droppo, 1996). O uso da fração constituída por partículas menores que 63 μm do sedimento para determinação de metais pesados, tem sido recomendado por inúmeros pesquisadores, apresentando algumas vantagens: os metais pesados ligam-se preferencialmente às frações silte e argila; este tamanho de partícula é semelhante ao da matéria em suspensão na água; tem sido usado em muitos estudos sobre contaminação por metais pesados, facilitando assim, as comparações entre diferentes sistemas (Soares et al., 1999; Birch et al., 2001).

Apesar de serem importantes para a avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, as análises de água e sedimento ainda não podem fornecer dados reais sobre a disponibilidade dos elementos aos organismos. Assim sendo, a análise da biota constitui uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a biodisponibilidade é medida diretamente. A utilização de organismos em programas de monitoramento ambiental data da década de 60 e foi primeiramente investigada por Folsom e colaboradores, na tentativa de quantificar a contaminação das águas da Califórnia por radionuclídeos (Folsom et al., 1963; Folsom & Young, 1965; Young & Folsom, 1967). No final da década de 60 e início dos anos 70, outros pesquisadores iniciaram estudos sobre a possibilidade do uso de organismos para monitorar contaminantes conservativos em ecossistemas aquáticos. Brooks & Rumsby (1965) estudaram o acúmulo de metais traço em 3 espécies de bivalves marinhos da Nova Zelândia (*Ostrea sinuata*, *Pecten novaezelandiae* e *Mytilus edulis aoteanus*). Bedford et al. (1968) utilizaram os bivalves *Lampsilis siliquoidea* e *Lampsilis ventricosa* para monitorar pesticidas no rio Cedar, em Michigan (EUA). Butler (1971) encabeçou um programa nacional nos EUA, usando moluscos bivalves para monitorar pesticidas em estuários. Este programa constituiu o precursor do programa mundialmente conhecido por "*Mussel Watch*", no qual foram monitorados radionuclídeos, isótopos estáveis de metais e hidrocarbonetos na região costeira dos EUA, utilizando os bivalves *Mytilus edulis*, *Mytilus californianus* e *Crassostrea virginica* (Farrington, 1983).

O uso de biomonitores para quantificar o grau de contaminação dos ambientes aquáticos obteve vantagens práticas e teóricas sobre as análises de águas e sedimentos em programas de monitoramento. Por sua considerável capacidade de acúmulo de contaminantes, a maioria dos biomonitores exibe concentrações que permitem medidas relativamente simples, comparadas com as técnicas necessárias para análises de água. O problema da contaminação das amostras, que dificultou as tentativas de análises de água por muitas décadas, também é reduzido. Além disso, os biomonitores também fornecem a capacidade de integração de tempo, ou seja, suas concentrações de contaminantes refletem uma média das flutuações temporais de curto prazo que ocorrem na água onde vivem. Contudo, a maior vantagem do uso de biomonitores é que a biodisponibilidade do contaminante é medida diretamente, sem recorrer a suposições empregadas em outros métodos.

Conseqüentemente, a contaminação presente em um biomonitor é, por definição, biodisponível (Phillips & Rainbow, 1994).

Em vista disso, muitos autores têm utilizado várias espécies de bivalves para monitorar metais pesados nos ambientes marinhos e estuarinos em todo o mundo (Rezende & Lacerda, 1986; Fagioli et al., 1994; Adami et al., 1997; Avelar et al., 2000). Comparado ao seu uso mundial como monitores de elementos traço em ambientes marinhos e estuarinos, os bivalves têm sido relativamente pouco usados como biomonitores de metais em ecossistemas de água doce. Este fato deve-se, parcialmente, à ausência de um gênero ou espécie cosmopolita (como os gêneros *Mytilus* e *Crassostrea* em águas marinhas), e também porque as espécies empregadas em estudos de água doce têm uma distribuição local e pouco ou nenhum valor econômico (Phillips & Rainbow, 1994). Apesar disso, muitos autores têm empregado bivalves em estudos sobre contaminação de rios e lagos por metais pesados, entre eles: Manly & George (1977), Foster & Bates (1978), Czarnecki (1987), Abaychi & Mustafa (1988), Hameed & Raj (1990), Kraak et al., (1991), Secor et al. (1993), Camusso et al. (1994), Bilos et al. (1998), Cope et al. (1999), Valdovinos et al. (1998), Callil & Junk (1999), Villar et al. (1999), Rutzke et al. (2000), Tomazelli et al. (2003).

No ambiente aquático, os peixes representam alguns dos organismos mais freqüentemente empregados em programas de monitoramento de metais pesados (Allen-Gil & Martynov, 1995; Chevreuil et al., 1995; Köck et al., 1995; Hollis et al., 1996; Linde et al., 1996; Allen-Gil et al., 1997; Amundsen et al., 1997; Neumann et al., 1997; Kargin, 1998; Watras et al., 1998; Redmayne et al., 2000; Santos et al., 2002; Ikingura & Akagi, 2003). Estes organismos, além de fornecerem informações a respeito da biodisponibilidade dos elementos analisados, fornecem também indicações sobre as concentrações disponíveis ao homem, uma vez que fazem parte da dieta humana. Dentre todas as espécies utilizadas para tal finalidade, os peixes com hábito alimentar piscívoro (predadores) são os mais utilizados, pois ocupam o topo da cadeia alimentar e, portanto, apresentam as maiores concentrações de alguns elementos, especialmente o Hg (Bidone et al., 1997a,b; Lebel et al., 1997; Malm et al., 1997; Barbosa et al., 2003). Além disso, estudos demonstraram que mais de 90% do Hg total determinado em peixes é representado pelo metilmercúrio (Bloom, 1992). Portanto, determinar as concentrações de Hg em peixes, significa determinar os níveis de metilmercúrio a que os seres vivos estão expostos via alimentação.

3.3. Os metais pesados no Brasil

O estudo dos metais pesados nos rios brasileiros ainda é escasso, em vista da grande rede hidrográfica do território nacional. Muitas pesquisas sobre a contaminação do ambiente aquático por Hg foram desenvolvidas na região Amazônica, principalmente nas regiões com atividades mineradoras, onde este elemento é utilizado na amalgamação do ouro (*e.g.* Martinelli et al., 1988; Lacerda et al., 1990; Pfeiffer et al., 1991; Barbosa et al., 1995; Malm et al., 1995a,b; Bidone, 1997a,b; Lebel et al., 1997; Malm et al., 1997; Rodrigues-Filho & Maddock, 1997; Dorea et al., 1998; Malm, 1998; Roulet et al., 1998a; Brabo et al., 2000; Guimarães et al., 2000; Lima et al., 2000; Maurice-Bourgoin et al., 2000; Uryu et al., 2001).

Os níveis de Hg detectados em amostras da Amazônia, em geral, são bastante elevados e, inicialmente, foram atribuídos à intensa atividade mineradora concentrada na região. No entanto, estudos recentes têm demonstrado que algumas regiões da Amazônia possuem níveis de Hg naturalmente elevados (Roulet et al., 1998b; Fostier et al., 2000; Lechler et al., 2000; Fadini & Jardim, 2001). Fadini & Jardim (2001) demonstraram que os solos da região da bacia do rio Negro têm grande estoque de Hg, o qual pode ser lentamente liberado pela ação de processos de transformações geoquímicas, atingindo assim os rios e biomagnificando-se na cadeia alimentar.

A mineração de ouro na região do Alto Pantanal, também estimulou muitos estudos sobre os níveis de metais pesados, principalmente Hg, nos compartimentos aquáticos daquela região. Lacerda (1992) foi um dos primeiros a avaliar a distribuição de metais pesados (Cu, Zn, Pb, Hg) em lagoas do Pantanal, na região de Poconé (MT) e concluiu que, apesar da mineração, os sedimentos estavam extremamente pobres em metais (*e.g.* Hg: 60 - 80 ng.g⁻¹; Pb: 7 - 13 µg.g⁻¹), comparados com outros sistemas contaminados.

Outros estudos, como os de Vieira et al. (1995), Alho & Vieira (1997), Callil & Junk (1999), Hylander et al. (2000a,b), Calli & Junk (2001) e Leady & Gottgens (2001), relatam os níveis de Hg em moluscos, peixes e sedimentos de lagoas e rios do Pantanal. Em geral, as concentrações de Hg foram sempre maiores nas regiões próximas às áreas de mineração, quando comparadas com outras áreas da planície de inundação, mas não atingiram níveis tão elevados quanto os observados na região Amazônica.

Na bacia do rio Paraná, Moraes et al. (1997a,b) detectaram níveis de Hg na água e em peixes abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira da época (0,002 mg.l⁻¹ e 0,5 mg.kg⁻¹ peso úmido, respectivamente). O mesmo foi relatado em relação ao cobre por Lenzi et al. (1997), na região de Porto Rico (PR).

No Rio Grande do Sul, Pestana et al. (1997, 2000) estudaram os níveis de Hg e outros metais na bacia do rio Camaquã, em uma região onde existia, no passado, mineração de ouro e cobre. No trabalho publicado em 2000, os autores relataram um decréscimo nas concentrações de Hg nos sedimentos em comparação com dados prévios, atribuindo tal redução ao desaparecimento dos garimpeiros e à parcial remoção do Hg por processos naturais. Hatje et al. (1998) também relataram contaminações por metais pesados de origem antrópica no rio Sinos (RS). Por outro lado, os resultados obtidos por Teixeira et al. (2001) para as concentrações totais de metais no sedimento de rios da região do Baixo Jacuí (RS), não foram suficientes para estabelecer correlações com as contribuições antrópicas na região, embora importantes fontes de poluição existissem na área estudada. Os autores destacaram ainda que as contribuições antrópicas foram mais bem caracterizadas pela extração sequencial dos metais.

Em Minas Gerais, Veado et al. (1997) e Rietzler et al. (2001) estudaram os níveis de metais nas águas do rio das Velhas e de tributários da represa de Pampulha, respectivamente, detectando concentrações de alguns metais maiores que as permitidas pela legislação brasileira. Contaminações do ambiente por Hg também foram observadas em algumas regiões do Estado de Minas Gerais onde existiam atividades garimpeiras de ouro, como no município de Mariana (Deschamps et al., 2003).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos no Estado do Rio de Janeiro, os quais enfatizam a influência das atividades antrópicas nos níveis de metais pesados no ambiente aquático. O rio Paraíba do Sul, um dos mais importantes para o Estado, foi estudado em relação aos metais associados ao material particulado em suspensão (Malm et al., 1988; Carvalho et al., 1999; Salomão et al., 2001) e ao sedimento de fundo (Molisani et al., 1999). Silva & Rezende (2002) avaliaram as influências das mudanças no uso da terra na lagoa de Cima, e demonstraram a existência de intervenções antrópicas nos níveis dos metais no sedimento da lagoa. Outros autores como Azcue et al. (1987), Barcellos et al. (1988), Rego et al. (1993), Fernandes et al. (1994a,b), Fernandes (1997), Marins et al. (1998), Baptista-Neto et al. (2000),

Lacerda & Gonçalves (2001) e Lacerda et al. (2001), também estudaram diferentes ambientes no Estado do Rio de Janeiro, determinando os níveis de metais pesados em diferentes amostras e as possíveis influências antrópicas no meio.

DePaula & Mozeto (2001) analisaram os teores de metais de uma pequena bacia hidrográfica (bacia do rio Capivari), localizada na reserva biológica da Praia do Sul (Ilha Grande, RJ), em uma tentativa de estabelecer níveis de referência para metais em sedimentos da costa sudeste do Brasil. O mesmo tipo de estudo foi realizado por Salomão et al. (2003) em microbacias localizadas nos parques Estaduais de Intervales, Morro do Diabo e Vassununga, localizados no Estado de São Paulo, para estabelecer os níveis de referência para este Estado. Os parques protegidos por lei apresentam, em geral, pouca ou nenhuma influência antrópica; portanto, as concentrações de metais detectadas nas amostras de tais ambientes podem ser utilizadas em comparações com os níveis detectados em ambientes afetados por atividades urbanas, mineradores e industriais, servindo como níveis basais ou de referência.

Boldrini et al. (1983) publicaram um dos primeiros estudos sobre os níveis de Hg em rios do Estado de São Paulo. Os autores determinaram as concentrações do elemento na água, sedimento e peixes das bacias dos rios Pardo e Mogi-Guaçu, e relataram maiores concentrações de Hg nas amostras coletadas no rio Mogi-Guaçu, o qual, segundo os autores, apresentou problemas em relação aos níveis do elemento nos peixes. Por outro lado, em 1999 Gatti et al. avaliaram os níveis de 20 elementos em amostras de perfis de sedimentos da Lagoa do Infernã, localizada na bacia do rio Mogi-Guaçu, concluindo que a região não foi afetada por altos níveis de metais oriundos de atividades antrópicas. Em 2003, Tavares et al. também registraram decréscimo nos níveis de Hg na bacia do rio Mogi-Guaçu, estudando principalmente lagoas marginais ao rio, nas quais observaram baixas concentrações do elemento na água e nos sedimentos de fundo e em suspensão daquele sistema. Assim sendo, nos últimos anos parece que o rio Mogi-Guaçu vem se recuperando de contaminações pretéritas por Hg.

No rio Mogi-Guaçu destaca-se ainda o trabalho de Tomazelli et al. (2003), que realizaram um monitoramento de Pb e Cd, utilizando o bivalve *Anodontites trapesialis* como monitor biológico, e compararam os níveis dos metais com os detectados no rio Piracicaba. Os resultados mostraram maiores concentrações de Pb

(até 6,80 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco) nos bivalve do rio Mogi-Guaçu em relação aos do Piracicaba.

Falótico (2001) avaliou a distribuição de alumínio (Al), Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn na água, MPS e sedimento de fundo do rio Piracicaba e relataram altas concentrações de Cd, Cu, Hg e Zn naquele rio, especialmente nas áreas com maiores influências de atividades antrópicas. Em relação ao Hg, Fostier et al.² também relataram maiores concentrações do elemento na bacia do rio Piracicaba nas áreas de maiores atividades industriais e urbanas. No entanto, nos peixes as concentrações estiveram abaixo dos níveis estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece 0,5 mg.kg^{-1} e 1,0 mg.kg^{-1} peso úmido, para peixes não-predadores e predadores, respectivamente (ANVISA, Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998).

Outros estudos no Estado de São Paulo podem ser destacados, como os de Roma & Longo (1991) e Avelar et al. (1997) que estudaram a distribuição de metais pesados em bivalves e sedimentos, respectivamente, da bacia do rio Sapucaí-Mirim; Silva et al. (2002) estudaram os níveis de metais nos sedimentos de três reservatórios do sistema Tietê-Pinheiros em São Paulo; e Luiz-Silva et al. (2002) avaliaram a distribuição de Hg em sedimentos superficiais de alguns rios do estuário de Santos-Cubatão, relatando que os níveis do elemento naquele sistema ainda continuam elevados.

Observa-se, portanto, que os estudos sobre metais pesados no Brasil e, particularmente, no Estado de São Paulo estão restritos às regiões com maiores influências antrópicas. Para as regiões mais ao sul e oeste do Estado não existem dados publicados sobre metais pesados. Mesmo para os rios mais contaminados, como Piracicaba, Tietê e, até mesmo, Mogi-Guaçu, os dados são ainda escassos, enfatizando a necessidade de novos estudos.

O Estado de São Paulo possui a maior densidade populacional e industrial do território brasileiro, apresentando sérios problemas de degradação da qualidade das águas de seus mananciais. Os maiores problemas ocorrem na região metropolitana da cidade de São Paulo, por onde passa o rio Tietê, e na região de Campinas, representando a bacia hidrográfica dos rios Piracicaba-Jundiaí-Capivari. Assim,

² FOSTIER, A.-H.; FALÓTICO, M.B.; FERRAZ, E.S.B.; TOMAZELLI, A.C.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MARTINELLI, L.A. Impact of the anthropogenic activity on the Hg contamination in the Piracicaba River basin (São Paulo State, Brazil). (Em elaboração)

determinar os níveis de metais nessas áreas, significa avaliar os níveis a que os homens e demais organismos estão direta ou indiretamente expostos.

Além disso, atualmente, a importância das fontes difusas (deposição atmosférica, agricultura, disposição de resíduos sólidos) nas contaminações dos ambientes aquáticos tem sido bastante enfatizada pelos pesquisadores (Lacerda & Marins, 1997; Balogh et al., 1998; Lacerda & Salomons, 1999), pois ambientes aparentemente não afetados por fontes antrópicas diretas têm apresentado altos teores de metais e outros contaminantes. Žáková & Kočková (1999) relataram que uma parte substancial da contaminação da bacia dos rios Dyje/Thaya (República Checa) por Cd, Pb e Hg tem sua origem em fontes não-pontuais como deposição atmosférica, aplicação de fertilizantes minerais na agricultura que contenham metais, entre outras. Da mesma forma, Mason et al. (2000) relataram que a incineração de lixo pode contribuir com quantidades significativas de Cd para a atmosfera, o qual pode ser posteriormente transportado e depositado nos solos e corpos d'água. Portanto, determinar os níveis de metais em áreas menos industrializadas ou com menor população, também é importante, tanto para se determinar áreas potencialmente afetadas por poluição difusa, quanto para se determinar os níveis de referência para essas áreas, formando um banco de dados para futuros estudos sobre contaminação.

4. ÁREAS DE ESTUDO

Neste estudo foram analisadas amostras de seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo as quais apresentam diferentes graus de desenvolvimento, decorrentes das diferenças no uso e ocupação da terra, desenvolvimento industrial e urbanização. Conseqüentemente estas condições irão gerar diferentes graus de poluição e degradação das águas das bacias. As bacias estudadas foram: Alto Paranapanema (PAR - representada pelas sub-bacias dos rios Itapetininga e Paranapanema), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), as quais segundo a Lei Estadual no. 7663, de dezembro de 1991, que instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, pertencem às seguintes unidades de gerenciamento de recursos hídricos (UGRHIs): UGRHI-14 (Alto Paranapanema), UGRHI-21 (Peixe), UGRHI-20 (Aguapeí), UGRHI-18 (São José dos Dourados), UGRHI-9 (Mogi-Guaçu) e UGRHI-5 (Piracicaba, Capivari e Jundiaí).

Na Tabela 1 encontram-se alguns parâmetros característicos de cada bacia, na qual observa-se que a bacia do rio Piracicaba é a mais populosa e a menos populosa é a do Paranapanema. As bacias do Piracicaba, Mogi-Guaçu e Peixe possuem taxas de urbanização acima de 90%, similares à do Estado de São Paulo, enquanto as bacias do Paranapanema e Itapetininga apresentam as menores taxas de urbanização. O percentual de residências servidas com rede coletora de esgotos é bastante elevado em todas as bacias (média de 80%). Por outro lado, a porcentagem de esgoto tratado é muito baixa, especialmente nas bacias mais populosas, como Piracicaba e Mogi-Guaçu. Assim, observa-se que as bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu representam as mais afetadas pela poluição doméstica e industrial, sendo que sete dos 30 municípios mais poluidores do Estado de São Paulo estão localizados na bacia do rio Piracicaba (Martinelli et al., 2002).

Tabela 1 - Algumas características relacionadas às bacias hidrográficas estudadas. DBO: demanda bioquímica de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; IQA: índice de qualidade da água. Fonte: Martinelli et al. (2002)

	Piracicaba	Mogi-Guaçu	Peixe	Aguapeí	S.J. Dourados	Itapetininga	Paranapanema
Número de habitantes	3.406.561	1.283.114	791.262	587.425	206.056	179.568	77.427
População Urbana	3.222.223	1.167.129	725.402	523.471	175.856	146.873	54.468
Taxa de urbanização	95	91	92	89	85	82	70
Área (km ²)	11.538	13.314	12.976	12.235	5.785	3.384	2.551
Densidade demográfica (hab.km ⁻²)	341	96	110	74	61	58	31
% de esgoto tratado	12	20	29	36	63	86	97
Cobertura rede sanitária (%)	84	96	80	84	80	81	80
Volume de esgoto gerado (m ³ .dia ⁻¹)	384.818	200.681	72.760	53.335	25.315	21.473	7.878
Volume de esgoto tratado (m ³ .dia ⁻¹)	37.825	32.070	16.780	15.392	12.797	14.838	5.994
Carga poluidora domiciliar potencial (kgDBO.dia ⁻¹)	134.493	60.204	21.828	15.555	7.595	6.442	2.363
Carga poluidora domiciliar remanescente (kgDBO.dia ⁻¹)	121.947	50.584	16.794	10.937	3.756	1.991	565
Participação em relação ao Estado (%)	9,8	4,1	1,4	0,9	0,3	0,2	0,05
Carga equivalente remanescente de carbono (kgC.dia ⁻¹)	49.023	20.335	6.751	4.397	1.510	800	227
Carga equivalente remanescente de nitrogênio (kgN.dia ⁻¹)	21.957	8.066	3.989	2.884	468	147	11
Descarga média no ponto mais a jusante da bacia (m ³ .s ⁻¹)	142,00	266,00	75,76	87,12	30,75	20,15	20,20
Carga COD no ponto mais a jusante da bacia (kgC.dia ⁻¹)	88.425	75.449	31.598	36.246	9.782	7.629	11.806
IQA no ponto mais a jusante da bacia	40	62	59	68	67		78

Quanto ao uso da terra, observa-se na Tabela 2 e Figura 2, que a bacia do rio Piracicaba apresenta a maior porcentagem de áreas urbanas (5,66 %), seguida pela bacia do rio Mogi-Guaçu. A maior proporção de áreas de pastagem é observada na bacia do rio São José dos Dourados (78 %), enquanto a maior proporção de florestas naturais remanescentes ocorre na bacia do Alto Paranapanema (26%). As bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu apresentam a maior área cultivada com cana-de-açúcar, representando mais que 30% da cobertura do solo nas bacias. Outra característica importante é a quantidade de solo exposto relatada na bacia do rio Mogi-Guaçu, representando cerca de 21,5 % da área total da bacia. No entanto, esta condição pode ser relacionada às culturas de cana-de-açúcar, pois posteriormente aos períodos de colheita os solos ficam expostos durante alguns meses. A descrição e discussão completa do uso da terra nas bacias podem ser encontradas em Silva et al.³. As localizações das bacias no Estado de São Paulo estão representadas na Figura 3.

Tabela 2 – Caracterização da cobertura do solo nas bacias do Alto Paranapanema (PAR), Aguapé (AGU), Peixe (PEI), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR) e Mogi-Guaçu (MOG). Porcentagem relativa à área total de cada bacia. Adaptado de Silva et al.³

Classe de Cobertura do Solo	%					
	PAR	AGU	PEI	SJD	PIR	MOG
Pastagem	47,47	73,54	67,85	78,13	43,20	19,57
Floresta Natural	26,13	12,63	15,26	6,91	10,08	9,63
Cana-de-açúcar	0,63	3,92	3,39	2,09	33,66	38,92
Solo exposto	2,61	2,05	2,67	6,97	0,27	21,52
Reflorestamento	10,71	0,15	0,09	0,02	4,17	4,31
Culturas Perenes	4,62	4,24	9,57	3,24	0,13	1,48
Culturas Temporárias	4,17	2,70	0,13	0,20	1,12	0,73
Área urbana	0,37	0,70	0,99	0,61	5,66	1,74
Corpos d'água	3,05	0,06	0,04	1,82	1,67	0,63
Outros	0,24	0,01	0,01	0,01	0,04	1,47

³ SILVA, A.M.; NALON, M.A.; KRONKA, F.J.N.; MARTINELLI, L.A. Land cover map for seven meso-scale river basins in the State of São Paulo. *Biota Neotropica*, (submetido).

Figura 2 – Mapas das bacias hidrográficas estudadas com a representação do uso da terra em cada uma delas. Fonte: Silva, 2003

Bacia do Alto Paranapanema

Possui 34 municípios, sendo constituída pelos rios Paranapanema (trecho denominado Paranapanema Alto, com extensão de 425 km), Apiaí-Guaçu, Taquari, Itapetininga, Itararé e ribeirão das Almas.

Sua área é caracteristicamente agrícola, sendo a parte mais à montante, coberta por enormes áreas reflorestadas e matas naturais. Parte da área da bacia é utilizada para pastagens e culturas de feijão, milho (em geral associada à criação de aves), café e arroz, ressaltando-se o incremento de cana-de-açúcar nas terras roxas da região de Ourinhos. As principais atividades industriais são indústrias alimentícias, de papel e celulose, engenhos e destilarias.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2002), nesta bacia foram detectados níveis de Hg em desacordo com os padrões de qualidade de águas da classe 2⁴ ($> 200 \text{ ng.l}^{-1}$), estabelecidos pela resolução nº 20 de 10 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 20/86), em 6 amostras de um total de 12 analisadas.

Bacia do rio do Peixe

Constituída pelo rio do Peixe, formado pela junção de vários rios, córregos e ribeirões, fluindo por 21 municípios incluindo Garça e Vera Cruz. O uso da terra é destinado às atividades urbanas, industriais e à agropecuária, com destaque para áreas de pastagens, além das culturas de café, milho e cana-de-açúcar. As principais atividades industriais são as agroindústrias e indústrias alimentícias.

O trecho inicial do rio do Peixe apresenta piores condições sanitárias que o trecho final, o que foi constatado pela CETESB (2002) pelos resultados de coliformes fecais e condutividade elétrica. Tal situação é decorrência dos lançamentos de esgotos *in natura*, advindos principalmente do município de Marília, que não possui sistema de tratamento de esgotos. A carga orgânica biodegradável, associada a esses lançamentos, não causou comprometimento nos níveis de oxigênio dissolvido. Outro problema relacionado à qualidade das águas do rio do Peixe é a quantidade de sólidos suspensos, tanto que nos últimos anos, o departamento de saneamento de Marília reduziu a captação neste sistema hídrico.

⁴ Águas destinadas: ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho); à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; à criação natural de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA 20/86).

Bacia do rio Aguapeí

É constituída pelos rios Aguapeí ou Feio, Tibiriçá, Caingangue e Iacri, ribeirões Aguapeí-Mirim ou do Lageado, do Sapé e Claro, e por 32 municípios. O uso da terra é destinado às atividades urbanas e industriais e à agropecuária, com áreas de pastagens e cultivo de milho, amendoim, cana-de-açúcar, arroz, algodão, feijão, frutas, citrus e hortaliças, além de pequena área de vegetação natural. As principais atividades industriais integram-se em um quadro com predominância de atividades agroindustriais.

Dados da CETESB (2002) demonstraram concentrações de Cd ($> 1 \mu\text{g.l}^{-1}$) e Hg ($> 200 \text{ ng.l}^{-1}$) acima do limite permitido pela resolução CONAMA 20/86 para 2 amostras de um total de 12 e 6, respectivamente. O Índice de Qualidade da Água (IQA) para a bacia foi considerado bom para a maioria das amostras analisadas.

Bacia do rio São José dos Dourados

Constituída pelos rios São José dos Dourados e Paraná, desde a foz do rio Paranaíba até a barragem do reservatório de Ilha Solteira. Sendo parte integrante do Oeste paulista, constituída por 25 municípios, esta região foi incorporada ao processo produtivo pela expansão da lavoura cafeeira. A decadência do café trouxe, como consequência, a busca de outras culturas e a criação de gado. Atualmente, o setor primário tem na agropecuária sua principal atividade, destacando-se pecuária, cana-de-açúcar, laranja, café e culturas temporárias como milho e arroz. O setor secundário é representado pela agroindústria. As principais atividades industriais são usinas, destilarias, curtumes, frigoríficos e laticínios.

Nessa bacia não existe nenhum município com população superior a 50.000 habitantes, fato que, em parte, contribui para a preservação de seus recursos hídricos. A qualidade das águas do rio São José dos Dourados, segundo o IQA, demonstrou estabilidade ao longo dos últimos anos, sendo que em 2001, o IQA médio obteve classificação boa (CETESB, 2002).

Bacia do rio Mogi-Guaçu

A bacia do rio Mogi-Guaçu possui como principal constituinte o próprio rio Mogi-Guaçu, destacando-se também os rios do Peixe, Jaguari-Mirim, Rancho Queimado e Onça. O rio Mogi-Guaçu nasce no Estado de Minas Gerais com o nome de córrego Corisco, próximo à cidade de Borda da Mata, e continua pelo Estado de

São Paulo, sendo o principal afluente do rio Pardo, ao qual se lança pela sua margem esquerda após ter percorrido 473 km.

O uso da terra se concentra em atividades agrícola, pastoril, granjeira, urbana e industrial. A atividade agrícola caracteriza-se pelo predomínio das culturas de cana-de-açúcar, café, citrus, milho e algodão, e áreas de pastagem. As principais atividades industriais são indústrias alimentícias (feculeiras, laticínios, frigoríficos e matadouros), usinas, engenhos e destilarias, curtumes, papel e metalúrgicas. Dos 38 municípios pertencentes a essa bacia destacam-se Araras, Leme, Mogi-Guaçu, Mogi-Mirim, Pirassununga, Serra Negra, Sertãozinho e Socorro.

Dados da CETESB (2002) mostraram que as concentrações médias anuais de mercúrio nas águas do rio Mogi-Guaçu (em Pirassununga) apresentaram, nos últimos anos, valores médios superiores ao padrão de qualidade (200 ng.l^{-1}) para águas da classe 2, segundo a resolução CONAMA 20/86, justificando uma ação de controle com vistas a identificar eventuais fontes deste metal na bacia.

Bacia do rio Piracicaba

A bacia do rio Piracicaba é uma típica bacia de meso-escala localizada, principalmente, no Estado de São Paulo. Contém três principais sub-bacias: Jaguari (3.400 km^2), Atibaia (4.000 km^2) e a própria Piracicaba (5.000 km^2). Os principais rios destas bacias são Jaguari, Atibaia, Corumbataí e Piracicaba, este último formado pela junção dos dois primeiros, os quais seguem de leste para oeste em um trajeto de aproximadamente 250 km de comprimento. A descarga final da bacia ocorre no rio Tietê, no reservatório de Barra Bonita, o qual é um tributário do rio Paraná.

Tanto a população quanto as industriais estão localizadas na parte central da bacia. Aproximadamente 60% da população vive em somente oito municípios e, mais ou menos 70% do total de consumo de energia na bacia ocorre nestes municípios. Como consequência, aproximadamente 56% do fluxo de esgotos, tanto doméstico como industrial, é gerado nesta pequena parte da bacia (Martinelli et al., 1999b).

O uso da terra ocorre, principalmente, de três maneiras: cultivo de pastagem, cana-de-açúcar e citrus. A partir da década de 70 a bacia do rio Piracicaba sofreu grandes mudanças na ocupação do solo, sendo que os principais fatores desta transformação foram o forte aumento da população e do parque industrial, e a mudança da agricultura, principalmente com o aumento da superfície de cana-de-

açúcar e da silvicultura que substituíram, na maioria dos casos, as pastagens (São Paulo, 1994).

Segundo a CETESB (2002) a qualidade das águas do rio Piracicaba apresentou em 2001 uma piora acentuada em termos de matéria orgânica biodegradável, fósforo total e contaminação fecal, após a contribuição do ribeirão do Quilombo. Este ribeirão sofre forte influência dos lançamentos dos efluentes domésticos dos municípios de Campinas, Sumaré e Americana. No trecho seguinte, entre os municípios de Americana e Piracicaba, o rio Piracicaba ainda recebe os lançamentos dos municípios de Limeira, por meio do ribeirão Tatu, e de Santa Bárbara do Oeste, pelo ribeirão dos Toledos, mantendo sua qualidade comprometida, assim como verificado nos anos anteriores.

Esta bacia pode ser considerada bastante degradada e problemas associados com poluição orgânica são comuns em seus rios. Alguns dos estudos realizados na bacia mostraram que as concentrações e variações dos gases biogênicos, como oxigênio dissolvido e dióxido de carbono livre, são completamente modificadas pela carga de esgoto lançada nos rios (Ballester et al., 1999; Martinelli et al., 1999b; Daniel et al., 2002). Além disso, a distribuição da matéria orgânica é alterada, ocorrendo aumento das formas particuladas e inorgânicas dissolvidas do carbono e nitrogênio (Martinelli et al., 1999a; Krusche et al., 2002).

4.1. Locais de Amostragem

As amostragens de água, sedimento, peixes e bivalves foram realizadas em 17 pontos distribuídos nas seis bacias do estudo (Figura 3). Cabe ressaltar que peixes e bivalves não foram necessariamente coletados nos mesmos locais nos quais foram realizadas amostragens de água e sedimento, devido à inexistência ou dificuldade de coleta de tais organismos. Na Tabela 3 estão descritas as coordenadas geográficas, a identificação dos pontos de amostragem, e as amostras coletadas no ponto.

Figura 3 – Mapa do Estado de São Paulo com a localização das bacias estudadas e dos pontos de amostragem

Tabela 3 - Locais de amostragem de água, sedimento, peixes e bivalves, nas bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR) com suas respectivas coordenadas geográficas

Bacia	Rio	Local de Coleta	Código	Amostras Coletadas	Latitude	Longitude
PAR	Itapetininga	Itapetininga	1 ITA	Água, Sedimento, Bivalves	23°38'04,9"	48°06'41,2"
	Paranapanema	Reservatório de Jurimirim	2 PAR-Jur	Peixes	23°12'36"	49°14'16"
	Paranapanema	Piraju	3 PAR-1	Água, Sedimento	23°09'40,0"	49°22'47,7"
PEI	Peixe	Marília	4 PEI-1	Água, Sedimento	22°20'56,9"	49°53'40,8"
	Peixe	Mariapólis	5 PEI-2	Água, Sedimento, Peixes	22°49'31,1"	51°11'54,2"
AGU	Aguapeí	Luisiania	6 AGU-1	Água, Sedimento, Bivalves	21°42'54,0"	50°17'28,2"
	Aguapeí	Salto do Botelho	7 AGU-SB	Peixes, Bivalves	21°27'14"	50°54'58"
	Aguapeí	*Lagoa	8 AGU-Lg	Bivalves	21°26'21"	50°57'45"
	Aguapeí	Valparaíso	9 AGU-2	Água, Sedimento	21°25'54,1"	51°00'52,2"
SJD	S. J. dos Dourados	Nhandeara	10 SJD-1	Água, Sedimento	20°32'16,6"	50°01'27,5"
	S. J. dos Dourados	Pontalinda	11 SJD-2	Água, Sedimento, Peixes, Bivalves	20°30'26,2"	50°31'18,5"
	S. J. dos Dourados	*Lagoa Grande	12 SJD-Lg	Bivalves	20°12'36"	49°14'16"
MOG	Mogi-Guaçu	Pitangueiras	13 MOG-1	Água, Sedimento	21°00'50,4"	48°10'15,5"
	Mogi-Guaçu	Barrinha	14 MOG-2	Bivalves	21°12'07"	48°10'10"
	Mogi-Guaçu	Porto Ferreira	15 MOG-3	Água, Sedimento, Peixes, Bivalves	21°50'42"	47°29'43"
PIR	Piracicaba	Reservatório de Salto Grande	16 PIR-SG	Peixes	22°44'	47°15'
	Piracicaba	Piracicaba	17 PIR	Água, Sedimento, Peixes, Bivalves	22°40'28,1"	47°35'03,0"

* Lagoas marginais ao rio

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Instrumentação

As determinações de Cd e Pb foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS) modelo 4100ZL (Perkin-Elmer, Überlingen, Alemanha) equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal e tubo de grafite com aquecimento transversal THGA do tipo end-capped contendo plataforma integrada de grafite pirolítico. Como gás de proteção foi utilizado argônio (99,96% pureza, AGA, Piracicaba, SP). Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas de descarga sem eletrodos, alimentadas por uma fonte de radiofrequência Perkin-Elmer modelo EDLII. Todas as medidas foram feitas em absorbância integrada realizadas a 228,8 e 283,3 nm para Cd e Pb, respectivamente, conforme as recomendações do fabricante. As alíquotas de 20 µl das soluções e suspensões das amostras foram introduzidas no tubo de grafite empregando um amostrador automático Perkin-Elmer modelo AS-71. O sistema de agitação ultra-sônica utilizado foi o Vibracell VC 50 com um sonda de titânio (3 mm de diâmetro) de 50 W (Sonics and Materials, Danbury, CT, EUA) acoplado ao controlador USS-100.

As determinações de Hg foram feitas em um espectrômetro de fluorescência atômica (AFS) (PSAnalytical, Reino Unido) equipado com detector de Hg Merlin (PSAnalytical) e amostrador automático modelo PSA 20200 Random Access (PSAnalytical). Como gás de arraste foi utilizado argônio. Todas as medidas foram baseadas em altura de pico. A redução do Hg II foi feita em linha com solução de cloreto estanoso (2% m/v SnCl₂) e, como carregador, foram usadas soluções contendo os mesmos reagentes adicionados nas amostras.

Os limites de detecção (LOD) dos métodos utilizados (ANEXO A) foram baseados no desvio padrão de 20 medidas do branco analítico de acordo com a equação:

$$\text{LOD} = 3 \text{ SD}/m$$

onde SD é o desvio padrão e m é o coeficiente angular da curva analítica de calibração (Nomenclature, 1978).

As moagens das amostras de peixes e bivalves foram feitas com moinho criogênico Spex modelo 6800 Freezer Mill (Spex, Metuchen, NJ, EUA).

As digestões das amostras de sedimento e filtros contendo o MPS foram feitas em forno de microondas modelo Ethos 1600 (Milestone, Sorisole, Itália), equipado com carrossel contendo dez conjuntos de digestão. Os frascos de digestão são constituídos de um teflon modificado (TFM®) capaz de resistir a temperaturas de até 240°C.

As amostras de peixes e bivalves, utilizadas nas determinações de Hg, foram digeridas em tubos de digestão de borosilicato tampados com dedos frios. As digestões foram feitas em bloco digestor modelo TE 040/25 (Tecnal, Piracicaba, SP) com capacidade para 40 tubos.

Todo o procedimento analítico foi feito no laboratório de Química Analítica “Henrique Bergamin Filho” do CENA (Piracicaba, SP).

5.2. Reagentes e Soluções

O preparo das amostras, soluções e reagentes foi feito em uma sala limpa (classe 10.000 ou ISO classe 7) na qual o ar é insuflado através de filtros HEPA de 60x60 cm (VECO) por 8 entradas colocadas no forro, sendo adequadamente recirculado. Essa sala contém uma capela de fluxo laminar (classe 100 ou ISO Classe 5), onde o material é secado após ser descontaminado, uma capela VIDY onde estão colocados os destiladores de ácidos, e uma capela VIDY para o preparo das soluções.

Água destilada-deionizada purificada em sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA) foi utilizada em todas as etapas do trabalho. Para o preparo das soluções, dos padrões de referência e para as digestões das amostras, ácidos nítrico (HNO₃) e clorídrico (HCl) de grau analítico (Merck, Rio de Janeiro, Brazil), purificados em destiladores “subboiling” de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha), foram utilizados. Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Merck, pureza 95-97 %) também foi utilizado nas digestões de peixes e bivalves.

Nas determinações de Cd e Pb foram utilizadas soluções de trabalho preparadas em meio 0,2% v/v HNO₃ a partir de diluições adequadas das soluções 1000 mg.l⁻¹ Cd e Pb. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene®).

Na extração de Cd e Pb na fase trocável do sedimento foi usado ácido acético (0,11 mol.l⁻¹ CH₃COOH) preparado com ácido acético glacial (Merck p.a.) e água Milli-Q®.

As soluções de referência utilizadas nas determinações de Hg foram preparadas diariamente a partir de diluições adequadas da solução 1000 mg.l⁻¹ Hg, utilizando os mesmos ácidos adicionados nas amostras. As soluções foram preparadas e armazenadas em frascos de borosilicato ou Teflon®.

A purificação da solução de cloreto estanoso (Merck p.a.) 2% m/v SnCl₂ em 15% HCl foi feita através de borbulhamento com argônio por aproximadamente 30 minutos.

A solução de cloreto de bromo (0,2 mol.l⁻¹ BrCl) utilizada nas digestões de peixes e bivalves, foi preparada diariamente através de dissolução de 11,0 g de KBrO₃ (bromato de potássio, Merck p.a.) e 15,0 g de KBr (brometo de potássio, Merck, p.a.) em 200 mL de água, seguida de adição de 800 ml de HCl. A solução de 0,1 mol.l⁻¹ KBr/KBrO₃ utilizada nas determinações de Hg foi preparada diariamente pela mistura de volumes iguais de soluções 0,2 mol.l⁻¹ KBr e 0,033 mol.l⁻¹ KBrO₃ preparadas em água. Os sais de brometo e bromato de potássio foram purificados em mufla a 450°C por 4 horas antes de serem utilizados no preparo das soluções.

A solução de cloridrato de hidroxilamina (12% m/v NH₂OH.HCl) foi preparada pela dissolução de 6 g de NH₂OH.HCl (Merck p.a.) em 50 ml com água.

5.3. Descontaminação do Material

Todo o material utilizado no trabalho nas determinações de Cd e Pb, inclusive os frascos utilizados nas coletas, foi previamente descontaminado em banho de 10% v/v HNO₃ por 24 h, enxaguado cinco vezes com água Milli-Q® e secado em capela de fluxo laminar.

Os filtros de acetato de celulose (Millipore 0,45 µm), utilizados para a separação do MPS, foram descontaminados deixando-os em banho de 20% v/v HNO₃ por uma semana. Posteriormente o ácido foi descartado e os filtros foram

mantidos em água Milli-Q® por mais uma semana, fazendo-se a troca da água diariamente. Após a descontaminação, os filtros foram colocados em placas de Petri (Millipore) descontaminadas, secados em capela de fluxo laminar e pesados.

A descontaminação do material é uma das etapas mais importantes nas determinações de Hg, principalmente nas análises de água que contenham baixas concentrações do elemento ($<5 \text{ ng.l}^{-1}$). O processo de descontaminação utilizado baseou-se no protocolo proposto pela PSAnalytical (1995) e consiste de:

- lavagem do material com detergente de laboratório;
- lavagem com água deionizada 3 vezes;
- imersão em banho de 50% v/v HNO_3 por 48 horas;
- lavagem com a água Milli-Q® 5 vezes;
- imersão em banho 0,1 mol.l⁻¹ KBr/KBrO₃ em 5 % v/v HCl por 24 horas;
- lavagem com água Milli-Q® 5 vezes;
- secagem em capela de fluxo laminar;
- embalagem em duplo saco plástico até o momento do uso.

A descontaminação das garrafas de água mineral, constituídas por polietilenotereftalato (PET), utilizadas nas coletas de água para análises de Hg, não precisou passar por todos os processos descritos acima. Neste caso, a água mineral foi descartada, os frascos foram lavados com água Milli-Q® cinco vezes, e secados em capela de fluxo laminar. Após a secagem, adicionaram-se aproximadamente 200 ml de 0,1 mol.l⁻¹ HCl em cada frasco, os quais foram embalados individualmente em 3 sacos plásticos, ficando assim protegidos de contaminação até o momento da amostragem, segundo método descrito por Fadini & Jardim (2000).

5.4. Amostragem

As coletas de água e sedimento de fundo foram realizadas bimestralmente no período de janeiro a dezembro de 2001. Uma coleta extra de sedimento foi realizada no mês de abril/2002. Ressalta-se que o ponto de coleta MOG-3 (15) foi amostrado somente nos meses de janeiro, março e maio de 2001, sendo posteriormente substituído pelo ponto do rio Piracicaba (17 PIR), no qual foram realizadas amostragens de água e sedimento a partir do mês de julho de 2001.

As amostras de peixes e bivalves foram coletadas em duas ocasiões: uma referente ao final do período da cheia (abril-maio/2001) e outra referente ao final do período da seca (setembro/2001).

5.4.1. Água

Em cada ponto de amostragem foram coletadas três amostras de água, discriminadas a seguir:

- Amostras para determinações de mercúrio total: coletadas em garrafas PET de 1000 ml, conforme procedimento descrito por Fadini & Jardim (2000);
- Amostras para determinações de Cd e Pb: coletadas em frascos de teflon (FEP®) de 125 ml, as quais foram posteriormente filtradas para separação do material dissolvido e particulado;
- Amostras para lavagem do sedimento de fundo: coletadas em frascos de polipropileno (PP) de 1000 ml, as quais foram utilizadas em laboratório para o peneiramento do sedimento de fundo.

Em cada coleta foram levados também três conjuntos contendo os mesmos frascos preenchidos com água Milli-Q®, os quais consistiram nos brancos de campo. Estes frascos foram abertos em alguns dos pontos de coleta e foram tratados da mesma maneira que as amostras. Os valores médios de Cd, Pb e Hg determinados nos brancos de campo, foram posteriormente descontados dos valores reais das amostras.

Durante todo o procedimento de amostragem foram utilizadas luvas e, o ácido contido nas garrafas PET foi descartado à jusante e distante do ponto de coleta. Todos os frascos foram abertos dentro d'água e enxaguados com a água do local por no mínimo três vezes antes de serem preenchidos com a amostra em coletas manuais (Figura 4). Todas as amostras foram acondicionadas em três sacos plásticos devidamente fechados, e mantidas sob refrigeração até o final de um dia de amostragem. Este procedimento segue os padrões descritos na literatura para evitar riscos de contaminações das amostras durante os processos de manipulação das mesmas (Gasparon, 1998; Fadini & Jardim, 2000).

As amostras foram filtradas ao final de um dia de coleta para a separação do material dissolvido e particulado em suspensão. A separação foi feita em duplicata utilizando filtros de acetato de celulose (Millipore® 0,45 µm) previamente descontaminados e pesados. Os filtros com as partículas maiores que 0,45 µm foram acondicionados em placas de Petri (Millipore®), previamente descontaminadas, e congelados até o momento das análises. As amostras das águas filtradas (fração dissolvida <0,45 µm), destinadas às determinações de Cd e Pb, foram preservadas

com HNO_3 concentrado, na proporção de 1,5 ml de ácido por litro de amostra, e mantidas sob refrigeração até o momento das análises.

As amostras de água destinadas às determinações de Hg não passaram por nenhum processo de filtração e foram preservadas com HNO_3 concentrado, na proporção 1,5 ml de ácido por litro de amostra, e mantidas sob refrigeração, embaladas em três sacos plásticos, até o momento das análises.

Figura 4 - Coleta de amostra de água para determinações de Cd, Pb e Hg

5.4.2. Sedimento de fundo

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas com o auxílio de uma draga de Eckman, previamente lavada com água do local (Figura 5). Em cada ponto de amostragem foram feitas coletas compostas de três subamostras em um espaço de aproximadamente 5-10 metros. As amostras foram colocadas em bandeja de polietileno, previamente lavada com água do local, misturadas e uma subamostra

foi retirada (Figura 5), acondicionada em três sacos plásticos devidamente fechados para serem congeladas até o momento das análises.

Figura 5 - Coleta de amostras de sedimento de fundo utilizando draga de Eckman

5.4.3. Bivalves

As amostragens de bivalves foram feitas manualmente através de exame tátil do sedimento de fundo. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para serem congeladas até o momento das análises. Nos meses de pico de cheia tais organismos não foram coletados, pois o alto nível da água dificultou a captura dos bivalves. Sendo assim, a coleta referente ao período de cheia dos rios foi realizada no mês de abril, quando o nível das águas começou a baixar. Ressalta-se, ainda, que na bacia do rio do Peixe não foram encontrados bivalves em nenhum dos locais pesquisados durante este estudo.

Todas as espécies coletadas são relativamente sedentárias e possuem o hábito de viverem enterradas no sedimento de fundo. Filtram a água, da qual retiram seu alimento, constituído principalmente de fitoplâncton, sendo, portanto, consumidores primários. As espécies amostradas foram: *Anodontites trapesialis*, *Anodontites crispatus*, *Castalia undosa undosa*, *Corbicula fluminea*, *Diplodon fontaineanus*, *Diplodon sp* e *Fossula fossiculífera* (Figura 6).

Figura 6 – Alguns espécimens de bivalves coletados nas bacias para determinação de Cd, Pb e Hg. (A) *A. trapesialis*; (B) *F. fossiculifera*; (C) *C. fluminea*; (D) *C. undosa undosa*; (E) *D. fontaineaus*; (F) *A. crispatus*

5.4.4. Peixes

As amostras de peixes foram obtidas com pescadores locais mediante contato prévio e esclarecimento sobre os objetivos do trabalho. Os peixes foram embalados em sacos plásticos e mantidos congelados até o momento do preparo das amostras previamente às análises.

Todos os peixes amostrados, exceto dois exemplares de *Prochilodus scrofa* (Curimatá) coletados no rio Mogi-Guaçu e três exemplares de *Leporinus elongatus* (Piapara) coletados no rio Aguapeí, possuem hábito alimentar carnívoro/piscívoro (predadores). Tais espécies foram escolhidas, pois os níveis de alguns metais, principalmente mercúrio, são maiores em peixes do topo da cadeia alimentar (Bidone et al., 1997a,b; Lebel et al., 1997; Malm et al., 1997). As espécies predadoras coletadas foram: *Cynopotamus humeralis* (Saicanga ou Cadela), *Hoplias malabaricus* (Traíra), *Megalonema platana*, *Salminus hilarii* (Tabarana), *Salminus maxillosus* (Dourado) e *Serrasalmus* sp (Piranha).

5.5. Preparo das Amostras em Laboratório

Em laboratório, as amostras de sedimento de fundo, peixes e bivalves foram inicialmente descongeladas à temperatura ambiente. Parte da amostra de sedimento foi peneirada úmida em peneira de 63 μm para separação do sedimento fino. Para auxiliar no processo de peneiramento foi utilizada água do próprio local de coleta. A fração menor que 63 μm foi transferida para frascos de polietileno descontaminados e congelada. Nesta fração, além das determinações de metais pesados, foram determinados os teores de carbono (ver item 5.7.1).

Uma subamostra do sedimento total foi secada em estufa a 50°C. Posteriormente, foi retirada uma subamostra pelo método do quarteamento, a qual foi submetida à análise granulométrica (ver item 5.7.1).

Os bivalves foram identificados, pesados e as medidas morfométricas da concha (altura, largura e comprimento) foram efetuadas. As partes moles foram retiradas das conchas com auxílio de uma espátula de Teflon[®], lavadas com água Milli-Q[®], secadas parcialmente em papel de filtro e pesadas. Os bivalves pequenos (massa do tecido mole < 50g) foram colocados diretamente em frascos descontaminados e congelados. Os espécimens grandes (>50g) foram homogeneizados em processador de alimentos, acondicionados em frascos descontaminados e congelados.

Os peixes foram identificados, pesados e medidos (comprimento padrão). A pele com as escamas foi retirada e descartada, e uma amostra do filé (tecido muscular) foi retirada, triturada em processador de alimentos, acondicionada em frasco descontaminado e congelada.

Todas as amostras foram secadas por liofilização. As amostras de peixes e bivalves foram pesadas antes e depois da secagem, para se determinar a porcentagem de umidade.

As amostras secas, exceto o sedimento de fundo, foram moídas em moinho criogênico, para obtenção de amostras homogêneas para a posterior determinação dos metais pesados, de acordo com Santos Jr et al. (2002). As amostras de sedimento de fundo foram moídas em gral de porcelana.

Os filtros contendo o MPS foram secados em capela de fluxo laminar até peso constante. A determinação do conteúdo de material depositado nos filtros foi realizada pela diferença de massa dos filtros antes e após a filtração.

5.5.1. Determinações de Cd e Pb

5.5.1.2. Água

As amostras de águas filtradas (fração dissolvida $< 0,45\mu\text{m}$) foram analisadas em duplicata, fazendo-se duas determinações em cada réplica, diretamente por ETAAS, utilizando soluções de referência em meio aquoso 0,2% v/v HNO_3 . As curvas analíticas de calibração foram preparadas com padrões de 0,00 a 6,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd e de 0,0 a 80,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb.

5.5.1.3. Material Particulado em Suspensão (MPS)

Cada filtro contendo o MPS foi digerido individualmente em forno de microondas. Os filtros foram manipulados e cortados com pinça de plástico, e colocados nos frascos de TFM® do forno de microondas, adicionando-se 3 ml de 2 mol.l⁻¹ v/v HNO_3 . Os frascos foram colocados no rotor do forno de microondas e submetidos ao ataque ácido utilizando o programa de aquecimento da Tabela 4. Após resfriamento, os frascos foram abertos e o conteúdo transferido quantitativamente para frascos volumétricos de 10 ml. Neste procedimento ocorreu a digestão parcial do material, com semiquantitativa extração dos metais. Posteriormente, o material foi mantido sob refrigeração até o momento das determinações por ETAAS.

É conveniente destacar que no momento das determinações utilizou-se a ponteira de titânio ultrassônica, por aproximadamente 25 s a 50W de potência, para a homogeneização do material antes de ser introduzido no forno de grafite. Esta homogeneização foi necessária, pois o uso do ácido 2 mol.l⁻¹ HNO_3 não destrói completamente a matriz, restando algumas partículas em suspensão na amostra. Assim, as amostras de MPS foram tratadas como suspensões. As curvas analíticas de calibração foram preparadas com padrões de 0,00 a 6,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd e de 0,0 a 100,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb.

Tabela 4 - Programa de aquecimento utilizado na solubilização dos filtros contendo o MPS, em microondas Millestone, Ethos 1600

ETAPA	TEMPO (min.)	POTÊNCIA (W)	TEMPERATURA (°C)
1	2	600	150
2	5	600	150
3	10	800	200
4	10	900	200
Ventilação	10	-	-

5.5.1.4. Sedimento, Peixes e Bivalves

As amostras de sedimento de fundo, peixes e bivalves foram analisadas usando o método das suspensões baseado em Lima et al. (1999a,b). De cada amostra, foram preparadas duas subamostras de 10,0 mg diretamente nos copos do amostrador automático. Em cada copo, adicionou-se 1,00 ml de uma solução 0,2% v/v HNO_3 e 0,04% v/v Triton X-100. Antes de serem introduzidas no forno de grafite, as suspensões foram homogeneizadas pela ponteira de titânio ultrasônica por aproximadamente 25 s a 50W de potência.

O método de preparo de suspensões diretamente no copo do amostrador automático foi proposto inicialmente por Miller-Ihli (1988), que também propôs o método de homogeneização da suspensão por agitação ultrasônica. Segundo a autora, massas entre 1,00-50,0 mg são suficientes para o preparo de suspensões diretamente no copo do amostrador automático (Miller-Ihli, 1992, 1993, 1994). Capelo et al. (1998) também prepararam suspensões do mexilhão *Mytilus edulis* direto nos copos do amostrador empregando agitação ultrasônica, e observaram que massas de 10,0 mg foram suficientes para as determinações de Cd.

Esse método mostrou-se bastante eficaz na homogeneização da suspensão, além de diminuir o gasto com reagentes e a massa de amostra necessária para as análises, permitindo a análise de bivalves relativamente pequenos, como *C. fluminea* que, após secagem, podem pesar apenas 60,0 mg.

Cabe ressaltar também, que a homogeneização das amostras feita por moagem criogênica é suficiente para permitir que subamostras entre 5,00 e 20,0 mg possam ser utilizadas nas determinações de Cd e Pb em material biológico por análise de suspensões em ETAAS (Santos Jr et al., 2002).

As curvas analíticas de calibração para as amostras de sedimento foram preparadas com padrões de 0,00 a 6,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd e de 0,0 a 300,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb. Para as amostras de peixes e bivalves foram utilizados padrões de 0,00 a 6,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd e de 0,0 a 100,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb.

5.5.1.5. Fase Trocável do Sedimento

Os teores trocáveis de Cd e Pb nos sedimentos de fundo foram determinados após processo de extração com ácido acético 0,11 mol.l⁻¹. Para tanto, 500,0 mg de cada amostra seca do sedimento (<63 μm) foram colocados em tubo de centrífuga descontaminado, adicionando-se 20 ml da solução de ácido acético 0,11 mol.l⁻¹. A

solução foi agitada por 16 h em agitador mecânico. Após esse período, a solução foi centrifugada a 4.000 rpm durante 15 min, sendo o sobrenatante transferido para frascos de polietileno descontaminados e armazenado sob refrigeração até a análise. As amostras foram analisadas em duplicata. Todo o processo de extração sequencial pode ser encontrado com detalhes em Quevauviller et al. (1997).

As determinações de Cd e Pb foram feitas por ETAAS, utilizando soluções padrão contendo os mesmos reagentes utilizados na extração. As curvas analíticas de calibração foram preparadas com padrões de 0,00 a 6,00 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cd e de 0,0 a 100,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb.

5.5.2. Determinações de Hg

5.5.2.1. Água

As amostras de água destinadas às determinações de Hg total foram imediatamente analisadas após os três dias de amostragem. As amostras foram preparadas em duplicata e em cada réplica foram feitas duas determinações de Hg por AFS.

Cada réplica foi preparada seguindo o procedimento descrito no manual de análises de amostras do equipamento PSA analytical (1995):

- 40 ml de amostra foram transferidos para balões volumétricos de 50 ml;
- adicionaram-se 7,5 ml de 33% v/v HCl;
- adicionou-se 1 ml de solução 0,1 mol.l^{-1} KBr/KBrO₃;
- completou-se o volume com água Milli-Q®;

Os padrões para a curva analítica e os brancos foram preparados seguindo rigorosamente o mesmo método. No momento da análise, adicionaram-se 30 μL de solução de 12 % m/v NH₂OH.HCL (cloridrato de hidroxilamina) para reduzir o excesso de KBr/KBrO₃. A curva analítica foi preparada com soluções em meio aquoso entre 0,0 e 100,0 ng.l^{-1} Hg, obtidos de diluições de uma solução de 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Hg, contendo os mesmos reagentes adicionados nas amostras. Todas as soluções foram preparadas diariamente em ambiente limpo (classe 100).

5.5.2.2. Sedimento

As determinações de Hg no sedimento de fundo foram feitas por AFS, após ataque da amostra com água-régia em forno de microondas. O uso da água-régia

tem sido freqüentemente relatada na literatura nas determinações de Hg em sedimentos (Lechler et al., 2000; Lacerda & Gonçalves, 2001).

Alíquotas de 200,0 mg de cada amostra seca e moída foram pesadas, em duplicata, nos frascos de digestão de TFM® do forno de microondas, adicionando-se 3 ml de HCl e 1 ml de HNO₃ concentrados. A mistura foi aquecida por microondas segundo o programa de aquecimento descrito na Tabela 5. Após o resfriamento, a solução final foi transferida para frascos volumétricos e o volume final foi completado para de 25 ml com água Milli-Q®. As soluções foram mantidas refrigeradas até o momento das determinações, as quais foram feitas utilizando soluções de referência de 0,0 a 10,0 µg.l⁻¹ Hg.

Tabela 5 - Programa de aquecimento utilizado na digestão de amostras de sedimento de fundo em forno de microondas Millestone, Ethos 1600

ETAPA	TEMPO (min.)	POTÊNCIA (W)	TEMPERATURA (°C)
1	15	850	200
Ventilação	20	-	-

5.5.2.3. Peixes e Bivalves

As determinações de Hg em peixes e bivalves foram feitas por AFS, após digestão das amostras seguindo procedimento adaptado do método descrito originalmente por Bloom (1992).

As amostras foram digeridas em bloco digestor utilizando sistema de refluxo (dedo frio) em tubos de borosilicato. Em alíquotas de 100,0 mg de amostra foram adicionados 3,5 ml de HNO₃ e 1,5 ml de H₂SO₄. A mistura foi deixada à temperatura ambiente por uma noite sendo, em seguida, aquecida por oito horas a 100°C. Após resfriamento, adicionaram-se 2,5 ml de 0,2 mol.l⁻¹ BrCl e o volume foi completado para 50 mL com água Milli-Q®.

Imediatamente antes da determinação o excesso de BrCl foi reduzido com aproximadamente 30 µl de 12% m/v cloridrato de hidroxilamina.

As determinações de Hg nas amostras de peixes foram feitas utilizando soluções de referência em meio aquoso entre 0,0 e 20,0 µg.l⁻¹, enquanto nas determinações nas amostras de bivalves foram utilizadas soluções entre 0,00 e 1,00 µg.l⁻¹ Hg.

5.5.3. Determinações de Metilmercúrio

As determinações de metilmercúrio nos peixes coletados nos reservatórios de Jurumirim (bacia do Alto Paranapanema) e Salto Grande (bacia do rio Piracicaba) foram feitas no Departamento de Ciências Ambientais do Instituto Jožef Stefan (Lublana, Eslovênia). Para tanto, foi utilizado o método descrito por Logar et al. (2000), no qual metilmercúrio e Hg II (inorgânico) são determinados simultaneamente.

As amostras de peixes foram pesadas (50,0 mg de amostra seca), e adicionaram-se 2 mL de 25% m/v KOH em metanol, em frascos de Teflon® com tampa. Os frascos foram fechados e colocados em estufa a 80°C por três horas. Após resfriamento, as amostras foram diluídas com metanol, seguindo a derivatização, a pré-coleta em colunas de Tenax, a separação por cromatografia gasosa isotérmica (GC), a pirólise e a detecção por AFS. O metilmercúrio é derivatizado em metiletilmercúrio volátil e, Hg II em dietilmercúrio, usando tetraetilborato de sódio ($\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$).

5.6. Avaliação da Qualidade Analítica dos Resultados

A qualidade analítica dos resultados foi avaliada através de análises de amostras de referência certificadas (Tabelas 6 e 7), empregando o mesmo tratamento utilizado nas amostras. Os resultados obtidos neste estudo não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores certificados quando aplicado o teste-*t* a 95% de confiança. Além disso, foram realizadas análises de “brancos analíticos”, ou seja, amostras contendo apenas os reagentes. Para cada procedimento de digestão ou análises de suspensões, utilizou-se pelo menos três brancos. As concentrações médias determinadas nos brancos foram descontadas das concentrações das amostras.

Testes de homogeneidade foram realizados para as determinações de Cd e Pb pelo método das suspensões, em três amostras de sedimentos, peixes e bivalves, de acordo com Santos Jr et al. (2002). Estes testes foram realizados para certificar que a massa (10,0 mg) empregada nas análises seria representativa da amostra. Os resultados estiveram de acordo com o relatado por Santos Jr et al. (2002), apresentando coeficientes de variações entre as réplicas analisadas inferiores a 10%.

Tabela 6 - Materiais de referência certificados empregados no controle de qualidade dos métodos utilizados neste estudo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$, exceto quando indicado). Valores obtidos referem-se às medidas de no mínimo três e no máximo dez repetições

Material		Cd	Pb	Hg
NIST – SRM 1640*	Certificado	22,79 $\pm$ 0,96	27,89 $\pm$ 0,14	
Trace elements in natural water	Obtido	20,71 $\pm$ 1,74	27,54 $\pm$ 0,74	
BCR – CRM 320	Certificado	0,533 $\pm$ 0,026	42,3 $\pm$ 1,6	
Trace elements river sediment	Obtido	0,534 $\pm$ 0,049	39,3 $\pm$ 1,8	
NIST – SRM 2704	Certificado	3,45 $\pm$ 0,22	161 $\pm$ 17	1,47 $\pm$ 0,07
Buffato River Sediment	Obtido	3,18 $\pm$ 0,13	149 $\pm$ 6,30	1,53 $\pm$ 0,19
BCR – CRM 281	Certificado		2,27 – 2,39	
Trace elements in Rye Grass	Obtido		2,01 $\pm$ 0,09	
IAEA – 350	Certificado		0,2 – 0,86	
Tuna Homogenate	Obtido		0,42**	
NRCC – DORM2	Certificado	0,043 $\pm$ 0,008		4,64 $\pm$ 0,26
Dogfish Muscle	Obtido	0,038 $\pm$ 0,001		4,25 $\pm$ 0,41
NIST - SRM	Certificado	4,15 $\pm$ 0,38	0,371 $\pm$ 0,014	0,0642 $\pm$ 0,0067
1566a Oyster Tissue	Obtido	4,17 $\pm$ 0,30	0,367 $\pm$ 0,046	0,0564 $\pm$ 0,0041

* Concentração em $\mu\text{g.l}^{-1}$; ** valor de uma única determinação.

Tabela 7 - Materiais de referência certificados empregados no controle de qualidade do método para determinação de metilmercúrio em peixes. Média $\pm$ desvio padrão. n=número de determinações

Material	Metilmercúrio ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
	Certificado	Obtido
NRCC-DOLT 1 (n=19)	0,080 $\pm$ 0,011	0,082 $\pm$ 0,013
NRCC-DOLT 2 (n=17)	0,693 $\pm$ 0,053	0,797 $\pm$ 0,097

5.7. Parâmetros Físico-químicos

5.7.1. Granulometria e Teores de Carbono do Sedimento

As análises granulométricas foram feitas pelo método do densímetro no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ, USP, Piracicaba). O sedimento foi separado em três frações: areia (2-0,05 mm), silte (0,05-0,002 mm) e argila ($< 0,002$ mm).

A porcentagem de carbono na fração menor que 63 μm do sedimento de fundo foi determinada em analisador elementar Carlo Erba modelo CHN-1110, acoplado ao espectrômetro de massa marca Finnigan Delta Plus, instalado no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA (USP, Piracicaba).

5.7.2. Parâmetros da Água

Os parâmetros físico-químicos da água (pH, condutividade, oxigênio dissolvido, carbono inorgânico dissolvido, carbono orgânico dissolvido e particulado, quantidade de sólidos em suspensão) utilizados na interpretação dos resultados deste estudo foram obtidos do projeto desenvolvido por Salomão (2003) nas mesmas bacias e no mesmo período deste estudo.

Os dados diários de vazão foram obtidos junto ao Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE). No entanto, pela ausência de dados para alguns pontos amostrados neste estudo (PAR-1, PEI-2, AGU-3, SJD-1 e MOG-1), as vazões foram reconstituídas por regressões lineares entre diferentes postos de um mesmo rio (Dunne & Leopold, 1978; Tucci, 1993). Finalmente, foram calculadas as médias mensais de vazão para cada ponto de amostragem, as quais foram utilizadas na interpretação dos dados deste estudo.

5.8. Análises Estatísticas

O teste não paramétrico Kruskal-Wallis foi utilizado para testar a existência de diferenças nas concentrações dos metais pesados nas amostras de água, MPS e sedimento de fundo, entre as bacias estudadas, visto que não houve distribuição normal e homogeneidade dos dados. Observadas diferenças significativas, empregou-se posteriormente o teste de Mann-Whitney, de comparação de pares de dados, para verificar quais bacias apresentaram diferenças. O teste de Mann-Whitney foi usado também para verificar a existência de diferenças nas concentrações de metais nas amostras dos dois pontos de coleta de uma mesma bacia.

Análises de correlações de Spearman (não paramétrica) foram utilizadas para os teores dos metais nas amostras juntamente com os parâmetros físico-químicos, uso e ocupação da terra de cada ponto de amostragem.

Nas comparações das concentrações de metais nas amostras de bivalves e peixes das diferentes bacias, utilizou-se o teste de variância ANOVA com dois fatores, uma vez que os parâmetros peso e tamanho dos organismos, influenciaram nas concentrações dos metais. Nestas amostras, a estatística paramétrica pôde ser utilizada devido à independência e homogeneidade dos dados. Posteriormente, utilizou-se o teste de Tukey para comparação de médias entre as bacias. Correlações simples de Pearson entre as concentrações de metais e as medidas morfométricas dos organismos foram feitas após transformação dos dados para logaritmo de base 10 ($\log_{10}$).

Todos os testes foram realizados separadamente para cada tipo de amostra, considerando nível de significância de 5%.

6. RESULTADOS

6.1. Parâmetros Físico-Químicos

Na Tabela 8 estão descritas as características granulométricas e os teores de carbono determinados nas amostras de sedimento de fundo. A granulometria do sedimento não variou muito ao longo do ano. As maiores porcentagens de argila (acima de 10%) foram observadas nos pontos PIR, MOG-1, ITA, AGU-1 e MOG-3, respectivamente. Em relação à porcentagem de carbono, a maioria das amostras apresentou valores inferiores a 2%, exceto os pontos PIR, MOG-1, SJD-1 e PAR-1.

Tabela 8 - Granulometria e porcentagem de carbono das amostras de sedimento de fundo coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Média $\pm$ desvio padrão. n=número de amostras

	Ponto	n	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Carbono (%)*
1	ITA	5	70,4 $\pm$ 14,1	18,0 $\pm$ 8,9	11,6 $\pm$ 5,2	1,37 $\pm$ 0,21
3	PAR-1	5	94,0 $\pm$ 1,4	2,0 $\pm$ 0,0	4,0 $\pm$ 1,4	2,08 $\pm$ 0,17
4	PEI-1	5	96,8 $\pm$ 1,1	2,0 $\pm$ 0,0	1,2 $\pm$ 1,1	1,37 $\pm$ 0,28
5	PEI-2	5	91,6 $\pm$ 2,2	3,6 $\pm$ 1,7	4,8 $\pm$ 1,1	0,73 $\pm$ 0,19
6	AGU-1	5	74,0 $\pm$ 7,5	15,6 $\pm$ 5,5	10,4 $\pm$ 6,1	1,85 $\pm$ 0,32
9	AGU-2	5	80,4 $\pm$ 3,8	10,4 $\pm$ 4,6	9,2 $\pm$ 2,7	1,58 $\pm$ 0,25
10	SJD-1	5	90,8 $\pm$ 3,0	4,0 $\pm$ 1,4	5,2 $\pm$ 2,3	2,07 $\pm$ 0,27
11	SJD-2	5	85,2 $\pm$ 6,1	6,4 $\pm$ 2,6	8,4 $\pm$ 3,8	1,94 $\pm$ 0,31
13	MOG-1	5	74,2 $\pm$ 12,7	9,2 $\pm$ 4,1	16,6 $\pm$ 8,7	2,22 $\pm$ 0,15
15	MOG-3	3	84,0 $\pm$ 5,3	6,0 $\pm$ 2,0	10,0 $\pm$ 3,5	1,99 $\pm$ 0,38
17	PIR	2	33,0 $\pm$ 5,7	35,5 $\pm$ 3,5	31,5 $\pm$ 2,1	3,59 $\pm$ 1,28

* Porcentagem medida na fração menor que 63 μ m do sedimento.

Na Tabela 9 estão descritos alguns parâmetros químicos medidos na água nos pontos de amostragem das bacias estudadas, no período de 16 meses (janeiro/2001 a abril/2002). Os resultados dos parâmetros físico-químicos foram utilizados nas análises estatísticas com o intuito de estabelecer correlações com os teores de metais nas diferentes amostras analisadas.

Tabela 9 - Parâmetros químicos (média $\pm$ desvio padrão e/ou mínimo-máximo) medidos nos pontos de amostragem das bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR)*, no período de janeiro de 2001 a abril de 2002**. Cond.= condutividade; OD = oxigênio dissolvido; COD = carbono orgânico dissolvido

Ponto	pH	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD (mg.l^{-1})	OD (%)	COD (mg.l^{-1})
1 ITA	5,5 - 7,0	38 $\pm$ 6 29 - 57	7,5 $\pm$ 1,6 3,5 - 9,8	83 $\pm$ 14 42 - 98	4,2 $\pm$ 1,4 2,6 - 7,8
3 PAR-1	6,2 - 7,7	54 $\pm$ 3 46 - 61	8,7 $\pm$ 0,8 7,6 - 10,0	104 $\pm$ 5 95 - 112	2,8 $\pm$ 0,8 2,1 - 4,7
4 PEI-1	6,7 - 7,9	167 $\pm$ 17 125 - 191	8,2 $\pm$ 0,9 7,2 - 9,6	95 $\pm$ 5 90 - 106	4,0 $\pm$ 1,0 2,3 - 6,1
5 PEI-2	6,4 - 7,8	106 $\pm$ 11 82 - 128	8,0 $\pm$ 1,0 6,7 - 9,5	96 $\pm$ 7 88 - 114	4,1 $\pm$ 1,3 1,8 - 6,6
6 AGU-1	6,2 - 7,6	116 $\pm$ 16 82 - 146	7,0 $\pm$ 1,5 4,7 - 9,2	82 $\pm$ 13 59 - 98	4,4 $\pm$ 1,4 2,4 - 6,9
9 AGU-2	6,2 - 7,9	103 $\pm$ 13 74 - 123	8,6 $\pm$ 0,9 7,5 - 10,3	105 $\pm$ 6 94 - 114	4,5 $\pm$ 1,6 2,4 - 7,6
10 SJD-1	6,2 - 7,5	111 $\pm$ 26 66 - 156	7,0 $\pm$ 1,5 5,0 - 9,9	82 $\pm$ 12 67 - 102	4,0 $\pm$ 1,9 1,6 - 8,5
11 SJD-2	6,2 - 7,6	112 $\pm$ 21 81 - 144	7,8 $\pm$ 1,0 6,6 - 9,8	91 $\pm$ 7 82 - 107	4,2 $\pm$ 1,6 1,7 - 8,2
13 MOG-1	6,0 - 7,1	73 $\pm$ 15 49 - 97	6,5 $\pm$ 1,0 4,9 - 8,2	77 $\pm$ 9 62 - 91	3,5 $\pm$ 1,0 2,1 - 5,7
15 MOG-3	6,3 - 6,4	72 $\pm$ 9 61 - 80	7,7 $\pm$ 1,0 7,1 - 8,9	92 $\pm$ 4 88 - 96	3,0 $\pm$ 0,3 2,7 - 3,3
17 PIR	6,0 - 7,3	247 $\pm$ 108 108 - 483	2,6 $\pm$ 1,5 0,3 - 5,0	32 $\pm$ 18 3 - 62	6,8 $\pm$ 2,7 4,0 - 14,0

*Dados obtidos de: Salomão (2003); ** exceto no ponto 15 MOG-3, que se refere apenas aos meses de janeiro, março e maio de 2001.

Os rios apresentaram o pH variando de 5,5 no rio Itapetininga a 7,9 nos rios do Peixe e Aguapeí, não variando muito em relação às bacias estudadas. Os maiores valores de condutividade e carbono orgânico dissolvido (COD) ocorreram no rio Piracicaba, o qual também apresentou as menores taxas de oxigênio dissolvido, resultante da poluição orgânica relacionada à bacia. Por outro lado, os menores valores de condutividade foram obtidos na bacia do rio Paranapanema (Tabela 9).

6.2. Cádmio

As concentrações de Cd dissolvido na água foram menores que o limite de detecção ($0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$) em todas as amostras analisadas. O mesmo ocorreu nas amostras de tecido muscular de peixes, que apresentaram concentrações inferiores a $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco.

No MPS as concentrações de Cd foram inferiores ao limite de detecção ($0,008 \mu\text{g.g}^{-1}$) na maioria das amostras analisadas, com exceção das descritas na Tabela 10. Estes resultados não apresentaram correlações significativas com a vazão média mensal dos rios. Além disso, não houve diferenças entre os pontos de amostragem de uma mesma bacia. O teste não-paramétrico de Mann-Whitney mostrou que as concentrações de Cd no MPS do rio Piracicaba foram maiores que as das demais bacias, exceto Mogi-Guaçu ($p < 0,05$). Destaca-se ainda que, diferentemente do observado nas demais bacias, o Cd foi detectado em todas as amostras coletadas no rio Piracicaba.

Tabela 10 - Concentrações médias de Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) no material particulado em suspensão. Média $\pm$ desvio padrão de duas amostras

Ponto	Janeiro	Julho	Setembro	Novembro
1 ITA	$0,181 \pm 0,008$	$<0,008^*$	$<0,008$	$<0,008$
3 PAR-1	$0,657 \pm 0,073$	$<0,008$	$<0,008$	$<0,008$
4 PEI-1	$<0,008$	$<0,008$	$<0,008$	$1,397 \pm 0,048$
5 PEI-2	$0,063 \pm 0,001$	$0,101 \pm 0,036$	$<0,008$	$0,116 \pm 0,035$
9 AGU-3	$0,099 \pm 0,022$	$<0,008$	$<0,008$	$<0,008$
13 MOG-1	$<0,008$	$3,266$	$1,680 \pm 0,618$	$<0,008$
15 MOG-3	$0,107 \pm 0,007$	na	na	na
17 PIR	na	$3,445 \pm 0,139$	$3,501 \pm 0,999$	$0,480 \pm 0,009$

* limite de detecção; na - ponto não amostrado

Na Figura 7 estão representadas as concentrações médias mensais de Cd total nas amostras de sedimento de fundo, mostrando as variações com a vazão média mensal dos rios. Em geral, não houve correlações entre os teores de Cd no sedimento e a vazão, exceto nos pontos ITA ($r=0,83$ $p=0,04$) e PEI-2 ($r=0,83$ $p=0,04$), onde as concentrações de Cd no sedimento aumentaram com o aumento da vazão.

Nas correlações de Spearman, realizadas separadamente para cada bacia, observaram-se correlações positivas significativas entre as concentrações de Cd total no sedimento e as porcentagens de carbono do sedimento, exceto na bacia do São José dos Dourados. Tais correlações não puderam ser realizadas para o rio Piracicaba devido ao reduzido número de amostras. Portanto, para a comparação entre as bacias fez-se a normalização dos dados pela quantidade de carbono do sedimento. Os resultados estão na Figura 8, na qual os dados foram agrupados por bacia, pois não houve diferenças significativas entre os pontos de amostragem dentro da mesma bacia ($p>0,05$). A Figura 8 denota que as maiores concentrações de Cd ocorreram no rio Piracicaba ($p<0,05$) em relação a todas as outras bacias, enquanto as menores concentrações foram observadas nas bacias dos rios Aguapeí e São José dos Dourados ($p<0,05$).

Figura 7 - Concentrações médias mensais de Cd total em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas da vazão

Figura 8 - Concentrações médias de Cd total nas amostras de sedimento de fundo das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4), normalizadas pela quantidade de carbono na fração fina (<63 µm) do sedimento de fundo. n=número de amostras

Na Figura 9 estão mostradas as quantidades médias de Cd ligado à fração trocável do sedimento (disponível). Neste caso, não foram detectadas correlações com a quantidade de carbono do sedimento. As maiores porcentagens de Cd disponível no sedimento de fundo em relação ao Cd total (Figura 9, B), ocorreram nas bacias do Paranapanema, Piracicaba e Mogi-Guaçu, nos pontos ITA (76 %), PIR (60 %), MOG-1 (55 %) e MOG-3 (52 %). As concentrações nas bacias do Peixe, Aguapeí e São José dos Dourados foram significativamente menores que as concentrações nas bacias do Paranapanema, Mogi-Guaçu e Piracicaba ($p < 0,05$). O Cd ocorreu ligado à fase trocável do sedimento em quantidades significativas, representando desde 13 até 85 % do Cd total determinado no sedimento de fundo.

Figura 9 - (A) Concentrações médias de Cd ligado à fração trocável (disponível) do sedimento de fundo; **(B)** porcentagem de Cd trocável no sedimento de fundo em relação à concentração total, nas bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras

Os resultados das concentrações médias de Cd, Pb e Hg no tecido seco dos bivalves estão na Tabela 11. No caso das bacias onde foram coletados bivalves em mais de um local, os resultados não foram agrupados, pois, em alguns casos, ocorreram diferenças entre os pontos de amostragem. Por outro lado, as amostras coletadas nos diferentes períodos (cheia e seca) foram agrupadas, pois não houve diferenças significativas nas concentrações dos metais entre os dois períodos em bivalves da mesma espécie ($p>0,05$).

Comparando as concentrações de Cd nos diferentes pontos, considerando as mesmas espécies, foram encontradas maiores concentrações ($p<0,05$) deste elemento no rio Mogi-Guaçu em *A. trapesialis* e *C. fluminea* (Figura 10), enquanto nas demais espécies, nenhuma tendência foi observada.

Nas correlações entre as concentrações de Cd e as medidas morfométricas (comprimento e altura da concha, e peso do tecido) de cada espécie de bivalve, observaram-se correlações significativas entre todos os parâmetros, sendo que os maiores coeficientes ocorreram entre Cd e peso úmido do tecido mole. Correlações inversas foram obtidas em *Diplodon* sp ($r = -0,62$), *A. trapesialis* ($r = -0,63$) e *C. fluminea* ($r = -0,88$), enquanto *F. fossiculifera* ($r = 0,89$) apresentou correlação positiva entre os dois parâmetros (ANEXO B).

Tabela 11 - Concentrações médias de Cd, Pb e Hg em bivalves coletados nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Comp. = comprimento da concha; Média $\pm$ desvio padrão (número de amostras)

Ponto de Coleta	Espécie	Comp. (mm)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)		
			Cd	Pb	Hg
1 ITA	<i>A. trapesialis</i>	59,4 (1)	0,50 (1)	6,28 (1)	0,22 (1)
	<i>C. undosa</i>	50,7 $\pm$ 14,4 (6)	0,38 $\pm$ 0,08 (6)	2,18 $\pm$ 0,78 (6)	0,15 $\pm$ 0,02 (5)
	<i>Diplodon</i> sp	65,4 $\pm$ 7,1 (23)	0,47 $\pm$ 0,20 (23)	4,94 $\pm$ 1,09 (23)	0,23 $\pm$ 0,06 (23)
	<i>F. fossiculifera</i>	73,7 $\pm$ 5,5 (6)	1,34 $\pm$ 0,61 (6)	2,96 $\pm$ 0,43 (6)	0,20 $\pm$ 0,08 (6)
6 AGU-1	<i>C. undosa</i>	59,0 (1)	0,11 (1)	1,51 (1)	0,08 (1)
	<i>C. fluminea</i>	23,4 $\pm$ 1,2 (10)	-	1,36 $\pm$ 0,91 (9)	0,144 (1)
	<i>D. fontaineanus</i>	50,2 $\pm$ 16,5 (16)	0,45 $\pm$ 0,11 (13)	3,26 $\pm$ 1,17 (16)	0,27 $\pm$ 0,07 (10)
7 AGU-SB	<i>C. fluminea</i>	21,7 $\pm$ 0,8 (30)	0,12 $\pm$ 0,04 (25)	0,44 $\pm$ 0,27 (30)	0,08 (1)
8 AGU-Lg	<i>A. trapesialis</i>	147,8 $\pm$ 4,5 (20)	0,16 $\pm$ 0,02 (20)	1,12 $\pm$ 0,18 (10)	0,02 $\pm$ 0,01 (20)
11 SJD-2	<i>A. crispatus</i>	56,4 $\pm$ 11,5 (10)	0,72 $\pm$ 0,20 (6)	3,36 $\pm$ 1,14 (7)	0,31 $\pm$ 0,07 (3)
12 SJD-Lg	<i>A. trapesialis</i>	89,2 $\pm$ 44,4 (16)	0,38 $\pm$ 0,09 (16)	3,59 $\pm$ 2,03 (16)	0,05 $\pm$ 0,02 (16)
14 MOG-2	<i>C. fluminea</i>	28,2 $\pm$ 3,9 (23)	1,21 $\pm$ 0,49 (5)	4,61 $\pm$ 2,31 (21)	0,13 $\pm$ 0,03 (2)
15 MOG-3	<i>A. trapesialis</i>	136,6 $\pm$ 5,2 (4)	0,77 $\pm$ 0,16 (4)	15,69 $\pm$ 1,41 (4)	0,12 $\pm$ 0,03 (3)
	<i>C. undosa</i>	62,2 $\pm$ 5,4 (22)	0,28 $\pm$ 0,08 (22)	7,14 $\pm$ 4,79 (22)	0,12 $\pm$ 0,04 (22)
	<i>C. fluminea</i>	34,7 $\pm$ 2,3 (10)	0,32 $\pm$ 0,07 (10)	4,99 $\pm$ 2,58 (10)	0,10 $\pm$ 0,01 (3)
	<i>D. fontaineanus</i>	72,2 $\pm$ 5,4 (6)	0,52 $\pm$ 0,37 (6)	13,24 $\pm$ 7,33 (6)	0,18 $\pm$ 0,04 (6)
17 PIR	<i>C. fluminea</i>	24,7 $\pm$ 1,9 (18)	0,28 $\pm$ 0,06 (14)	0,54 $\pm$ 0,45 (18)	0,14 (1)

Figura 10 - Concentrações médias de Cd em bivalves coletados nos pontos de amostragem das bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). **(A)** *A. trapesialis*; **(B)** *C. fluminea*

6.3. Chumbo

Assim como descrito para Cd, as concentrações de Pb dissolvido na água e no tecido muscular de peixes, foram menores que $0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ e $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, respectivamente.

As concentrações médias mensais de Pb no MPS e sedimento de fundo, estão mostradas nas Figuras 11 e 12, comparadas com a vazão média mensal dos rios no período estudado. Não houve nenhuma correlação entre as concentrações de Pb e a vazão dos rios ($p>0,05$). Além disso, diferentemente do observado para Cd, as concentrações de Pb não se correlacionaram com as porcentagens de carbono do sedimento em cada bacia. Também não ocorreram diferenças entre os pontos de amostragem de uma mesma bacia. Portanto, as Figuras 13 e 14 mostram as concentrações médias de Pb no MPS e no sedimento, respectivamente, agrupadas por bacia.

No MPS houve tendência das maiores concentrações de Pb ocorrerem no rio Piracicaba, as quais foram maiores que as detectadas nas amostras dos rios do Peixe e São José dos Dourados (Figura 13). Da mesma maneira, as concentrações na bacia do rio Mogi-Guaçu foram maiores que as determinadas nas bacias do Peixe, Aguapeí e São José dos Dourados ($p<0,05$).

No sedimento de fundo, as maiores concentrações de Pb ocorreram no rio Mogi-Guaçu, as quais foram maiores que as determinadas em todas as demais bacias ($p<0,05$) (Figura 14).

Quanto à porcentagem do elemento ligado à fase trocável do sedimento, observou-se que o Pb não estava ligado preferencialmente a esta fase nas amostras analisadas. Em apenas seis amostras relativas às bacias do Paranapanema e Piracicaba, foi possível detectar concentrações maiores que o limite de detecção ($0,22 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo que estes valores representaram menos que 1% do Pb total determinado nas amostras.

Figura 11 - Concentrações médias mensais de Pb em amostras de material particulado em suspensão (MPS) coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro a novembro de 2001. Atente para as diferentes escalas de concentração de Pb e de vazão

Figura 12 - Concentrações médias mensais de Pb total em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas da vazão

Figura 13 - Concentrações médias de Pb em amostras de material particulado em suspensão das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=3). n=número de amostras

Figura 14 - Concentrações médias de Pb total em amostras de sedimento de fundo das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras

As concentrações de Pb nos bivalves estão mostradas na Tabela 11. Comparando os diferentes pontos de amostragem, considerando as mesmas espécies, foram observadas maiores concentrações do elemento no rio Mogi-Guaçu nas espécies *A. trapesialis*, *C. fluminea* e *D. fontaineanus* (Figura 15). Na espécie *C. fluminea* não houve diferenças entre os pontos MOG-1 e MOG-3; portanto, na Figura 15C os dados dos dois pontos foram agrupados. Sendo assim, os locais que tiveram maiores concentrações de Pb no sedimento, também apresentaram as maiores concentrações do elemento nos bivalves, os quais vivem associados diretamente ao sedimento.

Figura 15 - Concentrações médias de Pb em bivalves coletados nas bacias do Alto Paranapanema (ITA), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). **(A)** *D. fontaineanus*; **(B)** *A. trapesialis*; **(C)** *C. fluminea*

Assim como ocorreu com o Cd, existiram correlações significativas entre as concentrações de Pb e as medidas morfométricas dos bivalves, sendo que tais correlações foram mais pronunciadas entre a concentração de Pb e o peso úmido do

tecido mole. Em *A. trapesialis* a correlação foi inversa ($r = -0,71$) e em *D. fontaineaus* foi positiva ($r = 0,53$) (ANEXO C).

6.4. Mercúrio

As concentrações médias de Hg determinadas nas amostras de água das bacias estão listadas na Tabela 12. Na Figura 16 estão as concentrações médias mensais de Hg nas amostras de sedimento de fundo, comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. As análises dos dados mostraram que não existiram correlações significativas entre as concentrações de Hg nas amostras e a vazão dos rios. Além disso, não foram encontradas diferenças entre os pontos de amostragem de uma mesma bacia, exceto na bacia do São José dos Dourados (SJD), onde maiores concentrações de Hg no sedimento ocorreram no ponto SJD-1 em relação ao SJD-2 ($p < 0,05$) (Figura 16). Dessa forma, nas Figuras 17 e 18 estão representadas as concentrações médias de Hg total na água e sedimento, respectivamente, agrupadas por bacia.

Nas Figuras 17 e 18 observa-se que a distribuição de Hg ocorreu de forma semelhante na água e sedimento, sendo que as maiores concentrações ocorreram nas bacias do Peixe e Piracicaba. Entretanto, essas diferenças não foram significativas estatisticamente ($p > 0,05$).

Tabela 12 - Concentrações médias de mercúrio em amostras de água de rio coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (ITA, PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR). Média $\pm$ desvio padrão referente a duas réplicas analíticas

Local	Concentração Hg (ng.l ⁻¹)					
	Jan	Mar	Mai	Jul	Set	Nov
1 ITA	3,94 $\pm$ 2,03	<3,5 ¹	<3,5	7,10 $\pm$ 0,22	<3,5	<3,5
3 PAR-1	<3,5	<3,5	<3,5	9,23 $\pm$ 0,22	<3,5	<3,5
4 PEI-1	<3,5	*	<3,5	24,31 $\pm$ 0,31	<3,5	<3,5
5 PEI-2	17,86 $\pm$ 0,76	<3,5	5,89 $\pm$ 0,66	9,75 $\pm$ 0,82	<3,5	<3,5
6 AGU-1	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
9 AGU-2	5,25 $\pm$ 2,87	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	5,46 $\pm$ 2,40
10 SJD-1	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
11 SJD-2	<3,5	16,91 $\pm$ 4,06	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
13 MOG-1	8,60 $\pm$ 4,22	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5
15 MOG-3	5,79 $\pm$ 0,25	6,28 $\pm$ 1,31	<3,5	-	-	-
17 PIR	-	-	-	17,43 $\pm$ 0,30	<3,5	6,08 $\pm$ 0,98

¹ Limite de detecção; * amostra perdida; - ponto não amostrado.

Figura 16 - Concentrações médias mensais de Hg em amostras de sedimento de fundo coletadas nos pontos das bacias do Alto Paranapanema (PAR), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Mogi-Guaçu (MOG) e Piracicaba (PIR), comparadas com a vazão média mensal dos rios no período de janeiro de 2001 a abril de 2002. Atente para as diferentes escalas de concentração de Hg e de vazão

Figura 17 - Concentrações médias de Hg total em amostras de água de rios das bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=3). n=número de amostras

Figura 18 - Concentrações médias de Hg total em amostras de sedimento de fundo coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR, n=12), Peixe (PEI, n=12), Aguapeí (AGU, n=12), São José dos Dourados (SJD, n=12), Mogi-Guaçu (MOG, n=9) e Piracicaba (PIR, n=4). n=número de amostras

Os resultados do Hg nos bivalves estão na Tabela 11. Comparando as concentrações das diferentes bacias, considerando as mesmas espécies, foram obtidas maiores concentrações do elemento no ponto AGU-1 em relação ao ponto MOG-3 na espécie *D. fontaineanus* (Figura 19), nas demais espécies nenhuma diferença foi observada em relação aos pontos de amostragem.

Assim como ocorreu para Cd e Pb, existiram correlações significativas entre os teores de Hg e as medidas morfométricas dos bivalves, principalmente peso úmido do tecido mole. Avaliando cada espécie isoladamente, ocorreram correlações inversas entre Hg e peso do tecido em *D. fontaineanus* ($r = -0,70$) e *A. trapesialis* ($r = -0,61$) (ANEXO D).

Figura 19 - Concentrações médias de Hg total em amostras do bivalve *D. fontaineanus* coletadas nas bacias dos rios Aguapeí (AGU) e Mogi-Guaçu (MOG)

Os resultados das concentrações de Hg total nas amostras de peixes estão na Tabela 13. Altas concentrações de Hg foram detectadas nos peixes coletados na bacia do Alto Paranapanema (reservatório de Jurumirim), na qual 60% das amostras analisadas apresentaram concentrações maiores que $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido, valor este estabelecido pela ANVISA (1998) como nível máximo permitido para peixes predadores. Cabe ressaltar que três exemplares de Piranhas apresentaram concentrações de Hg total em torno de $2,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, o dobro do limite estabelecido pela legislação brasileira.

Tabela 13 - Concentrações de Hg total em amostras de peixes coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR Jur - reservatório de Jurumirim), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR Rio - rio Piracicaba, PIR SG - reservatório de Salto Grande). CP = comprimento padrão; n = número de amostras; média $\pm$ desvio padrão

Local	Espécie	n	CP (cm)	Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido)
PAR Jur	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	12	18,3 $\pm$ 2,4	1,342 $\pm$ 0,588
	Saicanga - <i>Cynopotamus humeralis</i>	12	23,5 $\pm$ 1,6	1,114 $\pm$ 0,454
	Tabarana - <i>Salminus hilarii</i>	4	30,1 $\pm$ 4,7	0,625 $\pm$ 0,387
PEI	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	4	16,0 $\pm$ 1,7	0,224 $\pm$ 0,088
	Saicanga - <i>Cynopotamus humeralis</i>	1	24,5	0,839
	Traira - <i>Hoplias malabaricus</i>	18	26,9 $\pm$ 3,0	0,172 $\pm$ 0,063
AGU	Piapara - <i>Leporinus elongatus</i>	3	29,5 $\pm$ 2,8	0,103 $\pm$ 0,120
	Dourado - <i>Salminus maxillosus</i>	1	42,0	0,133
	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	12	20,2 $\pm$ 1,8	0,288 $\pm$ 0,105
	Traira - <i>Hoplias malabaricus</i>	1	22,0	0,341
SJD	Dourado - <i>Salminus maxillosus</i>	2	29,0 $\pm$ 14,1	0,206 $\pm$ 0,200
	<i>Megalonema platana</i>	1	25,0	0,547
	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	3	17,3 $\pm$ 0,8	0,249 $\pm$ 0,159
	Saicanga - <i>Cynopotamus humeralis</i>	1	19,5	0,267
PIR Rio	Dourado - <i>Salminus maxillosus</i>	3	40,8 $\pm$ 3,6	0,134 $\pm$ 0,025
	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	1	17,5	0,324
	Saicanga - <i>Cynopotamus humeralis</i>	1	21,5	0,150
	Traira - <i>Hoplias malabaricus</i>	5	24,8 $\pm$ 1,7	0,120 $\pm$ 0,057
PIR SG	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	8	18,7 $\pm$ 2,7	0,096 $\pm$ 0,055
	Tabarana - <i>Salminus hilarii</i>	1	28,0	0,373
	Traira - <i>Hoplias malabaricus</i>	10	26,0 $\pm$ 1,9	0,088 $\pm$ 0,037
MOG	Curimbatá - <i>Prochilodus scrofa</i>	2	20,0 $\pm$ 2,8	0,061 $\pm$ 0,054
	Dourado - <i>Salminus maxillosus</i>	7	35,3 $\pm$ 2,2	0,179 $\pm$ 0,085
	Piranha - <i>Serrasalmus</i> sp	9	18,4 $\pm$ 2,6	0,359 $\pm$ 0,151
	Saicanga - <i>Cynopotamus humeralis</i>	4	16,4 $\pm$ 0,8	0,367 $\pm$ 0,375
	Tabarana - <i>Salminus hilarii</i>	2	27,5 $\pm$ 0,1	0,226 $\pm$ 0,100
	Traira - <i>Hoplias malabaricus</i>	4	18,6 $\pm$ 3,4	0,227 $\pm$ 0,147

As concentrações médias de metilmercúrio determinadas nas amostras dos reservatórios de Jurumirim (bacia do Alto Paranapanema) e Salto Grande (bacia do Piracicaba), estão mostradas na Tabela 14. Nestes locais os níveis de metilmercúrio nas amostras de peixes representaram, em média, 92% do Hg total. As concentrações de Hg total e metilmercúrio foram maiores nos peixes de Jurumirim. Esta diferença foi comprovada estatisticamente para Piranhas ($p < 0,05$) (Figura 20).

Tabela 14 - Concentrações médias de metilmercúrio (MeHg) e mercúrio total (Hg total) em amostras de peixes coletados nos reservatórios de Jurumirim (PAR Jur) e Salto Grande (PIR SG). Média $\pm$ desvio padrão. n=número de amostras

Local	Peixe	n	$\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido		% MeHg
			MeHg	Hg Total	
PAR Jur	Saicanga	12	$0,937 \pm 0,394$	$1,114 \pm 0,447$	$85,82 \pm 12,89$
	Piranha	12	$1,289 \pm 0,552$	$1,342 \pm 0,577$	$96,50 \pm 7,66$
	Tabarana	4	$0,614 \pm 0,362$	$0,625 \pm 0,359$	$98,43 \pm 9,08$
PIR SG	Piranha	8	$0,094 \pm 0,052$	$0,096 \pm 0,052$	$97,70 \pm 17,42$
	Tabarana	1	$0,367 \pm 0,002^*$	$0,373 \pm 0,000$	$98,41 \pm 0,55$
	Traíra	10	$0,077 \pm 0,034$	$0,088 \pm 0,036$	$86,11 \pm 11,61$

*réplica analítica

Figura 20 - (A) Metilmercúrio (MeHg) e (B) Mercúrio total em Piranhas (*Serrasalmus* sp) coletadas em dois reservatórios do Estado de São Paulo – PAR-Jur (Jurumirim), bacia do Alto Paranapanema, e PIR-SG (Salto Grande), bacia do rio Piracicaba

Comparando os níveis de Hg nas diferentes bacias, houve diferenças significativas ($p < 0,05$) em Piranhas, que apresentaram maiores concentrações de Hg no Paranapanema em relação a todas as outras bacias (Figura 21). Nas demais espécies, não foram observadas diferenças significativas entre os pontos de amostragem, o que se deveu, provavelmente, às diferenças nos pesos e tamanhos dos espécimens amostrados, pois foram obtidas correlações positivas entre o peso e comprimento padrão dos peixes Saicanga e Tabarana, e as concentrações de Hg (ANEXOS E e F).

Figura 21 - Concentrações médias de Hg total em amostras de Piranhas (*Serrasalmus* sp) coletadas nas bacias do Alto Paranapanema (PAR – reservatório de Jurumirim), Peixe (PEI), Aguapeí (AGU), São José dos Dourados (SJD), Piracicaba (PIR – rio Piracicaba; PIR-SG – reservatório de Salto Grande) e Mogi-Guaçu (MOG)

7. DISCUSSÃO

A discussão dos resultados será apresentada conjuntamente para os elementos Cd e Pb, os quais apresentaram as mesmas tendências de distribuição nas bacias estudadas, e, separadamente para o Hg, que demonstrou um padrão diferente do observado para Cd e Pb.

7.1. Cádmio e Chumbo

7.1.1. Fração dissolvida

As concentrações de Cd e Pb nas formas dissolvidas nas bacias deste estudo foram sempre baixas e inferiores aos limites de detecção dos métodos, sugerindo que tais elementos não estavam presentes nas formas mais prontamente disponíveis aos organismos aquáticos. Conseqüentemente, tais concentrações estiveram sempre abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira para águas da classe 2 (Cd: $1 \mu\text{g.l}^{-1}$, Pb: $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ - resolução CONAMA 20/86).

Com algumas exceções, os metais associados à fração dissolvida são considerados os mais disponíveis aos organismos aquáticos. No entanto, a biodisponibilidade depende da forma química do metal nas frações dissolvida e particulada e das cinéticas das reações (Shafer et al., 1997). Sabe-se que quanto maior a influência de fontes antrópicas no sistema aquático, *e.g.* lançamento de efluentes industriais e urbanos, maior será a contribuição da fração dissolvida no transporte dos metais ao longo do curso d'água (Foster & Charlesworth, 1996). Entretanto, este padrão nem sempre pode ser considerado como regra, uma vez que em sistemas poluídos por metais pesados, como o rio Acari (Baía de Guanabara, RJ), foram observadas baixas concentrações de metais na fase dissolvida (Rego et al., 1993), o que enfatiza a importância de análises de outros tipos de amostras conjuntamente às análises dos teores dissolvidos na água.

7.1.2. Material Particulado em Suspensão (MPS)

As concentrações de Cd e Pb no MPS foram em geral baixas e apresentaram grande variabilidade ao longo do ano de estudo. No entanto, não foram encontradas tendências temporais significativas nos níveis dos metais, sendo que nenhuma correlação foi observada com a vazão dos rios e com os parâmetros físico-químicos da água. Sabe-se que tais tendências existem e que são, em geral, relacionadas às variações na descarga dos rios, quantidade de material em suspensão, e outros parâmetros físico-químicos do ambiente (Förstner & Wittmann, 1983; Foster & Charlesworth, 1996; Carvalho et al., 1999; Salomão et al., 2001). Na porção inferior do rio Paraíba do Sul, Salomão (1999) observou aumento nas concentrações de Pb, Cd, Zn, Mn, Al, Fe e Ni no MPS maior que 63 μm , quando ocorreu diminuição da vazão dos rios.

Por outro lado, diferenças espaciais significativas ocorreram nos níveis dos metais no MPS, sendo que o rio Piracicaba teve a maior concentração de Cd (até 3,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$), a qual foi 3,5 vezes maior que a média global proposta por Salomons & Förstner (1984). As concentrações médias de Pb, que também foram maiores no rio Piracicaba, foram inferiores à média global em todas as amostras analisadas (Salomons & Förstner, 1984) (Tabela 15).

Comparados com os dados listados na Tabela 15, as concentrações médias de Pb encontradas do MPS do rio Piracicaba estiveram na mesma magnitude dos valores encontrados por Falótico (2001) em amostras coletadas na mesma bacia em 1997. Por outro lado, as concentrações de Cd relatadas pela autora foram superiores às encontradas neste estudo (Tabela 15). Provavelmente esta diferença se deva aos diferentes pontos de amostragem selecionados por Falótico (2001), uma vez que as análises foram realizadas no mesmo laboratório. Cabe ressaltar que, no presente estudo, três amostras foram coletadas em apenas um ponto do rio Piracicaba, localizado próximo à cidade de mesmo nome. Falótico (2001) coletou em cerca de 10 pontos ao longo da bacia, incluindo locais com influência de fontes industriais diretas, como por exemplo, Paulínia. Além disso, a referida autora fez coletas mensais durante um ano, obtendo uma média mais representativa dos níveis dos metais na bacia. Além disso, não se pode descartar a hipótese de diminuição das fontes de Cd no rio Piracicaba no período de 1997 a 2001.

Tabela 15 - Concentrações médias de Cd e Pb no material particulado em suspensão de alguns rios do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)

Local	Cd	Pb	Referência
Rio Lambro (Itália)	22,2 $\pm$ 14,4	265 $\pm$ 78	Pettine et al., 1996
Rio Acarí (RJ)	2,3	247	Rego et al., 1993
Rio Paraibuna (MG)	157,0	258,0	*Torres, 1992 ⁵
Rio Paraíba do Sul (RJ)	0,27	113	Malm et al., 1988
Rio Paraíba do Sul (RJ)	1,4	88,0	Salomão, 1999
Bacia Amazônica (Bolívia)	0,38 $\pm$ 0,41 0,07 - 1,30	-	Elbaz-Poulichet et al., 1999
Rio Piracicaba (SP)	6,0 - 331,0	73 $\pm$ 70	Falótico, 2001
Bacia Alto Paranapanema	0,07 $\pm$ 0,20 <0,008 - 0,66	33,1 $\pm$ 32,8 16 - 116	Este Estudo
Rio do Peixe	0,17 $\pm$ 0,43 <0,008 - 1,39	14,6 $\pm$ 6,5 9 - 21	
Rio Aguapeí	0,01 $\pm$ 0,03 <0,008 - 0,09	22,4 $\pm$ 7,1 15 - 36	
Rio São José dos Dourados	<0,008	21,9 $\pm$ 15,9 9 - 64	
Rio Mogi-Guaçu	0,72 $\pm$ 1,28 <0,008 - 3,27	35,6 $\pm$ 10,5 22 - 54	
Rio Piracicaba	2,47 $\pm$ 1,73 0,48 - 3,50	77,2 $\pm$ 48,5 21 - 110	
Média Global	1,0	150,0	Salomons & Förstner, 1984

* citado por Salomão, 1999.

Em relação aos outros estudos desenvolvidos no Brasil, descritos na Tabela 15, Malm et al. (1988) encontraram teores médios de Cd e Pb no MPS da porção média do rio Paraíba do Sul semelhantes aos detectados no Estado de São Paulo, exceto para o Cd nos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu. Por outro lado, na porção inferior do mesmo rio, Salomão (1999) encontrou concentrações de Cd superiores, e de Pb inferiores às relatadas por Malm et al. (1988). Salomão (1999) destacou ainda que as altas concentrações de Cd seriam oriundas de fontes poluidoras localizadas na porção média do rio Paraíba do Sul. As concentrações de Cd no rio Piracicaba foram também maiores que as relatadas no MPS do rio Acarí (baía de Guanabara,

⁵ TORRES, J.P.M. Ocorrência e distribuição de metais pesados no rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG. Rio de Janeiro, 1992. 114p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RJ), o qual apresenta problemas de poluição e contaminação (Rego et al., 1993). Assim, por comparação os teores de Cd detectados no presente estudo no rio Mogi-Guaçu e, principalmente no rio Piracicaba, foram relativamente elevados. No entanto, estas concentrações foram inferiores às encontradas no MPS de ambientes poluídos como o rio Paraibuna (Juiz de Fora, MG) e o rio Lambro (Itália) (Tabela 15). É interessante notar também que as concentrações de Cd na maioria das amostras de MPS deste estudo, exceto aquelas dos rios Mogi-Guaçu e Piracicaba, foram menores que a média encontrada na Bolívia, na parte alta da bacia Amazônica (Tabela 15), região com muito menos alterações ambientais que as existentes na região do presente estudo (Elbaz-Poulichet et al., 1999).

Assim sendo, pode-se concluir que as concentrações de Cd e Pb foram, em geral, baixas no MPS das bacias estudadas, exceto nos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu, os quais apresentaram valores médios superiores aos das demais bacias. Estas concentrações correlacionaram-se positivamente com as do sedimento de fundo, ou seja, locais com maiores concentrações de Cd e Pb no MPS, também apresentaram as maiores quantidades no sedimento. Comparando os teores médios dos metais no MPS (Tabela 15) com os do sedimento de fundo (Tabela 16), verificou-se tendência das maiores concentrações ocorrerem no MPS. Os maiores fatores de enriquecimento⁶ no MPS foram observados no rio Mogi-Guaçu para Cd (até 27) e, no rio Piracicaba, tanto para Cd (até 12,3) quanto para Pb (até 3,5). Neste sentido, Pettine et al. (1996) relataram que o Cd é transportado no rio Lambro (Itália) preferencialmente na fase sólida em suspensão, rica em matéria orgânica. O mesmo padrão foi descrito também para vários metais no rio Elbe (Alemanha) por Brüggmann (1995), e para Cr e Mn no estuário do rio de La Plata (Argentina) por Bilos et al. (1998). Brüggmann (1995) relatou que as partículas finas do MPS são enriquecidas com metais em relação ao sedimento de fundo onde se observa uma diluição pela ocorrência de partículas refratárias. Além disso, os sedimentos de fundo são mais “velhos” que o MPS, sendo que a remobilização de metais por diagênese para as frações dissolvidas pode contribuir para os menores conteúdos de metais nessa fração.

A discussão acima é um indicativo de que os metais Cd e Pb estão sendo transportados preferencialmente em associação ao MPS, o que enfatiza a

⁶ Concentração do metal no MPS / concentração do metal no sedimento

importância deste compartimento no transporte de metais em rios, como descrito por outros pesquisadores (Salomons & Förstner, 1984; Salomão et al., 2001). O MPS é constituído principalmente de partículas finas que são depositadas mais lentamente no sedimento de fundo, permanecendo na coluna d'água por mais tempo, o que proporciona maior tempo para haver trocas entre a coluna d'água e a biota (Stone & Droppo, 1996). Portanto, a maior concentração e o transporte de metais ligados ao MPS têm grande importância do ponto de vista de toxicidade para os organismos.

7.1.3. Sedimento de fundo

As concentrações de Cd e Pb no sedimento não apresentaram tendências temporais significativas nas bacias estudadas, exceto Cd nos rios Itapetininga e Peixe (PEI-2), onde foram encontradas maiores concentrações do elemento em períodos de alta vazão dos rios. Sobre este aspecto, a maioria dos pesquisadores que estudaram metais em sedimento de fundo avaliaram a distribuição espacial destes elementos ao longo dos rios, geralmente coletando amostras apenas no período de baixa vazão (*e.g.* Gonçalves et al., 1992; Brüggmann, 1995; Bilos et al., 1998; Molisani et al., 1999; DePaula & Mozeto, 2001; Arribére et al., 2003). Poucos foram os estudos que relataram a distribuição temporal dos metais no sedimento (*e.g.* Smith et al., 1996; Stone & Droppo, 1996; Falótico, 2001) sendo que, em geral, os resultados não demonstraram tendências sazonais significativas nos teores de metais nessas amostras durante o ano hidrológico. Os resultados obtidos para os rios Itapetininga e Peixe indicam que, em alguns sistemas, podem existir diferenças temporais significativas nas concentrações de metais nos sedimentos de fundo, o que poderia levar a interpretações errôneas de resultados relativos a amostragens em apenas um período do ano. Entretanto, como nenhuma tendência ocorreu nos demais pontos de coleta, não se pode fazer conclusões a partir dos dados deste estudo.

Na Tabela 16, observa-se que as concentrações de Cd e Pb em todas as bacias analisadas neste estudo, inclusive no Mogi-Guaçu e Piracicaba, foram relativamente baixas e inferiores à média global (Salomons & Förstner, 1984). Tais concentrações estão na mesma ordem de grandeza que as relatadas por Salomão et al. (2003) para áreas preservadas do Estado de São Paulo, as quais podem ser utilizadas como áreas controle ou de referência. As concentrações de Pb foram ainda inferiores às relatadas por DePaula & Mozeto (2001) para o sedimento do rio Capivari, localizado

na reserva biológica da Praia do Sul (Ilha Grande, RJ), e considerado pelos autores área de referência para ecossistemas da costa sudeste do Brasil. Por outro lado, os teores dos metais encontrados por Falótico (2001) na bacia do rio Piracicaba, em amostras de sedimento coletadas no ano de 1997, foram maiores que os registrados neste estudo (Tabela 16). Ressalta-se que a autora analisou o sedimento total (não fracionado); portanto, as diferenças nas concentrações dos metais são mais relevantes, uma vez que normalizadas pela quantidade de material fino, as concentrações seriam ainda maiores. Mais uma vez destaca-se que a autora coletou maior número de amostras em vários pontos ao longo da bacia, podendo alguns deles apresentar maior ou menor influência antrópica, acarretando em aumentos nas concentrações dos metais nos sedimentos.

Como esperado pelo descrito acima, as concentrações de Cd e Pb nos sedimentos dos rios deste estudo foram inferiores às relatadas para ambientes contaminados, tanto por atividades mineradoras e industriais, quanto pela urbanização acentuada. Por exemplo, os rios Elbe (Alemanha), Clark Fork (EUA), Ave (Portugal) e o sistema dos rios Tietê-Pinheiros (reservatórios Billings, Barra Bonita, Pirapora e Rasgão - SP), são locais que apresentaram pontos com altas concentrações de Cd e Pb (Tabela 16). No rio Ave, Gonçalves et al. (1992) encontraram concentrações basais de Cd e Pb em torno de 0,2 e 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, valores maiores que os observados na maioria dos pontos deste estudo.

No Brasil ainda não existe uma legislação sobre os níveis de contaminantes nos sedimentos para a proteção da vida aquática, mas é possível comparar os dados deste estudo com os disponíveis para o Canadá e Estados Unidos. No Canadá os níveis de 3,5 e 91,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cd e Pb, respectivamente, são considerados os limites a partir dos quais geralmente ocorrem efeitos biológicos adversos na comunidade aquática (PEL – *probable effect level*) (Canadian Council of Environmental Guidelines - CCEG, 2002). Nos Estados Unidos tais valores são um pouco mais elevados, sendo de 4,21 e 112 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para Cd e Pb, respectivamente (EPA, 2003). Cabe ressaltar que tais concentrações são baseadas no sedimento total em base seca, sendo que se fossem normalizados pela quantidade de sedimento fino, estes valores seriam maiores. Portanto, os teores de Cd e Pb nos sedimentos analisados neste estudo estão bem inferiores aos limites acima mencionados.

Tabela 16 - Concentrações médias ou intervalos de concentração de Cd, Pb e Hg na fração menor que 63 µm (exceto quando indicado) do sedimento de fundo em sistemas aquáticos do Brasil e do mundo

Local	Cd (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)	Referência
Rio Ave (Portugal)	0,140 – 5,800	45,0 – 568,0	-	Gonçalves et al., 1992
Rio Elbe (Alemanha)	-	-	4900 – 15000	Brügmann, 1995
Rio Clark Fork (Montana, EUA)	0,300 – 2,800	11,0 – 190,0	-	¹ Axtmann & Luoma, 1991
Bacia do rio Sacramento (Califórnia, EUA)	-	-	10 – 370	Domagalski, 1998
Lagos de Mississipi (EUA)	-	-	4 – 476	² Huggett et al., 2001
Bacia do rio Madeira (AM)	-	-	130 – 490	Lacerda et al., 1990
	-	-	50 – 19830	³ Pfeiffer et al., 1991
Rio Paraíba do Sul (RJ)	0,500 – 2,500	9,0 – 45,0	-	Molisani, 1999
Rio Capivari (RJ)	-	36 – 53	-	DePaula & Mozeto (2001)
Rio Camaquã (RS)	-	-	50 – 250	Pestana et al., 2000
Pantanal Norte (MT)	-	-	45 ± 5	² Leady & Gottgens, 2001
Rio Pardo (SP)	-	-	160	² Boldrini et al., 1983
Rio Mogi-Guaçu (SP)	-	-	140	
Lagoas da Bacia do rio Mogi-Guaçu (SP)	-	-	35 – 56	Tavares et al., 2003
Bacia do rio Piracicaba (SP)	0,200 – 0,600	60,0	93 ± 26	² Falótico, 2001
Reservatório Billings (SP)	6,7 ± 0,4	143 ± 1	-	¹ Silva et al., 2002
Reservatório Pirapora (SP)	3,4 ± 0,1	95 ± 4	-	
Reservatório Rasgão (SP)	4,0 ± 0,4	119 ± 17	-	
Reservatório Barra Bonita (SP)	6,9 ± 0,4	71 ± 13	-	
Parque Estadual de Intervalos (SP)	<0,4	33 ± 9	104 ± 15	Salomão et al., 2003
Parque Estadual do Morro do Diabo (SP)	<0,4	15 ± 0,6	86 ± 8	
Parque Estadual de Vassununga (SP)	<0,4	39	75	
Bacia do Alto Paranapanema	0,048 – 0,098	24,2 – 35,9	60 – 328	Este Estudo
Rio do Peixe	0,021 – 0,098	18,4 – 31,5	88 – 685	
Rio Aguapeí	0,038 – 0,054	22,6 – 31,1	25 – 209	
Rio São José dos Dourados	0,025 – 0,063	23,8 – 32,8	22 – 242	
Rio Mogi-Guaçu	0,066 – 0,111	32,5 – 37,3	60 – 221	
Rio Piracicaba	0,163 – 0,395	26,1 – 32,8	80 – 233	
Média Global	0,400	34,0	300	Salomons & Förstner, 1984

1. Valores referentes à fração menor que 60 µm; 2. Valores referentes ao sedimento total (não fracionado); 3. Valores referentes à fração menor que 74 µm do sedimento.

Pelos dados discutidos até aqui, conclui-se que as concentrações totais de Cd e Pb no sedimento foram baixas em todas as bacias estudadas. Apesar de baixas, houve diferenças espaciais na distribuição dos metais, sendo que as maiores concentrações ocorreram nos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu, respectivamente. No entanto, o Pb ocorreu em baixas concentrações ($< 1\%$) na fração trocável dos sedimentos, sugerindo baixa disponibilidade do elemento nas bacias. Por outro lado, grande parte do Cd encontrava-se ligado à fração trocável do sedimento, principalmente, nos rios Itapetininga, Mogi-Guaçu e Piracicaba (50-76%), o que, a princípio, favoreceria o acúmulo pelos organismos.

As porcentagens dos metais ligados à fase trocável do sedimento observadas neste estudo corroboram com os obtidos por outros pesquisadores. Molisani (1999) observou na porção inferior do rio Paraíba do Sul que o Pb na fase trocável do sedimento representou apenas 3% do total, enquanto o Cd representou em média 70% do total no sedimento. Silva et al. (2002) também encontraram baixas concentrações de Pb ligado fracamente aos sedimentos dos reservatórios Billings, Pirapora e Barra Bonita. Na bacia do rio Stillwater (Montana, EUA), Gurrieri (1998) relatou que a maior parte do Cd (70-90%) encontrava-se na fase trocável do sedimento de fundo.

O Pb, por exemplo, apesar de ocorrer em baixas concentrações na fase trocável do sedimento, pode estar associado à outras fases geoquímicas (complexados com a matéria orgânica e sulfetos, e associados a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) que através de alterações físico-químicas do ambiente podem se tornar instáveis liberando o elemento em solução, aumentando a disponibilidade para a biota (Molisani, 1999). Os sedimentos são responsáveis em grande parte pelo transporte e estoque de metais e outros contaminantes, os quais podem não estar biodisponíveis em determinado momento mas, devido às mudanças nas condições físico-químicas e biológicas locais, tornam-se disponíveis aos organismos (Birch et al., 2001). Assim, estudos sobre a distribuição e as formas químicas dos metais nos sedimentos fornecem indicativos da biodisponibilidade dos elementos no ambiente. No entanto, a medida direta da biodisponibilidade ocorre através da análise dos organismos vivos, os quais estão diretamente em contato com os contaminantes podendo ou não acumulá-los, o que dependerá de inúmeros fatores relacionados ao ambiente e à fisiologia do animal (Phillips & Rainbow, 1994).

7.1.4. Peixes e Bivalves

As concentrações de Pb e Cd determinadas nas amostras de peixes e bivalves, também podem ser consideradas relativamente baixas. Nos peixes, em particular, as concentrações (Cd: $<0,005$ e Pb: $<0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco; Cd: $<0,001$ e Pb: $<0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido⁷) foram muito inferiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira, na qual os níveis máximos permitidos de Cd e Pb em peixes e produtos de pesca são 1,0 e 2,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido, respectivamente (ANVISA, 1998). Essas concentrações foram ainda menores que as mencionadas para peixes de ambientes contaminados, como o rio Sena (França), onde Chevreuil et al. (1995) encontraram teores de Cd e Pb na faixa de 0,06 a 0,46 e 0,1 a 4,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, respectivamente.

As determinações dos níveis de metais em peixes são importantes devido ao uso destes organismos como fonte de alimento pela população. Por outro lado, as determinações dos metais nos bivalves fornecem algumas indicações dos níveis de contaminação dos ambientes estudados, pois tais organismos acumulam eficientemente os metais em seus tecidos (Phillips & Rainbow, 1994). Neste estudo, os teores de Cd e Pb foram maiores nos bivalves que nos peixes, sugerindo a ausência de biomagnificação destes elementos, o que já foi relatado na literatura (Spry & Wiener, 1991). Neste sentido, em estudo realizado em corpos hídricos no oeste de Maryland (EUA), em uma região sem influência antrópica, Mason et al. (2000) demonstraram que os níveis de Cd em insetos aquáticos e peixes diminuíram com o aumento do nível trófico, ou seja, os insetos não-predadores apresentaram maiores concentrações que os insetos predadores e peixes. Além disso, os autores verificaram maiores concentrações de Cd nas brânquias dos peixes, concluindo que a absorção do metal naqueles organismos ocorreu principalmente por meio da água.

Os dados deste estudo não são suficientes para inferir ausência de biomagnificação de Cd e Pb, pois foi analisado somente o tecido muscular dos peixes, e, de acordo com a literatura disponível, os metais podem ser acumulados em outros tecidos, como as brânquias, fígado e rins (Heath, 1987; Spry & Wiener, 1991; Amundsen et al., 1997; Kargin, 1998). Como exemplo, as concentrações de Cd e Pb determinadas por Allen-Gil et al. (1997) no tecido muscular de peixes de lagos do Ártico foram, em geral, menores que 0,02 e 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, respectivamente, e inferiores às determinadas no fígado dos animais. Allen-Gil & Martynov (1995) também detectaram baixas concentrações de Cd e Pb (até 0,08 e

⁷ Considerando-se o teor de 76% de umidade no músculo dos peixes.

0,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) no músculo de peixes do rio Pechora (Rússia).

A maioria dos metais é absorvida na forma iônica pelos peixes, sendo que a absorção de Cd e Pb parece ocorrer preferencialmente nas brânquias e seria significativamente influenciada pelos parâmetros físico-químicos, como pH, alcalinidade e concentrações de cálcio na água (Köck et al., 1995; Hollis et al., 1996). Portanto, as baixas concentrações de Cd e Pb encontradas na água podem contribuir para os reduzidos teores destes elementos nos peixes. Do ponto de vista da saúde pública, a análise do tecido muscular dos peixes tem grande importância, sendo que os resultados aqui obtidos demonstram que o consumo de peixes das regiões estudadas não é um fator importante para a contaminação da população por Cd e Pb.

No caso dos bivalves, Cd e Pb foram detectados em todas as amostras e apresentaram diferenças espaciais significativas nas bacias estudadas. Fazendo uma análise qualitativa, verifica-se que as maiores concentrações de Cd ocorreram em *F. fossiculifera*, enquanto Pb ocorreu em maiores concentrações em *A. trapesialis* e *D. fontineanus*. A Tabela 17 mostra a comparação das concentrações dos metais em várias espécies de bivalves de água doce. As concentrações de Cd obtidas nos bivalves do presente estudo, principalmente aquelas relativas aos animais das bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu (ver Tabela 11), estão na mesma ordem de grandeza que as encontradas por Tomazelli et al. (2003) em estudo realizado em 1997 nas mesmas áreas, utilizando o bivalve *A. trapesialis*. Por outro lado, as concentrações de Pb na mesma espécie do rio Mogi-Guaçu foram maiores que as descritas por Tomazelli et al. (2003). Os autores detectaram níveis máximos de Pb da ordem de 6,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto no presente estudo foram registradas concentrações de até 15,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *A. trapesialis*, 23,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *D. fontineaus* e 19,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em *C. undosa unodosa*.

A maioria das amostras de bivalves deste estudo apresentou concentrações baixas de Cd, na mesma ordem de grandeza que as relatadas para ambientes não contaminados (Tabela 17). Por exemplo, Secor et al. (1993) detectaram concentrações de Cd da ordem de 0,55 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em moluscos do lago Ontario (EUA). No rio Grande (EUA), Czarnecki (1987) encontrou níveis basais da ordem de 0,32 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em indivíduos de *Lampsilis ventricosa*. Por outro lado, em ambientes contaminados os níveis de Cd em moluscos podem chegar a 152 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tessier et al., 1993). No

entanto, as concentrações de Pb observadas na maioria dos bivalves deste estudo foram maiores que as consideradas de ambientes não-contaminados, como as relatadas por Czarnecki (1987) em *L. ventricosa* ($0,42 \mu\text{g.g}^{-1}$) e por Kraak et al. (1991) em *Dreissena polymorpha* ($0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). Entretanto, tais concentrações não atingiram níveis tão elevados quanto os descritos por Manly & George (1977) em *Anodonta anatina* (até $42,5 \mu\text{g.g}^{-1}$) e por Czarnecki (1987) em *L. ventricosa* (até $74,2 \mu\text{g.g}^{-1}$), coletados em locais contaminados (Tabela 17).

Tais comparações devem ser consideradas apenas como referenciais, uma vez que se tratam de comparações entre diferentes espécies, as quais podem apresentar diferentes índices de acúmulo dos metais. Como ocorreu neste e em outros estudos, parâmetros como tamanho e peso dos organismos podem influenciar nos níveis de acúmulo de metais pelos animais (Rainbow, 1996; Bilos et al., 1998). Algumas espécies deste estudo apresentaram correlações inversas entre o peso do tecido e os teores dos metais, enquanto outras apresentaram correlações diretas, e tais correlações foram, ainda, variáveis para os diferentes elementos. Dessa forma, é difícil definir concentrações que podem ser consideradas elevadas em bivalves, devido à variabilidade das condições fisiológicas dos animais e físico-químicas ambientais.

Portanto, para comparar as diferentes bacias deste estudo foram consideradas as diferenças nos tamanhos e pesos dos organismos, o que permitiu avaliar em qual das bacias ocorreram maiores concentrações nos bivalves. Considerando que os organismos são importantes monitores dos níveis de metais no ambiente aquático, uma vez que a biodisponibilidade é medida diretamente (Phillips & Rainbow, 1994), pode-se deduzir que existiu alta disponibilidade de Pb e Cd aos bivalves do rio Mogi-Guaçu. Esta conclusão é baseada nas altas concentrações de Pb determinadas em *A. trapesialis*, *C. fluminea* e *Diplondon* sp, e Cd em *A. trapesialis* e *C. Fluminea* do rio Mogi-Guaçu, as quais foram maiores que as observadas nas mesmas espécies de outras bacias.

Tabela 17 – Concentrações de Cd, Pb e Hg em algumas espécies de bivalves de água doce do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão ou intervalo de concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, exceto quando indicado)

Espécie	Local	Cd	Pb	Hg	Referência
<i>Anodonta anatina</i>	Rio Tâmis (Inglaterra)	0,4 - 5,9	9,8 - 42,5	8,2 ± 5,9	Manly & George, 1977
<i>Lampsilis ventricosa</i>	Rio Grande (EUA)	0,3 - 11,3	0,4 - 74,2	-	Czarnezki, 1987
<i>Corbicula fluminea</i>	Rio Shatt al-Arab (Irã)	11,6 - 53,1	0,3 - 3,2	-	Abaychi & Mustafa, 1988
<i>Dreissena polymorpha</i>	Rios Reno e Meuse (Europa)	0,1 - 6,5	0,1 - 13,0	-	Kraak et al., 1991
<i>Dreissena polymorpha</i>	Rios e lagos do Estado de Nova York (EUA)	0,5 - 5,9	1,0 - 4,3	-	Secor et al., 1993
<i>Anodonta grandis</i>	Lagos de Quebec and Ontario (Canadá)	2,8 - 152	-	-	Tessier et al., 1993
<i>Dreissena polymorpha</i>	Rio Pó (Itália)	0,8 - 3,5	3,7 - 6,5	-	Camusso et al., 1994
<i>Hyridella menziesi</i>	Rio Waikato (Nova Zelândia)	0,2 - 0,7	0,5 - 14,0	0,09 - 13,1	Hickey et al., 1995
<i>Corbicula fluminea</i>	Rio de La Plata (Argentina)	1,1 ± 0,4	-	-	Bilos et al., 1998
<i>Dreissena polymorpha</i>	Alto rio Mississipi (EUA)	0,7 - 1,4	-	0,0026 - 0,0061*	Cope et al., 1999
<i>Limnoperna fortunei</i>	Bacia do rio de La Plata (Argentina)	0,7 - 2,1	-	-	Villar et al., 1999
<i>Corbicula fluminea</i>		1,6 ± 0,1	-	-	
<i>Dreissena polymorpha</i>	Lagos Erie e Ontario (EUA)	3,4 - 10,0	1,0 - 5,0	0,09 - 0,26	Rutzke et al., 2000
<i>Dreissena bugensis</i>		2,5 - 8,5	2,5 - 5,0	0,11 - 0,22	
<i>Castalia ambigua</i>	Bacia do rio Bento Gomes (Pantanal, MT)	-	-	0,18 - 2,57*	Callil & Junk, 1999
<i>Anodontites trapesialis</i>		-	-	0,05 - 0,35*	
<i>Anodontites trapesialis</i>	Rio Piracicaba (SP)	0,3 - 0,7	1,5 - 4,6	-	Tomazelli et al., 2003
		0,4 ± 0,1	2,6 ± 0,7		
	Rio Mogi-Guaçu (SP)	0,4 - 1,0	1,8 - 6,8	-	
		0,6 ± 0,2	4,1 ± 1,2		
Bivalves - várias espécies	Rios do Estado de São Paulo	0,08 - 2,1	0,04 - 23,49	0,002 - 0,449	Este Estudo
		0,39 ± 0,33	3,67 ± 3,87	0,191 ± 0,495	
				0,0005 - 0,254*	
				0,039 ± 0,039*	

* $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido

Apesar do Pb ter sido detectado em baixas concentrações na fração trocável dos sedimentos e no MPS e, apesar das maiores concentrações de Cd no sedimento e MPS terem ocorrido no rio Piracicaba, tudo indica que os elementos estão sendo disponibilizados no rio Mogi-Guaçu em quantidades capazes de serem acumuladas pelos bivalves. Tal processo é bastante complexo e dependerá das condições físico-químicas do ambiente, como alterações de fluxo d'água, remobilização do sedimento, alterações do pH e alcalinidade, que podem tornar disponíveis os metais presentes no sedimento (Chapman et al., 1998).

Esses dados corroboram com os relatados por Tomazelli et al. (2003), os quais demonstraram haver maiores concentrações de Cd e Pb nos bivalves do rio Mogi-Guaçu em relação aos do rio Piracicaba, em estudo realizado em 1997. Tal fato pode estar relacionado à complexação dos metais pela matéria orgânica presente nos rios. Alguns autores têm relatado que a carga orgânica lançada nos rios através de esgotos urbanos, pode contribuir para a diminuição da biodisponibilidade de metais (Barron, 1995; Villar et al., 1999). Como pode ser constatado na Tabela 1, a carga de esgotos lançada no rio Piracicaba é alta e maior que a do rio Mogi-Guaçu e das demais bacias. Assim, esse fato pode contribuir para a menor disponibilidade de metais aos bivalves e outros organismos do rio Piracicaba, embora nenhuma correlação tenha sido observada entre os teores dos metais nos bivalves e as quantidades de carbono orgânico dissolvido e particulado nos rios estudados.

7.1.5. Considerações Gerais

No intuito de explicar a variabilidade espacial relacionada às concentrações dos metais, foram feitas análises de correlações de Spearman dos valores dos metais nas amostras, parâmetros físico-químicos dos rios e dados de uso da terra nas bacias. No teste foram utilizadas as concentrações médias dos metais no bivalve *C. fluminea*, pois esta espécie foi coletada em maior número de bacias (Aguapeí, Mogi-Guaçu e Piracicaba). O teste mostrou correlações positivas e significativas entre os teores totais e disponíveis de Cd e Pb no sedimento e nos bivalves. Além disso, maiores concentrações destes metais nos bivalves ocorreram em locais com maior área cultivada com cana-de-açúcar (Cd: $r=0,88$; Pb: $r=0,47$) e, quanto ao Cd, verificou-se uma correlação significativa com a porcentagem de área urbana ($r=0,76$). Portanto, locais que tiveram maiores concentrações de Cd e Pb no sedimento e MPS, *i.e.* Piracicaba e Mogi-Guaçu, também apresentaram maiores

concentrações nos bivalves, o que parece estar diretamente relacionado ao uso da terra nas bacias.

Além disso, parte da variabilidade nos níveis dos metais nas amostras de MPS e sedimento também pode ser explicada pelas diferenças nos parâmetros físico-químicos dos rios, principalmente os parâmetros relacionados ao sedimento, como quantidade de carbono e argila. Nas correlações de Spearman, observou-se que ocorreu aumento dos níveis de Cd e Pb no sedimento em bacias com maiores porcentagens de carbono (Cd: $r=0,43$; Pb: $r=0,58$) e argila (Cd: $r=0,28$; Pb: $r=0,39$) no sedimento de fundo. Locais com maiores quantidades de carbono orgânico particulado (COP) apresentaram maiores concentrações de Cd total e ligado à fração trocável do sedimento ($r=0,61$ e $0,58$, respectivamente). Este mesmo tipo de correlação tem sido amplamente discutida e relatada na literatura para outros ambientes no mundo, uma vez que os metais apresentam alta afinidade com a matéria orgânica (Förstner & Wittmann, 1983; Malm et al., 1988; Hirner et al., 1990; Baptista Neto et al., 2000) e com as partículas finas do sedimento (Förstner & Wittmann, 1983; Baptista Neto et al., 2000; Silva & Rezende, 2002).

Tais correlações são difíceis de serem interpretadas neste estudo, uma vez que as maiores porcentagens de carbono, argila e COP ocorreram na bacia do rio Piracicaba, que também apresentou a maior taxa de urbanização e desenvolvimento industrial. Sendo assim, os altos teores de carbono no rio Piracicaba estão relacionados à grande quantidade de efluentes urbanos e industriais, os quais contém também metais e outros contaminantes, lançada nos rios. Dessa forma, não se pode concluir que os níveis dos metais foram maiores em determinadas bacias devido às diferenças nas características físico-químicas naturais, mesmo porque, as principais diferenças ocorreram entre as bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu, e as demais bacias. Portanto, as atividades antrópicas praticadas nas bacias, como uso da terra para cultivo de cana-de-açúcar, lançamento de esgotos urbanos e industriais, deposição e queima e resíduos sólidos, entre outras, devem estar contribuindo para as maiores concentrações dos metais observadas nos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu.

Correlações positivas significativas ocorreram entre Pb no sedimento e Cd no MPS, e as porcentagens de área urbana das bacias e, entre Cd e Pb no sedimento e Cd no MPS, e as porcentagens de área cultivada com cana-de-açúcar. Portanto, locais com maiores taxas de urbanização e áreas cultivadas com cana-de-açúcar, *i.e.*

bacias dos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu, apresentaram maiores concentrações de Pb e Cd nas amostras analisadas.

Concluindo, em comparação aos dados obtidos para outros sistemas no mundo as concentrações de Cd e Pb determinadas nas bacias deste estudo podem ser, em geral, consideradas baixas. No entanto, as concentrações de Cd nas amostras de sedimento e, principalmente, MPS do rio Piracicaba foram relativamente elevadas e maiores que nos outros rios, sugerindo a presença de fontes deste elemento na bacia. No rio Mogi-Guaçu, Cd e Pb estiveram presentes em formas biodisponíveis, pois foram acumulados em concentrações relativamente altas nos bivalves, sendo que o Pb também ocorreu no sedimento de fundo em concentrações maiores que nas demais bacias.

A bacia do rio Piracicaba abriga uma densa rede urbana e um número considerável de indústrias potencialmente poluidoras dos corpos hídricos. Somente na região da cidade de Piracicaba existem cerca de 20 efluentes líquidos industriais brutos sendo lançados no rio, dos quais destacam-se os efluentes de indústrias de papel e celulose, laticínios, embalagens, baterias, produtos químicos derivados de petróleo, curtumes, galvanotécnicas e fabricação de tratores (Comitê da Bacia Hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí - CBH-PCJ, 2000), os quais podem conter Cd em sua composição. Os efluentes domésticos e as fontes atmosféricas também podem contribuir com quantidades significativas do elemento para o meio aquático (Mason et al., 2000). Em relação à poluição orgânica, vários estudos realizados na bacia do rio Piracicaba têm demonstrado os efeitos causados nos ciclos biogeoquímicos do carbono e nitrogênio, bem como na biota, pela grande quantidade de efluentes sem tratamento lançada nos rios dessa bacia (Krusche et al., 1997; Martinelli et al., 1999a,b; Ometto et al., 2000; Daniel et al., 2002). Quanto aos metais pesados, os estudos de Falótico (2001) e Fostier et al. (op. cit., p.19) também já alertaram sobre as altas concentrações de alguns elementos, entre eles Cd, Pb e Hg na água, solo, sedimento e peixes da bacia.

No rio Mogi-Guaçu na região próxima às cidades de Pitangueiras e Barrinha a principal atividade industrial está relacionada ao setor sucro-alcooleiro, enquanto na região da cidade de Porto Ferreira, destaca-se o setor cerâmico, além de produção de aguardente e papel (Comitê da Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu - CBH-MOGI, 1999). Os efluentes industriais (principalmente das indústrias de cerâmica) e urbanos devem estar contribuindo para os altos teores de Pb e Cd disponíveis no rio

Mogi-Guaçu. Além disso, deve-se considerar as fontes difusas ou não-pontuais, como as de origem da deposição atmosférica e aplicação de fertilizantes e agrotóxicos. Outro fator relacionado à bacia do rio Mogi-Guaçu é a grande quantidade de solo exposto (21,52% da área total da bacia, Silva et al., op. cit., p.23), a qual é bem maior que a observada nas demais bacias e pode estar relacionado às culturas de cana-de-açúcar. Tal condição pode favorecer o maior transporte de metais e outros poluentes para os sistemas aquáticos através da erosão e escoamento superficial (Balogh et al., 1998; Domagalski, 1998; Roulet et al., 1998a,b), em determinadas épocas do ano quando os solos ficam expostos por longos períodos.

7.2. Mercúrio

7.2.1. Água

Na literatura encontra-se que os valores basais de Hg total em águas de rios e lagos não afetados por poluição variam de 2 a 5 ng.l⁻¹ (Mason et al., 1994; Watras et al., 1995). Comparados com os dados registrados na literatura mundial (Tabela 18), observa-se que algumas concentrações de Hg encontradas neste estudo podem ser consideradas altas. Em termos de comparação, Hurley et al. (1995) encontraram no rio Kinnickinnic em Wisconsin (EUA) valores de até 42,7 ng.l⁻¹ durante altas vazões do rio, em uma bacia cuja área é predominantemente urbana. Altas concentrações foram registradas também em áreas urbanas do rio Fox (EUA) (Hurley et al., 1998). Na bacia do rio Piracicaba, Fostier et al. (op. cit., p.19) encontraram níveis de Hg semelhantes aos detectados no presente estudo, em amostras de água coletadas em 1997 na mesma bacia (Tabela 18). Em comparação com outros trabalhos listados na Tabela 18, os teores registrados no rio Mogi-Guaçu corroboram com os dados relatados por Tavares et al. (2003) na mesma bacia. Por outro lado, algumas concentrações detectadas neste estudo foram maiores que as encontradas por Fadini & Jardim (2001) para uma lagoa (Óleo) preservada do Estado de São Paulo e, que as observadas em algumas áreas da bacia Amazônica.

Tabela 18 - Concentrações de Hg total em amostras de água de alguns sistemas aquáticos do Brasil e do mundo. Média $\pm$ desvio padrão, intervalo de concentração ou valores máximos relatados

Local	Hg (ng.l ⁻¹)	Referência
Rio Kinnickinnic (EUA)	até 42,7	Hurley et al., 1995
Rio Fox (EUA)	até 36,0	Hurley et al., 1998
Rio Tapajós (AM)	0,28 – 13,13	Roulet et al., 1998a
Rio Madeira (AM)	9,49 – 10,86	Maurice-Bourgoin et al., 2000
Rio Pedra Preta (AP)	2 $\pm$ 2 ^a 18 $\pm$ 21 ^b	Fostier et al., 2000
Rio Mogi-Guaçu (SP)	1,14 – 5,92	Tavares et al., 2003
Lagoas da bacia do rio Negro (AM)	4,9 – 8,0	Fadini & Jardim, 2001
Tributários do rio Negro (AM)	2,3 – 15,0	
Lagoa Óleo (SP)	1,3 $\pm$ 0,6	
Rio Piracicaba (SP)	<1,1 to 24,0	Fostier et al., op. cit., p.19
Bacia do Alto Paranapanema	<3,5 – 9,23	Este Estudo
Rio do Peixe	<3,5 – 24,31	
Rio Aguapeí	<3,5 – 5,46	
Rio São José dos Dourados	<3,5 – 16,91	
Rio Mogi-Guaçu	<3,5 – 8,6	
Rio Piracicaba	<3,5 – 17,43	

a. área de floresta; b. área desmatada

Apesar de relativamente elevados, as concentrações de Hg encontrados na água em nenhum momento atingiram níveis superiores aos estabelecidos pela resolução CONAMA 20/86 (200 ng.l⁻¹) como máximos permitidos para águas da classe 2. Por outro lado, dados da CETESB (2002) demonstraram concentrações de Hg em desacordo com a referida resolução no ano de 2001, em algumas amostras de água do rio Mogi-Guaçu e da bacia do Alto Paranapanema. Contudo, se forem consideradas as concentrações registradas na literatura internacional, observa-se que, em algumas amostras, as concentrações de Hg total na água foram maiores que 12 ng.l⁻¹, valor estabelecido pelo órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1985) como máximo permissível para proteção da vida aquática.

Os conteúdos de Hg e outros metais pesados em rios são controlados por um número de relações complexas e processos de transporte dentro de uma bacia hidrográfica. Na ausência de fontes geológicas diretas, alguns resultados obtidos por Hurley et al. (1998) mostraram que, uma vez depositado nos sistemas terrestres, o Hg derivado da atmosfera é processado via diferentes mecanismos ao longo dos pontos do rio e entre as estações do ano. Assim, características como uso e cobertura

da terra podem influenciar a mobilidade de fontes não pontuais difusas de Hg em corpos d'água não contaminados (Hurley et al., 1998).

Na literatura encontram-se ainda vários trabalhos que relacionam teor de Hg total na água com quantidade de material particulado em suspensão e carbono orgânico dissolvido (Miskimmin et al., 1992; Melamed et al., 1997). Em geral, as concentrações de Hg na água tendem a aumentar nos meses de maiores vazões, quando ocorrem as maiores concentrações de MPS devido, principalmente, à ressuspensão de partículas do sedimento de fundo, bem como aportes oriundos de erosão de solos e escoamento superficial. Este padrão foi observado por Hurley et al. (1995), Domagalski (1998), Mason & Sullivan (1998), Mastrine et al. (1999), Lawson et al. (2001), Tavares et al. (2003), Fostier et al. (op. cit., p.19).

Neste estudo nenhuma tendência sazonal significativa foi constatada nos níveis de Hg na água das bacias amostradas. Também não foram verificadas correlações com a quantidade de sólidos em suspensão e carbono orgânico dissolvido e particulado. Esta condição pode ser devido à grande quantidade de resultados abaixo do limite de detecção do método empregado neste estudo, o que limitou o número de dados utilizados nas correlações.

7.2.2. Sedimento de fundo

Nas amostras de sedimento de fundo também não houve tendências sazonais e temporais nas concentrações de Hg, as quais variaram de 20 a 685 ng.g⁻¹, sendo os teores máximos registrados no rio do Peixe. As menores concentrações ocorreram no rio São José dos Dourados, ponto SJD-2 (22 ng.g⁻¹ em abril/02) e no rio Aguapeí, ponto AGU-2 (23 ng.g⁻¹ em maio/01). No rio São José dos Dourados ocorreram diferenças nas concentrações de Hg entre os dois pontos amostrados, sugerindo que pode existir maior aporte do elemento no ponto SJD-1 (10), o qual localiza-se mais próximo de grandes centros urbanos, como São José do Rio Preto.

Comparando as concentrações de Hg no sedimentos com as relatadas por outros pesquisadores (Tabela 16), alguns valores obtidos neste estudo foram relativamente altos. Por exemplo, foram maiores que as concentrações encontradas em amostras de sedimento de rios situados em áreas preservadas do Estado de São Paulo (Salomão et al., 2003). Por outro lado, apenas uma amostra apresentou concentração maior que a estabelecida pela lei do Canadá como limite a partir do qual efeitos adversos podem ocorrer aos organismos aquáticos (486 ng.g⁻¹, para o

sedimento total) (CCEG, 2002). Considerando as leis dos Estados Unidos, observa-se que nenhuma amostra apresentou concentrações superiores aos limites estabelecidos (696 ng.g^{-1} , para o sedimento total) (EPA, 2003).

De todas as amostras analisadas no presente estudo, apenas quatro delas (três coletadas no rio do Peixe, e uma coletada no rio Paranapanema), apresentaram valores superiores à média global (300 ng.g^{-1}) (Salomons & Förstner, 1984). Em relação aos outros trabalhos mencionados na Tabela 16, os valores encontrados nas bacias do Estado de São Paulo foram muito inferiores aos relatados em ambientes altamente contaminados, como o rio Elbe (Brügmann, 1995), ou com influência direta de mineração, como alguns pontos da bacia do rio Madeira (19830 ng.g^{-1}) (Pfeiffer et al., 1991). Na bacia desse rio os níveis naturais de Hg no sedimento estiveram em torno de 10 a 40 ng.g^{-1} (Pfeiffer et al., 1991; Malm et al., 1995b).

As análises estatísticas não demonstraram tendências significativas na distribuição de Hg nas amostras de sedimento. Portanto, considerando que não foram observadas tendências sazonais e temporais nos teores de Hg e que algumas concentrações determinadas neste estudo foram relativamente maiores que os níveis de referência para o Estado de São Paulo, concluiu-se que não existiram fontes pontuais significativas de Hg nas bacias estudadas. Provavelmente, os altos teores do elemento detectados em algumas amostras de sedimento e água foram resultado de contaminações por fontes difusas não-pontuais, como deposição atmosférica e fontes oriundas da agricultura.

A importância das fontes difusas nos níveis de Hg no ambiente aquático tem sido cada vez mais enfatizada pelos pesquisadores (Lacerda & Marins, 1997; Lacerda & Salomons, 1999), sendo que o transporte atmosférico do Hg gasoso é considerado o principal mecanismo para a dispersão do elemento na Terra (Mason et al., 1994). Balogh et al. (1998) demonstraram que as fontes difusas seriam as principais responsáveis pelas cargas de Hg lançadas nos rios Mississipi, Minnesota e St. Croix (EUA), sendo que o mesmo padrão foi verificado por Žáková & Kočková (1999) na bacia dos rios Dyje/Thaya (República Checa). Pirrone et al. (1996) estimaram que a incineração de resíduos sólidos é a fonte dominante de Hg para a atmosfera na América do Sul e Central, representando cerca de 34% do total. Lacerda (2003) destacou que a mineração ainda representa cerca de 50% do total de emissão de Hg para a atmosfera no Brasil, sendo que outras fontes importantes são as indústrias químicas (~40%) e o setor eletro-eletrônico (10%). É importante

destacar que apesar das políticas de controle de emissões de poluentes, as emissões de Hg para a atmosfera continuam aumentando nos últimos anos na América do Sul, enquanto em outras áreas, como Europa e América do Norte, tais emissões vêm diminuindo gradativamente com o passar dos anos (Pacyna et al., 2003).

7.2.3. Peixes e Bivalves

Quanto aos bivalves e peixes, também não foram observadas diferenças sazonais e espaciais significativas nas concentrações de Hg nas amostras. Além disso, não foi possível verificar variações nos teores de Hg entre as espécies de bivalves analisadas, sendo que as maiores concentrações ocorreram em *A. crispatus* ($0,31 \pm 0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) da bacia do São José dos Dourados. Em comparação com outros estudos, os teores de Hg nos bivalves foram menores que os relatados para áreas afetadas pela mineração de ouro, como descrito por Vieira et al. (1995) nos moluscos gastrópodos *Ampularia (Pomacea) scalaris* (até $0,88 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido), *Ampularia (Pomacea) canaliculata* (até $1,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) e *Marisa planogyra* (até $0,59 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido), coletados na bacia do rio Bento Gomes (Alto Pantanal, Mato Grosso). Callil & Junk (2001) também relataram altas concentrações de Hg em indivíduos de *Pomacea scalaris* (até $2,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) coletados no Tanque dos Padres, área intensamente afetada pela mineração de ouro na região de Poconé (MT).

Comparados com os dados disponíveis para outros bivalves (Tabela 17), as concentrações de Hg determinadas por Callil & Junk (1999) em bivalves da bacia do rio Bento Gomes (Pantanal) também foram altas e maiores que as encontradas nas espécies do Estado de São Paulo. Calli & Junk (1999) destacaram ainda que os níveis basais de Hg em bivalves da região estudada foram $0,04 - 0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido, valores estes ainda maiores que a média dos bivalves do presente estudo ($0,039 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido). Estas concentrações estão ainda na mesma ordem de grandeza que as relatadas por Rutzke et al. (2000) em bivalves coletados nos lagos Erie e Ontario (EUA), locais sem influência antrópica de Hg (Tabela 17).

Como esperado pelo citado acima, as concentrações de Hg em bivalves coletados em ambientes contaminados, foram muito maiores que as observadas nos bivalves do presente estudo. Manly & George (1977) encontraram concentrações de Hg em amostras do bivalve *Anodonta anatina* coletadas no rio Tâmisia (ambiente altamente contaminado na época) da ordem de $8,2 \pm 5,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco; em

Hyridella menziesi foram registradas concentrações de até 13,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco na Nova Zelândia (Hickey et al., 1995). No presente estudo, o valor máximo de Hg em peso seco determinado nos bivalves foi 0,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$, (Tabela 17). Outro exemplo de altas concentrações de Hg em organismos, refere-se às ostras provenientes da baía de Minamata (Japão), que apresentaram concentrações de Hg da ordem de 5,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido, durante estudos realizados na década de 60, quando se descobriu o problema oriundo do lançamento de efluentes industriais contendo metilmercúrio naquela baía (Harada, 1995).

Nos peixes, ao contrário do encontrado para Cd e Pb, as concentrações de Hg foram maiores que nos bivalves, fato que se deve à biomagnificação do elemento na cadeia alimentar (Bidone et al., 1997a,b; Boudou & Ribeyre, 1997; Mason et al., 2000; Barbosa et al., 2003). A concentração média de Hg em peso úmido nos bivalves foi 0,039 $\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto a concentração média nos peixes (desconsiderando-se os altos teores determinados nos peixes do reservatório de Jurumirim, os quais serão discutidos posteriormente) foi 0,217 $\mu\text{g.g}^{-1}$, valor este 5,5 vezes maior que o determinado nos bivalves, refletindo claramente o processo de biomagnificação do elemento na cadeia trófica. Além disso, a existência de correlações positivas entre as concentrações de Hg e parâmetros como tamanho e peso dos peixes, reflete o acúmulo gradativo do metal ao longo da vida dos animais, uma vez que, em geral, tais parâmetros estão diretamente relacionados à idade do organismo. Por isso, muitas vezes correlações positivas entre as medidas morfométricas e as concentrações de Hg no tecido muscular dos peixes são relatadas (Allen-Gil et al., 1997; Brabo et al., 2000; Lima et al., 2000; Mason et al., 2000; Redmayne et al., 2000; Barbosa et al., 2003), como observado neste estudo para os espécimens de Saicanga e Tabarana.

O Hg parece ser absorvido pelos peixes preferencialmente por meio do alimento e irá se acumular gradativamente no tecido muscular desses organismos (Heath, 1987). Em áreas consideradas controle (sem efeitos diretos de contaminação por Hg) os conteúdos de Hg em peixes de água doce são geralmente menores que 0,200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Malm et al., 1995a,b). Na maioria das amostras de peixes analisadas neste estudo, os níveis de Hg estiveram na ordem daqueles considerados de áreas controle, e bem inferiores às concentrações determinadas em ambientes contaminados (Tabela 19).

Tabela 19 - Concentrações médias de Hg total ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) em peixes carnívoros coletados em sistemas de água doce do Brasil

Local	Média	Referência
Reservatório Tucuruí (PA)	1,300	Porvari, 1995
Reservatório Jurumirim (SP)	1,142	Este estudo
Bacia do rio Madeira (Amazônia)	0,986	Maurice-Bourgoin et al., 2000
Rio Tapajós - São Luís (Amazônia)	0,881	Uryu et al., 2001
Bacia do rio Madeira (Amazônia)	0,850	Malm et al., 1997
Rio Negro (Amazônia)	0,780	Malm, 1998
Rio Tapajós- Itaituba (Amazônia)	0,689	Uryu et al., 2001
Rio Negro (Amazônia)	0,689	Barbosa et al., 2003
Rio Madeira (Amazônia)	0,638	Barbosa et al., 1995
Rio Tapajós - Jacareacanga (Amazônia)	0,623	Uryu et al., 2001
Reservatório Salto Grande (SP)	0,593	Fostier et al., op. cit., p.19
Bacia do rio Tapajós (Amazônia)	0,550	Malm et al., 1995 ^a
Bacia do rio Tapajós (Amazônia)	0,482	Malm et al., 1997
Rio Tapajós - Brasília Legal (Amazônia)	0,468	Uryu et al., 2001
Rio Piracicaba (SP)	0,431	Fostier et al., op. cit., p.19
Lagoa Grande, rio Amazonas (Amazônia)	0,300	Santos et al., 2002
Reserva Munducuru (Amazônia)	0,297	Brabo et al., 2000
Rio São José dos Dourados (SP)	0,282	
Rio Mogi-Guaçu (SP)	0,281	Este Estudo
Rio Aguapeí (SP)	0,281	
Rio Tapajós - Santarém (Amazônia)	0,257	Uryu et al., 2001
Rio Tapajós - Santarém (Amazônia)	0,222	Lima et al., 2000
Rio do Peixe (SP)	0,210	Este Estudo
Bacia do rio Paraná (PR)	0,176	Moraes et al., 1997 ^b
Rio Piracicaba (SP)	0,147	Este Estudo
Rio Amazonas - Santana do Itaquí (Amazônia)	0,124	Santos et al., 2002
Reservatório Salto Grande (SP)	0,106	Este Estudo
Lago Salé, rio Amazonas (Amazônia)	0,036	Santos et al., 2002

Muitos estudos sobre os níveis de Hg no Brasil foram realizados na região Amazônica, a qual apresenta áreas naturalmente enriquecidas em Hg (Roulet et al., 1998b; Fostier et al., 2000; Lechler et al., 2000; Fadini & Jardim, 2001) e áreas contaminadas pelo elemento oriundo das atividades mineradoras, principalmente nas bacias dos rios Madeira e Tapajós (e.g. Martinelli et al., 1988; Barbosa et al., 1995; Malm et al., 1995a, 1997; Brabo et al., 2000; Maurice-Bourgoin et al., 2000; Uryu et al., 2001). A Tabela 19 mostra que os teores de Hg nos peixes do presente estudo, exceto os coletados no reservatório de Jurumirim, foram inferiores aos determinados na

região Amazônica, tanto nas áreas com influência da mineração de ouro (*e.g.* Malm et al., 1997; Uryu et al., 2001), como em áreas que não sofrem tal influência (Santos et al., 2002; Barbosa et al., 2003).

No rio Piracicaba e no reservatório de Salto Grande, ambos situados na bacia do rio Piracicaba, os níveis de Hg determinados nos peixes deste estudo foram inferiores aos encontrados por Fostier et al. (*op. cit.*, p.19) em peixes coletados nos mesmos locais deste estudo, no período de 1996 a 1997 (Tabela 19). Este fato pode estar diretamente relacionado à dinâmica do Hg em reservatórios. Este elemento torna-se disponível aos organismos aquáticos presentes no reservatório nos primeiros anos de inundação, podendo ser transportado nas formas dissolvida e particulada, sendo muitas vezes também detectado em altas concentrações em amostras coletadas à jusante do sistema inundado (Schetagne et al., 2000). Com o passar dos anos, o Hg vai gradativamente tornando-se menos disponível, o que pode estar ocorrendo no reservatório de Salto Grande e à jusante do mesmo, no rio Piracicaba.

A dinâmica do Hg em reservatórios pode ser também base elucidativa dos altos níveis de Hg e metilmercúrio determinados nos peixes do reservatório de Jurumirim (bacia do Alto Paranapanema), os quais apresentaram uma das maiores concentrações resumidas na Tabela 19. Os teores nos peixes de Jurumirim são ainda mais relevantes quando se observa que, em média, 92% do Hg foi detectado na forma de metilmercúrio, assim como relatado por outros pesquisadores (Bloom, 1992; Mason et al., 2000; Redmayne et al., 2000). Além disso, as concentrações de Hg foram maiores no reservatório de Jurumirim em relação às demais bacias, o que foi constatado estatisticamente em Piranhas, mesmo considerando as diferenças nos pesos e tamanhos dos peixes.

Os altos níveis de Hg e, particularmente metilmercúrio, encontrados nos peixes oriundos do reservatório de Jurumirim provavelmente não estão relacionados a nenhuma fonte antrópica na região. É bem estabelecido na literatura mundial que a inundação de áreas terrestres resulta em aumento dos níveis de Hg no tecido muscular de peixes. Este comportamento tem sido observado em reservatórios subárticos, temperados e tropicais (Porvari, 1995; Bodaly et al., 1997; Neumann et al., 1997; Porvari, 1998; Ikingura & Akagi, 2003).

Muitas hipóteses foram formuladas para explicar os altos níveis de metilmercúrio em reservatórios. Uma possível fonte é a liberação de mercúrio

estocado nos solos e na vegetação. Em geral, o Hg está presente nos solos, principalmente na forma Hg II, sendo que as concentrações mais elevadas podem ser de origem geológica natural, ou devido à deposição atmosférica. Quando uma área é inundada, o Hg associado aos solos e plantas degradados, pode ser metilado tornando-se disponível para a biota (Bodaly et al., 1997; Friedl & Wüest, 2002). Contudo, parte dos pesquisadores acredita que o aumento nas taxas de produção de “novo” metilmercúrio seria o principal fator responsável pelos altos teores observados em reservatórios, resultante de um desbalanço nos processos de metilação e demetilação microbiais. A matéria orgânica “inundada” promoveria a metilação do Hg, ou seja, a produção de metilmercúrio estaria associada à decomposição dos tecidos biológicos. Assim, o novo metilmercúrio produzido, estimulado pela decomposição da matéria orgânica, seria responsável pelos elevados níveis de metilmercúrio em reservatórios (Bodaly et al., 1997).

Além disso, alguns parâmetros físico-químicos dos reservatórios também contribuem para o processo. Por exemplo, as taxas de metilação do Hg parecem ser maiores em ambientes anaeróbios, o que já foi observado também em ambientes tropicais (Bisinoti & Jardim, 2003). Grandes áreas da maioria dos reservatórios recentemente criados tornam-se rapidamente anóxicas devido às altas taxas de decomposição da matéria orgânica. Tais zonas anóxicas são ambientes ideais para a atividade da bactéria sulfato-redutora, a qual é obrigatoriamente anaeróbia e, provavelmente, um dos mais importantes metiladores de Hg. Além disso, o aumento da metilação microbial também está associado ao aumento da temperatura, observado na maioria dos reservatórios (Bodaly et al., 1997).

Outro processo que contribui para os altos níveis de metilmercúrio é a diminuição nas taxas de fotodegradação deste composto, devido à diminuição na penetração de luz em reservatórios, resultante de altas concentrações de sólidos e matéria orgânica em suspensão (Bodaly et al., 1997).

Dessa forma, a construção dos reservatórios leva ao aumento nos níveis de metilmercúrio na água e nos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, como insetos (Tremblay et al., 1998a), zooplâncton (Tremblay et al., 1998b) e peixes. Em geral, os níveis de metilmercúrio aumentam nos primeiros anos de inundação e parece que persistem por menos de 10 anos na água e no zooplâncton, mas em peixes podem persistir por 20 a 30 anos (Bodaly et al., 1997). Estudos realizados nos Estados Unidos, Canadá e Escandinávia, mostraram que os níveis de Hg em peixes

foram elevados em reservatórios recém criados e diminuíram significativamente em reservatórios mais velhos, dentro de uma mesma bacia hidrográfica ou área geográfica. Tais estudos também indicaram que a duração dos elevados níveis de Hg em peixes varia em diferentes reservatórios e em diferentes espécies em um mesmo reservatório. Em alguns sistemas os níveis de Hg em peixes voltaram aos níveis pré-inundação em 5-10 anos, enquanto em outros, os altos níveis persistiram por 20-30 anos após a inundação (Verdon et al., 1991).

Porvari (1998) estudou reservatórios da Finlândia que foram inundados entre 1964 e 1980, e observou que os teores de Hg nos peixes aumentaram rapidamente nos primeiros anos após a inundação e ainda permaneceram acima dos níveis basais após 15-25 anos. Por outro lado, Ikingura & Akagi (2003) avaliaram os níveis de Hg em reservatórios da Tanzânia inundados entre 19 e 35 anos, relatando que as concentrações de Hg total e metilmercúrio nos peixes foram relativamente baixas, atingindo os máximos de 0,263 e 0,261 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido, respectivamente. Os autores argumentaram que, possivelmente, as concentrações de Hg já haviam voltado aos níveis basais, devido à idade dos reservatórios ou ao não favorecimento da bioacumulação nos peixes devido à dinâmica da ciclagem do Hg nos sistemas estudados. A combinação de fatores, tais como, baixos níveis basais de Hg nos sedimentos, baixo conteúdo de matéria orgânica no ambiente semi-árido, luz solar intensa e alta capacidade de ligação do Hg aos solos ricos em ferro, não favoreceram a produção e bioacumulação do Hg nos peixes (Ikingura & Akagi, 2003).

Em ambientes tropicais e, particularmente no Brasil, poucos estudos avaliaram as concentrações de Hg em peixes de reservatórios. Destacam-se os trabalhos realizados no reservatório de Tucuruí (Pará), construído em 1984, o qual apresenta influência do Hg oriundo da mineração de ouro, sendo assim, os altos níveis de Hg nos peixes daquele reservatório são, pelo menos em parte, oriundos das atividades antrópicas praticadas na região (Aula et al., 1995; Porvari, 1995). Já o reservatório Balbina (Amazonas), construído entre 1982 e 1987, não apresenta influências antrópicas em relação ao Hg, sendo que os altos níveis deste elemento detectados nos peixes (0,020 a 1,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) foram considerados resultado do solo e vegetação inundados, e da deposição atmosférica (Kehrig et al., 1998).

A Usina Armando Avellanal Leydner (reservatório de Jurumirim) foi o segundo aproveitamento hidroelétrico do Paranapanema, e o início de sua operação data de 1962 (São Paulo, 2000). Portanto, na data da coleta dos peixes o reservatório

tinha cerca de 39 anos. Por outro lado, o reservatório de Salto Grande faz parte da Usina Hidroelétrica de Americana, a qual entrou em funcionamento no ano de 1949 (São Paulo, 2000). Sendo assim, observa-se que nesses dois reservatórios com pelo menos 13 anos de diferença no tempo de inundação, os níveis de Hg nos peixes foram bem diferentes. Além disso, os resultados obtidos neste estudo indicaram que as condições físico-químicas do reservatório de Jurumirim continuam favorecendo o acúmulo de metilmercúrio em peixes, mesmo após cerca de 39 anos de inundação. Ressalta-se aqui a necessidade de novos estudos nesse sistema, uma vez que neste trabalho foram analisados apenas 28 peixes de Jurumirim. Os dados aqui apresentados servem de referência e de suporte para que novos estudos sejam realizados. No entanto, maior número de amostragens faz-se necessário para a confirmação ou não da situação discutida.

Do ponto de vista de saúde pública, os peixes carnívoros amostrados no reservatório de Jurumirim excederam os limites máximos de Hg estabelecidos pelas legislações brasileira e americana ($1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido - ANVISA, 1998; *Food and Drug Administration* - FDA, 2000). Considerando a média de metilmercúrio obtida ($1,04 \pm 0,51 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido), é possível calcular a quantidade de peixe que pode ser consumida com segurança pela população, segundo os valores adotados pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2001b). Para uma pessoa adulta com peso em torno de 70 kg, o consumo seguro de peixes seria de cerca de 200 g por mês. Esse cálculo é baseado na dose de referência para ingestão segura de metilmercúrio de $0,1 \mu\text{g}$ de metilmercúrio por kg de peso corporal por dia (RfD: $0,1 \mu\text{g.kg}^{-1}\text{-d}$). O EPA ainda recomenda que para mulheres grávidas ou em fase de amamentação e crianças, esse valor deva ser revisado, uma vez que tal parcela da população é mais susceptível aos efeitos do metilmercúrio.

Somente no Estado de São Paulo existem cerca de 73 obras hidráulicas que compreendem barragens, estações elevatórias, usinas hidroelétricas e reservatórios (São Paulo, 2000), sendo estes últimos freqüentemente utilizados para fins de pesca e recreação. Desta forma, a população que se alimenta dos peixes oriundos desses reservatórios pode estar exposta a altos níveis de Hg, principalmente na sua forma mais tóxica, o metilmercúrio. Lacerda & Meneses (1995) já alertaram sobre esse problema, enfatizando a necessidade de estudos abrangentes e políticas de controle da poluição e informação da população sobre os níveis de exposição ao contaminante.

8. CONCLUSÕES

Na avaliação dos níveis de Hg em peixes, recomenda-se que sejam considerados os dados das medidas morfométricas e/ou idade e o hábito alimentar. Análise de Hg total deve ser usada preferencialmente à do metilmercúrio, pois quase todo Hg presente no tecido muscular dos peixes encontra-se na forma de metilmercúrio. Além disso, as análises de Hg total são mais baratas e mais fáceis de serem executadas.

Deve-se considerar também com cuidado os parâmetros biométricos dos bivalves e as variações inter espécies, pois os níveis dos metais variaram de acordo com o tamanho e com as espécies analisadas. A avaliação das concentrações de Cd e Pb em rios pôde ser realizada com sucesso utilizando os bivalves, visto que tais organismos refletiram as concentrações disponíveis no ambiente. Dentre as espécies analisadas, *A. trapesialis*, *F. fossiculifera* e as espécies do gênero *Diplodon* podem ser utilizadas preferencialmente, pois atenderam satisfatoriamente as necessidades da pesquisa.

As bacias do Alto Paranapanema (exceto os peixes do reservatório de Jurumirim), Aguapeí, Peixe e São José dos Dourados apresentaram baixas concentrações de Cd, Pb e Hg. No entanto, recomenda-se que estudos mais aprofundados, considerando maior número de amostragens em vários pontos ao longo dos rios, sejam realizados. Este estudo foi pioneiro na determinação dos níveis de metais nas bacias citadas e poderá ser utilizado para futuras comparações em novas pesquisas.

O rio Mogi-Guaçu, que já foi considerado contaminado por Hg, parece estar se recuperando das contaminações passadas, pois apresentou baixas concentrações do elemento nas amostras analisadas. Por outro lado, o Pb parece ser ainda um

problema naquele rio, uma vez que houve acúmulo do elemento na biota. O mesmo pode ser considerado em relação ao Cd, que apesar de não ter ocorrido em altas concentrações no sedimento e água, acumulou nos bivalves em concentrações superiores às dos animais das demais bacias. As concentrações de Cd encontradas no rio Piracicaba também foram relativamente elevadas no material particulado em suspensão e, apesar de terem ocorrido em baixas concentrações no sedimento, foram maiores que as determinadas nas demais bacias, sugerindo possíveis fontes deste elemento ao rio.

Contudo, a hipótese inicial de trabalho foi confirmada para os elementos Cd e Pb, que ocorreram em maiores concentrações nas bacias mais urbanizadas e industrializadas (Piracicaba e Mogi-Guaçu). Por outro lado, o Hg não apresentou nenhuma tendência significativa, o que sugere ausência de fontes pontuais do elemento nos ambientes estudados. Entretanto, foram observadas altas concentrações de Hg nos peixes carnívoros do reservatório de Jurumirim, no qual recomenda-se que novos estudos sejam realizados, no intuito de entender a dinâmica do elemento em reservatórios tropicais e monitorar os níveis do Hg nos peixes daquele sistema.

Portanto, recomenda-se que os rios Piracicaba e Mogi-Guaçu sejam periodicamente avaliados quanto à presença de Cd e Pb. Os níveis de Hg devem ser estudados mais detalhadamente no reservatório de Jurumirim, e nos demais reservatórios do Estado de São Paulo.

ANEXOS

ANEXO A

Limites de detecção aproximados dos métodos empregados nas determinações de cádmio e chumbo por ETAAS, e mercúrio por AFS, em amostras de água, material particulado em suspensão (MPS), sedimento de fundo, bivalves e peixes.

Amostra	Cd	Pb	Hg
Água - teores dissolvidos	0,04 µg.l ⁻¹	0,8 µg.l ⁻¹	3,5 ng.l ⁻¹
MPS	0,008 µg.g ⁻¹	0,22 µg.g ⁻¹	-
Sedimento de fundo	0,008 µg.g ⁻¹	0,22 µg.g ⁻¹	2,5 ng.g ⁻¹
Bivalves / Peixes	0,005 µg.g ⁻¹	0,08 µg.g ⁻¹	4,7ng.g ⁻¹

ANEXO B

Correlações de Pearson entre o logaritmo do peso úmido do tecido mole dos bivalves e das concentrações de cádmio ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) determinadas nas amostras. Nível de significância 5%. n= número de amostras.

ANEXO C

Correlações de Pearson entre o logaritmo do peso úmido to tecido mole dos bivalves e das concentrações de chumbo ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) determinadas nas amostras. Nível de significância 5%. n= número de amostras.

Anodontites trapesialis

$$\text{Pb} = 2,69 - 0,50 * \text{Peso}$$

$$r = -0,71 \quad n = 30$$

Diplodon fontaineanus

$$\text{Pb} = 0,36 + 0,82 * \text{Peso}$$

$$r = 0,53 \quad n = 16$$

ANEXO D

Correlações de Pearson entre o logaritmo do peso úmido do tecido mole dos bivalves e das concentrações de mercúrio ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) determinadas nas amostras. Nível de significância 5%. n= número de amostras.

Anodontites trapesialis

$\text{Hg} = -1,99 - 0,34 * \text{Peso}$

$r = -0,61 \quad n = 30$

Diplodon fontaineanus

$\text{Hg} = -0,73 - 0,45 * \text{Peso}$

$r = -0,70 \quad n = 16$

ANEXO E

Correlações de Pearson entre o comprimento padrão (CP) e peso total do peixe Saicanga com as concentrações de mercúrio ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) determinadas no tecido muscular. Nível de significância 5%.
n= número de amostras.

Saicanga - *Cynopotamus humeralis*

$$\text{Hg} = -1,42 + 0,10 * \text{CP}$$

$$r = 0,63 \quad n = 19$$

$$\text{Hg} = 0,07 + 0,004 * \text{Peso}$$

$$r = 0,68 \quad n = 19$$

ANEXO F

Correlações de Pearson entre o comprimento padrão (CP) e peso total do peixe Tabarana com as concentrações de mercúrio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido) determinadas no tecido muscular. Nível de significância 5%.

n= número de amostras.

Tabarana - *Salminus hilarii*

$$\text{Hg} = -2,09 + 0,09 * \text{CP}$$

$$r = 0,93 \quad n = 7$$

$$\text{Hg} = -0,49 + 0,002 * \text{Peso}$$

$$r = 0,85 \quad n = 7$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAYCHI, J.K.; MUSTAFA, Y.Z. The asiatic clam *Corbicula fluminea*: an indicator of trace metal pollution in the Shatt al-Arab River, Iraq. **Environmental Pollution**, v.54, p.109-122, 1988.
- ADAMI, G.; ALEFFI, F.; BARBIERI, P.; FAVRETTO, A.; PREDONZANI, S.; REISENHOFER, E. Bivalves and heavy metals in polluted sediments: a chemometric approach. **Water, Air and Soil Pollution**, v.99, p.615-622, 1997.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. 1998. http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm. (22 mai. 2001).
- ALLEN-GIL, S.M.; MARTYNOV, V.G. Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromus fish from the Pechora River, Northern Russia. **The Science of the Total Environment**, v.160/161, p.653-659, 1995.
- ALLEN-GIL, S.M.; GUBALA, C.P.; LANDERS, D.H.; LASORSA, B.K.; CRECELIUS, E.A.; CURTIS, L.R. Heavy metal accumulation in sediment and freshwater fish in U.S. Artic Lakes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.4, p.733-741, 1997.
- ALHO, C.J.R.; VIEIRA, L.M. Fish and wildlife resources in the Pantanal wetlands of Brazil and potential disturbances from the release of environmental contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.1, p.71-74, 1997.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie Academic & Professional, 1993. 291p.
- AMUNDSEN, P.A.; STALDVIK, F.J.; LUKIN, A.A.; KASHULIN, N.A.; POPOVA, O.A.; RESHETNIKOV, Y.S. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. **The Science of the Total Environment**, v.201, p.211-224, 1997.
- ARRIBÉRE, M.A.; RIBEIRO GUEVARA, S.; SÁNCHEZ, R.S.; GIL, M.I.; ROMÁN ROSS, G.; DAURADE, L.E.; FAJON, V.; HORVAT, M.; ALCALDE, R.; KESTELMAN, A.J. Heavy metals in the vicinity of a chlor-alkali factory in the upper Negro River ecosystem, Northern Patagonia, Argentina. **The Science of the Total Environment**, v.301, p.187-203, 2003.

- AULA, I.; BRAUNSCHEWEILER, H.; MALIN, I. The watershed flux of mercury examined with indicators in the Tucuruí reservoir in Pará, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.175, p.97-107, 1995.
- AVELAR, W.E.P.; ROMA, F.; LONGO, L.L. Poluição por metais pesados na bacia do rio Sapucaí-Mirim (Nordeste de estado de São Paulo), pela indústria do couro. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v.40, n.1, p.205-212, 1997.
- AVELAR, W.E.P.; MANTELATTO, F.L.M.; TOMAZELLI, A.C.; SILVA, D.M.L.; SHUHAMA, T.; LOPES, J.L.C. The marine mussel *Perna perna* (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.118, p.65-72, 2000.
- AXTMANN, E.V.; LUOMA, S.N. Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana, U.S.A. **Applied Geochemistry**, v.6, p.75-88, 1991.
- AZCUE, J.M.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; MALM, O. Heavy metals in drinking waters from the Paraíba do Sul - Guandu River System, Rio de Janeiro State, Brazil. **Water Science and Technology**, v.19, n.7, p.1181-1183, 1987.
- BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W.H. Ferman and Company, 1995. 484p.
- BALLESTER, M.V.; MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P.B. Effects of increasing organic matter loading on the dissolved O₂, free dissolved CO₂ and respiration rates in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. **Water Research**, v.33, n.9, p.2119-2129, 1999.
- BALOGH, S.; MEYER, M.; JOHNSON, K. Diffuse and point source mercury inputs to the Mississippi, Minnesota, and St. Croix Rivers. **The Science of the Total Environment**, v.213, p.109-113, 1998.
- BAPTISTA-NETO, J.A.; SMITH, B.J.; McALLISTER, J.J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v.109, p.1-9, 2000.
- BARAK, N.A.E.; MASON, C.F. Heavy metals in water, sediment and invertebrates from rivers in Eastern England. **Chemosphere**, v.19, n.10/11, 1709-1714, 1989.
- BARBOSA, A.C.; BOISCHIO, A.A.; EAST, G.A.; FERRARI, I.; GONÇALVES, A.; SILVA, P.R.M.; DACRUZ, T.M.E. Contamination in the Brazilian Amazon - environmental, and occupational aspects. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.80, n.1-4, p.109-121, 1995.
- BARBOSA, A.C.; SOUZA, J.; DOREA, J.G.; JARDIM, W.F.; FADINI, P.S. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.45, n.2, p.235-246, 2003.

- BARCELLOS, C.C.; FERNANDES, H.M.; AZEVEDO, L.P. The role of the Arroio Pavuna River in the transport of particulate heavy metals to Jacarepaguá Lagoon, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.75, p.211-223, 1988.
- BARRON, M.G. Bioaccumulation and bioconcentration in aquatic organisms. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON, Jr.G.A.; CAIRNS, Jr.J. (Ed.) **Handbook of ecotoxicology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. cap.30, p.652-666.
- BEDFORD, J.W.; ROELOFS, E.W.; ZABIK, M.J. The freshwater mussel as a biological monitor of pesticide concentration in a lotic environment. **Limnology and Oceanography**, v.13, n.1, p.118-126, 1968.
- BENJAMIN, M.M.; HONEYMAN, B.D. Heavy metals. In: BUTCHER, S.S.; CHARLSON, R.J.; ORIAN, G.H.; WOLFE, G.V. (Ed.) **Global biogeochemical cycles**. London: Academic Press, 1992. 379p.
- BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C.; SOUZA, T.M.C.; LACERDA, L.D. Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajos river basin, Para state, Amazon, Brazil: a screening approach. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.59, n.2, p.194-201, 1997a.
- BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C.; SANTOS, T.J.S.; SOUZA, T.M.C.; LACERDA, L.D. Fish contamination and human exposure to mercury in Tartarugalzinho River, Amapa State, Northern Amazon, Brazil. A screening approach. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.97, n.1/2, p.9-15, 1997b.
- BILOS, C.; COLOMBO, J.C.; PRESA, M.J.R. Trace metals in suspended particles, sediments and asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Pollution**, v.99, p.1-11, 1998.
- BIRCH, G.F.; TAYLOR, S.E.; MATTHAI, C. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. **Environmental Pollution**, v.113, p.357-372, 2001.
- BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. Production of organic mercury from Hg⁰: experiments using microcosms. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.244-248, 2003.
- BLOOM, N.S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. **Canadian Journal of fisheries and aquatic science**, v.49, p.1010-1017, 1992.
- BODALY, R.A.; ST. LOUIS, V.L.; PATERSON, M.J.; FUDGE, R.J.P.; HALL, B.D.; ROSENBERG, D.M.; RUDD, J.W.M. Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.) **Metals ions in biological system: mercury and its effects on environment and biology**. New York: Marcel Dekker, 1997. v.34, cap.9, p.259-287.

- BOLDRINI, C.V.; PÁDUA, H.B.; PEREIRA, D.N.; RESENDE, E.K.; JURAS, AA. Contaminação por Hg nos rios Mogi-Guaçu e Pardo (SP). **Revista DAE**, v.135, p.106-117, 1983.
- BOUDAU, A.; RIBEYRE, F. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.) **Metals ions in biological system: mercury and its effects on environment and biology**. New York: Marcel Dekker, 1997. v.34, cap.10, p.289-319.
- BRABO, E.S.; SANTOS, E.O.; JESUS, I.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; FAIAL, K.F. Mercury contamination of fish and exposures of an indigenous community in Para State, Brazil. **Environmental Research Section A**, v.84, p.197-203, 2000.
- BRAGA, B.; PORTO, M.; TUCCI, C.E.M. Monitoramento de quantidade e qualidade das águas. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, L.G. (Ed.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999. cap.19, p.637-651.
- BROOKS, R.R.; RUMSBY, M.G. The biogeochemistry of trace element uptake by some New Zeland bivalves. **Limnology and Oceanography**, v.10, n.4, p.521-527, 1965.
- BRÜGMANN, L. Metals in sediments and suspended matter of the river Elbe. **The Science of the Total Environment**, v.159, p.53-65, 1995.
- BUDAVARI, S.; O'NEIL, M.J.; SMITH, A.; HECKELMAN, P.E. (Ed.) **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. 11. ed. Rahway: Merck & Co. Inc, 1989. p.245, 851, 927.
- BUTLER, P.A. Influence of pesticides on marine ecosystems. **Proceeding of the Royal Society of London, Series B**, v.117, p.321-329, 1971.
- CALLIL, C.T.; JUNK, W.J. Concentração e incorporação de mercúrio por moluscos bivalves *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Castalia ambigua* (Lamarck, 1819) do Pantanal de Poconé-MT, Brasil. **Biociências**, v.7, n.1, p.3-28, 1999.
- CALLIL, C.T.; JUNK, W.J. Aquatic gastropods as mercury indicators in the Pantanal of Poconé region (Mato Grosso, Brasil). **Water, Air, and Soil Pollution**, v.319, p.319-330, 2001.
- CAMUSSO, M.; BALESTRINI, R.; MURIANO, F.; MARIANI, M. Use of freshwater mussel *Dreissena polymorpha* to assess trace metal pollution in the lower River Po (Italy). **Chemosphere**, v.29, n.4, p.729-745, 1994.
- CANADIAN COUNCIL OF ENVIRONMENTAL GUIDELINES - CCEG. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life. 2002. http://www.ccme.ca/assets/pdf/e1_06.pdf. (20 jul. 2003).

- CAPELO, J.L.; LAVILHA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted extraction of cadmium from slurried biological samples for eletrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.13, p.1285-1290, 1998.
- CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the lower Paraíba do Sul river, R.J., Brazil. **Environmental Geology**, v.37, n.4, p.297-302, 1999.
- CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; HANSSEN, 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 Science**, v.55, p.2221-2243, 1998.
- CHEVREUIL, M.; CARRU, A.M.; CHESTERIKOFF, A.; BOËT, P.; TALES, E.; ALLARDI, J. Contamination of fish from different areas of the river Seine (France) by organic (PCB and pesticides) and metallic (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) micropollutants. **The Science of the Total Environment**, v.162, p.31-42, 1995.
- COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI-GUAÇU - CBH-MOGI. **Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu: relatório zero**. 1999. <http://www.sigrh.sp.gov.br>. (15 jun. 2003).
- COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ - CBH-PCJ. **Situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí - UGRHI5**. 2000. <http://www.sigrh.sp.gov.br>. (15 jun. 2003).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CESTESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2001**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2002. 227p. (Série Relatórios).
- COPE, W.G.; BARTSCH, M.R.; RADA, R.G.; BALOGH, S.J.; RUPPRECHT, J.E.; YOUNG, R.D.; JOHNSON, D.K. Bioassessment of mercury, cadmium, polychlorinated biphenyls, and pesticides in the upper Mississippi river with zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). **Environmental Science and Technology**, v.33, n.24, p.4385-4390, 1999.
- CZARNEZKI, J.M. Use of Pochetbook Mussels *Lampsilis ventricosa*, for monitoring heavy metal pollution in an Ozark Stream. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.38, p.641-646, 1987.
- DANIEL, M.H.B.; MONTEBELO, A.A.; BERNARDES, M.C.; OMETTO, J.P.H.B.; CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.V.; BALLESTER, M.V.; VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A. Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the Piracicaba River Basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.136, p.189-206, 2002.

- DePAULA, F.C.F.; MOZETO, A.A. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, v.16, p.1139-1151, 2001.
- DESCHAMPS, E.; MOREIRA, R.; MATTOS, S.; WERNECK, G. Pesquisa da contaminação por mercúrio em garimpo do Estado de Minas Gerais, seus impacto na saúde e no meio ambiente. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2003. <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsea/fulltext/text.pdf>. (19 set. 2003).
- DOMAGALSKI, J. Occurrence and transport of total mercury and methyl mercury in the Sacramento River basin, California. **Journal of Geochemical Exploration**, v.64, p.277-291, 1998.
- DOREA, J.G.; MOREIRA, M.B.; EAST, G.; BARBOSA, A.C. Selenium and mercury concentrations in some fish species of the Madeira River, Amazon Basin, Brazil. **Biological Trace Element Research**, v.65, n.3, p.211-220, 1998.
- DUFFS, J.H. "Heavy metals" – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n.5, p.793-807, 2002.
- DUNNE, T.; LEOPOLD, L.B. **Water in the Environmental Planning**. San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1978. 818p.
- ELBAZ-POULICHET, F.; SEYLER, P.; BOURGOIN-MAURICE, L.; GUYOT, J-L.; DUPUY, C. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). **Chemical Geology**, v.157, p.319-334, 1999.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Ambient water quality criteria for mercury**. Washington: US EPA, Criteria and Standards Division, 1985. (Report EPA-440/5-84-026).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **2001 update of ambient water quality criteria for cadmium**. Washinton: Office Water, 2001a. 159p. <http://www.epa.gov/waerscience/criteria/aqualife/cadmium/cad2001upd.pdf>. f. (05 ago. 2003).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Mercury update: impact on fish advisories**. Fact Sheet EPA-823-F01-011. 2001b. <http://www.epa.gov/ost/fishadvice/mercupd.pdf>. (12 set. 2002).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **National sediment quality survey**. Appendix D. Screening values for chemicals evaluated. 2003. http://www.epa.gov/ostwater/cs/vol1/appdx_d.pdf. (20 jul. 2003).
- FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. **The Analyst**, v.125, p.549-551, 2000.
- FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. Is the Negro River basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **The Science of the Total Environment**, v.275, n.1/3, p.71-82, 2001.

- FAGIOLI, F.; LOCATELLI, C.; LANDI, S. Heavy metals in the Goro Bay: sea water, sediments and mussels. **Annali di Chimica**, v.84, p.129-140, 1994.
- FALÓTICO, M.H.B. Distribuição das concentrações de metais pesados em água, matéria em suspensão e sedimento de fundo na bacia do rio Piracicaba/SP. Piracicaba, 2001. 92p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- FARRINGTON, J.W. Bivalves as sentinels of coastal chemical pollution: The Mussel (and oyster) Watch. **Oceans**, v.20, n.2, p.18-29, 1983.
- FERNANDES, H.M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. **Environmental Pollution**, v.97, n.3, p.317-325, 1997.
- FERNANDES, H.M.; CONTI, L.F.C.; PATCHINEELAM, S.R. An assessment of the pollution of heavy metals in Jacarepaguá Basin, Rio de Janeiro, Brazil - a statistical approach. **Environmental Technology**, v.15, n.1, p.87-94, 1994a.
- FERNANDES, H.M.; BIDONE, E.D.; VEIGA, L.H.S.; PATCHINEELAM, S.R. Heavy metal pollution assesment in the Coastal Lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v.85, p.259-264, 1994b.
- FOLSOM, T.R.; YOUNG, D.R. Silver-110m and Cobalt-60 in oceanic and coastal organisms. **Nature**, v.206, p.803-806, 1965.
- FOLSOM, T.R.; YOUNG, D.R.; JOHNSON, J.N.; PILLAI, K.C. Manganese-54 and Zinc-65 in coastal organisms of California. **Nature**, v.200, p.327-329, 1963.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION – FDA. **Action levels for poisonous or deleterious substances in human food and animal feed**. Industry activities staff booklet, 2000. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/fdaact.html>. (02 out. 2003).
- FOSTER, R.B.; BATES, J.M. Use of Freshwater mussels to monitor point source industrial discharges. **Environmental Science and Technology**, v.12, n.8, p.958-962, 1978.
- FOSTER, I.D.L.; CHARLESWORTH, S.M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. **Hydrological Processes**, v.10, p.227-261, 1996.
- FOSTIER, A.H.; FORTI, M.C.; GUIMARÃES, J.R.D.; MELFI, A.J.; BOULET, R.; ESPIRITO SANTO, C.M.; KRUG, F.J. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). **The Science of the Total Environment**, v.260, p.201-211, 2000.
- FÖRSTNER, U. Metal speciation – general concepts and applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.51, p.5-23, 1993.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. New York: Springer-Verlag, 1983. 486p.

- FRIEDL, G.; WÜEST, A. Disrupting biogeochemical cycles - consequences of damming. **Aquatic Sciences**, v.64, p.55-65, 2002.
- GARBARINO, J.R.; HAYES, H.C.; ROTH, D.A.; ANTWEILER, R.C.; BRINTON, T.I.; TAYLOR, H.E. **Heavy metals in the Mississippi River**. Reston: US Geological Survey, 1995. (Circular, 1133).
- GASPARON, M. Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. **Environmental Geology**, v.36, n.3/4, p.207-214, 1998.
- GATTI, L.V.; MOZETO, A.A.; ARTAXO, P. Trace elements in lake sediments measured by the PIXE technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.150, p.298-305, 1999.
- GOLDWATER, L.J. Mercury in the environment. **Scientific American**, v.224, n.5, p.15-21, 1971.
- GONÇALVES, E.P.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; MOUVET, C. Sediment and aquatic mosses as pollution indicators for heavy metals in the Ave River basin (Portugal). **The Science of the Total Environment**, v.114, p.7-24, 1992.
- GONÇALVES, E.P.R.; SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cávado River basin (Portugal). **The Science of the Total Environment**, v.142, p.143-156, 1994.
- GUIMARÃES, J.R.D.; MEILI, M.; HYLANDER, L.D.; SILVA, E.D.E.; ROULET, M.; MAURO, J.B.N.; LEMOS, R.A. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. **The Science of the Total Environment**, v.261, n.1-3, p.99-107, 2000.
- GURRIERI, J.T. Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in the upper Stillwater River basin, Montana. **Journal of Geochemical Exploration**, v.64, p.83-100, 1998.
- HAMEED, P.S.; RAJ, A.I.M. Freshwater mussel, *Lamellidens marginalis* (Lamarck) (Mollusca: Bivalvia: Unionidae) as an indicator of river pollution. **Chemistry and Ecology**, v.4, p.57-64, 1990.
- HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. **Critical Reviews in Toxicology**, v.25, n.1, p.1-24, 1995.
- HATJE, V.; BIDONE, E.D.; MADDOCK, J.L. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos River, Rio Grande do Sul State, South Brazil. **Environmental Technology**, v.19, n.5, p.483-487, 1998.
- HEATH, A.G. **Water pollution and fish physiology**. Boca Raton: CRC Press, 1987. 245p.

- HICKEY, C.W.; ROPER, D.S.; BUCKLAND, S.J. Metal concentrations of resident and transplanted freshwater mussels *Hyridella menziesi* (Unionacea: Hyriidae) and sediments in the Waikato River, New Zealand. **The Science of the Total Environment**, v.175, p.163-177, 1995.
- HIRNER, A.V.; KRITSOTAKIS, K.; TOBSCHALL, H.J. Metal-organic associations in sediments – I. Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. **Applied Geochemistry**, v.5, p.491-505, 1990.
- HOLLIS, L.; BURNISON, K.; PLAYLE, R.C. Does the age of metal-dissolved organic carbon complexes influence binding of metals to fish gills? **Aquatic Toxicology**, v.35, p.253-264, 1996.
- HUGGETT, D.B.; STEEVENS, J.A.; ALLGOOD, J.C.; LUTKEN, C.B.; GRACE, C.A.; BENSON, W.H. Mercury in sediment and fish from north Mississippi lakes. **Chemosphere**, v.42, p.923-929, 2001.
- HURLEY, P.J.; BENOIT, J.M.; BABIARZ, C.L.; SHAFER, M.M.; ANDREN, A.W.; SULLIVAN, J.R.; HAMMOND, R.; WEBB, D.A. Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. **Environmental Science and Technology**, v.29, p.1867-1875, 1995.
- HURLEY, J.P.; COWELL, S.E.; SHAFER, M.M.; HUGHES, P.E. Tributary loading of mercury to lake Michigan: importance of seasonal events and phase partitioning. **The Science of the Total Environment**, v.213, p.129-137, 1998.
- HYLANDER, L.D.; PINTO, F.N.; GUIMARÃES, J.R.D.; MEILI, M.; OLIVEIRA, L.J.; CASTRO E SILVA, E. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal Brazil: influence of season and water parameters. **The Science of the Total Environment**, v.261, p.9-20, 2000a.
- HYLANDER, L.D.; MEILI, M.; OLIVEIRA, L.J.; CASTRO E SILVA, E.; GUIMARÃES, J.R.D.; ARAUJO, D.M.; NEVES, R.P.; STACHIW, R.; BARROS, A.J.P.; SILVA, G.D. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. **The science of the total environment**, v.260, p.97-107, 2000b.
- IKINGURA, J.R.; AKAGI, H. Total mercury and methylmercury levels in fish from hydroelectric reservoirs in Tanzânia. **The Science of the Total Environment**, v.304, p.355-368, 2003.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Senso 2000**. Brasília, 2000. <http://www.ibge.gov.br>. (27 jun. 2003).
- ISKANDAR, I.K.; SYERS, J.K.; JACOBS, L.W.; KEENEY, D.R.; GILMOUR, J.T. Determination of total mercury in sediments and soils. **Analyst**, v.97, p.388-393, 1972.

- KARGIN, F. Metal concentrations in tissues of the freshwater fish *Capoeta barroisi* from the Seyhan River (Turkey). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.60, p.822-828, 1998.
- KEHRIG, H.A.; MALM, O.; AKAGI, H.; GUIMARÃES, J.R.D.; TORRES, J.P.M. Methylmercury in fish and hair samples from the Balbina reservoir, Brazilian Amazon. **Environmental Research, Section A**, v.77, p.84-90, 1998.
- KÖCK, G.; HOFER, R.; WÖGRATH, S. Accumulation of trace metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in Arctic char (*Salvelinus alpinus*) from oligotrophic Alpine lakes: relation to alkalinity. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science**, v.52, p.2367-2376, 1995.
- KRAAK, M.H.S.; SCHOLTEN, M.C.TH.; PEETERS, W.H.M.; KOCK, W.C.H.R. de. Biomonitoring of heavy metals in the Western European Rivers Rhine and Meuse using the freshwater Mussel *Dreissena polymorpha*. **Environmental Pollution**, v.74, p.101-114, 1991.
- KRUSCHE, A.V.; CARVALHO, F.P.de; MORAES, J.M.de; CAMARGO, P.B. de; BALLESTER, M.V.R.; HORNINK, S.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L. Spatial and temporal water quality variability in the Piracicaba River Basin, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v.33, n.5, p.1117-1123, 1997.
- KRUSCHE, A.V.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P.B.; BALLESTER, M.V.; TRUMBORE, S.E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). **Water Research**, v.36, n.11, p.2743-2752, 2002.
- LACERDA, L.D. Trace metals distribution in sediment profile from remote Lakes in the Pantanal Swamp, Central Brazil. **Geochimica Brasil**, v.6, n.2, p.103-109, 1992.
- LACERDA, L.D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, v.20, n.2, p.196-199, 1997.
- LACERDA, L.D. Updating global Hg emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. **Environmental Geology**, v.43, p.308-314, 2003.
- LACERDA, L.D.; MENEZES, C.F. O mercúrio e a contaminação de reservatórios no Brasil. **Ciência Hoje**, v.19, n.110, p.34-39, 1995.
- LACERDA, L.D.; MARINS, R.V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, p.223-229, 1997.
- LACERDA, L.D.; SALOMONS, W. Mercury contamination from new world gold and mine tailings. In: EBINGHAUS, R.; TURNER, R.R.; LACERDA, L.D.; VASILIEV, O.; SALOMONS, W. (Ed.) **Mercury contaminated sites**. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 552p.

- LACERDA, L.D.; GONÇALVES, G.O. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. **Marine Chemistry**, v.76, p.47-58, 2001.
- LACERDA, L.D.; DEPAULA, F.C.F.; OVALLE, A.R.C.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira River watershed, Amazon, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.97-8, p.525-530, 1990.
- LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J.; FEVRIER, D. Mercury distribution and reactivity in waters of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.12, n.1, p.93-98, 2001.
- LAWSON, N.M.; MASON, R.P.; LAPORTE, J.M. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake bay tributaries. **Water Resources**, v.35, n.2, p.501-515, 2001.
- LEADY, B.S.; GOTTGENS, J.F. Mercury accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal. **Wetlands ecology and management**, v.9, p.349-361, 2001.
- LEBEL, J.; ROULET, M.; MERGLER, D.; LUCOTTE, M.; LARRIBE, F. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian populations. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.97, p.31-44, 1997.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.-C.; LYONS, W.B.; WARWICK, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? **The Science of the Total Environment**, v.260, p.87-96, 2000.
- LENZI, E.; LUCHESE, E.B.; FAVERO, L.O.B.; DA SILVA, A.S. Copper environmental dynamic in the alluvial plain of the Parana River, Porto Rico region, Parana, Brazil. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v.40, n.3, p.760-770, 1997.
- LIMA, A.P.S.; MÜLLER, R.C.S.; SARKIS, J.E.S.; ALVES, C.N.; BENTES, M.H.S.; BRABO, E.; SANTOS, E.O. Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. **Environmental Research Section A**, v.83, p.117-122, 2000.
- LIMA, E.D.; BARBOSA JUNIOR, F.; KRUG, F.J.; GUAITA, U. Tungsten-rhodium permanent chemical modifier for lead determination in digests of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.1601-1605, 1999a.
- LIMA, E.D.; KRUG, F.J.; FERREIRA, A.T.; BARBOSA JUNIOR, F. Tungsten-rhodium permanent chemical modifier for cadmium determination in fish slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.14, p.269-274, 1999b.

- LINDE, A.R.; ARRIBAS, P.; SANCHEZ-GALAN, S.; GARCIA-VAZQUEZ, E. Eel (*Anguilla anguilla*) and Brown Trout (*Salmo trutta*) target species to assess the biological impact of trace metal pollution in freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.31, p.297-302, 1996.
- LOGAR, M.; HORVAT, M.; FALNOGA, I.; STIBILJ, V. A methodological study of mercury speciation using Dogfish liver CRM (Dolt-2). **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.366, p.453-460, 2000.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, v.25, n.5, p.753-756, 2002.
- MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. **Environmental Research**, v.77, n.2, p.73-78, 1998.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; AZCUE, J.M. Transport and availability of heavy metals in the Paríaba do Sul - Guandu River System, Rio de Janeiro State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.75, n.2/3, p.201-209, 1988.
- MALM, O.; BRANCHES, F.J.P.; AKAGI, H.; CASTRO, M.B.; PFEIFFER, W.C.; HARADA, M.; BASTOS, W.R.; KATO, H. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós River basin, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.175, p.141-150, 1995a.
- MALM, O.; CASTRO, M.B.; BASTOS, W.R.; BRANCHES, F.J.P.; GUIMARÃES, J.R.D.; ZUFFO, C.E.; PFEIFFER, W.C. An assessment of Hg pollution in different goldmining areas, Amazon Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.175, p.127-140, 1995b.
- MALM, O.; GUIMARÃES, J.R.D.; CASTRO, M.B.; BASTOS, W.R.; VIANA, J.P.; BRANCHES, F.J.P.; SILVEIRA, E.G.; PFEIFFER, W.C. Follow-up of mercury levels in fish, human hair and urine in the Madeira River and Tapajós basins, Amazon, Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v.97, p.45-51, 1997.
- MANLY, R.; GEORGE, W.O. The occurrence of some heavy metals in populations of the freshwater mussel *Anodonta anatina* (L.) from the River Thames. **Environmental Pollution**, v.14, p.139-154, 1977.
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; PARAQUETTI, H.H.M.; PAIVA, E.C. de; VILLAS BOAS, R.C. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.61, p.57-64, 1998.
- MARJANOVIC, P.; MILORADOV, M.; CUKIC, Z. Heavy metals in the Danube River Yugoslavia. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Ed.) **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin: Springer, 1995. cap.18, p.301-321.

- MARTINELLI, L.A.; FERREIRA, J.R.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, R.L. Mercury contamination in the Amazon: a global rush consequence. **Ambio**, v.17, n.4, p.252-254, 1988.
- MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.V.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.; OMETTO, J.P.H.B. Landcover changes and $\delta^{13}\text{C}$ composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba river basin (Southeast region of Brazil). **Limnology and Oceanography**, v.44, n.7, p.1826-1833, 1999a.
- MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.; FERRAZ, E.S.; MORAES, J.M.; BALLESTER, M.V. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.110, n.1/2, p.67-79, 1999b.
- MARTINELLI, L.A.; SILVA, A.M.; CAMARGO, P.B.; MORETTI, L.R.; TOMAZELLI, A.C.; SILVA, D.M.L.; FISCHER, E.G.; SONODA, K.C.; SALOMÃO, M.S.M.B. Levantamento das cargas orgânicas lançadas nos rios do Estado de São Paulo. **Biota Neotropica**, v.2, n.2, 2002. <http://www.biotaneotropica.org.br>. (13 dez. 2002).
- MASON, R.P.; SULLIVAN, K.A. Mercury and methylmercury transport through an urban watershed. **Water Research**, v.32, n.2, p.321-330, 1998.
- MASON, R.P.; FITZGERALD, W.F.; MOREL, F.M.M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. **Geochica et Cosmochimica Acta**, v.58, p.3191-3198, 1994.
- MASON, R.P.; LAPORTE, J.-M.; ANDRES, S. Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.38, p.283-297, 2000.
- MASTRINE, J.A.; BONZONGO, J.-C.J.; LYONS, W.B. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern U.S.A. **Applied Geochemistry**, v.14, p.147-158, 1999.
- MAURICE-BOURGOIN, L.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J.; COURAU, P. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. **The Science of the Total Environment**, v.260, p.73-86, 2000.
- MELAMED, R.; VILLAS BÔAS, R.C.; GONÇALVES, G.O.; PAIVA, E.C. Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: relative mobility of mercury species. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, p.119-124, 1997.
- MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F. Composto de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química nova**, v.23, n.4, p.487-495, 2000.

- MILLER-IHLI, N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.3, p.73-81, 1988.
- MILLER-IHLI, N.J. Solid analysis by GFAAS. **Analytical Chemistry**, v.64, n.20, p.964-968, 1992.
- MILLER-IHLI, N.J. Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.345, p.482-489, 1993.
- MILLER-IHLI, N.J. Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.9, p.1129-1134, 1994.
- MISKIMMIN, B.M.; RUDD, J.W.M.; KELLY, C.A. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science**, v.49, p.17-22, 1992.
- MOLISANI, M.M. Geoquímica de metais pesados associados ao sedimento de fundo da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul, R.J. Rio de Janeiro, 1999. 64p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V. Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul River and estuary, R.J., Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.63, p.682-690, 1999.
- MORAES, L.A.F. de; LENZI, E.; LUCHESE, E.B. Relation between total mercury and some variables in three subsystems of the Parana River floodplain. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v.40, n.3, p.536-547, 1997a.
- MORAES, L.A.F. de; LENZI, E.; LUCHESE, E.B. Mercury in two fish species from the Parana River floodplain, Parana, Brazil. **Environmental Pollution**, v.98, n.1, p.123-127, 1997b.
- NEUMANN, C.M.; KAUFFMAN, K.W.; GILROY, D.J. Methylmercury in fish from Owyhee reservoir in southeast Oregon: scientific uncertainty and fish advisories. **The Science of the Total Environment**, v.204, p.205-214, 1997.
- NOMENCLATURE, Symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. 2. data interpretation. **Spectrochimica Acta Part B**, v.33, p.242-245, 1978.
- NRIAGU, J.O. A history of global metal pollution. **Science**, v.272, p.223-224, 1996.
- OMETTO, J.P.B.; MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.; GESSNER, A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; WILLIAMS, M. Effects of land use on water chemistry and macroinvertebrates in two streams of the Piracicaba river basin, southeast Brazil. **Freshwater Biology**, v.44, p.327-337, 2000.

- PACYNA, J.M.; PACYNA, E.G.; STEENHUISEN, F.; WILSON, S. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. **Atmospheric Environment**, v.37, p.109-117, 2003. Supplement 1.
- PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L.; TEIXEIRA, E.C. Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, n.2/3, p.133-143, 1997.
- PESTANA, M.H.D.; LECHLER, P.; FORMOSO, M.L.L.; MILLER, J. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, southern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.13, p.537-547, 2000.
- PERAZA, M.A.; FIERRO-AYALA, F.; BARBER, D.S.; CASAREZ, E.; RAEL, L.T. Effects of micronutrients on metal toxicity. **Environmental Health Perspectives**, v.106, n.1, p.203-216, 1998.
- PETTINE, M.; BIANCHI, M.; MARTINOTTI, W.; MUNTAU, H.; RENOLDI, M.; TARTARI, G. Contribution of the Lambro River to the total pollutant transport in the Po watershed (Italy). **The Science of the Total Environment**, v.192, p.275-297, 1996.
- PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; DE LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS W.R. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. **Forest Ecology and Management**, v.38, n.3/4, p.239-245, 1991.
- PHILLIPS, D.J.H.; RAINBOW, P.S. **Biomonitoring of trace aquatic contaminants**. London: Chapman & Hall, 1994. 371p.
- PIRRONE, N.; KEELER, G.J.; NRIAGU, J.O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v.30, n.7, p.2981-2987, 1996.
- PORVARI, P. Mercury levles of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Mojú in Amazonia, in the state of Pará, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.175, p.109-117, 1995.
- PORVARI, P. Development of fish mercury concentrations in finnish reservoirs form 1979 to 1994. **The Science of the Total Environment**, v.213, p.279-290, 1998.
- PS ANALYTICAL. **Method for total mercury in drinking, surface, ground, industrial & domestic waste waters and saline waters**. Methods of analysis. Kent: Manual PSAnalytical Ltda., 1995.
- PURVES, D. **Trace-element contamination of the environment**. Amsterdam: Elsevier, 1985. 243p.

- QUEVAUVILLER, Ph.; RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.-F; RUBIO, R.; URE, A.; MUNTAU, H. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. **The Science of the Total Environment**, v.205, p.223-234, 1997.
- RAINBOW, P.S. Heavy metals in aquatic invertebrates. In: BEYER, W.N.; HEINZ, G.H.; REDMON-NORWOOD, A.W. (Ed.) **Environmental contaminants in wildlife**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1996. cap.18, p.405-425.
- REBOUÇAS, A.C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, L.G. (Ed.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999. cap.1, p.1-37.
- REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, L.G. (Ed.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999. 717p.
- REDMAYNE, A.C.; KIM, J.P.; CLOSS, G.P.; HUNTER, K.A. Methyl mercury bioaccumulation in long-finned eels, *Anguilla dieffenbachia*, from three rivers in Ontago, New Zealand. **The Science of the Total Environment**, v.262, p.37-47, 2000.
- REGO, V.S.; PFEIFFER, W.C.; BARCELLOS, C.C.; REZENDE, C.E.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M. Heavy metal transport in the Acari - São João de Meriti River System, Brazil. **Environmental Technology**, v.14, n.2, p.167-174, 1993.
- REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. Metais pesados em mexilhões (*Perna perna* L.) no litoral do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Biologia**, v.46, n.1, p.239-247, 1986.
- RIETZLER, A.C.; FONSECA, A.L.; LOPES, G.P. Heavy metals in tributaries of Pampulha Reservoir, Minas Gerais. **Brazilian Journal of Biology**, v.61, n.3, p.363-370, 2001.
- RODRIGUES-FILHO, S.; MADDOCK, J.E.L. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, n.2/3, p.231-240, 1997.
- ROMA, F.; LONGO, L.L. Monitoramento de ambientes lóticos e bioensaios preliminares para os metais pesados Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, utilizando os bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* Lamarck, 1819 e *Diplodon rotundus gratus* Wagner, 1827. Ribeirão Preto, 1991. 138p. Monografia (Graduação) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; RHEAULT, I.; TRAN, S.; De FREITOS GOG, Y.G.; FARELLA, N.; SOUZA DO VALE, R.; SOUSA PASSOS, C.J.; De JESUS da SILVA, E.; MERGLER, D.; AMORIM, M. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. **The Science of the Total Environment**, v.213, p.203-211, 1998a.

- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHÉAULT, I.; FARELLA, N.; De JESUS Da SILVA, E.; DEZENECOURT, J.; SOUSA PASSOS, C.-J.; SANTOS SOARES, G.; GUIMARÃES, J.-R.D.; MERGLER, D.; AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.223, p.1-24, 1998b.
- RUTZKE, M.A.; GUTENMANN, W.H.; LISK, D.J.; MILLS, E.L. Toxic and nutrient element concentrations in soft tissues of zebra and quagga mussels from Lakes Erie and Ontario. **Chemosphere**, v.40, p.1353-1356, 2000.
- SALOMÃO, M.S.M.B. Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, R.J. Rio de Janeiro, 1999. 82p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes.
- SALOMÃO, M.S.M.B. Dinâmica da matéria orgânica em rios do Estado de São Paulo apresentando diferentes estágios de perturbação. Piracicaba, 2003. (Projeto de Doutorado FAPESP 00/05583-4).
- SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V. Particulate heavy metal mass balance in the lower Paraíba do Sul river watershed, southeastern, Brazil. **Hydrological Process**, v.15, n.4, p587-593, 2001.
- SALOMÃO, M.S.M.B.; TOMAZELLI, A.C.; SILVA, D.M.L.; SANTOS, D. Heavy metals in tropical small catchments in the state of São Paulo, Brazil: a first step towards the establishment of regional "background" levels. **Journal of Physique IV**, v.107, p.1181-1184, 2003. Suplemento/Apresentado à 12. International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble, 2003/
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, W. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349p.
- SANTOS, E.C.; CÂMARA, V.M.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; LOUREIRO, E.C.B.; MASCARENHAS, A.F.S.; FAYAL, K.F.; SAH FILHO, G.C.; SAGICA, F.E.S.; LIMA, M.O.; HIGUCHI, H.; SILVEIRA, I.M. A contribution to the establishment of reference values for total mercury levels in hair and fish in Amazonia. **Environmental Research Section A**, v.90, p.6-11, 2002.
- SANTOS JUNIOR, D.; BARBOSA, F.; TOMAZELLI, A.C.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; ARRUDA, M.A.Z. Determination of Cd and Pb in food slurries by GFAAS using criogenic grinding for sample preparation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.373, p.183-189, 2002.
- SÃO PAULO. **Relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo**. Plano estadual de recursos hídricos 2000-2003. São Paulo, 2000. <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/r0estadual>. (04 jul. 2003).

- SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. **Estabelecimento de metas ambientais e reenquadramento dos corpos d'água:** Bacia do rio Piracicaba. São Paulo, 1994. 81p.
- SCHETAGNE, R.; DOYON, J-F.; FOURNIER, J-J. Export of mercury downstream from reservoirs. **The Science of the Total Environment**, v.260, p.135-145, 2000.
- SECOR, C.L.; MILLS, E.L.; HARSHBARGER, J.; KUNTZ, H.T.; GUTENMANN, W.H.; LISK, D.J. Bioaccumulation of toxicants, element and nutrient composition, and soft tissue histology of zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from New York State Waters. **Chemosphere**, v.26, n.8, p.1559-1575, 1993.
- SHAFER, M.M.; OVERDIER, J.T.; HURLEY, J.P.; ARMSTRONG, D.; WEBB, D. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.) **Chemical Geology**, v.136, p.71-97, 1997.
- SHI, B.; ALLEN, H.E.; GRASSI, M.T.; HUIZHONG, M. Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Resource**, v.32, p.3756-3764, 1998.
- SILVA, A.M. Mapeamento da cobertura e uso do solo para as Bacias Hidrográficas do Alto Paranapanema, Aguapeí, Peixe/Santo Anastácio e São José dos Dourados, a partir de imagens de satélite. Piracicaba, 2003. (Projeto de Pós-Doutorado FAPESP 00/12939-0).
- SILVA, I.P.; ABATE, G.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.17, p.105-116, 2002.
- SILVA, M.A.L.; REZENDE, C.E. Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.292, p.121-128, 2002.
- SMITH, S.; CHEN, M.H.; BAILEY, R.G.; WILLIAMS, W.P. Concentration and distribution of copper and cadmium in water, sediments, detritus, plants and animals in a hardwater lowland river. **Hydrobiologia**, v.341, p.71-80, 1996.
- SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave River basin (Portugal): multivariate analysis of data. **Environmental Pollution**, v.105, p.311-323, 1999.
- SORENSEN, E.M.B. **Metal poisoning in fish**. Boca Raton: CRC Press, 1991. 374p.
- SPRY, D.J.; WIENER, J.G. Metals bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: a critical review. **Environmental Pollution**, v.71, p.243-304, 1991.
- STONE, M.; DROPPA, I.G. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. **Environmental Pollution**, v.93, n.3, p.353-362, 1996.

- TAVARES, G.A.; FERREIRA, J.R.; MAGALHÃES, C.E.C.; SILVA, N.C.; TADDEI, M.H.T. Mercury in the Moji-Guaçu River Basin, SP-Brazil: the link between marginal lagoons and river contribution, assessed by ^{210}Pb dating profiles. **Ambio**, v.32, n.1, p.47-51, 2003.
- TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v.15, n.2, p.147-154, 1992.
- TEIXEIRA, E.C.; ORTIZ, L.S.; ALVES, M.F.C.C.; SANCHEZ, J.C.D. Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacui, RS, Brazil. **Environmental Geology**, v.41, n.1-2, p.145-154, 2001.
- TESSIER, A.; COUILLARD, Y.; CAMPBELL, P.G.C.; AUCLAIR, J.C. Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*. **Limnology and Oceanography**, v.38, n.1, p.1-17, 1993.
- TOKALIOĞLU, Ş.; KARTAL, Ş.; ELÇİ, L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v.413, p.33-40, 2000.
- TOMAZELLI, A.C.; MARTINELLI, L.A.; AVELAR, W.E.P.; CAMARGO, P.B.; FOSTIER, A.H.; FERRAZ, E.S.B.; KRUG, F.J.; SANTOS, D.JR. Biomonitoring of Pb and Cd in two impacted watersheds in southeast Brazil, using the freshwater mussel *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) (Bivalvia: Mycetopodidae) as a biological monitor. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, n.4, 2003. (no prelo).
- TREMBLAY, A.; CLOUTIER, L.; LUCOTTE, M. Total mercury and methylmercury fluxes via emerging insects in recently flooded hydroelectric reservoirs and a natural lake. **The Science of the Total Environment**, v.219, p.209-221, 1998a.
- TREMBLAY, A.; LUCOTTE, M.; SCHETAGNE, R. Total mercury and methylmercury accumulation in zooplankton of hydroelectric reservoirs in northern Québec (Canada). **The Science of the Total Environment**, v.213, p.307-315, 1998b.
- TUCCI, C.E.M. **Hidrologia - ciência e aplicação**. Porto Alegre: UFRS; Edusp; ABRH, 1993. 943p.
- TUNDISI, J.G.; TUNDISI, T.M.; ROCHA, O. Ecossistemas de águas interiores. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, L.G. (Ed.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999. cap.5, p.153-194.
- URYU, Y.; MALM, O.; THORNTON, I.; PAYNE, I.; CLEARY, D. Mercury contamination of fish and its implications for wildlife of the Tapajós Basin, Brazilian Amazon. **Conservation Biology**, v.15, n.2, p.438-446, 2001.

- VALDOVINOS, C.; FIGUEROA, R.; CID, H.; PARRA, O.; ARAYA, E.; PRIVITERA, S.; OLMOS, V. Transplante de organismos bentonicos entre sistema lentico: refleja la biodisponibilidad de metales traza en el ambiente? **Boletim de la Sociedad Chilena del Quimica**, v.43, p.467-475, 1998.
- VEADO, M.A.R.V.; PINTE, G.; OLIVEIRA, A.H.; REVEL, G. Application of instrumental neutron activation and inductively coupled plasma-mass spectrometry to studying the river pollution in the State of Minas Gerais. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.101-106, 1997.
- VERDON, R.; BROUARD, D.; DEMERS, C.; LALUMIERE, R.; LAPERLE, M.; SCHETAGNER, R. Mercury evolution (1978-1988) in fishes of the La Grande hydroelectric complex, Quebec, Canada. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.56, p.405-417, 1991.
- VIEIRA, L.M.; ALHO, C.J.R.; FERREIRA, G.A.L. Contaminação por mercúrio em sedimento e em moluscos do pantanal, Mato Grosso, Brasil. **Revista brasileira de Zoologia**, v.12, n.3, p.663-670, 1995.
- VILLAR, C.; STRIPEIKIS, J.; D'HUICQUE, L.; TUDINO, M.; TROCCOLI, O.; BONETTO, C. Cd, Cu and Zn concentrations in sediments and the invasive bivalves *Limnoperna fortunei* and *Corbicula fluminea* at the Rio de La Plata basin, Argentina. **Hydrobiologia**, v.416, p.41-49, 1999.
- WATRAS, C.J.; MORRISON, K.A.; BLOOM, N.S. Mercury in remote Rocky Mountain lakes of Glacier National Park, Montana, in comparison with other temperate North American regions. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v.52, p.1220-1228, 1995.
- WATRAS, C.J.; BACH, R.C.; HALVORSEN, S.; HUDSON, R.J.M.; MORRISON, K.A.; WENTE, S.P. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. **The Science of the Total Environment**, v.219, p.183-208, 1998.
- YOUNG, D.R.; FOLSOM, T.R. Loss of Zn⁶⁵ from the California sea-mussel *Mytilus californianus*. **Biological Bulletin, Marine Biological Laboratory**, v.133, p.438-447, 1967.
- ŽÁKOVÁ, Z.; KOČKOVÁ, E. Biomonitoring and assessment of heavy metal contamination of streams and reservoirs in the Dyje/Thaya river basin, Czech Republic. **Water Science and Technology**, v.39, n.12, p.225-232, 1999.

APÊNDICE 1

Correlações significativas entre as concentrações de metais nas amostras de água, material particulado em suspensão (MPS), sedimento de fundo e bivalves, e os parâmetros físico-químicos ambientais. Correlação de Spearman, nível de significância 5%. n = número de amostras.

			r	P	n
Cd tot sed ITA	X	Vazão	0,828	0,04	6
Cd tot sed PEI-2	X	Vazão	0,828	0,04	6
Cd tot sed PAR	X	% Carbono	0,776	0,003	10
Cd tot sed PEI	X	% Carbono	0,979	0,000	10
Cd tot sed AGU	X	% Carbono	0,651	0,021	10
Cd tot sed MOG	X	% Carbono	0,862	0,003	8
Cd tot sed	X	% Carbono	0,433	0,000	61
Cd tot sed	X	% Argila	0,282	0,046	50
Cd tot sed	X	COP	0,608	0,002	22
Cd tot sed	X	Cd MPS	0,430	0,004	42
Cd tot sed	X	% cana-de-açúcar	0,310	0,015	61
% Cd dispon	X	COP	0,576	0,005	22
Cd MPS	X	% cana-de-açúcar	0,390	0,004	51
Cd MPS	X	% area urbana	0,380	0,006	51
Pb tot sed	X	% Carbono	0,578	0,000	61
Pb tot sed	X	% Argila	0,387	0,005	50
Pb tot sed	X	% cana-de-açúcar	0,280	0,029	61
Pb tot sed	X	% área urbana	0,389	0,002	61
Cd Bivalves	X	Cd tot sed	0,720	0,000	25
Cd Bivalves	X	% Cd dispon	0,611	0,001	25
Pb Bivalves	X	Pb tot sed	0,659	0,000	25
Cd Bivalves	X	% área urbana	0,760	0,000	28
Cd Bivalves	X	% cana-de-açúcar	0,881	0,000	28
Pb Bivalves	X	% cana-de-açúcar	0,467	0,012	28
Pb Bivalves	X	Cd Bivalves	0,667	0,000	28

Cd tot sed: concentrações de Cd total no sedimento de fundo; **ITA:** ponto de amostragem do rio Itapetininga (bacia do Alto Paranapanema); **PEI-2:** ponto de amostragem do rio do Peixe; **PAR:** bacia do Alto Paranapanema; **PEI:** bacia do rio do Peixe; **AGU:** bacia do rio Aguapeí; **MOG:** bacia do rio Mogi-Guaçu; **Cd MPS:** concentrações de Cd no material particulado em suspensão; **Pb tot sed:** concentrações de Pb total no sedimento de fundo; **Cd e Pb Bivalves:** concentrações de Cd ou Pb em amostras do bivalve *Corbicula fluminea* coletados nas bacias; **Vazão:** vazão média mensal dos rios estudados; **% Carbono:** porcentagem de carbono na fração menor que 63 µm do sedimento de fundo; **% Argila:** porcentagem de argila do sedimento de fundo; **COP:** porcentagem de carbono orgânico no material particulado; **% cana-de-açúcar:** porcentagem das áreas das bacias cultivadas com cana-de-açúcar em relação à área total; **% área urbana:** porcentagem das áreas das bacias ocupadas com cidades em relação à área total; **% Cd dispon:** porcentagem de Cd ligado à fração trocável do sedimento de fundo em relação ao Cd total.

APÊNDICE 2

Lista das espécies de moluscos e peixes citados no texto

Moluscos

Ampullaria canaliculata (Lamarck, 1819)
Ampullaria scalaris (Orbigny, 1835)
Anodonta anatina (Linnaeus, 1758)
Anodonta grandis (Say, 1828)
Anodontites trapesialis (Lamarck, 1819)
Anodontites crispatus (Bruguiere, 1792)
Castalia ambigua (Lamarck, 1819)
Castalia undosa undosa (Martens, 1827)
Corbicula fluminea (Müller, 1774)
Crassostrea virginica (Gmelin, 1791)
Diplodon fontaineanus (Orbigny, 1835)
Diplodon sp (Spix, 1827)
Dreissena polymorpha (Pallas, 1771)
Fossula fossiculifera (Orbigny, 1835)
Hyridella menziesi (Dunker, 1862)
Lampsilis siliquoides (Barnes, 1823)
Lampsilis ventricosa (Barnes, 1823)
Limnoperna fortunei (Dunker, 1857)
Marisa planogyra (Pilsbry, 1933)
Mytilus edulis aoteanus (Lamarck, 1819)
Mytilus edulis (Linnaeus, 1758)
Mytilus californianus (Conrad, 1837)
Ostrea sinuata (Cotton & Godfrey, 1938)
Pecten novaezelandiae (Reeve, 1853)

Peixes

Cynopotamus humeralis (Valenciennes, 1847)
Hoplias malabaricus (Bloch, 1794)
Leporinus elongatus (Valenciennes, 1849)
Megalonema platana (Steindachner, 1908)
Prochilodus scrofa (Steindachner, 1881)
Salminus hilarii (Valenciennes, 1850)
Salminus maxillosus (Valenciennes, 1840)
Serrasalmus sp (Lacepède, 1803)