UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENFERMAGEM DE RIBEIRÃO PRETO

CAROLINA SAMPAIO MACHADO

Quantificação do risco à saúde humana pela exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao Rio Pardo, Brasil

Ribeirão Preto

2016

CAROLINA SAMPAIO MACHADO

Quantificação do risco à saúde humana pela exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao Rio Pardo, Brasil

Tese apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências, Programa Enfermagem em Saúde Pública.

Linha de Pesquisa: Saúde Ambiental

Orientadora: Profª. Drª. Susana Inés Segura-Muñoz

Co-orientador: Prof. Dr. Martí Nadal

Ribeirão Preto

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Machado, Carolina Sampaio.
Quantificação do risco à saúde humana pela exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao Rio Pardo, Brasil. Ribeirão Preto, 2016.
175 p.:il.; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Enfermagem Saúde Pública.
Orientadora: Profª. Drª. Susana Inés Segura-Muñoz

1. Análise de risco. 2. Metais. 3. Pesticidas. 4. Água superficial. 5. Sedimento. 6. Peixes. 7. Bioacumulação. 8. Saúde Ambiental.

MACHADO, Carolina Sampaio

Quantificação do risco à saúde humana pela exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao Rio Pardo, Brasil

Tese apresentada à Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências, Programa Enfermagem em Saúde Pública.

Aprovado em ...../ ...../ .....

Banca Examinadora

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura_____

Prof. Dr._____

Instituição:_____Assinatura_____

Dedicatória

Dedico aos meus queridos pais Valdomiro e Sonia que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando a buscar o conhecimento.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado (processo n° 2013/03858-6) e pela Bolsa de Estágio em Pesquisa no Exterior (BEPE) (processo n° 2015/15421-7) concedidas;

À Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto (EERP/USP) pela oportunidade de realização do projeto;

À minha querida orientadora Profª. Drª. Susana Segura-Muñoz, por todo seu acolhimento e apoio desde o início da minha jornada na pós-graduação e pelo exemplo de mulher batalhadora que me inspira;

Ao meu co-orientador Dr Martí Nadal, por todo apoio e colaborações com nossos trabalhos e por me receber na Universitat Rovira i Virgili, Reus, Tarragona, Catalunha, Espanha durante o período Sanduíche;

Ao Dr José Luiz Domingo e a Dr Marta Schuhmacher, pelo apoio no desenvolvimento da parceria em pesquisa e por me receberem na Universitat Rovira i Virgili;

Ao Dr Jordi Sierra, por todos os auxílios e ensinamentos durante meu período de estágio no exterior;

Ao Prof. Dr. Bruno Spinosa de Martinis, por permitir a realização das análises de herbicidas no Laboratório de Análises Toxicológicas Forenses da FFCLRP/USP e por todo apoio e ensinamentos;

Aos meus pais e irmãos que estiveram ao um lado em todos os momentos, apoiando e torcendo sempre: Valdomiro, Sonia, Rafael, Ligia e Thais;

Ao meu amado companheiro de vida Maurício, por seu amor, parceria, auxílios, paciência, acompanhamento nas coletas e leitura dos meus trabalhos. Te amo;

Aos queridos companheiros do Laboratório de Ecotoxicologia e Parasitologia Ambiental (LEPA) pela amizade: Karina, Meire, Renato, Thais, Beatriz, Rudison, André, Guilherme, Vanessa, Ana Paula, Cassio e Fabiana. Em especial agradeço a Brisa pela amizade, companheirismo, ajuda na correção da tese e apoio sempre que precisei;

Aos amigos do Laboratório de Análises Toxicológicas Forenses da FFCLRP/USP pela amizade e auxílios: Fabiana, Fernanda, Dayanne, Nayna, Eduardo, Thiago, Laís.

À Dra. Maria Inês Zanoli Sato, Gerente da CETESB pela oportunidade de realização do treinamento em extração e análise de pesticidas organoclorados, e aos funcionários da instituição;

À Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende do IQSC/USP, pelos auxílios no aprendizado da análise de pesticidas organoclorados, à Dra. Maria Diva Landgraf e ao Darlan Ferreira da Silva;

Ao Prof. Dr. João Atílio Jorge (Depto. Biologia, FFCLRP/USP), pelas discussões e pela permissão do uso do liofilizador;

Ao Prof. Dr. Jonas Augusto Rizzato Paschoal e ao Dr. Roberto de Carvalho da FCFRP/USP, pelas discussões e testes com o GC-ECD;

Ao Dr. Danilo Vitorino e ao Adriano do LRQ/USP, pelas discussões sobre as técnicas de quantificação de pesticidas;

Aos amigos da Universitat Rovira i Virgili, pelo acolhimento durante meu período de estágio no exterior, em Reus o José Maria, Elga, Gemma, Pol, Fiona, Laia, Simona, Pablo, Maria Angelis, Pia, Nuria, Erica, Santiago e em Tarragona Montse Marques, Montse Mari, Quim, Neus, Carmen, Noelia, Raju, Pepa, Vikas, Lolita, Venkatu, Sofia, Claudia, Gemma, Fran.

A todos que de alguma maneira contribuíram com o desenvolvimento desse trabalho, meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

MACHADO, C. S. **Quantificação do risco para a saúde humana pela exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao rio Pardo, Brasil**. 2016. 175 f. Tese (Doutorado) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

Compostos químicos de origem natural e artificial são incorporados aos seres humanos por diversas vias, sendo elas ingestão, inalação e contato dérmico. O presente estudo tem como objetivo quantificar o risco para a saúde humana pela exposição a pesticidas e metais detectados no Rio Pardo, Brasil. Foram realizadas campanhas de coleta de dados em 6 pontos ao longo do Rio Pardo durante períodos chuvosos e secos entre os anos de 2014 e 2015. Três espécimes de peixes do Rio Pardo foram adquiridos com pescadores e outros três espécimes foram adquiridos em mercado no município de Ribeirão Preto, SP. Foram analisados os inseticidas organoclorados pp'-DDE, pp'-TDE, pp'-DDT, α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, endrin, α-endossulfan, β-endossulfan e endossulfan sulfato. Os herbicidas nitrogenados quantificados na água foram ametrina, atrazina, desetilatrazina, diuron, hexazinona, metribuzim, simazina e tebutiuron. Os metais quantificados nas amostras de água, sedimento e peixes foram Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Tl, Sn, V e Zn. Realizou-se amostragem passiva pelo método DGT para quantificação da fração biodisponível dos metais na água. A avaliação de risco para saúde humana por meio da exposição aos metais e herbicidas foi realizada considerando o cenário residencial. Foram detectados metabólitos de DDT e DDD em níveis inferiores aos limites permitidos pela legislação internacional. Os herbicidas nitrogenados foram detectados em cinco dos seis pontos de coleta analisados no Rio Pardo, sendo que para atrazina as concentrações variaram de 0,16 a 0,32 µg/L, acima dos valores permitidos pela União Europeia (0,1 µg/L). As análises de metais na água indicaram que Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb e Zn apresentaram concentrações acima dos limites recomendados pela legislação brasileira. O pH da água variou de 5,7 a 7,8. Os níveis de alguns metais nos sedimentos foram maiores no ponto 1, sugerindo fonte de poluição pontual provavelmente relacionada a afluente contaminado. A determinação de metais em peixes indicou que a espécie *P. glauca* (cação) apresentou concentração acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para As (7,23 µg/g). A avaliação de risco não carcinogênico pela ingestão de água indicou que os níveis de herbicidas não representaram risco. Já para metais, todos os pontos de coleta tanto no período seco quanto chuvoso apresentaram HI>1, sendo que o metal que mais contribuiu com os resultados foi o Al. A avaliação de risco carcinogênico indicou que para As os seis pontos de coleta avaliados estavam acima dos valores considerados aceitáveis ($<10^{-6}$) no período chuvoso. A avaliação de risco não carcinogênico associado à ingestão de peixes indicou que as espécies *Salmo* spp. (salmão) e *P. glauca* (cação) apresentaram HIs acima dos níveis considerados seguros. Risco carcinogênico associado à exposição ao As para adultos pela ingestão de peixes destacou as espécies *P. glauca* (cação), *Salmo* spp. (salmão) e *S. brasiliensis* (sardinha) como potenciais causadoras de risco carcinogênico. As contaminações determinadas no Rio Pardo indicam que medidas devem ser adotadas pelas autoridades competentes, visando minimizar os riscos às saúde humana.

Palavras-chave: Análise de risco; Metais; Pesticidas; Água superficial; Sedimento; Peixes; Bioacumulação; Saúde Ambiental.

ABSTRACT

MACHADO, C. S. **Human health risk quantification from exposure to chemical pollutants and carcinogenic potential to communities adjacent to the Pardo River, Brazil.** 2016. 175 f. Thesis (PhD) - Ribeirão Preto College of Nursing, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

Chemical compounds of natural and artificial origin are incorporated to human body in different ways, they are ingestion, inhalation and dermal contact. This study aims to quantify the risk to human health from exposure to pesticides and metals detected in Pardo River, Brazil. Data collection campaigns were conducted in 6 points along the Pardo River during rainy and dry periods between 2014 and 2015. Three fish specimens from Pardo River were acquired with fishermen and three specimens were acquired on a Ribeirão Preto, SP, market. The organochlorine insecticides analyzed were pp'-DDE, pp'-TDE, pp'-DDT, α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptachlor, heptachlor epoxide, aldrin, dieldrin, endrin, α-endosulfan, β-endosulfan and endosulfan sulfate. Herbicides quantified in the water were ametrin, atrazine, deethylatrazine, diuron, hexazinone, metribuzin, simazine and tebuthiuron. Metals quantified in water, sediment and fish were Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Tl, Sn, V and Zn. Passive sampling was performed with DGT method, for the bioavailable fraction quantification of metals in water. The risk assessment through the exposure to metals and herbicides were considering the residential scenario. DDT and DDD metabolites were detected at levels below to the limits permitted by international thresholds. Herbicides were detected in five of the six sampling points analyzed in the Pardo River, and for atrazine concentrations ranged from 0.16 to 0.32 µg/L, above the levels allowed by the European Union (0.1 µg/L). Metal analyses in water indicated that Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb and Zn showed concentrations above the limits recommended by Brazilian legislation. The water pH ranged from 5.7 to 7.8. The levels of some metals in sediments were higher in sampling point #1, suggesting punctual source of pollution, probably related to contaminated tributary. The determination of metals in fish indicated that *P. glauca* (shark) showed concentrations above the limits established by Brazilian legislation (7.23 µg/L). Non-carcinogenic risk assessment for water intake indicated that the herbicide levels did not represent risk. For metals, all sampling points both rainy and dry season showed HI>1, and the metal that contributed to the results was Al. The evaluation of carcinogenic risk indicated that all of the six sampling points assessed were above the levels considered acceptable ($<10^{-6}$) during the rainy season. The non-carcinogenic risk assessment associated with fish intake indicated that the species *Salmo* spp. (salmon) and *P. glauca* (shark) showed HIs above to the levels considered safe. Carcinogenic risk associated to fish intake indicate that the species *P. glauca* (shark), *Salmo* spp. (salmon) and *S. brasiliensis* (sardine) represented potential carcinogenic risk. Contaminations determined in the Pardo River indicate that measures should be taken by the competent authorities in order to minimize the human health risks.

Keywords: Risk assessment; metals; pesticides; surface water; sediment; fishes; bioaccumulation; environmental health.

RESUMEN

MACHADO, S. C. **Cuantificación de los riesgos para la salud humana por la exposición a contaminantes químicos y el potencial carcinogénico a las comunidades adyacentes al Río Pardo, Brasil**. 2016. 175 f. Tesis (Doctorado) - Escuela de Enfermería de Ribeirão Preto, Universidad de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

Compuestos químicos de origen natural y artificial se incorporan a los seres humanos de diferentes maneras, como la ingestión, inhalación y contacto dérmico. Este estudio tiene como objetivo cuantificar el riesgo para la salud humana por la exposición a los pesticidas y metales detectados en el Río Pardo, Brasil. Campañas de recolección de datos se realizaron en 6 puntos a lo largo del Río Pardo durante los períodos de lluvia y sequía entre los años 2014 y 2015. Tres ejemplares de pescados del Río Pardo fueron adquiridos con los pescadores y tres ejemplares de pescado de mar fueron adquiridos en el mercado de Ribeirão Preto, Brasil. Se analizaron los insecticidas organoclorados pp'-DDE, pp'-TDE, pp'-DDT, α-HCH, β-BHC, γ-HCH, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, endrin, endosulfán-α, β-endosulfán y endosulfán sulfato. Los herbicidas cuantificados en el agua fueron ametrina, atrazina, deethylatrazina, diurón, hexazinona, metribuzin, simazina y tebuthiurón. Metales cuantificados en muestras de agua, sedimentos y pescado fueron Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Tl, Sn, V y Zn. Muestreo pasivo se realizó por el método de DGT, para la cuantificación de la fracción biodisponible de los metales en el agua. La evaluación del riesgo para la salud humana a través de la exposición a metales y herbicidas fue hecha considerando el escenario residencial. Se detectaron metabolitos del DDT y DDD en niveles por debajo de los límites permitidos por la legislación. Se detectaron herbicidas nitrogenados en cinco de los seis puntos de recogida analizados en el Río Pardo, y las concentraciones de atrazina oscilaron entre 0,16 a 0,32 µg/L, por encima de los niveles permitidos por la Unión Europea (0,1 µg/L). Los análisis de metales en el agua indican que Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb y Zn estaban en concentraciones superiores a los límites recomendados por la legislación brasileña. El pH del agua varió desde 5,7 hasta 7,8. Los niveles de algunos metales en sedimentos fueron mayores en el punto 1, lo que sugiere contaminación probablemente relacionado con afluente contaminado. La determinación de metales en los pescados indicó que la especie *P. glauca* (cazón) estaba con concentraciones superiores a los límites establecidos por la legislación brasileña para As (7.23 mg/g). La evaluación del riesgo no cancerígeno de la ingesta de agua indicó que los niveles de herbicidas no representaban riesgo. En cuanto a los metales, todos los puntos de recogida en la temporada seca y de lluvias mostraron HI>1, y el metal que ha contribuido a los resultados fue Al. La evaluación del riesgo carcinogénico indica que todos los puntos evaluados estaban por encima de los niveles considerados aceptables ($<10^{-6}$) en la época de lluvias. El riesgo carcinogénico asociado con el consumo de pescado destacó las especies *P. glauca* (cazón), *Salmo* spp. (salmón) y *S. brasiliensis* (sardina) como potencial riesgo carcinogénico. Contaminaciones determinados en Río Pardo indican que medidas deben ser adoptadas por las autoridades competentes con el fin de reducir al mínimo los riesgos para la salud humana.

Palabras clave: Análisis de riesgos; metales; plaguicidas; agua superficial; sedimentos; pescados; bioacumulación; salud ambiental.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 – Estimativa de porcentagem de resíduos de pesticidas em diferentes tipos de alimentos. Fonte: ANVISA (2011) 34

Figura 2 - Estrutura química do DDT. 39

Figura 3 - Fórmula geral das triazinas. 43

Figura 4 - Representação da fórmula química da atrazina. 44

Figura 5 - Fórmula química do herbicida hexazinona. 45

Figura 6 - Fórmula química do herbicida metribuzin. 45

Figura 7 - Localização do Aquífero Guarani. Fonte: DAEE, 2014. 52

Figura 8 – Mapa hidrológico e vista parcial dos pontos de coleta no Rio Pardo. 57

Figura 9 - Etapas de extração e análise de pesticidas organoclorados em amostras de água. 60

Figura 10 – Etapa de extração para análise de herbicidas nitrogenados. 62

Figura 11 - Gráficos das curvas de calibração dos 8 herbicidas analisados. AP/Api: razão entre a área do analito pela área do padrão interno, obtidas por GC-NPD. 65

Figura 12 - Curvas de calibração utilizadas para os cálculos das amostras coletadas nas campanhas 3 e 4, para os 8 herbicidas analisados. 67

Figura 13 - Momentos da coleta de amostras de água para determinação das frações de metais totais e dissolvidas 73

Figura 14 – Representação esquemática do coletor passivo DGT. 74

Figura 15 - Suporte para conter os DGTs por sete dias em cada ponto de coleta. 74

Figura 16 - Coletores passivos DGT após serem retirados do ponto de coleta de dados no Rio Pardo. 75

Figura 17 – Frascos contendo os sedimentos dos 6 pontos de coleta do Rio Pardo previamente à determinação de metais. 78

Figura 18 - Vista lateral do exemplar de *Leporellus vittatus* coletado no Rio Pardo, Brasil. 2015. 79

Figura 19 - Vista lateral do exemplar de *Leporinus octofasciatus* coletado no Rio Pardo, Brasil. 2015. 80

Figura 20 - Vista lateral do exemplar de *Pimelodus maculatus* coletado no Rio 81

Pardo, Brasil. 2015.
Figura 21 - Amostra de *Salmo* spp. adquirido em estabelecimento comercial em Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015. 83
Figura 22 - Vista lateral de *Sardinella brasiliensis* adquirido em estabelecimento comercial de Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015. 84
Figura 23 - Amostra de *Prionace glauca* adquirido em establecimento comercial de Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015. 85
Figura 24 - Etapas do processamento e análise das amostras de músculo de peixes 87
Figura 25 - Momentos do processamento das amostras de músculo de peixe. 88
Figura 26 – Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta em Janeiro/2015. P 1 ao P 6=pontos de coleta. 101
Figura 27 – Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta de dados (Março/2015). 102
Figura 28 – Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta de dados (junho/2015). 103
Figura 29 – Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na quarta campanha de coleta de dados (agosto/2015). 104
Figura 30 – Níveis de metais nas diferentes frações da água do Rio Pardo e limites do CONAMA (2005). 112
Figura 31 - Níveis de metais no sedimento dos seis pontos de coleta no Rio Pardo. 2014-2015. 117
Figura 32 - Localização geográfica do Ponto 1 em relação aos locais de captação de água para abastecimento público de São José do Rio Pardo, SP. Fonte: Google Inc., 2016. 119
Figura 33 - Vista parcial do ponto 1 no Rio Pardo, por meio de imagem de satélite. Fonte: Google Inc., 2016. 120
Figura 34 - Vista parcial de áreas de ranchos, chácaras e residências nas proximidades com as margens do Rio Pardo. Fonte: Google Inc., 2016. 121
Figura 35 - Metais detectados em níveis mais elevados nas amostras de peixe e limite estabelecido pela ANVISA (2013). 126
Figura 36 - Mercúrio detectado nas amostras de peixes marinhos e de água doce 127

digeridos em estufa.
Figura 37 - Índices de risco (HI) não carcinogênicos para metais pela via de ingestão de água. 132
Figura 38 - Índices de risco (HI) não carcinogênicos para metais pela ingestão de peixes. 134
Figura 39 - Gráficos 2D gerados pela PCA dos dados analisados nas matrizes ambientais do Rio Pardo, SP, Brasil. 140

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1 - Padrões de qualidade da água relacionados às substâncias de interesse no presente estudo para rios de classe 2 (µg/L). 29

Tabela 2 - Classes de pesticidas e organismos-alvo. Fonte: BAIRD, 2011. 32

Tabela 3 - Pontos de coleta de dados no Rio Pardo, municípios próximos aos pontos e localização geográfica. 56

Tabela 4 – Limites de detecção para os organoclorados analisados na água ($\mu g.L^{-1}$). 60

Tabela 5 – Limites de detecção para os organoclorados analisados no sedimento (µg/kg). 61

Tabela 6 - Limites de detecção (LD), limites inferiores de quantificação (LIQ) e limites superiores de quantificação (LSQ) para os herbicidas. 64

Tabela 7 – Controles de qualidade baixa, média e alta dos herbicidas analisados (µg/L) 68

Tabela 8 - Exatidão obtida a partir da análise dos controles de qualidade (%) 69

Tabela 9 - Valores de precisão obtidos para o método aplicado. 70

Tabela 10 – Recuperação dos herbicidas para os três níveis de controles de qualidade. 71

Tabela 11 - Limites de detecção de metais nas amostras de água (µg/L). 77

Tabela 12 - Limites de detecção dos metais no sedimento (mg/kg). 79

Tabela 13 - Caracterização dos peixes por espécie, tamanho, peso e porcentagem de umidade. 86

Tabela 14 - Rampa de temperatura para digestão de amostras em micro-ondas. 88

Tabela 15 - Limite de detecção de metais nos músculos dos peixes (µg/g). 89

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para cálculo de exposição a metais e herbicidas. 91

Tabela 17 - Doses de referência (RfD) (mg/kg-day). 92

Tabela 18 - Resultado da determinação de inseticidas organoclorados em amostra de sedimento do Rio Pardo no período de seca, em mg/kg. 2014. 98

Tabela 19 - Herbicidas detectados na água do Rio Pardo (µg/L). 104

Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos avaliados nos momentos de colocação e retirada dos DGTs no Rio Pardo. 2014-2015. 108

Tabela 21 - Valores médios de DGT e DGT teórico (µg/L). 2014-2015. 110
Tabela 22 - Valores máximos permitidos segundo a legislação Brasileira (µg/g). 122
Tabela 23 - Níveis de metais nos tecidos de peixes processados em diferentes tratamentos (µg/g). 123
Tabela 24 - Estimativa da exposição aos metais e herbicidas em água calculada para rota de ingestão (mg/kg-dia). 130
Tabela 25 - Estimativa da exposição a metais em músculo de peixes calculada para rota de ingestão (mg/kg-dia). 131
Tabela 26 - Distribuição do risco carcinogênico por meio da ingestão de água para adultos em cenário residencial para As e Atrazina. 136
Tabela 27- Distribuição do risco carcinogênico associado à ingestão de peixes 137
Tabela 28 – Matriz de correlação de Pearson (n) para análise de componentes principais 138
Tabela 29 – Correlação entre componentes principais e variáveis após rotação (Varimax). 138

LISTA DE SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
Al	Alumínio
As	Arsênio
Be	Berílio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Pb	Chumbo
Mn	Manganês
Hg	Mercúrio
Ni	Níquel
Tl	Tálio
Sn	Estanho
V	Vanádio
Zn	Zinco
HQ	Hazard Quotient
HI	Hazard Index
SF	Slope Factor
TDI	Tolerable daily intake
RfD	Reference Dose
FI	Fator de segurança
ppm	Partes por milhão
CBH Pardo	Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
OMS	Organização Mundial da Saúde
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
ONU	Organização das Nações Unidas
UGRHI	Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos
U.S.EPA	US Environmental Protection Agency
NOAEL	Nível de efeito adverso não observado
LOAEL	Nível mais baixo para um efeito adverso observável

SUMÁRIO

Pág.

1. INTRODUÇÃO..... 19
2. OBJETIVOS..... 25
3. REVISÃO DE LITERATURA..... 27
3.1 A água e seus usos..... 28
3.2 Contaminação dos recursos hídricos..... 29
3.3 Cenário agrícola brasileiro e o uso de pesticidas..... 31
3.4 Inseticidas organoclorados..... 35
3.5 Herbicidas..... 42
3.5.1 Herbicidas triazínicos..... 43
3.5.2 Herbicidas do grupo das triazinonas..... 44
3.6 Metais..... 46
3.7 Avaliação de risco à saúde humana..... 50
3.8 Abastecimento de água e o Rio Pardo..... 52
4. MATERIAL E MÉTODOS..... 54
4.1 Delineamento do estudo..... 55
4.2 Autorização para coleta e transporte de material biológico..... 55
4.3 Local de estudo..... 55
4.4 Campanhas de amostragem..... 57
4.5 Determinação de inseticidas organoclorados..... 58
4.5.1 Inseticidas organoclorados na água..... 58
4.5.2 Inseticidas organoclorados no sedimento..... 60
4.6 Validação e determinação de herbicidas nitrogenados..... 61
4.6.1 Limites de detecção e limites de quantificação..... 62
4.6.2 Curva de calibração/linearidade..... 63
4.6.3 Exatidão..... 67
4.6.4 Precisão..... 69
4.6.5 Recuperação..... 69
4.7 Monitoramento de metais no ambiente aquático..... 70
4.7.1 Frações de metais na água do Rio Pardo..... 70
4.7.2 Determinação de metais no sedimento..... 75
4.7.3 Determinação de metais no músculo de espécimes de peixes..... 77
4.7.3.1 Peixes de água doce..... 77
4.7.3.2 Peixes de água salgada..... 81
4.7.3.3 Processamento e análises de metais nos peixes..... 84
4.8 Avaliação quantitativa de risco para a saúde humana..... 88
4.8.1 Riscos não carcinogênicos..... 89
4.8.2 Riscos carcinogênicos..... 90
4.9 Análise dos dados..... 91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 92
5.1 Cadastro no IBAMA e aspecto ético..... 94
5.2 Inseticidas organoclorados na água e sedimento do Rio Pardo..... 97
5.3 Herbicidas nitrogenados na água do Rio Pardo..... 100
5.4 Metais em diferentes frações na água do Rio Pardo..... 107
5.5 Metais em sedimento do Rio Pardo..... 115
5.6 Metais nos peixes do Rio Pardo..... 122
5.7 Avaliação quantitativa de risco à saúde humana..... 128
5.7.1 Avaliação de risco não carcinogênico..... 128

5.7.2 Avaliação do risco carcinogênico..... 136
5.8 Análise de Componentes Principais (PCA) 137
6. CONCLUSÕES..... 142
6.1 Inseticidas organoclorados na água e sedimento do Rio Pardo..... 143
6.2 Herbicidas nitrogenados na água do Rio Pardo..... 143
6.3 Parâmetros físico-químicos e metais na água, sedimento e peixes..... 144
6.4 Avaliação quantitativa de risco a saúde humana..... 146
6.5 Análise de componentes principais..... 147
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... 148
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 152
ANEXOS..... 166
APENDICES..... 169

1. INTRODUÇÃO

Os rios são ambientes formados pelo acúmulo de água em uma calha por gradiente gravitacional, suas águas podem ter origem distintas, como afloramentos subterrâneos, derretimento de geleiras, chuvas, etc (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2006). Inúmeras interações entre fatores bióticos e abióticos se dão nesse ambiente, como a produção primária por meio de microalgas, herbivoria de peixes e insetos, predação de aves piscívoras e insetívoras, pesca e captação da água para uso doméstico pelos seres humanos, dentre outros. Grande parte das interações resultam em algum tipo de impacto, seja ele em menor ou em maior escala (SOUZA et al., 2014). A poluição da água e sedimento do rio pode afetar a dinâmica dessas interações, uma vez que pode prejudicar determinadas espécies mais sensíveis em detrimento de outras resistentes, resultando em perdas de biodiversidade. Além disso, a bioacumulação de substâncias nocivas por meio da cadeia trófica representa risco à biota e aos seres humanos que são consumidores finais de diversos organismos aquáticos, como os peixes.

Os impactos que resultam em perdas na qualidade do ambiente, como contaminações, por exemplo, acarretam prejuízos compartilhados entre os seres vivos que fazem uso dos recursos hídricos, gerando diminuição das interações e, muitas vezes, repulsa. O rio próximo a uma comunidade pode influenciar na qualidade de vida das pessoas, seja pela riqueza em diversidade de peixes, águas cristalinas e paisagem agradável, ou pelo mau cheiro, proliferação de mosquitos em lixos lançados no corpo hídrico, dentre outros (HESPANHOL, 2006).

O Brasil, apesar de mundialmente conhecido pelas suas riquezas em volumes de água, cenários de escassez ainda são verificados, pois os recursos hídricos estão distribuídos de maneira desigual em relação à distribuição populacional. Ainda, importantes centros urbanos enfrentaram períodos de escassez de água em decorrência a falta de chuvas e diminuição da qualidade da água de recursos hídricos superficiais,

como ocorreu na região metropolitana de São Paulo, com menores níveis de água registrados no Sistema Cantareira desde o ano em que foi criado (NOBRE et al., 2016). Dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) revelam que cerca de 2 milhões de pessoas morrem por ano em decorrência de fatores relacionados à baixa qualidade da água, falta de saneamento básico e higiene (OMS, 2015).

Lançamentos de esgoto e efluentes sem tratamento adequado, poluição difusa advinda da aplicação de pesticidas na agricultura e contaminações químicas são alguns dos fatores que contribuem para a degradação dos recursos hídricos. Relatório publicado pela OMS indica que em seis regiões avaliadas (africana, americana, mediterrânea oriental, européia, sudeste asiático e pacífico ocidental) em média 4.430 toneladas de pesticidas foram aplicados por ano para o controle de vetores durante o período de 2000-2009 (OMS, 2012), sendo que significativa quantidade dessas substâncias pode permanecer no ambiente, ser assimilada por organismos e acumulada em diferentes níveis da cadeia trófica, resultando em efeitos nocivos à saúde humana.

Os riscos à saúde humana associados à exposição a contaminantes químicos no ambiente são relevantes no contexto da saúde pública. A contaminação por metais e pesticidas da água de um rio ou reservatório utilizado como fonte de abastecimento público dificilmente será completamente removida pelo tratamento convencional (coagulação, floculação, clarificação, filtração e desinfecção), o qual é amplamente utilizado nas estações de tratamento de água brasileiras (STACKELBERG et al., 2004). Atividades como mineração, agricultura, urbanização e indústria são algumas das quais se associa a geração de poluentes, como metais tóxicos e pesticidas, em monitoramentos realizados nos corpos hídricos (WALTHAM et al., 2011; ALVES et al., 2012).

Os efeitos à saúde humana associados à exposição a metais podem ser agudos e crônicos, e podem ser de ordem neurológica, hepática, renal, neoplásica,

dentre outros. Os metais possuem propriedades bioacumulativas e alguns estão intimamente relacionados aos processos carcinogênicos (SEGURA-MUÑOZ, 2002; TONANI et al., 2011). Os pesticidas produzem diversos efeitos relacionados às intoxicações agudas como dores de cabeça, náuseas, vômitos, dificuldades respiratórias, fraqueza, dentre outros. Já nas intoxicações crônicas podem ocorrer perdas de peso, depressão, irritabilidade, insônia, vários tipos de câncer, doenças do fígado e dos rins, doenças respiratórias, dentre outros (FLORES et al., 2004; LONDRES, 2011; PORTO; SOARES, 2012). O guia sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo trás informações sobre a proposta de redução e eliminação de 12 POPs, incluindo oito pesticidas: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptacloro, Mirex e Toxaphene (RESOURCE FUTURES INTERNATIONAL, 2001).

Os peixes de água doce são muito consumidos em todo o mundo como fonte de proteína de grande valor nutricional. Os contaminantes ambientais presentes na água dos rios podem afetar diretamente a qualidade desse alimento, resultando em sérios riscos à saúde de populações que consomem peixes de rios (GOMES; SATO, 2011). Ao ingressar no organismo, um agente químico pode ficar retido por período de tempo superior a sua eliminação, o que conhecemos como bioacumulação (REPULA et al., 2012). Os fatores relacionados à capacidade de bioacumulação são tamanho, peso, idade, comprimento, hábito alimentar e espécie, e os efeitos da bioacumulação para os peixes estão relacionados a mudanças histopatológicas na pele, brânquias, fígado e rins, alterações reprodutivas e de crescimento (GOMES; SATO, 2011).

Ao longo dos últimos cinqüenta anos, a comunidade científica internacional tem realizado esforços consideráveis para desenvolver metodologias visando proteger os seres humanos e os animais contra os riscos potenciais associados à exposição a produtos químicos tóxicos. A OMS, no ano de 1976, implementou o *Global*

Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food) para informar os governos, coletar e analisar dados para apoiar o processo de avaliação de risco alimentar. O Codex Alimentarius, Comissão Europeia e outras instituições relevantes, estabeleceram padrões reconhecidos internacionalmente e outras recomendações relativas a alimentos e segurança alimentar, atuando na ocorrência e exposição a contaminantes químicos em alimentos e sua importância em termos de saúde pública e comércio (DORNE; FINK-GREMMELS, 2013).

O Rio Pardo é o principal recurso hídrico da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, com abrangência de 23 municípios, totalizando contingente populacional de aproximadamente 1.130.000 pessoas (CBH PARDO, 2013). Utilizado pela população para diversas finalidades como pesca, recreação, irrigação e abastecimento público (município de São José do Rio Pardo), a possibilidade de contaminação desse ambiente por pesticidas aplicados nas culturas agrícolas da região como na cultura da laranja, café e cana-de-açúcar, e metais provenientes da aplicação de fertilizantes, atividades mineradoras e industriais, refletem em preocupações quanto à exposição da população aos contaminantes a médio e longo prazo (LIU et al., 2009; CARDONA et al., 2010).

Aplicação de metodologias de avaliação de risco à saúde humana ainda são consideradas recentes no cenário brasileiro, representando uma lacuna nos estudos de monitoramento de contaminantes em Bacias Hidrográficas. O presente trabalho apresenta como diferencial a aplicação de modelo de avaliação quantitativa de risco para a saúde humana por múltiplas vias de exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades ribeirinhas, visando avaliar o quanto a população que faz uso do Rio Pardo, seja para ingestão de água, ingestão de peixes e recreação, está exposta a contaminações por metais e pesticidas.

Além disso, sabendo da captação e abastecimento público realizado pelo município de São José do Rio Pardo e a aprovação do uso da água do Rio Pardo para abastecimento do município de Ribeirão Preto (ANA, 2013), considerando que o tratamento convencional da água não remove eficientemente muitos dos elementos estudados no presente estudo, as informações geradas são subsídios à tomada de decisões, bem como na implementação de medidas de controle visando assegurar a qualidade dos recursos destinados às populações.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

• Quantificar os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos para a saúde das comunidades adjacentes ao Rio Pardo, Brasil, associados à exposição a pesticidas e metais pela ingestão de água, ingestão de peixes marinhos e peixes de água doce.

Objetivos específicos

• Determinar as concentrações dos inseticidas organoclorados: pp'-DDE, pp’-TDE, pp'-DDT, α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, endrin, α-endossulfan, β-endossulfan e endossulfan sulfato na água e no sedimento do Rio Pardo;

• Determinar as concentrações dos herbicidas: ametrina, atrazina, desetilatrazina, diuron, hexazinona, metribuzim, simazina e tebutiuron na água do Rio Pardo;

• Determinar a concentração dos metais: alumínio (Al), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), tálio (Tl), estanho (Sn), vanádio (V) e zinco (Zn) em diferentes frações na água, sedimento, peixes do Rio Pardo e peixes marinhos adquiridos em mercado municipal de Ribeirão Preto, SP;

• Quantificar os riscos não carcinogênicos e carcinogênicos associados à exposição a metais e herbicidas pela ingestão de água**;**

• Quantificar os riscos não carcinogênicos e carcinogênicos associados à exposição a metais pela ingestão de peixes marinhos e peixes de água doce**.**

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A água e seus usos

A água é um recurso natural fundamental à existência de vida. Estima-se que o volume total de água doce, salobra e salgada na Terra seja de 1,4 bilhões de km^3, sendo que apenas 0,3% de toda água doce do planeta está disponível em fontes superficiais, como lagos e rios (ONU, 2013). O Brasil possui 12% de todas as reservas de água doce do mundo, no entanto cerca de 70% de todo volume encontra-se na Bacia Amazônica, região com menor densidade populacional, enquanto no Nordeste o volume de água é de menos de 5% (ANA, 2012). Já na região Sudeste as pressões antrópicas são elevadas e a demanda de água resultou em recente quadro de escassez de água em algumas localidades, levantando discussões sobre uso racional da água, reuso e os cuidados relacionados à qualidade da água de abastecimento.

A região metropolitana de São Paulo, abastecida principalmente pelas águas do Sistema Cantareira, enfrentou séria escassez de água no ano de 2014 devido aos baixos índices pluviométricos. Diante disso, a captação da água que fica no fundo da represa (denominada “volume morto”) foi realizada e, após tratamento, distribuída à população. No entanto, discute-se os riscos relacionados à qualidade dessa água, haja vista que o tratamento convencional da água (filtração, decantação, cloração) não garante a remoção alguns contaminantes importantes devido ao seu potencial acumulativo, como metais e organoclorados, por exemplo (NOBRE et al., 2016).

A qualidade da água de fontes superficiais como os rios, por exemplo, está relacionada aos usos atribuídos a este recurso natural e aos despejos que o rio recebe. No Brasil a Resolução CONAMA n°357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece padrões para enquadramento em classes de acordo com a qualidade e o uso da água. Em rios de classe 2 suas águas podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, à recreação de contato primário,

como natação, esqui aquático e mergulho, à aqüicultura e à atividade de pesca, dentre outros. Os padrões de qualidade da água estabelecidos pela legislação brasileira (BRASIL, 2005) de interesse para o presente estudo são descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões de qualidade da água relacionados às substâncias de interesse no presente estudo para rios de classe 2 (µg/L).

Parâmetro	Valor máximo
Arsênio total	10,0
Cádmio total	1,0
Chumbo total	10,0
Cobre dissolvido	9,0
Cromo total	50,0
Manganês total	100,0
Mercúrio total	0,2
Níquel total	25,0
Zinco total	180
Aldrin + Dieldrin	0,005
Atrazina	2,0
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002
Endossulfan	0,056
Endrin	0,004
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01
Lindano (-HCH)	0,02
Simazina	2,0

Fonte: BRASIL (2005).

3.2 Contaminação dos recursos hídricos

Historicamente acreditava-se que os contaminantes lançados na natureza seriam assimilados pelo meio ambiente, seja pela transformação em produtos naturais ou pela diluição a tal ponto que não causaria danos à vida. No entanto, a ideia de que a solução para a poluição seria a diluição não se sustenta para muitos produtos químicos persistentes, os quais não se alteram ao longo do tempo pela ação da luz, microrganismos, água e ar. Os pesticidas organoclorados e as formas tóxicas do elemento mercúrio são exemplos de substâncias persistentes no ambiente. Muitas

substâncias persistentes podem se acumular nos organismos vivos e afetar a saúde humana, podendo ocasionar mortes prematuras (BAIRD, 2011).

A compreensão a respeito da qualidade da água tem evoluído ao longo do tempo, de acordo com a expansão das necessidades de uso e a capacidade de medir e interpretar as características da água. Em períodos anteriores à Revolução Industrial, a poluição das águas era predominantemente proveniente de resíduos orgânicos, como restos de alimentos e dejetos. No entanto, após esse período o lançamento de efluentes industriais resultou em poluição constituída por metais traço e, o aumento da população nesse período de desenvolvimento aumentou os níveis de despejo de esgoto domésticos sem tratamento (MEYBECK; HELMER, 1989). Devido às extensas áreas naturais ainda não exploradas na época, as alterações nas características do meio ambiente não receberam atenção e cuidado devido, os quais visariam à minimização dos impactos das atividades pelos produtores (FRANCO; DRUCK, 1998).

No Brasil, o artigo 225 da Constituição Federal (BRASIL, 1988) estabelece que “todos tem o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Já o Código Civil (BRASIL, 2002), artigo 1.291, determina que “o possuidor do imóvel superior não poderá poluir as águas indispensáveis às primeiras necessidades da vida dos possuidores dos imóveis inferiores; as demais, que poluir, deverá recuperar, ressarcindo os danos que estes sofrerem, se não for possível a recuperação ou o desvio do curso artificial das águas”.

A preservação dos rios é extremamente importante no contexto da Saúde Pública, tendo em vista os múltiplos usos que podem ser feitos desse recurso. Desde o abastecimento público até a recreação, populações humanas estão expostas a

contaminações por meio da água. Os poluentes lançados no corpo receptor acabam sendo inseridos na cadeia alimentar chegando ao consumidor final, o ser humano, podendo manifestar diversos malefícios a sua saúde (MEDEIROS et al., 2012).

3.3 Cenário agrícola brasileiro e o uso de pesticidas

O Brasil é mundialmente conhecido pelo seu potencial de produção agrícola. Anualmente são produzidos cerca de 188.185.652 toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas, 739.267.042 toneladas de cana-de-açúcar e 22.126.440 toneladas de produtos advindos de culturas perenes, como laranja e café (IBGE, 2014). A produção de grãos na safra 2013/2014 atingiu o montante de R$ 450,7 bilhões (SPA, 2013).

Dentre os fatores que interferem na produtividade agrícola, as plantas daninhas são responsáveis por perdas significativas em virtude da competição com a cultura por luz, água e nutrientes, fazendo-se necessária a aplicação de recursos financeiros pelo produtor (AZANIA, 2004). Algumas espécies de plantas podem liberar substâncias com efeitos aleloquímicos (inibitórios ao crescimento de outras plantas), afetando a germinação, crescimento e desenvolvimento das plantas cultivadas. Métodos de controle visando minimizar os efeitos das plantas daninhas podem ser mecânicos, culturais e químicos, sendo que no padrão de produção agrícola brasileiro o método químico é o mais utilizado em decorrência da extensão das áreas cultivadas, facilidade de aplicação, custo e eficácia do tratamento (GIROTTO et al., 2012).

Historicamente utilizava-se o fogo para controle de plantas daninhas e insetos em áreas agrícolas e pastagens. No entanto, o uso do fogo tem sido criticado pela associação com o efeito estufa, por colocar em risco o patrimônio genético das florestas da região e fauna local (SOUZA FILHO et al., 2005). O uso de pesticidas na agricultura é antigo e se intensificou em culturas de cana-de-açúcar há cerca de 20 anos,

com a implantação da colheita de cana-crua no Brasil para minimizar os problemas que a queima causa ao homem e ao meio ambiente. A palha da cana colhida sem o processo de queima (denominada cana-crua) pode conter sementes de outras plantas e sua deposição no solo gera um novo problema com plantas daninhas que não era enfrentado antes pelos produtores com a queima da cana-de-açúcar, fazendo-se necessária a aplicação de pesticidas (AZANIA et al., 2002).

São denominados pesticidas produtos que podem matar um organismo indesejável ou controlá-lo (interferindo na sua reprodução, por exemplo) e usualmente os pesticidas são referidos de acordo com o tipo de praga que controlam (U.S.EPA, 2012a). A Tabela 2 apresenta as diferentes classes de pesticidas.

Tabela 2 - Classes de pesticidas e organismos-alvo. Fonte: BAIRD, 2011.

Tipo de pesticida	**Organismo-alvo**
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Aves
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microorganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Moluscos
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Outra maneira de classificar os pesticidas é de acordo com a sua composição química. Por exemplo, o grupo das triazinonas, uréias substituídas, triazínicos, organoclorados. Os pesticidas triazínicos são muito utilizados como herbicidas no controle pré e pós-emergente nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, abacaxi, banana, café, uvas, entre outras, são tóxicos, altamente resistentes e persistem muitos anos no solo, nas águas, plantas e animais (GARBELLINI et al., 2007). Pesticidas organoclorados foram usados por muito tempo como inseticidas, mas muitos foram retirados do mercado devido aos seus efeitos à saúde e ao ambiente e sua persistência (por exemplo, DDT e clordano) (U.S.EPA, 2012b).

O uso de pesticidas sintéticos tem resultado em insatisfações, especialmente por comprometerem a qualidade dos recursos naturais, apresentarem riscos à saúde humana e ameaçarem a biodiversidade. Nesse sentido, novos paradigmas de controle de pragas agrícolas precisam ser estabelecidos, que sejam ao mesmo tempo eficientes no controle de plantas e insetos, resguardem os interesses da sociedade e não contaminem os recursos naturais (SOUZA FILHO et al., 2005).

As medidas propostas aos problemas causados pelos pesticidas persistentes e bioacumulativos tem sido a proibição da comercialização e uso. Os subprodutos dos pesticidas, que são substâncias produzidas de modo não intencional em pequenas quantidades, muitas vezes também são tóxicos. Outra estratégia ao problema seria a reformulação de rotas sintéticas, visando não produzir subprodutos tóxicos (BAIRD, 2011).

Um dos argumentos favoráveis ao uso de pesticidas na agricultura baseia-se na premissa de elevar a produção de alimentos necessária às demandas do crescimento populacional (BETTO, 2013). No entanto, o que se observa no cenário brasileiro é o crescimento de monoculturas baseado em grandes propriedades e uso de agroquímicos,

modelo este que não resolveu a questão da fome mundial (cerca de 805 milhões de pessoas no mundo, segundo relatório da FAO do ano de 2014). Além disso, os custos sociais e ambientais da aplicação de pesticidas são incalculáveis, levando-se em conta os tratamentos de saúde necessários às populações expostas a essas substâncias (BETTO, 2013).

A exposição humana e de outros seres vivos a resíduos de pesticidas pode ocorrer no ambiente (contaminações na água, ar e solo) e pela ingestão de alimentos de origem vegetal. A Figura 1 elaborada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) ilustra alguns dos alimentos que contém resíduos de pesticidas.

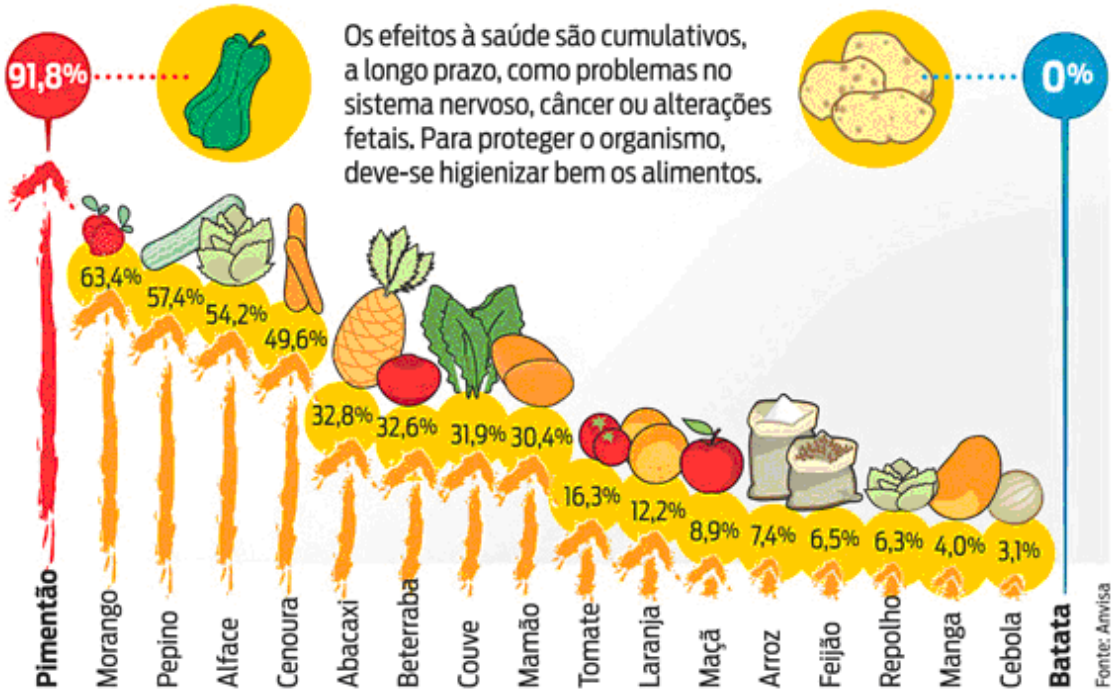

Figura 1 – Estimativa de porcentagem de resíduos de pesticidas em diferentes tipos de alimentos. Fonte: ANVISA (2011)

Os resíduos de pesticidas podem se acumular no interior dos alimentos, impedindo assim sua remoção com a lavagem dos alimentos. Isso ocorre com os pesticidas que tem modo de ação sistêmico, ou seja, depois de aplicados os pesticidas

circulam através da seiva por todos os tecidos vegetais, se distribuindo de maneira uniforme e elevando seu tempo de ação. Os pesticidas denominados de contato são aqueles que agem na região externa do vegetal. Porém, apesar de grande quantidade de resíduos de pesticidas poderem ser removidas, pode ocorrer absorção pela planta, penetrando em seu interior através de porosidades e, caso não seja degradado pelo próprio metabolismo da planta, o consumidor poderá ingerir resíduos de pesticidas (ANVISA, 2011).

3.4 Inseticidas organoclorados

Compostos organoclorados são formados naturalmente no ambiente, porém em pequenas quantidades, em virtude da formação de compostos com carbono e cloro. Devido à toxicidade a algumas plantas e insetos, muitos compostos organoclorados sintéticos foram aplicados como pesticidas (BAIRD, 2011).

A maioria dos compostos organoclorados é hidrofóbica e solúvel em meios semelhantes ao hidrocarboneto, tais como óleo e tecido adiposo (CETESB, 2009). Esforços de órgãos governamentais têm sido feitos nas últimas décadas visando documentar a contaminação e regulamentar o uso dessas substâncias, visando impedir que suas concentrações atinjam níveis perigosos à saúde (BAIRD, 2011).

O uso e aplicação de pesticidas organoclorados foram reduzidos drasticamente, especialmente o DDT, aldrin, dieldrin, heptacloro, mirex, clordecona e clordano. Outros, no entanto, continuam a ser empregados como ingredientes ativos de diversos produtos de uso doméstico e alguns produtos de controle de pragas agrícolas, estruturais e ambientais (U.S.EPA, 1999).

Historicamente pensava-se que a solução para findar com a poluição seria por meio da diluição. Atualmente sabe-se que a diluição pode não resultar em uma

concentração segura de contaminantes e a prevenção da poluição ainda é considerada a ação mais viável e efetiva (FONSECA et al., 2008).

As indústrias químicas da América do Norte e Europa Ocidental produziram nas décadas de 1940 e 1950 grande variedade de inseticidas, os quais tinham como princípio ativo organoclorados (BAIRD, 2011).

Os pesticidas de maneira geral podem ser constituídos por substâncias inorgânicas, como enxofre, mercúrio, flúor. Entretanto possuem toxicidade muito elevada e foram substituídos por pesticidas orgânicos sintéticos, conhecidos como clorados ou organoclorados, piretrinas, fosforados, clorofosforados e carbamatos (CETESB, 2009).

A produção de pesticidas organoclorados se inicia a partir da ação do cloro elementar sobre hidrocarbonetos derivados do petróleo, a ligação carbono-cloro caracteriza-se por ser difícil de romper e com baixa reatividade. A baixa reatividade traz como vantagem comercial a persistência do produto de interesse no local de aplicação, no entanto, a lenta degradabilidade resulta em acumulação no ambiente (SILVA et al., 2008).

Inseticidas são substâncias capazes de combater insetos ou inativá-los. O uso de inseticidas iniciou-se há tempos e a principal razão para uso destes foi o controle de enfermidades como malária, febre amarela, peste bubônica, dengue, dentre outras. Além disso, o uso agrícola também foi e ainda é expressivo. Sabe-se que mesmo com o intenso uso de pesticidas na agricultura, cerca de um terço de toda produção no mundo é perdida devido a pragas e ervas daninhas em alguma das etapas de produção (BAIRD, 2011).

Utilizado como inseticida pelos chineses no século 16 e muito difundido no século 19 até a Segunda Guerra Mundial, o arsênio e seus derivados são venenos

estomacais que foram utilizados até o início dos anos 1950. Os inseticidas orgânicos foram desenvolvidos durante e após a Segunda Guerra Mundial, e para sua ação efetiva contra os organismos-alvo são necessárias pequenas quantidades. Além disso, são menos tóxicos aos seres humanos, apesar de muitos deles não serem biodegradáveis (BAIRD, 2011).

Um dos primeiros pesticidas organoclorados sintetizados foi o DDT, em 1874 por Zeidler, e seu potencial como inseticida foi observado por Paul Muller da companhia suíça GEISY, em 1940 (FLORES, 2004). Muitos países baniram a aplicação de pesticidas organoclorados, no Brasil, entretanto, a comercialização e aplicação de alguns pesticidas, como Endossulfan, por exemplo, apenas foi banida a partir de julho de 2013 (BRASIL, 2011b).

Apesar de apresentarem baixa toxicidade aguda, os pesticidas organoclorados acarretam problemas de toxicidade crônica devido a sua capacidade de acumulação ao longo da cadeia alimentar e em tecidos biológicos (CETESB, 2009).

A Convenção de Estolcomo entrou em vigor em 2004 no Brasil e atualmente 164 países integram a Convenção. Possui no seu escopo a obrigação dos países adotarem medidas de controle relacionadas a todas as etapas do ciclo de vida das substâncias classificadas como Poluentes Orgânicos Persistentes (Pops), como o Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenzeno (HCB), Mirex, Toxafeno, Bifenilas Policloradas (PCB), Dioxina, Furanos (STOCKHOLM CONVENTION, 2014).

As substâncias hidrofóbicas, como o DDT e outros pesticidas organoclorados, são muitas vezes encontrados nos tecidos de peixes em concentrações maiores que as encontradas nas águas em que vivem. Isso devido à bioacumulação, processo que ocorre quando um composto químico se acumula no organismo

independente do nível trófico, e pela afinidade de muitos organoclorados ser maior em tecidos gordurosos que com a água. A água passa através das brânquias do peixe, os compostos difundem até o tecido adiposo, além de também acumularem substâncias organocloradas pela ingestão de alimento e de material particulado da água e sedimento. Em alguns casos esses produtos não são metabolizados pelos peixes, se acumulando no tecido adiposo. A concentração de um contaminante também pode aumentar significativamente à medida que se avança na cadeia alimentar e esse processo recebe o nome de biomagnificação. A maior parte da ingestão humana diária de organoclorados se dá devido à ingestão de peixes e outros alimentos de origem animal, e não pela ingestão de água potável (BAIRD, 2011).

Os pesticidas organoclorados podem ser absorvidos no intestino, pulmão e pela pele, em diferentes graus de acordo com o composto. Os ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano e heptacloro) e o endosulfan são eficientemente absorvidos pela pele, enquanto DDT é menos absorvidos pela via dérmica (U.S.EPA, 1999).

O para-diclorodifeniltricloroetano (DDT) é um derivado do etano e sua fórmula molecular é $C_{14}H_9Cl_5$. A estrutura química do DDT está representada da Figura 2.

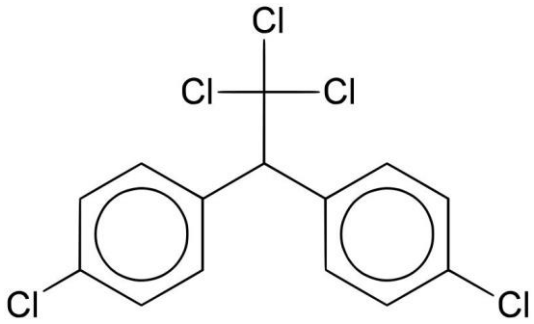

Figura 2 - Estrutura química do DDT

O DDT foi utilizado durante a Segunda Guerra Mundial como inseticida para controle de enfermidades que poderiam prejudicar o desempenho dos combatentes.

Esse inseticida foi muito efetivo no controle de mosquitos transmissores da malária e febre amarela, piolhos e pulgas, e a OMS estima que os programas para combate à malária utilizando o DDT como um dos componentes salvou mais de 5 milhões de vidas. Porém, o uso abusivo desse inseticida principalmente na agricultura fez com que sua concentração no ambiente se elevasse rapidamente, prejudicando espécies animais como as aves, por exemplo, relatadas no livro "Primavera silenciosa" (do inglês *Silent Spring*), de Rachel Carson (1962). Além disso, evidência do declínio da eficiência desse pesticida devida à resistência dos insetos alvo culminou no início de ações visando à proibição do uso do DDT nos EUA no final dos anos 1950 e 1960 (U.S.EPA, 2012b).

A persistência do DDT no ambiente se deve em virtude da sua baixa velocidade de evaporação, baixa reatividade com a luz e pouca solubilidade em água. Essas características conferiram por muito tempo ao DDT a fama de inseticida ideal, pois bastava uma pulverização para se ter proteção contra os insetos por semanas, meses ou até anos, dependendo do método de aplicação (BAIRD, 2011).

Esse inseticida é solúvel em solventes orgânicos e no tecido adiposo animal. Nos insetos o DDT interfere no Sistema Nervoso, provocando convulsões e morte. Em seres humanos esse processo não ocorre, ele é eliminado lentamente e a principal via de contaminação é a ingestão de alimentos. O uso desse inseticida está proibido por razões ambientais na maioria dos países ocidentais, no entanto ainda é introduzido no ambiente pelo resultado do transporte aéreo desde países em desenvolvimento onde ainda é utilizado (D'AMATO et al., 2002).

No mês de setembro de 2006 a OMS declarou apoio ao uso interno de DDT em países africanos, onde a malária continua a ser um grave problema de saúde pública. A OMS afirmou que os benefícios do pesticida nesse caso superam os riscos sanitários e ambientais. Essa decisão vai de encontro com as recomendações da Convenção de

Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, que proíbe o DDT para todos os usos, exceto para o controle da malária. O DDT é um dos 12 pesticidas recomendados pela OMS para programas de pulverização de interiores, cabe aos países para decidir se vão ou não utilizá-lo. No entanto, aconselha-se que o DDT seja utilizado apenas no contexto dos programas de controle integrado de vetores, mantidos fora do setor agrícola (U.S.EPA, 2012b).

O metabolismo de algumas espécies animais e a degradação ambiental do DDT sob condições alcalinas resulta na formação de um metabólito conhecido como DDE (diclorodifenildicloroeteno). Em algumas aves o DDE interfere na síntese da enzima que regula a distribuição de cálcio, prejudicando a formação da casca do ovo com espessura suficiente para suportar o peso dos pais durante a incubação (D'AMATO et al., 2002).

Hoje o DDT está classificado como um provável carcinogênico a humanos por autoridades internacionais, e essa classificação se baseia em estudos com animais os quais alguns indivíduos desenvolveram tumores no fígado (U.S.EPA, 2012b). Uma alternativa ao uso do DDT vem sendo empregada para o controle de moscas e mosquitos, inseticida conhecido como metoxicloro. As reações químicas dessa substância produz compostos solúveis em água que se degradam no meio ambiente e são excretadas pelos organismos, ou seja, não se acumulam (BAIRD, 2011).

O hexaclorocicloexano (HCH de grau técnico) foi descoberto como inseticida durante a Segunda Guerra Mundial e é caracterizado pela mistura de isômeros. Existem oito isômeros com a mesma fórmula química que diferem apenas quanto à orientação relativa dos átomos de cloro ligados aos carbonos, e pesquisas indicam que dos oito apenas o isômero gama (Lindano) elimina insetos.

O Lindano foi utilizado como ingrediente ativo de medicamentos utilizados no tratamento de crianças com piolho, sarna e para tratar sementes e mudas (BAIRD, 2011). Entretanto, para produção de 1 tonelada de Lindano são gerados de 6 a 10 toneladas dos demais isômeros, os quais apresentam maiores efeitos de toxicidade crônica. A história revela que estes resíduos foram descartados incorretamente ou mesmos abandonados, como na Cidade dos Meninos no município de Duque de Caxias-RJ, provocando enorme contaminação ambiental e riscos para a Saúde Pública (OLIVEIRA et al., 2003).

No Brasil, o Ministério da Agricultura cancelou o uso para agrícola do Lindano, e campanhas de saúde pública e domissanitários já estavam proibidos antes dos anos 2000. A ANVISA interrompeu a comercialização e uso do Lindano como preservante de madeira no ano de 2006, devido aos seus efeitos sobre o sistema nervoso central e fígado, alta toxicidade, provável carcinogenicidade para humanos, persistência no ambiente e toxicidade a organismos aquáticos (ANVISA, 2006).

Na composição percentual do HCH técnico normalmete encontra-se 53 a 70% de alfa-hexaclorociclohexano (α-HCH); 3 a 14% beta-hexaclorociclohexano (β –HCH); 11 a 18% gama-hexaclorociclohexano (γ–HCH ou Lindano); 6 a 10% delta-hexaclorociclohexano (δ–HCH); 3 a 5% epsilon-hexaclorociclohexano (ε–HCH) (ANVISA, 2006).

A toxicidade dos isômeros varia, sendo que para toxicidade aguda a ordem segue do isômero gama > alfa > delta > beta-HCH. Já em relação a toxicidade crônica, a ordem segue do isômero beta>alfa>gama>delta-HCH. Além disso, o comportamento nos organismos também é diferente, sendo que quando da exposição recente e intensa ao Lindano (γ–HCH) ocorre o metabolismo e excreção rápida, e o β-HCH apresenta

meia vida maior e em exposição intensa e de longa duração provoca bioacumulação (ANVISA, 2006).

Os inseticidas ciclodienos comercialmente conhecidos como Aldrin e Dieldrin foram vendidos inicialmente na década de 1950. Seu uso está atualmente proibido ou rigorosamente restrito em muitos países, inclusive no Brasil, devido a sua persistência, toxicidade, bioacumulação e suspeita de causar mortandade de aves. O Dieldrin foi muito utilizado em países tropicais para controle da mosca Tse-Tsé, e apesar de banido para a maioria de seus usos na década de 1980, ainda é encontrado na natureza, como exemplo na região dos Grandes Lagos, na América do Norte (BAIRD, 2011).

3.5 Herbicidas

São denominados herbicidas os compostos químicos que destroem plantas. Seu uso substituiu a ação humana e mecânica de capina, sendo responsável por grande diminuição da mão de obra nas culturas agrícolas. Os herbicidas são frequentemente aplicados para matar plantas indesejáveis sem causar prejuízos à colheita. Na primeira metade do século 20, vários compostos inorgânicos foram usados para eliminar ervas daninhas, como arsenito de sódio (Na_3AsO_3), clorato de sódio ($NaClO_3$) e sulfato de cobre (CuSO4), sendo que os dois últimos representam um grande grupo de sais anteriormente usados como herbicidas que matam a plantas mediante a extração de água e desidratação das plantas (BAIRD, 2011).

3.5.1 Herbicidas triazínicos

A família de compostos triazínicos constitui um dos grupos de herbicidas mais utilizados no mundo. A característica em comum desses compostos é o anel triazínico, ramificações e variações dos grupos substituintes dão origem aos compostos dessa família (Figura 3).

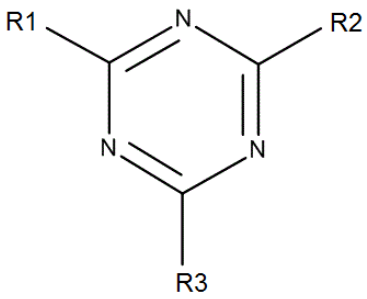

Figura 3 - Fórmula geral das triazinas.

Nas triazinas úteis como herbicidas, um dos átomos de carbono do anel está ligado a um cloro, e os outros dois, a grupos amino, os quais consistem em átomos de nitrogênio ligados mediante ligações simples a hidrogênios e/ou cadeias carbônicas.

O mecanismo de ação dos compostos triazínicos é na interrupção da fotossíntese e germinação de sementes. Esses compostos são empregados no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas nas mais variadas culturas e sua solubilidade em água é relativamente baixa. Alguns herbicidas da família das s-triazinas, como a atrazina, ametrina e simazina, são utilizados previamente ao plantio da cultura agrícola, com a finalidade de preparar a área e impedir o crescimento de plantas indesejadas (BLAHOVA et al., 2014).

A atrazina é o composto mais conhecido do grupo das triazinas e foi introduzido no ano de 1958 para destruir plantas em cultivos de milho e soja. A fórmula química da atrazina está representada na Figura 4.

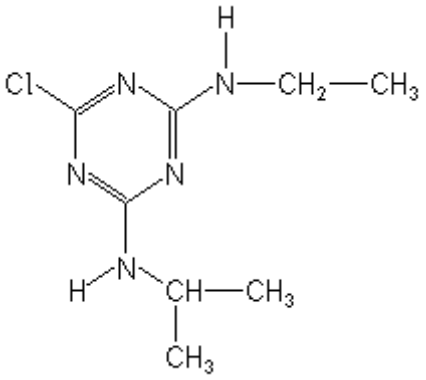

Figura 4 - Representação da fórmula química
da atrazina.

O herbicida ametrina é pouco móvel no solo e controla o crescimento de plantas daninhas como caruru, capim-colchão, papuã, nabo, entre outras. É medianamente lixiviável em solo arenoso e sua degradação é microbiana e química, por processos de oxidação e hidrólise. A persistência média nas doses indicadas é de quatro a seis meses nas condições tropicais e subtropicais (EMBRAPA, 2006).

O herbicida simazina apresenta como mecanismo de ação a inibição da fotossíntese e seu uso é indicado em pré-emergência da cultura de milho e para controle de dicotiledôneas e algumas gramíneas. É pouco lixiviável, não sendo comum ser encontrado nos solos cultivados, em profundidade superior a 10 cm. Sua degradação no solo é essencialmente microbiana, mas também ocorre degradação química, principalmente hidrólise. Apresenta persistência média no solo, nas doses indicadas de cinco a sete meses, nas condições tropicais e subtropicais (EMBRAPA, 2006).

3.5.2 Herbicidas do grupo das triazinonas

Os herbicidas hexazinona e metribuzin fazem parte do grupo das triazinonas. Hexazinona é o nome comum para 3-ciclohexil-6-(dimetilamino)-1-metil-1,3,5-triazina-2,4-diona, enquanto que metribuzin é o nome comum para 4-amino-6-tert-butil-3-

metiltio-1,2,4-triazina-5-(4H)-ona. A fórmula química da hexazinona está apresentada na Figura 5.

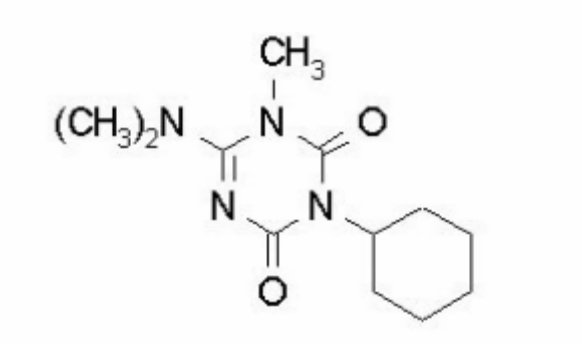

Figura 5 - Fórmula química do herbicida hexazinona.

A hexazinona é aplicada em forma de mistura com outro herbicida, conhecido como diuron (3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea), o qual faz parte do grupo das ureias substituídas (QUEIROZ et al., 2007).

O metribuzin é absorvido pelas folhas e raízes das plantas. Este herbicida é utilizado para controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, sendo aplicado em pré e pós-emergência da cultura da cana-de-açúcar, em doses de 1,5 a 3,5 kg por hectare, sendo as menores doses para solos arenosos e as maiores para argilosos (ROSSI et al., 2013). A fórmula química do metribuzin está disponível na Figura 6.

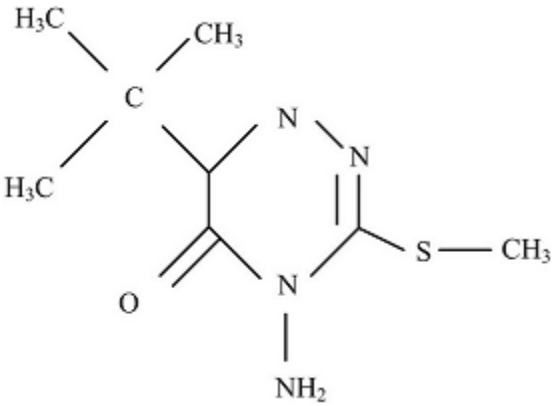

Figura 6 - Fórmula química do herbicida metribuzin.

3.6 Metais

Metais conhecidos como oligoelementos essenciais são fundamentais à saúde humana, fazendo parte de inúmeros processos bioquímicos, como a síntese de enzimas, por exemplo. A água é um importante fonte natural de oligoelementos essenciais, no entanto, a água pode conter metais tóxicos que podem causar doenças aos seres humanos (NIKAIDO et al., 2004). O monitoramento dos níveis de contaminação por metais em rios é importante para avaliar a adequação da água para uso doméstico e níveis de acumulação em peixes de interesse para o consumo humano (AYOTUNDE et al., 2012). Esses elementos químicos estão presentes na natureza através do intemperismo, chuva ácida, por atividades industriais e de mineração.

A maioria dos metais pode ser altamente tóxica ao organismo humano e sua introdução no corpo pode ocorrer por inalação de contaminantes no ar, ingestão de água e/ou alimentos e absorção dérmica por contato direto, sendo que muitas vezes não é necessária elevada concentração para produzir efeito tóxico (EKPO et al., 2008). A ingestão de alimentos contaminados, como os peixes, por exemplo, corresponde a importante via de entrada de metais no organismo (MEDEIROS et al., 2012).

O alumínio (Al) em elevadas concentrações apresenta toxicidade aos seres humanos, sendo que os principais efeitos estão associados à neurotoxicidade e desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, como Doença de Alzheimer (MEDEIROS et al., 2012).

O arsênio (As), metal que pode ser liberado no ambiente como o contato da água de rios e nascentes com rochas que apresentam elevada concentração, em concentrações elevadas (acima de 10 µg/L em água potável) pode provocar vários tipos de cânceres, como o de pele, pâncreas e pulmão, além de abalos ao sistema nervoso,

malformação neurológica e abortos. A ação antrópica exerceu impacto importante no meio ambiente por meio da atividade de mineração, combustão de combustíveis fósseis, utilização de pesticidas, herbicidas e a utilização de arsênio como um aditivo para ração animal, principalmente para aves. Embora o uso de pesticidas e herbicidas contendo arsênio tenha diminuído significativamente nas últimas décadas, o uso como conservante de madeira ainda é comum (OMS, 2014).

O berílio (Be) é uma substância utilizada na fabricação de bens de consumo eletroeletrônicos, e a exposição humana ao Be pode levar a doenças como beriliose, câncer do pulmão e doenças da pele (GERBASE; OLIVEIRA, 2012). Exposição ao cobre (Cu) e Zinco (Zn) em concentrações elevadas podem causar nefrite, anúria e lesões nos rins, enquanto que intoxicações por cádmio (Cd) podem causar danos nos rins, tumores, hipertensão, diminuição na capacidade reprodutiva e disfunção hepática (RAHMAN et al., 2012).

O cromo (Cr) no estado trivalente é benéfico à saúde em pequenas quantidades, participando do metabolismo humano, porém no estado de oxidação hexavalente possui potencial carcinogênico. O chumbo (Pb), presente em concentrações consideráveis no meio urbano, componente de baterias e utilizado em procedimentos como soldas, apresenta elevada toxicidade principalmente para o sistema nervoso central (REPULA et al., 2012). O estanho (Sn) é um elemento natural abundante na crosta terrestre utilizado amplamente nas indústrias pelo seu baixo ponto de fusão, formação de ligas, resistência à corrosão e oxidação, no entanto a exposição ao Sn pode produzir diversos efeitos no sistema nervoso, sistema imunológico e danos ao fígado e rins (AZEVEDO, 2009).

O vanádio (V) é considerado micronutriente quando em determinadas concentrações, porém em níveis elevados esse elemento pode ser tóxico aos olhos e

trato respiratório superior devido ao contato com as formas solúveis de óxido de vanádio. A emissão de V no ambiente ocorre principalmente por meio da queima de combustíveis fósseis (SEO et al., 2009).

O mercúrio (Hg) é um dos elementos que apresenta maior risco à saúde humana, principalmente pela via respiratória (sob a forma de vapor) ou ingerido (sob a forma de metil-Hg). Os efeitos nocivos do mercúrio são danos irreversíveis ao sistema nervoso central, afetando funções sensoriais, visuais, auditivas e motoras, podendo levar à morte em casos agudos. A ingestão de peixes contendo metil-Hg ou outros organomercuriais representa risco principalmente para populações ribeirinhas (BASTOS; LACERDA, 2004).

O manganês (Mn) é um metal amplamente utilizado em processos de indústrias siderúrgicas, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro, têxtil, como fertilizante, fungicidas, inibidores de fumaça e, em pequenas quantidades, no medicamento mangafodipir trissódio (MnDPDP) como contraste na imagem por ressonância magnética (CETESB, 2012). No ambiente encontra-se na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos (BRASIL, 2009). Este elemento é extremamente importante às funções vitais de animais e para crescimento de plantas. Porém em elevadas quantidades pode ser tóxico aos sistemas respiratório e nervoso central. O Mn é frequentemente transportado nos rios adsorvido aos sedimentos suspensos (CETESB, 2012).

O níquel (Ni) é um metal utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável, mas também é utilizado como catalisador em reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga, produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias. Em rios o níquel é transportado como partículas precipitadas, podendo ser depositado nos sedimentos e não

é acumulado por organismos aquáticos em quantidades significativas. Efeitos graves à saúde humana, como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer, foram relatados em trabalhadores de refinarias e indústrias de processamento de níquel (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O tálio (Tl) é um metal volátil utilizado como veneno para ratos e presente em combustíveis fósseis. A queima de combustíveis e de resíduos redistribui o tálio para a atmosfera, podendo precipitar e contaminar corpos de água, peixes, solos e culturas agrícolas. Os sintomas da intoxicação por tálio são parestesia, dores musculares, fadiga, dor de cabeça, náusea e distúrbios do sono (MILANEZ et al., 2009).

Parte dos metais presentes no ambiente terrestre apresentam tendência a se acumularem nos organismos, como nas plantas por exemplo (NADAL et al., 2011). No ambiente aquático, os metais podem acumular nos tecidos dos peixes por meio do contato pelas brânquias, ingestão de água, ingestão de outros peixes, algas ou invertebrados, e, com isso, acumular metais em seus tecidos (fígado, músculo, etc.). Ao serem consumidos por seres humanos, os metais presentes nos tecidos podem ser transferidos e, dependendo da concentração, podem causar doenças crônicas e agudas. Fatores que influenciam a acumulação de metais e outras substâncias em peixes podem ser o tempo de permanência em águas poluídas, idade, quantidade de tecido adiposo e tamanho (MEDEIROS et al., 2012). Estudos de biomonitoramento de metais em peixes relatam que tecidos do fígado apresentaram elevadas concentrações de Pb e Cr em peixes de água doce no Brasil (REPULA et al., 2012).

3.7 Avaliação de risco à saúde humana

A avaliação de risco é um processo científico que avalia a probabilidade e a natureza dos riscos adversos que podem ocorrer quando da exposição a uma substância química (FONSECA et al., 2008). Procedimentos de avaliação de risco são elaborados visando determinar recomendações para eliminação da exposição humana, ações de saúde direcionadas às populações expostas, bem como ações de remediação das fontes de emissão. A avaliação de risco à saúde das populações expostas a contaminantes ambientais representa um instrumento importante para a tomada de decisões, visando à promoção e proteção da saúde, melhorando as condições de vida (BRASIL, 2006).

Para a avaliação de risco são necessários testes de toxicidade em animais, análise da exposição à substância e estudos epidemiológicos em populações expostas. Se uma substância química apresentar perigo inerente e se não houver exposição, não haverá risco. Como há um grande grupo de substâncias que podem ser consideradas perigosas à saúde humana, devem-se estabelecer prioridades para avaliar os riscos associados a elas (FONSECA et al., 2008).

As metodologias existentes de avaliação de risco a saúde humana em áreas contaminadas, seguem, em geral, a desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S.EPA) do ano de 1989. De acordo com esta metodologia, para quantificar os riscos devem ser realizadas coletas e avaliações dos dados, avaliação da toxicidade, avaliação da exposição, caracterização e quantificação dos riscos e gerenciamento dos riscos (CETESB, 2001).

O limite onde não são observados efeitos pela exposição a uma substância é dado pela concentração acima da qual o efeito pode ser detectável, conhecido como nível de efeito adverso não-observado (NOAEL). Para determinar o NOAEL geralmente são realizados estudos de toxicidade aguda, de exposição a curto e longo

prazo, e estudos bioquímicos (incluindo absorção, distribuição, excreção, metabolismo, tempo de meia-vida e efeito sobre as enzimas). Estudos sobre efeitos específicos, como câncer, reprodução, má-formação congênita e neurotoxicidade, são geralmente necessários. Em alguns casos, devido à dose selecionada ter sido muito alta, somente um nível mais baixo para um efeito adverso observável (LOAEL), pode ser determinado. Quando o NOAEL não pode ser determinado, o LOAEL pode ser empregado para deduzir os níveis de tolerância para humanos (FONSECA et al., 2008).

Probabilidade de que efeitos adversos possam ocorrer está relacionada à meia-vida biológica da substância, natureza da toxicidade e a quantidade que a ingestão diária tolerável (TDI do inglês *tolerable daily intake* ou *Reference Dose* - RfD) foi excedida. Para cálculo da RfD o fator de segurança (FI) é aplicado ao NOAEL obtido nos estudos para avaliação de risco à saúde humana, sendo que o FI reflete a confiança na base de dados e grau de preocupação com efeito tóxico da substância. Considera-se que humanos são dez vezes mais sensíveis que os animais testados e que há variação de sensibilidade da ordem de dez vezes em população humana (FI = 100) (BAIRD, 2011).

Como exemplo de estimativa de exposição humana a uma substância química pode-se citar um contaminante fictício cuja RfD seja de 0,004 mg/kg/dia e a via de exposição seja a ingestão de água. Por convenção, a média anual de ingestão de água para um indivíduo adulto é de 2 litros por dia e o peso médio corpóreo ao longo da vida é de 70 kg. Com base nessas informações, a massa da substância que pode ser consumida por dia equivale a 0,28 mg/dia (0,004x70). Assim, a concentração máxima admissível da substância na água a ser ingerida é 0,14 mg/L ou 0,14 ppm (0,28/2) (BAIRD, 2011).

3.8 Abastecimento de água e o Rio Pardo

Ribeirão Preto é o maior município pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Pardo e está localizado no nordeste do estado de São Paulo, a cerca de 310 km de distância da capital. Sua fundação data de 19 de junho de 1856, e um dos nomes que recebeu ao longo de sua história foi “Vila de Entre Rios” (CIONE, 1997), o que remete à importância dos recursos hídricos superficiais para o cenário do município já naquela época. Apesar de banhada por rios com elevado volume de água, como o rio Pardo, Grande, Mogi-Guaçú, Sapucaí, Turvo e Jacaré-Guaçu, a região administrativa de Ribeirão Preto realiza captação e distribuição de água proveniente do Aquífero Guarani.

O Aquífero Guarani, denominado em homenagem à nação indígena que habitava a região, abastece parcial ou totalmente cerca de 500 cidades no Brasil (WAHNFRIED, 2010). Esse aquífero se estende pelos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além da Argentina, Paraguai e Uruguai, ocupando área de 1,2 milhões de km^2 (DAERP, 2014). A Figura 7 apresenta a localização geográfica do Aquífero Guarani.

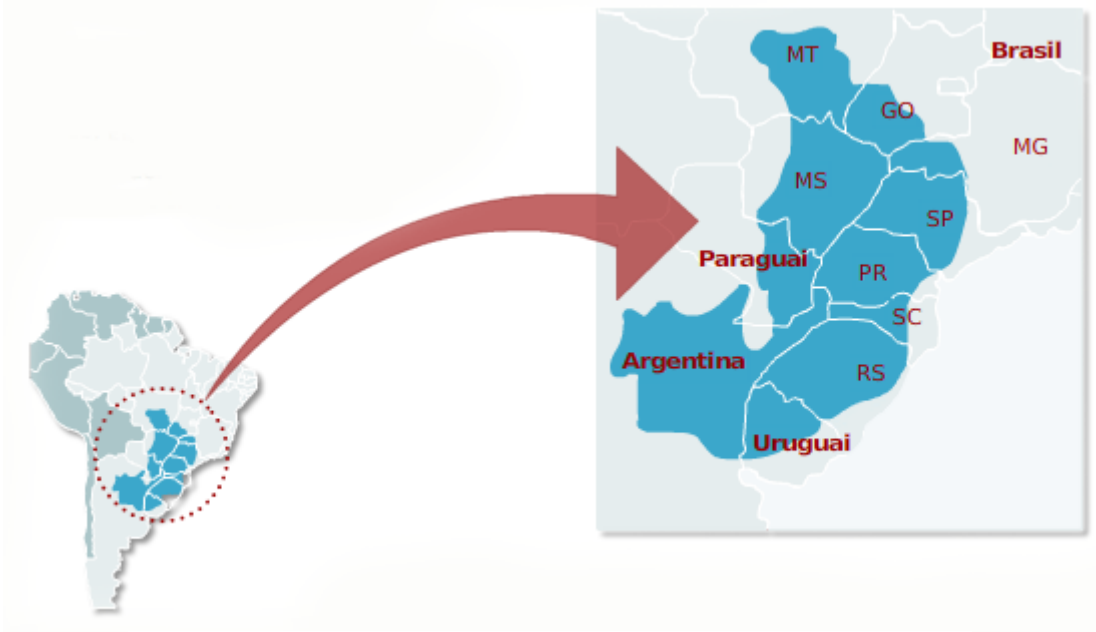

Figura **7** - Localização do Aquífero Guarani. Fonte: DAEE, 2014.

No ano de 1903 teve início o serviço de abastecimento de água em Ribeirão Preto, realizado pela então denominada “Empresa de Água e Esgotos de Ribeirão Preto S/A”. Em 1955 a prefeitura municipal passou a gerenciar os serviços e iniciou-se o SAE (Serviço de Água e Esgotos), após rompimento de contrato de concessão com a empresa privada. Cinco anos depois a Lei nº 968 criou o DAET (Departamento de Água, Esgotos e Telefonia), que posteriormente, em 1974, foi desmembrado em DAERP (Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto) e Ceterp (Centrais Telefônicas de Ribeirão Preto) (DAERP, 2014).

A crescente demanda por água do Aquífero Guarani para abastecimento público, irrigação, indústrias, dentre outros, pode resultar na diminuição dos volumes de água, principalmente pelo sistema de recarga possuir hidrodinâmica própria e específica de acordo com as características geofísicas do local, fazendo com que a velocidade de recarga do aquífero seja menor que a velocidade e volume explorado (LUCAS et al., 2012). Frente a essa realidade e buscando suprir possíveis demandas futuras, o DAERP solicitou junto ao órgão federal Agência Nacional de Águas (ANA) autorização para uso da água do Rio Pardo para abastecimento público de Ribeirão Preto, SP, e a autorização foi obtida no ano de 2013 (ANA, 2013).

Informações sobre os possíveis contaminantes que podem afetar a qualidade da água do Rio Pardo, como herbicidas, pesticidas organoclorados e metais ainda são escassas. Considerando que muitos desses contaminantes não são efetivamente removidos da água em sistemas de tratamento convencional, o monitoramento frequente a estimativas de risco à saúde humana pela ingestão de água são extremamente importantes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento do estudo

Trata-se de uma pesquisa de caráter descritivo-exploratório, que visa aplicar modelo de avaliação quantitativa do risco toxicológico para seres humanos a partir da quantificação de metais e pesticidas em água, sedimento e peixes de interesse para o consumo humano no rio Pardo, Brasil.

4.2 Autorização para coleta e transporte de material biológico

O presente estudo possui autorização do IBAMA n° 40052-2 (ANEXO I) para coleta e transporte de material biológico com a finalidade de pesquisa (SISBIO, 2007).

4.3 Local de estudo

O local do estudo é o Rio Pardo, o qual possui nascentes no Planalto Sul de Minas (nasce na Serra de Ipuiúna, município de Ipuiúna, MG) e se dirige ao Rio Grande acompanhando a inclinação do relevo. Ele é o maior afluente do Rio Grande pela margem esquerda, após um curso de cerca de 550 km. Apesar de nascer em Minas Gerais, 84% do seu curso desenvolve-se no Estado de São Paulo. Seu maior afluente é o Rio Mogi-Guaçu, que também nasce em território mineiro (SIGHR, 2010). O Rio Pardo está inserido na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI) 04. A principal prática agrícola da região é o cultivo da cana-de-açúcar, destinada a produção de etanol e açúcar principalmente para o mercado externo (ARAÚJO et al., 2011).

Para o presente estudo foram selecionados 6 pontos de coleta no Rio Pardo (Tabela 3), dentre eles quatro pontos rotineiramente monitorados pela CETESB (correspondentes aos pontos 1, 2, 4 e 5), o local previsto para ser o ponto de captação de água para abastecimento do município de Ribeirão Preto, SP, segundo informações

obtidas na Resolução n° 1.021, de 6 de agosto de 2013 (ANA, 2013) (correspondente ao ponto 3) e a foz do Rio Pardo e encontro com Rio Grande (ponto 6).

Tabela 3 - Pontos de coleta de dados no Rio Pardo, municípios próximos aos pontos e localização geográfica.

Ponto	Municípios	Latitude	Longitude	Possíveis fontes de poluição
1	S. J. do Rio Pardo, Caconde, SP	S21° 34’ 18.7’’	W46° 50’ 07.9’’	Curtume (GEMG, 2014), fábrica de condutores elétricos (GEMG, 2013) e de fundições metálicas (GEMG, 2011)
2	Mococa, Casa Branca, SP	S21° 37’ 22.7’’	W47° 02’ 34.8’’	Indústria química, mineradora, indústria de couro e derivados do leite (DOSP, 2011)
3	Ribeirão Preto, SP (captação)	S21° 07’ 56.3’’	W47° 41’ 26.1’’	Usina de açúcar e álcool (DOSP, 1969), plantações de cana-de-açúcar
4	Ribeirão Preto, SP (clube)	S21° 06’ 12.2’’	W47° 45’ 27.3’’	ETE do município de Ribeirão Preto (DOSP, 2012)
5	Pontal/Cândia, SP	S20° 57’ 57.6’’	W48° 01’ 35.4’’	Usinas de açúcar e álcool (DOSP, 1978), plantações de cana-de-açúcar
6	Colômbia, SP (foz)	S20° 10’ 22.8’’	W48° 38’ 27.3’’	Indústrias de açúcar e álcool (DOSP, 2015), plantações de cana-de-açúcar

A Figura 8 representa a localização geográfica dos pontos de coleta de dados no Rio Pardo.

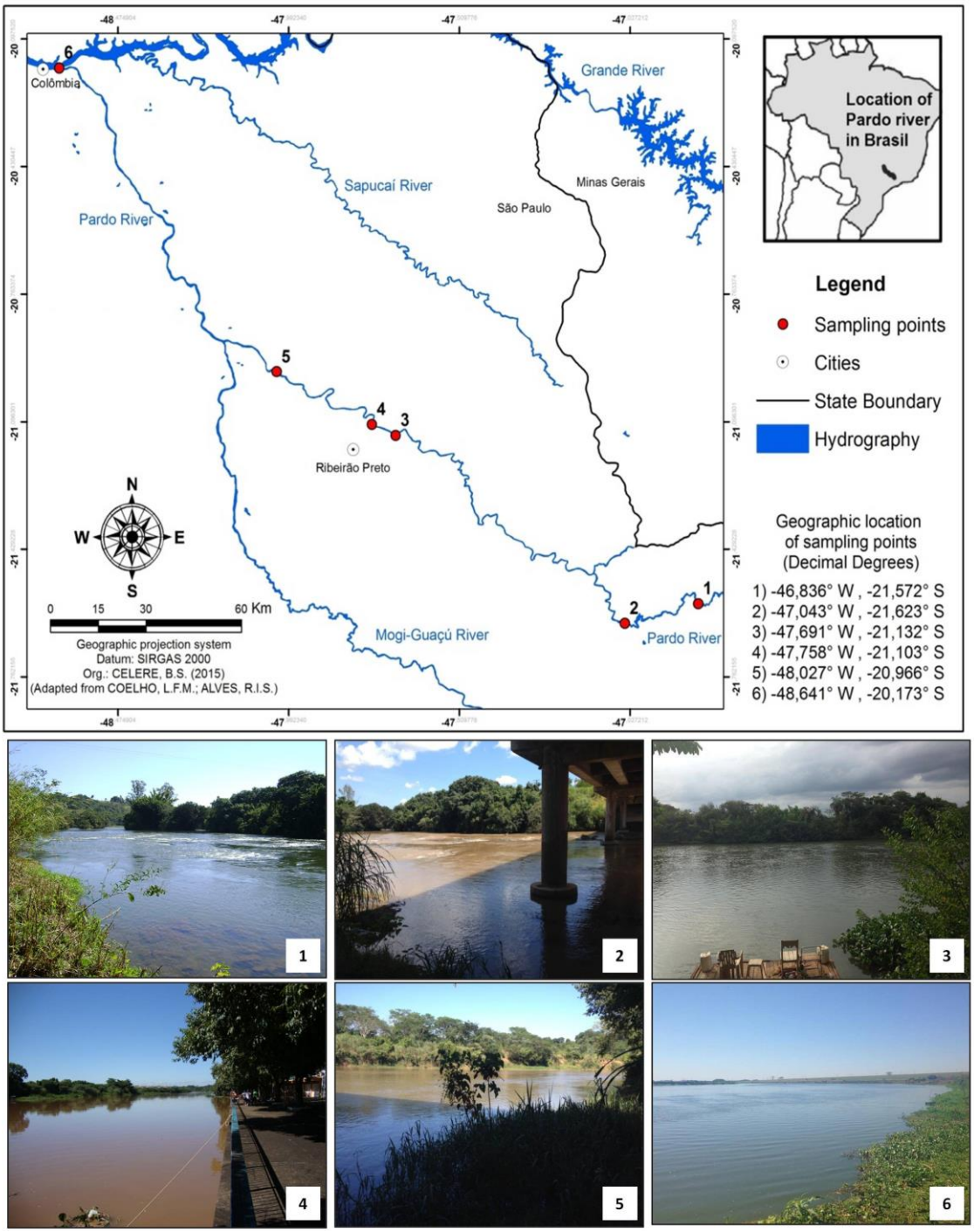

Figura 8 – Mapa hidrológico e vista parcial dos pontos de coleta no Rio Pardo.

4.4 Campanhas de amostragem

Foram realizadas quatro campanhas de coleta de dados para determinação de metais (água e sedimento) e herbicidas (água), sendo duas na estação seca (outubro/2014 e junho/2015) e duas na estação chuvosa (janeiro/2015 e março/2015),

nos 6 pontos de amostragem ao longo do Rio Pardo. Para determinação de inseticidas organoclorados, amostras de água e sedimento foram coletadas nos pontos 3 e 4 no período de seca (junho/2014). Para determinação de metais em peixes, os espécimes do Rio Pardo coletados por pescadores locais e os espécimes de água salgada comercializados em mercado no município de Ribeirão Preto, SP, ambos foram adquiridos no mês de setembro de 2015.

4.5 Determinação de inseticidas organoclorados

No presente estudo estava prevista a análise dos inseticidas organoclorados nos mesmos pontos e períodos de amostragem, tanto na água e quanto no sedimento do Rio Pardo. No entanto, em virtude de dificuldades de ordem técnica não foi possível concluir esta etapa conforme o previsto. Serão apresentados resultados obtidos no período de treinamento realizado na CETESB apenas para fins de aprendizagem e como subsídio para auxiliar futuras pesquisas com esses compostos em amostras ambientais. Para os procedimentos analíticos utilizou-se solventes com grau de pureza de traços orgânicos, linha Fluka Analytical (Sigma-Aldrich). Os padrões dos inseticidas organoclorados foram adquiridos da marca Supelco. O surrogate para análise de inseticidas organoclorados foi 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno (Supelco).

4.5.1 Inseticidas organoclorados na água

Amostras de água (1 L) foram coletadas em duplicata nos pontos de coleta n° 3 e 4 no Rio Pardo em garrafas de vidro âmbar previamente lavadas com detergente Extran, água ultrapura, metanol e acetona (FLORES et al., 2004), no período de seca em junho de 2014. Os inseticidas organoclorados foram extraídos e analisados de acordo

com as recomendações do método n° 3510C - Funil de separação para extração líquido-líquido (U.S.EPA, 1996).

A determinação dos pesticidas pp'-DDE, pp’-TDE, pp'-DDT, α-BHC, β-BHC, γ-BHC, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, endrin, α-endossulfan, β-endossulfan e endossulfan sulfato nas amostras de água do Rio Pardo iniciou-se pela extração sequencial em 1 L de amostra com 60 mL de diclorometano e 200 µg/L de surrogate, em funil de separação. Em seguida, essa mistura foi agitada vigorosamente, atentando-se para frequente abertura da válvula e retirada de pressão resultante da atividade do diclorometano. Após repouso da solução, retirou-se a fração orgânica pela válvula inferior do funil e esse conteúdo foi concentrado em rotoevaporador até 1 mL, por fim realizou-se a determinação dos pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa acoplada a detector de captura de elétrons (ECD) (Figura 9). Realizou-se análise de brancos com água ultrapura, para controle da qualidade analítica.

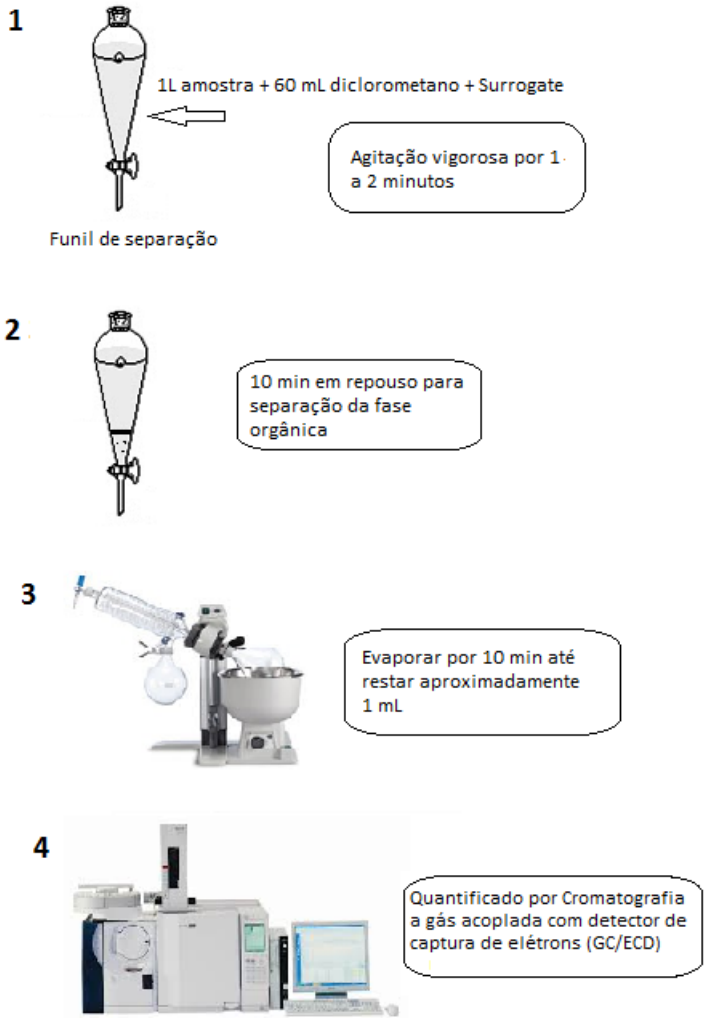

Figura 9 - Etapas de extração e análise de pesticidas organoclorados em amostras de água.

Os limites de detecção para os inseticidas organoclorados analisados nas amostras de água estão disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4 – Limites de detecção para os organoclorados analisados na água ($\mu g.L^{-1}$).

Limite de detecção	pp'-DDE	pp'-DDT	α, β, γ-BHC	Heptac. e heptacl. epóxido	Aldrin e dieldrin	Endrin	Endossulfan α, β e SO4
	0,5	1,5	2,5	1,25	0,5	1,0	5,0

4.5.2 Inseticidas organoclorados no sedimento

Amostras de sedimento (500 g) foram coletadas utilizou-se Draga de Eckman, armazenadas em recipientes de vidro envoltos com papel alumínio para impedir a exposição à luz e conservadas refrigeradas até o momento da análise.

Em laboratório, as etapas de extração e análise seguiram as recomendações do método n° 3550C – Extração por ultrassom (U.S.EPA, 2007a). As amostra de sedimento foram secas e peneiradas em peneiras de aço inox de 850 mm. Em seguida, o surrogate foi adicionado e 30 g de cada amostra foram extraídas em séries de três em solução de hexano:acetona (1:1), por 10 minutos cada série em ultrassom. A solução final foi filtrada em filtro de fibra de vidro e sulfato de sódio anidro e transferida para balões de evaporação (250 mL). Ao final os extratos foram rotaevaporados e os pesticidas foram quantificados por CG/ECD.

Os limites de detecção para os inseticidas organoclorados analisados nas amostras de sedimento estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5 – Limites de detecção para os organoclorados analisados no sedimento (µg/kg).

Limite de detecção	pp'-DDE	pp'-DDT	α, β, γ–BHC	Heptac. e heptacl. Epóxido	Aldrin e dieldrin	Endrin	Endrin Aldeído e Endrin cetona	Endossulfan α, β e SO4
	0,25	0,75	1,25	0,625	0,25	0,5	1,875	2,50

4.6 Validação e determinação de herbicidas nitrogenados

Para os procedimentos analíticos foram utilizados solventes de elevado grau de pureza (linha Fluka Analytical, Sigma-Aldrich) e padrões de herbicidas (Sigma-Aldrich). O padrão interno selecionado foi trifenilfosfato (Sigma-Aldrich).

Os herbicidas ametrina, atrazina, desetilatrazina, diuron, hexazinona, metribuzim, simazina e tebutiuron foram extraídos a partir de amostra de 1 litro de água

de rio, coletada em garrafa de vidro âmbar previamente lavada com detergente Extran neutro, água deionizada, metanol e acetona (FLORES et al., 2004; ARMAS, 2006).

A validação do método de extração e análise de herbicidas orientou-se pelas recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003, e U.S.EPA (2012c).

A extração dos analitos foi realizada com discos Speedisks C18 alocados em uma estação de extração de seis posições da J. T. Baker, condicionados com 10 mL de metanol seguido por 10 ml de água ultrapura, antes da aplicação de 1 L de amostra de água de rio. Os herbicidas foram eluídos com acetato de etila. As frações combinadas concentradas em evaporador e o resíduo foi re-suspendido em 1 mL de acetato de etila. A Figura 10 representa a etapa de extração dos herbicidas em duas amostras de água do Rio Pardo.

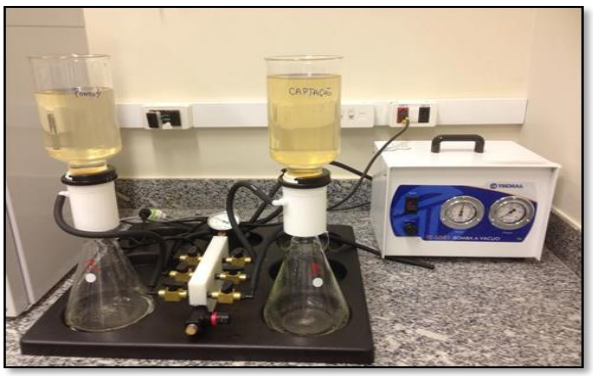

Figura 10 – Etapa de extração para análise de herbicidas nitrogenados.

Para análise quantitativa e qualitativa dos herbicidas nitrogenados utilizou-se cromatografia em fase gasosa acoplada ao Detector Termiônico Específico (GC-TSD) equipado com injetor split/splitless. Utilizou-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m × 0,32 milímetros id, 0,25 uM), nitrogênio (pureza de 99,999%) de gás de arraste a uma vazão na coluna de 1,0 mL/min e vazão de make-up de 7,0 mL/min. Uma

alíquota (1 μL) dos extratos de água, padrões e branco foram injetados em triplicatas no modo de splitless no sistema GC-TSD.

As condições cromatográficas foram: temperatura inicial do detector 300°C; rampa inicial do forno 120°C a 20°C/min até 150°C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos; seguindo a 3°C/min até 180°C; seguindo a 10°C/min até 240°C; seguindo a 30°C/min até 300°C, permanecendo nessa temperatura por 6 minutos. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 27,5 minutos.

As etapas analíticas foram realizadas no Laboratório de Análises Toxicológicas Forenses do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, sob supervisão do Prof. Dr. Bruno Spinosa de Martinis.

4.6.1 Limites de detecção e limites de quantificação

O limite de detecção (LD) consiste na menor concentração do analito que se pode detectar na amostra. Estabelece-se o LD pela análise dos herbicidas na água em concentrações decrescentes, construídas por diluições sucessivas de soluções estoque. Dessa forma, detecta-se a menor concentração analítica da substância (ANVISA, 2003).

A menor concentração que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão aceitáveis é o limite inferior de quantificação (LIQ). Já o limite superior de quantificação consiste na maior concentração que pode ser quantificada na amostra com linearidade, exatidão e precisão aceitáveis, sendo também o maior ponto da curva de calibração (ANVISA, 2003).

A Tabela 6 apresenta os limites de detecção (LD), limites inferiores de quantificação (LIQ) e limites superiores de quantificação (LSQ).

Tabela 6 - Limites de detecção (LD), limites inferiores de quantificação (LIQ) e limites superiores de quantificação (LSQ) para os herbicidas.

Analito	LD (µg/L)	LIQ (µg/L)	LSQ (µg/L)
Ametrina	0,01	0,1	2,5
Atrazina	0,01	0,1	2,5
Desetilatrazina	0,05	0,3	2,5
Diuron	0,05	0,1	2,5
Hexazinona	0,05	0,1	2,5
Metribuzim	0,05	0,1	2,5
Simazina	0,01	0,1	2,5
Tebutiuron	0,05	0,1	2,5

Os resultados obtidos para LD estiveram entre 0,01 e 0,05 µg/L, similar aos resultados obtidos por BEDA (2014). O LIQ variou de 0,1 a 0,3 µg/L entre os herbicidas analisados. O LSQ foi de 2,5 µg/L para todos analitos.

4.6.2 Curva de calibração/linearidade

A curva de calibração é realizada no sentido de demonstrar que os resultados obtidos estão dentro de um intervalo específico e proporcional a concentração do analito na amostra. Para sua determinação analisa-se triplicata de seis concentrações diferentes dos analitos. A partir do resultado, obtêm-se a equação linear da reta e o coeficiente de determinação (R^2), sendo desejável coeficiente mínimo de 0,99 (ANVISA, 2003).

A Figura 11 apresenta as curvas de calibração utilizadas nas duas primeiras coletas para os oito herbicidas analisados, as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação (R^2). A partir das equações de regressão linear foram calculadas as concentrações dos herbicidas detectados nas amostras de água superficial.

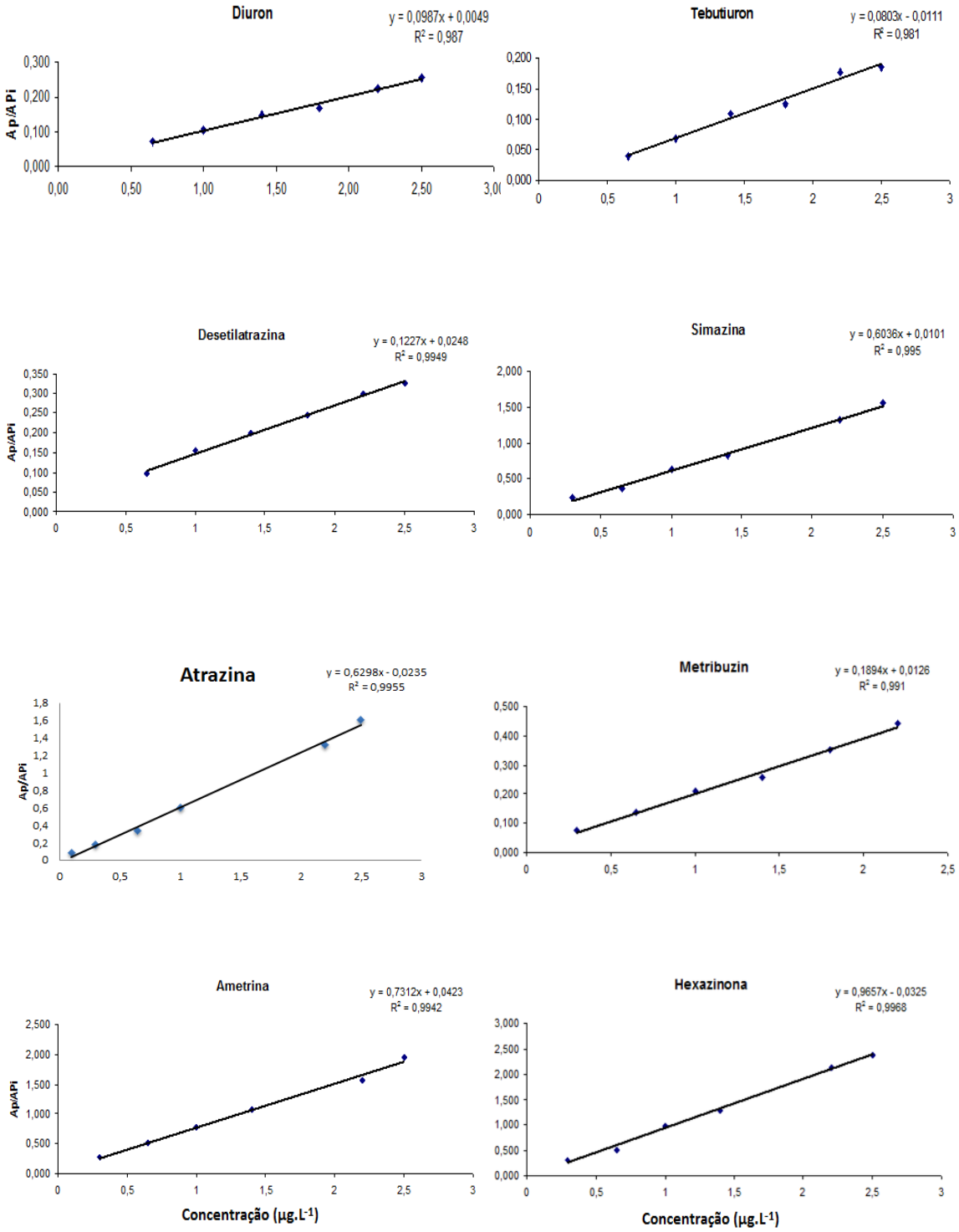

Figura 11 - Gráficos das curvas de calibração dos 8 herbicidas analisados. AP/Api: razão entre a área do analito pela área do padrão interno, obtidas por GC-NPD.

Os coeficientes de correlação (R^2) foram maiores que 0,99, exceto para Diuron (R^2=0,987) e Tebutiuron (R^2=0,981). Foram repetidas as curvas de calibração (Figura 12) para a análise das amostras coletadas nas campanhas 3 e 4, em virtude do tempo transcorrido entre as coletas e para assegurar a confiabilidade do método analítico.

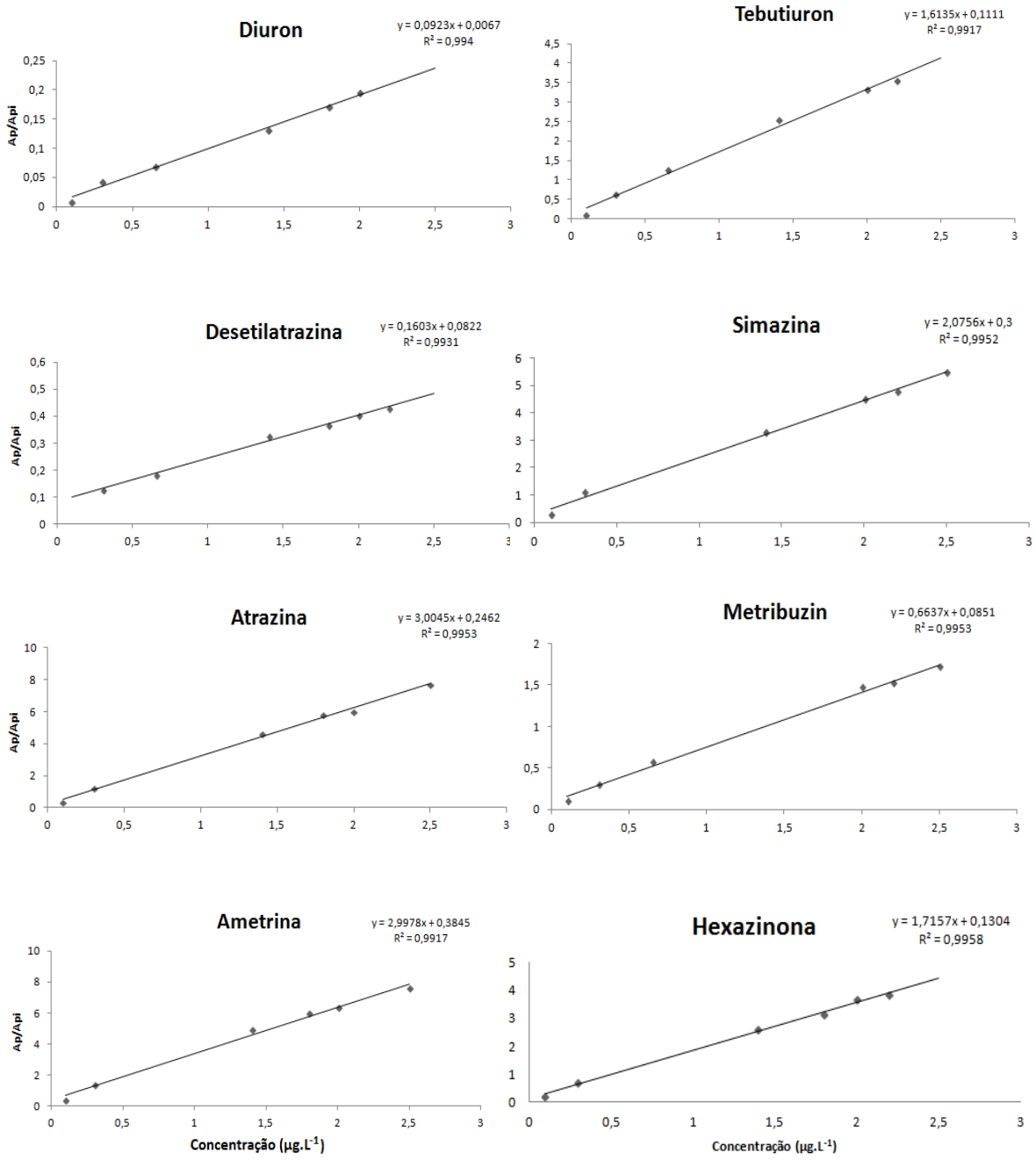

Figura 12 - Curvas de calibração utilizadas para os cálculos das amostras coletadas nas campanhas 3 e 4, para os 8 herbicidas analisados.

Os coeficientes de correlação (R^2) foram maiores que 0,99. Os controles de qualidade foram estabelecidos e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Controles de qualidade baixa, média e alta dos herbicidas analisados (µg/L)

Analito	CQB	CQM	CQA
Ametrina	0,3	1,4	2,5
Atrazina	0,65	1,4	2,5
Desetilatrazina	0,65	1,4	2,5
Diuron	0,65	1,4	2,5
Hexazinona	0,3	1,4	2,5
Metribuzin	0,65	1,4	2,5
Simazina	0,65	1,8	2,5
Tebutiuron	0,65	1,4	2,5

4.6.3 Exatidão

Considera-se que um método é exato quando os resultados obtidos nas análises são próximos aos valores considerados reais (ANVISA, 2003). A exatidão é medida pela razão entre a concentração média determinada na amostra fortificada, pela concentração teórica do analito adicionado na amostra. São aceitos resultados percentuais de 100 (+/-25%) (U.S.EPA, 2012c).

A ANVISA recomenda a análise de três níveis de fortificação (alto, médio e baixo) em triplicata, utilizando a equação abaixo:

$$\textbf{Exatidão} = \frac{C1}{C2} \times 100$$

Onde: C1 = concentração média determinada na amostra fortificada; C2 = concentração teórica adicionada.

A precisão de um método analítico pode ser determinada pela análise em duplicata de amostras independentes em diferentes níveis de concentração repetidamente sob as mesmas condições. Verifica-se que, quando há desvios entre os

resultados das matrizes fortificadas e duplicatas, o valor da diferença percentual relativa (RPD) aumenta de 0% (U.S.EPA, 2012c).

Realizaram-se duplicatas de seis níveis de fortificação dentro da faixa de aplicação do método e obteve-se a RPD, conforme a equação recomendada pela U.S.EPA:

$$RPD = \left| \frac{C1-C2}{\frac{C1+C2}{2}} \right| X100$$

Onde C1 = maior das concentrações obtidas entre a fortificação inicial e a duplicata; C2 = menor das concentrações obtidas entre a fortificação inicial e a duplicata.

A agência ambiental norte americana (U.S.EPA) considera como aceitável para análises laboratoriais o RPD de até 20%.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para exatidão dos herbicidas analisados.

Tabela 8 - Exatidão obtida a partir da análise dos controles de qualidade (%)

Analito	**CQB**	**CQM**	**CQA**
Ametrina	103,5	100,1	103,8
Atrazina	94,5	102,5	100,3
Desetilatrazina	89,5	101,6	97,9
Diuron	102,5	104,2	101,9
Hexazinona	116,8	104,1	99,8
Metribuzim	108,0	103,5	103,2
Simazina	123,0	103,3	102,4
Tebutiuron	96,8	106,4	97,0

Os resultados obtidos variaram na faixa de 89,5 a 123%, estando de acordo com os critérios para exatidão sugeridos pela U.S.EPA (2012c), ou seja, entre 75 e 125%.

4.6.4 Precisão

Na etapa de validação do método analítico, a precisão e a exatidão determinam os erros de uma medida e são os principais critérios usados para julgar a qualidade do método. A precisão é a medida dos erros aleatórios e representa o quão próximos estão os resultados obtidos a partir de medidas independentes de amostragens múltiplas de uma amostra homogênea (ANVISA, 2003).

A medida de precisão pode ser expressa como a diferença percentual relativa (RPD) entre os resultados de uma matriz fortificada e da duplicata da matriz fortificada na mesma concentração. Para avaliar a precisão do método, foram avaliados seis níveis de fortificação diferentes distribuídos por toda a faixa de análise, para cada herbicida analisado. Os resultados obtidos nos testes de precisão são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de precisão obtidos para o método aplicado.

Herbicida	1º Nível	2º Nível	3º Nível	4º Nível	5º Nível	6º Nível
Ametrina	16,2	2,3	10,7	4,6	3,8	1,6
Atrazina	26,1	5,5	9,5	8,9	0,5	9,8
Desetilatrazina	12,9	16,0	6,6	12,4	14,7	0,2
Diuron	18,1	15,2	17,7	12,9	7,3	0,2
Hexazinona	4,2	2,3	0,8	1,6	15,2	4,7
Metribuzim	22,1	11,2	6,3	5,1	11,7	6,8
Simazina	20,0	10,0	0,9	3,2	2,2	2,0
Tebutiuron	127,9	5,4	8,5	9,1	13,4	17,1

Os herbicidas Tebutiuron, Atrazina e Metribuzim apresentaram valores superiores a 20% no 1° nível, ou seja, 127,9, 26,1 e 22,1%, respectivamente. Isso

significa que o método utilizado não apresentou precisão adequada para o nível mais baixo de avaliação (0,1 µg/L) para estes herbicidas. Para os demais analitos e níveis, considerou-se o método adequado quanto a precisão.

4.6.5 Recuperação

A recuperação indica a eficiência do método analítico e é determinada por meio dos controles de qualidade (CQB, CQM e CQA) em duplicatas e comparando com amostras fortificadas após todas as etapas de extração. Os padrões internos são adicionados anteriormente às extrações nas duas situações (ANVISA, 2003).

Os resultados de recuperação variaram de 17,5 (CQA da Desetilatrazina) até 102,4 (CQB do Tebutiuron), conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Recuperação dos herbicidas para os três níveis de controles de qualidade.

Analitos	CQB	CQM	CQA	Média
Ametrina	98,8	94,0	102,1	98,3
Atrazina	100,4	80,5	98,0	93,0
Desetilatrazina	18,4	17,8	17,5	17,9
Diuron	91,1	89,7	94,8	91,9
Hexazinona	80,1	97,6	89,5	89,1
Metribuzim	46,1	39,8	46,6	44,2
Simazina	83,5	73,2	75,4	77,4
Tebutiuron	102,4	94,2	96,2	97,6

Valores de recuperação próximos a 100% são desejáveis, porém são admitidos valores inferiores desde que o método mostre ser preciso e exato (TAVARES, 2014).

4.7 Monitoramento de metais no ambiente aquático

Para as análises de metais, todos os materiais utilizados tanto nas coletas de amostras quanto nas dosagem de metais foram previamente submergidos em solução de ácido nítrico a 30% por 24 horas, para eliminação de metais interferentes e posteriormente enxaguados com água ultrapura (APHA, 2012; VOEGBORLO et al., 1999). Os metais alumínio (Al), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), tálio (Tl), estanho (Sn), vanádio (V) e zinco (Zn) foram quantificados na água, sedimento e peixes.

4.7.1 Frações de metais na água do Rio Pardo

Os metais presentes na água dos rios podem apresentar diferentes formas e estar associados com diversas substâncias. Essas variações são determinadas por fatores físicos e químicos, quantidade de matéria orgânica, capacidade catiônica, dentre outros (U.S.EPA, 2007b). A conformação do metal presente no ambiente influencia em características de solubilidade e biodisponibilidade do metal, facilitando ou não sua absorção pelos seres vivos. Melhor entendimento sobre a distribuição das frações de metais na água é essencial para entender o comportamento desses elementos no ambiente e, assim, buscar soluções adequadas de gestão e proteção dos recursos hídricos (PALLEIRO et al., 2016).

As frações de metais totais foram determinadas por meio da coleta de 100 ml de água do Rio Pardo acidificada com 1 ml de HNO_3 (65% Suprapur, Merck Millipore, Darmstadt, Alemanha). As frações de metais dissolvidos foram determinadas por meio da filtração (Whatmant® porosidade 0,45 µm) de 100 ml de água do Rio Pardo, posterior acidificação com 1 ml de HNO_3 (65% Suprapur, Merck Millipore, Darmstadt, Alemanha). As amostras de água para determinação das frações totais e dissolvidas

foram preservadas a -18 °C até a etapa de quantificação de metais por Plasma Indutivamente Acoplado - Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) (APHA, 2006). A Figura 13 representa as etapas de coleta de amostras de água para determinação de metais totais e dissolvidos.

Figura 13 - Momentos da coleta de amostras de água para determinação das frações de metais totais e dissolvidas

As frações de metais biodisponíveis na água foram determinadas por meio de coletores passivos, pela técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT – do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films*). Esta técnica apresenta diversas vantagens, como facilidade de aplicação, amostragem de diversos elementos *in situ*, pré-concentração dos analitos e diferenciação entre espécies metálicas lábeis orgânicas e inorgânicas (DOMINGOS et al., 2009). A Figura 14 representa o dispositivo utilizado para esta técnica, o qual possui um sistema de três camadas, sendo um filtro de membrana com porosidade de 0,45 µm, uma camada de gel difusivo e uma camada de resina impregnada em hidrogel de poliacrilamida, agente de ligação dos metais (ZHANG, 2003).

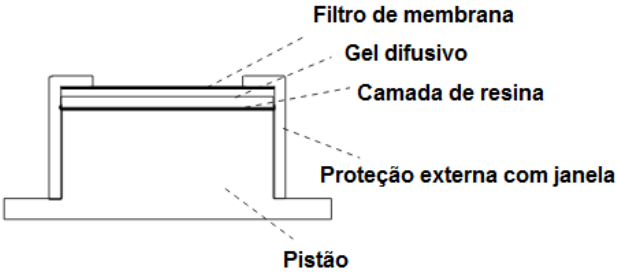

Figura 14 – Representação esquemática do coletor passivo DGT.

O DGT viabiliza a quantificação da fração biodisponível dos metais na água e a metodologia de campo aplicada foi a disposição dos coletores passivos em pares em cada ponto de coleta de dados pelo período de sete dias (ROIG et al., 2011). Foram construídos suportes para os coletores passivos DGT com base nas instruções do fabricante. Foi construído suporte para os DGTs com tela de polietileno com orifícios de tamanho suficiente para permitir a passagem de água e evitar a entrada de peixes (cerca de 1 cm), fio de nylon, garrafa contendo pesos para estabilidade do suporte e boia para manter o suporte na coluna d'água (Figura 15).

Figura 15 - Suporte para conter os DGTs por sete dias em cada ponto de coleta.

Após sete dias, os DGTs foram retirados do suporte e colocados em sacos plásticos estéreis, acondicionados em recipiente isotérmico com gelo para transporte até o laboratório de análises (Figura 16).

Figura 16 - Coletores passivos DGT após serem retirados do ponto de coleta de dados no Rio Pardo.

Em laboratório, a camada de resina do DGT foi removida e colocada frascos plásticos contendo 0,6 ml de solução de ácido nítrico 1M *overnight.* Em seguida, 0,3 ml desta solução foi transferida a outro frasco e diluída em 1,5 ml de água ultrapura (ZHANG, 2003), para posterior encaminhamento ao laboratório TECNATOX da Universitat Rovira i Virgili para quantificação de metais por ICP-MS.

A concentração de metais nos DGTs foi calculada segundo as descrições de Zhang (2003), conforme as equações:

$$M = \frac{Ce\,(V_{HNO3} + Vgel)}{fe} \qquad (1)$$

Onde: Ce=concentração de metais na solução de 1M HNO_3 (µg/L); V_{HNO3}= volume de HNO_3 adicionado ao gel; Vgel=volume do gel (geralmente 0,16 ml); *fe*=fator de eluição para cada metal (geralmente 0,8).

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{(DtA)} \quad (2)$$

Onde: Δg=espessura do gel (0,8 mm) e espessura da membrana do filtro (0,13 mm); D=coeficiente de difusão do metal no gel; t=tempo de implantação; A=área de exposição (3,14 cm^2).

A concentração dos metais obtida pelas análises das amostras de água em laboratório é comparada com o resultado obtido para C_{DGT}. O ideal é que a diferença entre os resultados seja de até 10% (ZHANG, 2003). Determinou-se durante cada coleta de dados a temperatura e o pH da água (PH-MV-TEMP METER da marca LT Lutron e modelo PH-206) (ROIG et al., 2011). Além disso, realizou-se cálculo do DGT teórico por meio dos valores determinados dos metais na água filtrada do Rio Pardo (ERNSTBERGER et al., 2002; NOWACK et al., 2004). Os resultados obtidos para água filtrada foram calculados com as equações descritas por Zhang (2003) e a razão entre cDGT e cAF foi obtida por meio da equação:

$$R = \frac{cDGT}{cAF} \quad (3)$$

Valores de R entre 0 e 1 indicam que os valores referentes à água filtrada são correspondentes aos valores biodisponíveis (DGT) (NOWACK et al., 2004).

Para controle de qualidade analítica, realizou-se análise de brancos com água ultrapura acidificada com HNO_3 65% 1 mL em 100 mL (Branco A); água ultrapura filtrada através de filtro de 0,45 µm de poro acidificada com HNO_3 65%, 1 mL em 100 mL de água (Branco AF) (ROIG, 2012). A amostragem de água superficial do rio seguiu a metodologia proposta pela American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation (APHA-AWWA-WPCF,

2006), amplamente utilizada em outras investigações (ROIG et al., 2011; ALVES et al., 2014). A exatidão dos métodos instrumentais foi verificada por triplicata de amostras e por leitura do material de referência certificado (*River Water Reference Material for Trace Metals, NRC Canadá, SLRS-4*), realizada a cada cinco amostras. Os limites de detecção de metais para as amostras de água estão disponíveis na Tabela 11.

Tabela 11 - Limites de detecção de metais nas amostras de água (µg/L).

Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Tl	Sn	V	Zn
1.0	0.2	0.1	0.05	0.5	0.2	0.05	0.05	0.2	0.2	0.05	0.1	1.0	0.5

4.7.2 Determinação de metais no sedimento

Para determinação de metais em sedimento foram coletados 250 g de sedimento do Rio Pardo utilizando Draga de Ekman e pá de polietileno. As amostras foram conservadas sob refrigeração até a chegada ao laboratório. As amostras foram secas à temperatura ambiente por 30 dias em caixas de polietileno (ALVES et al., 2014), posteriormente foram peneiradas (850 µm) e homogeneizadas manualmente utilizando-se espátulas de polietileno, no Laboratório de Ecotoxicologia e Parasitologia Ambiental da EERP/USP. A Figura 17 ilustra os recipientes contendo os sedimentos dos 6 pontos de coleta no Rio Pardo, secos e peneirados.

Figura 17 – Frascos contendo os sedimentos dos 6 pontos de coleta do Rio Pardo previamente à determinação de metais.

A digestão das amostras de sedimento foi realizada pelo método de Extração de metais por Água Regia (HNO_3; HCl; 3:1) em bombas de teflon. Pesou-se aproximadamente 1,0 g de cada amostra e adicionou-se 10 mL de Água Regia. As bombas de teflon foram tampadas e deixadas em repouso por 8 horas à temperatura ambiente, em seguida levadas à estufa em temperatura de 80°C (8 horas). Após o término da digestão, as amostras foram filtradas com papel de filtro 12,5 cm e diluídas a 25 mL com água ultrapura (ALVES, 2013). Após a digestão, as amostras de sedimento foram analisadas por ICP-MS e ICP-OES no *Laboratório de Salud Medio Ambiente y Toxicología* da Universidad Rovira i Virgili, em Reus, Tarragona, Espanha.

Para verificar desvios na sensibilidade do instrumento, foram utilizados materiais de referência (*Soil, Loamy Clay, Resource Technology Corporation US, CRM 052*), com leituras realizadas a cada cinco amostras. Para cada elemento a quantificação baseou-se no isótopo mais abundante do elemento livre de interferências analíticas. Os limites de detecção dos metais no sedimento estão organizados na Tabela 12.

Tabela 12 - Limites de detecção dos metais no sedimento (mg/kg).

Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Tl	Sn	V	Zn
0.1	0.2	0.1	0.05	5.0	0.1	0.05	0.1	0.2	0.2	0.05	0.1	0.5	0.01

4.7.3 Determinação de metais no músculo de espécimes de peixes

Os níveis de metais foram determinados em músculo de três espécimes de peixes coletados no Rio Pardo e três espécimes de peixes comercializados em mercado do município de Ribeirão Preto, SP. Sabe-se que o consumo diário de peixes pelas comunidades ribeirinhas é bastante significativo (cerca de 380 a 600 gramas) e representa uma fonte importante de proteína a essas comunidades (LIMA et al., 2012). No entanto, no estado de São Paulo especificamente a população consome maior quantidade de peixes marinhos (79,5%) (FAO, 2010), razão pela qual no presente estudo avaliou-se a contaminação por metais em peixes dos dois ambientes.

4.7.3.1 Peixes de água doce

O peixe “Canivete” *Leporellus vittatus* (Valenciennes, 1850), a “Piapara” *Leporinus octofasciatus* (Steindachner, 1915) e o “Mandi” *Pimelodus maculatus* (Lacepède, 1803) avaliados no presente estudo foram coletados por pescadores profissionais no Rio Pardo. A Figura 18 representa a vista lateral do exemplar de *Leporellus vittatus* avaliado no presente estudo.

Figura 18 - Vista lateral do exemplar de *Leporellus vittatus* coletado no Rio Pardo, Brasil. 2015.

Leporellus vittatus (Valenciennes, 1850) é um peixe de água doce da família Anostomidae, popularmente conhecido como peixe Canivete ou Ferreirinha. Peixes deste grupo geralmente tem corpo alongado e fusiforme, nariz em forma de tubo, poucos dentes, nadadeira anal curta e nadadeira dorsal situada no nível médio do corpo. Específicamente *L. vittatus* é conhecido por possuir a parte dorsal da cabeça manchada com manchas escuras e três raias longitudinais ao longo do corpo, que se estendem até a nadadeira caudal (30 cm de largura, aproximadamente) (KRINSKI; MIYAZAWA, 2013).

A distribuição de *L. vittatus* é vasta, principalmente na Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas, Rio São Francisco, Rio da Prata e Guiana (BUCKUP et al., 2007). Os hábitos alimentares dos animais deste grupo foram descritos como invertivoros, ou seja, se alimentam de invertebrados de diversos tipos. A Figura 19 representa a vista lateral do exemplar de *Leporinus octofasciatus*.

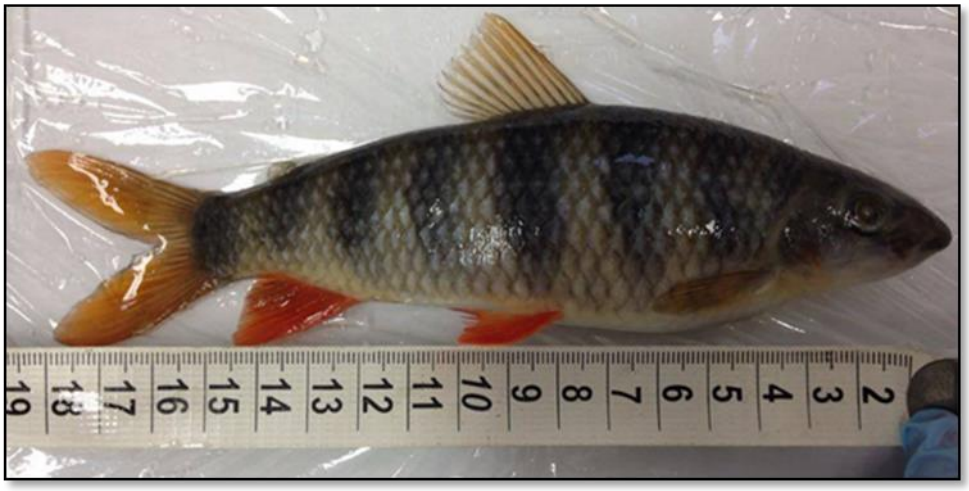

Figura 19 - Vista lateral do exemplar de *Leporinus octofasciatus* coletado no Rio Pardo, Brasil. 2015.

Leporinus octofasciatus (Steindachner, 1915) é uma espécie de peixe de água doce pertencente a família Anostomidae, popularmente conhecido como Piapara ou Piau. Sua distribuição no Brasil foi descrita na Região Hidrográfica do Paraná, em Joinville e Minas Gerais (DURAES et al., 2001; BUCKUP et al., 2007). Os peixes do gênero *Leporinus* tem corpo fusiforme, presença de oito faixas transversais escuras em toda lateral do corpo, nadadeiras vermelhas (BRITTO et al., 2008), boca de pequena amplitude, com no máximo oito dentes em cada mandíbula (DURAES et al., 2001).

A dieta de outras espécies do mesmo gênero foi descrita como onívora, enquanto que para *L. octofasciatus* estudos demonstraram que a dieta foi predominantemente herbívora, e dentre os vegetais, se consumia mais algas, plantas aquáticas e material vegetal alóctone (folhas e pequenos pedaços de madeira) (DURAES et al., 2001). Outros trabalhos indicaram que os invertebrados aquáticos também foram elementos importantes na dieta desta espécie (AGOSTINHO et al., 1997). O tamanho médio de indivíduos adultos de *L. octofasciatus* foi relatado em 30,8 cm e o peso médio de 453,5 g (SOUZA et al., 2011).

A Figura 20 representa a vista lateral do exemplar de *Pimelodus maculatus*.

Figura 20 - Vista lateral do exemplar de *Pimelodus maculatus* coletado no Rio Pardo, Brasil. 2015.

Pimelodus maculatus (Lacepède, 1803) compreende a espécie de peixes de água doce pertencente a família Pimelodidae, popularmente conhecido como Mandi ou Bagre. Sua distribuição ocorre na Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, Regiões Hidrográficas do Paraná, Paraguai e Uruguai (BUCKUP et al., 2007). A morfologia externa do *P. maculatus* se caracteriza pela ausência de escamas (corpo liso), alto perfil dorsal anterior, barbilhas longas e manchas maiores que o diâmetro dos olhos (SOUZA-FILHO; SHIBATTA, 2007).

Os peixes da espécie *P. maculatus* tem característica ontogenética, ou seja, mudam de padrão de uso dos recursos ao longo da vida, especificamente os recursos alimentícios. Nesse sentido, os individuos menores em sua maioria se alimentam de larvas e pupas de quironomídeos (organismos bentônicos que são quase imóveis e muito pequenos, utilizando a orientação química através das barbilhas maxilares), enquanto que os indivíduos maiores se alimentam principalmente de peixes que podem medir até um terço do tamanho do *P. maculatus*. Os indivíduos desta espécie são considerados sexualmente maduros antes de atingir 24 cm de comprimento (LIMA-JUNIOR; GOITEIN, 2003).

4.7.3.2 Peixes de água salgada

O peixes de água salgada analisados no presente estudo foram salmão *Salmo* spp., sardinha *Sardinella brasiliensis* e cação *Prionace glauca*, os quais foram adquiridos em mercado municipal de Ribeirão Preto, SP. A Figura 21 representa a amostra de *Salmo* spp.

Figura 21 - Amostra de *Salmo* spp. adquirido em estabelecimento comercial em Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015.

O *Salmo* spp. (Linnaeus, 1758) são peixes que pertencem a família Salmonidae e são conhecidos como salmão. Os peixes deste grupo são anádromos, ou seja, se reproduzem em água doce (onde passam os primeiros anos), mas mudam para o ambiente marinho quando adultos, onde habitam na maior parte da vida. Os ovos são postos e fertilizados no fundo do rio e necessitam água limpa e bem oxigenada. Os juvenis se alimentam de insetos e larvas em água doce durante anos, antes de submeterem-se ao processo de maturação fisiológica que lher permite sobreviver no mar. No mar, esses animais se alimentam de lulas, camarões e peixes (FISHBASE, 2016).

Em cativeiro os salmões são alimentados com farinha, azeite, vitaminas e minerais, assim como com pigmento carotenóide que lhes confere sua coloração característica. As populações de salmão silvestre sofreram declínio com a exploração comercial. Recentemente com o advento a aquicultura essa pressão diminuiu, porém outros problemas aumentaram como a incidência de enfermidades (fungos, bactérias e vírus) e a hibridização devido às fugas da criação para o meio ambiente, permitindo o cruzamento com outras espécies como a truta (FISHBASE, 2016).

Os salmonídeos possuem altos níveis de ácidos alfa-linoleicos, ácidos linoleicos e AGPI n-3, como resultado de dieta marinha cuja base são os ácidos graxos poli insaturados, especialmente Omega-3 (TONIAL et al., 2010). A Figura 22 apresenta a vista lateral do exemplar de *Sardinella brasiliensis*.

Figura 22 - Vista lateral de *Sardinella brasiliensis* adquirido em estabelecimento comercial de Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015.

Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879), popularmente conhecida como sardinha pertence a família Clupeidae e é considerada como um dos recursos pesqueiros mais importantes capturados ao longo da plataforma continental do Brasil (DALLAGNOLO, 2010). Os indivíduos maduros tem longitude mínima de 15 cm para os machos e 14 cm para as fêmeas (PAIVA; FALCÃO, 2002). A alimentação das

sardinhas é variada e considerada onívora, compondo-se principalmente de fitoplâncton (produtores) e zooplâncton (herbívoros e carnívoros) (SCHNEIDER; SCHWINGEL, 1999).

Seu ciclo de vida está associado ao ambiente pelágico (águas do mar aberto), portanto fatores meteorológicos e oceanográficos como a temperatura da água, do ar, velocidade do vento e chuvas podem afetar a sobrevivência das sardinhas (DALLAGNOLO, 2010). A Figura 23 representa a amostra de *Prionace glauca*.

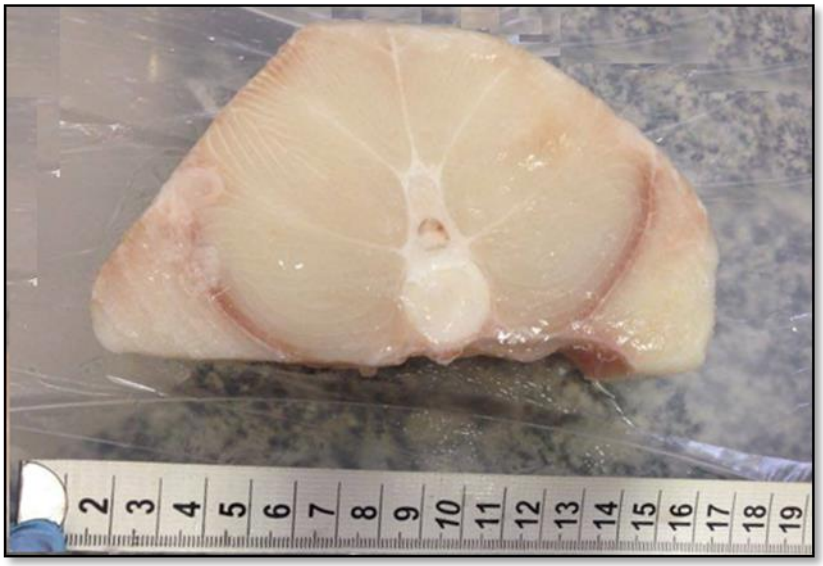

Figura 23 - Amostra de *Prionace glauca* adquirido em estabelecimento comercial de Ribeirão Preto, SP, Brasil. 2015.

A espécie *Prionace glauca* (Linnaeus, 1758) pertence a família Carcharhinidae, e o nome popular atribuído aos animais desse grupo é tubarão azul ou cação. Os adultos podem alcançar 4 metros ou mais de comprimento. As características morfológicas desta espécie são coloração dorsal azul escura, coloração azul brilhante nas laterais e abruptamente branco na parte inferior do delgado corpo (RAMOS et al., 2011). Os animais desta espécie tem distribuição geográfica mundial e são encontrados em águas tropicais e temperadas do oceano (FAO, 2016).

Os tubarões desempenham um papel importante na cadeia alimentar marinha como predadores de lulas, atum e outros peixes. *P. glauca* é um dos tubarões mais abundantes e mais explorados nos oceanos, sendo que o maior interesse comercial são as nadadeiras (mercado asiático) e a carne. A absorção de oligoelementos ocorre principalmente pela dieta (LOPEZ et al., 2013).

4.7.3.3 Processamento e análises de metais nos peixes

Os peixes analisados primeiramente foram identificados de acordo com as características morfológicas (BRITTO et al., 2008; ESGUÍCERO; ARCIFA, 2011). Em seguida foram pesados, medidos e, após dissecção, o tecido muscular liofilizado (U.S.EPA, 2000) e a porcentagem de umidade foi calculada (Tabela 13).

Tabela 13 - Caracterização dos peixes por espécie, tamanho, peso e porcentagem de umidade.

Espécie	Tamanho (cm)	Peso (g)	Umidade (%)
Salmo spp.	24,00	400,00	69,84
Sardinella brasiliensis	26,00	174,4	84,42
Prionace glauca	15,00	150,5	82,54
Leporellus vittatus	26,00	174,6	76,85
Leporinus octofasciatus	18,00	140,9	71,34
Pimelodus maculatus	37,00	800	82,55

As amostras foram, então, armazenadas em recipientes previamente limpos e enviadas ao laboratório do grupo de pesquisa TecnATox da Universitat Rovira i Virgili de Reus, Tarragona, Cat, Espanha, para digestão e quantificação dos metais. A Figura 24 ilustra as etapas das análises em laboratório.

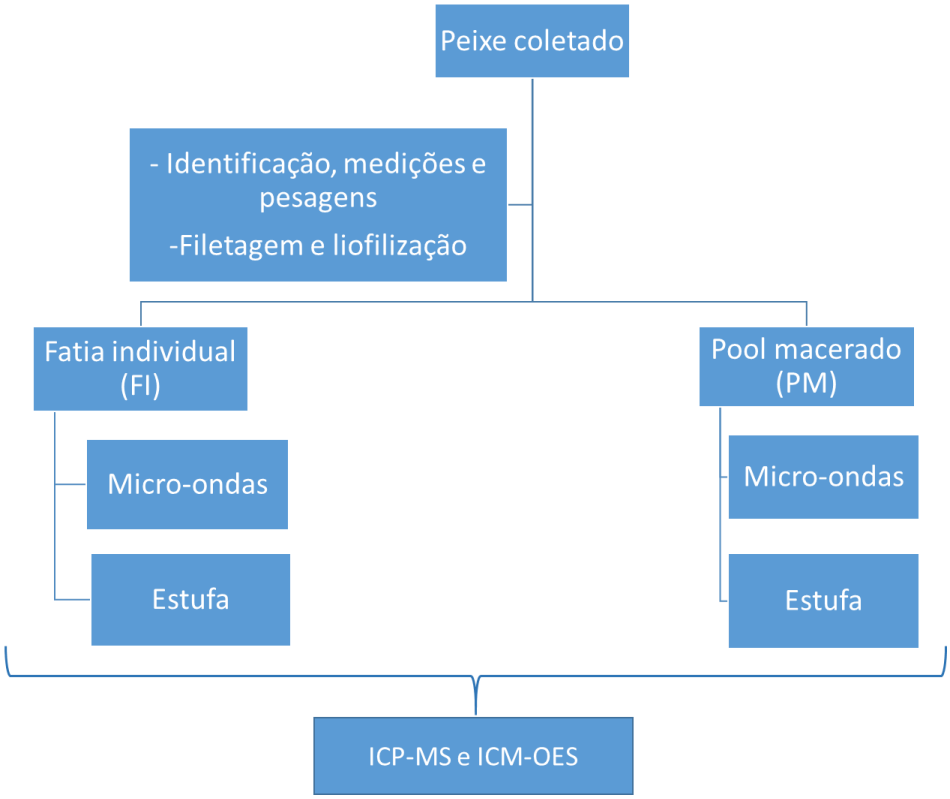

Figura 24 - Etapas do processamento e análise das amostras de músculo de peixes

A digestão das amostras realizou-se em estufa e micro-ondas, com a finalidade de analisar comparativamente os resultados obtidos em ambos os processamentos. Além disso, foram avaliadas duas porções de amostras, Fatia Individual (FI) e Pool Macerado (PM), com a finalidade de verificar variações na concentração de metais nas porções do músculo dos peixes. Considerou-se FI um único pedaço do músculo liofilizado, macerado individualmente. Considerou-se PM uma mescla formada por vários pedaços do mesmo músculo de peixe liofilizado, maceradas juntas. A Figura 25 apresenta alguns dos momentos do processamento das amostras de músculo de peixe.

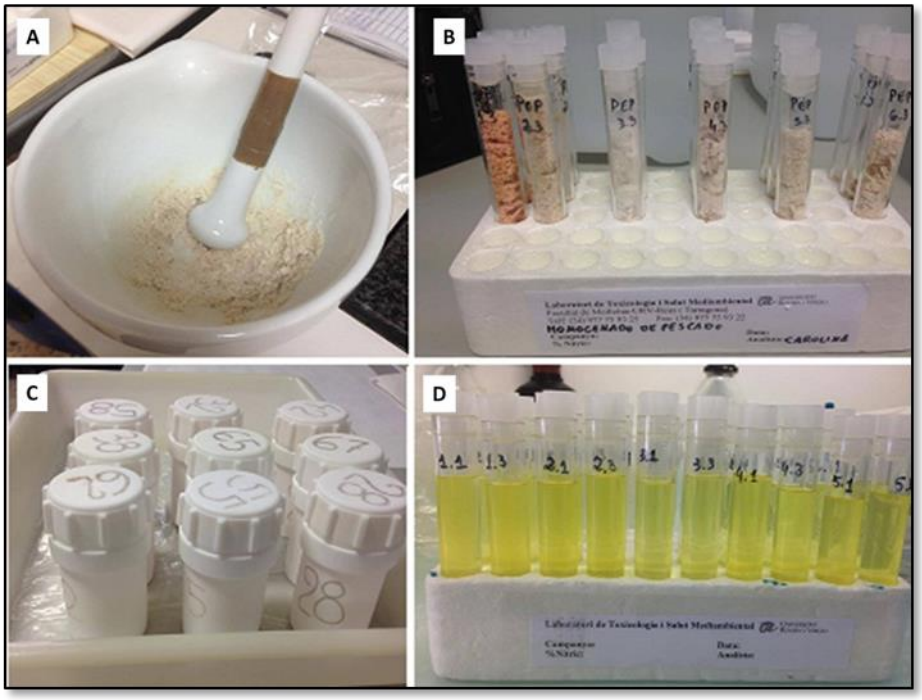

Figura 25 - Momentos do processamento das amostras de músculo de peixe. A: maceração do tecido; B: Amostras maceradas e pesadas; C: Bombas de teflon utilizadas na digestão das amostras; D: amostras digeridas.

Para digestão das amostras por micro-ondas, pesou-se 0,1±0,01 g de cada amostra de peixe (FI e PM) e do padrão de referência (TORT-2 Lobster Hepatopancreas Reference Material for Trace Metals). Além disso, analisou-se amostras controle (brancos). Em cada recipiente de teflón contendo a amostra, foram adicionados 3 ml de HNO_3 (65%), 3 ml de H_2O_2 e 2 ml de água ultrapura. A digestão por micro-ondas seguiu a rampa de temperatura, conforme Tabela 14.

Tabela 14 - Rampa de temperatura para digestão de amostras em micro-ondas.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo
1	0-120	8 min
2	120	5 min
3	120-200	10 min
4	200	15 min

Após a digestão por micro-ondas, os extratos foram diluídos em água ultrapura e transferidos para tubos de 10 ml para posterior quantificação de metais por ICP-OES e ICP-MS (WALTHAM et al., 2011).

A digestão das amostras em estufa iniciou-se com a pesagem de 0,5±0,01 g de cada amostra de músculo de peixe (FI e PM) e do padrão de referência (TORT-2 Lobster Hepatopancreas Reference Material for Trace Metals). Amostras controle (branco) também foram avaliadas. Em cada recipiente contendo amostra, foram adicionados 5 ml de HNO_3 (65%) e a digestão realizou-se por 8 horas em temperatura ambiente e 8 horas a 80°C. Após a digestão, realizou-se digestão dos extratos com água ultrapura, e determinação dos metais por ICP-OES e ICP-MS (WALTHAM et al., 2011).

Os resultados gerados a partir da determinação de metais foram calculados para determinar a concentração em peso fresco. Para isso utilizou-se a seguinte equação:

$$C_{pescado} = \frac{C_{ICP} \times M_{seca}}{M_{humedo}} \quad (4)$$

Onde $C_{pescado}$: concentração do metal determinado na matéria fresca (µg/g); C_{ICP}: concentração do metal determinado na matéria seca (µg/g); M_{seca}: matéria seca (g); M_{humedo}: matéria úmida (g).

Os limites de detecção de metais nos músculos de peixes estão organizados na Tabela 15.

Tabela 15 - Limite de detecção de metais nos músculos dos peixes (µg/g).

Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Tl	Sn	V	Zn
3.0	0.2	0.1	0.05	2.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	1.0	1.0

4.8 Avaliação quantitativa de risco para a saúde humana

Para avaliação quantitativa de risco para a saúde humana pela exposição a herbicidas nitrogenados e metais, utilizou-se metodologia proposta pela agência ambiental norte americana (U.S.EPA, 1989) e considerou-se o cenário residencial. Este cenário foi escolhido pois a água do Rio Pardo atualmente é utilizada (após tratamento convencional) para abastecimento do município de São José do Rio Pardo, SP, e possivelmente será utilizada para abastecimento do município de Ribeirão Preto, SP, como sugerido na Resolução n°1021, de 06 de agosto de 2013 da Agência Nacional de Águas, na qual consta a aprovação para uso da água do Rio Pardo para abastecimento público.

Avaliou-se os riscos carcinogênicos e não carcinogênicos para adultos, associados à ingestão de água e à ingestão de peixes. A exposição aos herbicidas e metais pela ingestão de água foi calculada por meio da equação:

$$I_w = \frac{CF \cdot IR_w \cdot EF_w \cdot ED}{Bw \cdot AT} \quad (5)$$

A exposição aos metais pela ingestão de músculo de peixes foi calculada por meio da equação:

$$I_{Fish} = \frac{CF \cdot IR_F \cdot FI \cdot EF_F \cdot ED}{Bw \cdot AT} \quad (6)$$

Os riscos não carcinogênicos e carcinogênicos foram avaliados separadamente. Os parâmetros utilizados nos cálculos de exposição tanto para água quanto para os peixes, bem como os valores, as descrições e referências utilizadas estão organizados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para cálculo de exposição a metais e herbicidas.

Variável	Descrição	Valor	Referência
CF	Concentração do elemento na água ou músculo de peixe	Água (mg/L) Peixe (µg/g)	Presente estudo
IR_w	Taxa de ingestão de água	1,26 L/dia	U.S.EPA, 1996
IR_F	Taxa de ingestão de peixe	0,041 Kg/dia	FAO, 2010
FI	Fração ingerida de peixe contaminado	0,4	SIDHU, 2003
EF_w	Frequência de exposição à água	345 dias/ano	ALVES et al, 2014
EF_F	Frequência de exposição ao músculo de peixe	52 refeições/ano	SIDHU, 2003
ED	Duração da exposição	70 anos	U.S.EPA, 1989
BW	Peso corporal adulto	67,6 Kg	ALVES et al., 2014
AT_c	Tempo médio para efeito carcinogênico	70 anos para efeito carcinogênico (25550 dias)	U.S.EPA, 1989
AT_{nc}	Tempo médio para efeito não carcinogênico	11 anos para efeito não carcinogênico (4146,4 dias)	U.S.EPA, 1989

4.8.1 Riscos não carcinogênicos

Os riscos não carcinogênicos foram estimados pelo cálculo do quociente de risco (do inglês *Hazard Quotient* - HQ), calculado pela razão entre a exposição ambiental e as doses de referência do elemento estudado (RfD). O risco não carcinogênico foi calculado apenas para os metais e herbicidas com RfD estabelecida e para os herbicidas que apresentaram valores acima dos limites de quantificação. As doses de referência dos elementos estão disponíveis na Tabela 17.

Tabela 17 - Doses de referência (RfD) (mg/kg-day).

Elemento	CAS nº	RfD
Al	20859-73-8	4,00E-04
As	7440-38-2	3,00E-04
Cr	18540-29-9	3,00E-03
Cu	7440-50-8	4,00E-02
Mn	7439-96-5	1,40E-01
Ni	7440-02-0	2,00E-02
Zn	7440-66-6	3,00E-01
Cd	7440-43-9	5,00E-04
Tl	7440-28-0	1,00E-05
Be	7440-41-7	2,00E-03
Sn	7440-31-5	6,00E-01
V	0000-06-6	5,00E-03
Tebutiuron	34014-18-1	7,00E-02
Atrazina	1912-24-9	3,50E-02
Hexazinona	51235-04-2	3,30E-02

Valores de HQ foram obtidos para cada elemento e para via de exposição por ingestão. Em seguida, realizou-se o cálculo do índice de risco (do inglês *Hazard Index* - HI), o qual é definido como o risco total por via de exposição, e foi obtido pela somatória dos HQs de cada elemento. O HI consiste em estimativa numérica do potencial de toxicidade sistêmica ao organismo receptor por uma única via de exposição aos elementos (ALVES et al., 2014). O HI total foi calculado pela soma de todos os HIs para via de exposição oral e valores de HI abaixo de 1 são considerados seguros, ou seja, níveis excedentes podem representar preocupações com os potenciais efeitos tóxicos à saúde humana pela exposição a substâncias não carcinogênicas (U.S.EPA,1989).

4.8.2 Riscos carcinogênicos

O risco carcinogênico foi calculado por meio da multiplicação dos valores de exposição com os valores de fator de risco (do inglês *Slope Factor* - SF) (U.S.EPA, 1989). O SF é calculado em mg/kg-dia e trata-se do resultado da extrapolação de

aplicação de uma dose baixa de uma substância, que possui evidências de apresentar efeitos carcinogênicos a humanos. Risco carcinogênico foi determinado para arsênio e atrazina, substâncias que possuem SF determinado em estudos toxicológicos anteriores (U.S.EPA, 2016). Associações entre a exposição ocupacional de trabalhadores em fábricas de pesticidas a arsênio e o desenvolvimento de mortalidade por câncer no pulmão evidenciam essa substância como carcinogênica (U.S.EPA, 1998).

4.9 Análise dos dados

Para os cálculos estatísticos, os pesticidas, herbicidas e metais que apresentaram níveis abaixo do limite de detecção e quantificação considerou-se a concentração de metade dos valores dos limites. Elementos determinados em sedimento e água foram comparados entre as duas condições de amostragem (período seco e período chuvoso) por teste de Mann-Whitney. A relação entre as variações espaciais e sazonais dos elementos, matriz ambiental analisada e parâmetros físico-químicos do Rio Pardo foram conduzidas pelo coeficiente de correlação de Pearson e pela Análise de Componentes Principais (PCA). O software utilizado para as análises estatísticas foi XLSTAT-Base Solution 2016. Além disso, os resultados obtidos foram comparados com os valores limites estabelecidos pelas legislações brasileiras e parâmetros internacionais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A abundante disponibilidade hídrica do Brasil faz com que ele ocupe posição de destaque em comparação com outros países do mundo. No entanto, a distribuição dos recursos hídricos e a ocupação do território brasileiro não ocorrem de maneira homogênea, resultando em cenários de escassez de água em diversas localidades. A região sudeste do Brasil enfrentou a pior seca em 55 anos desde o final do ano de 2013 até o ano de 2015 (NOBRE et al., 2016), causando transtornos principalmente às populações que habitam municípios abastecidos com fontes de água superficial, como reservatórios e rios. Como consequência, foram levantadas questões quanto a qualidade dos recursos de abastecimento em momentos de escassez e dúvidas sobre a concentração de contaminantes nas águas, bem como sobre as possíveis fontes alternativas de abastecimento.

O município de Ribeirão Preto, SP, atualmente é abastecido pelo Aquífero Guarani, fonte de água subterrânea de boa qualidade (FREGONESI et al., 2015). No entanto, a exploração do Aquífero Guarani vem aumentando ao longo dos anos em decorrência da crescente demanda por água para abastecimento, atividades industriais, irrigação, dentre outros, e a recarga do aquífero pode não acompanhar a velocidade de extração, gerando diminuição na disponibilidade de água (LUCAS et al., 2012). Os órgãos governamentais locais obtiveram autorização da ANA para exploração dos recursos do Rio Pardo no ano de 2013, o qual já é utilizado como fonte de abastecimento para o município de São José do Rio Pardo (ANA, 2013), porém a qualidade desse recurso e os possíveis riscos que a população abastecida está ou estará exposta ainda não estão totalmente esclarecidos.

A coleta de amostras para análise de pesticidas organoclorados foi realizada em junho de 2014, período considerado de estiagem no qual registrou-se 1,8 mm de chuva. A primeira campanha de coleta de dados para análise de herbicidas e metais foi

realizada em Outubro de 2014, período no qual houve extensa estiagem na região de Ribeirão Preto e a quantidade de chuvas foi quase três vezes menor (36,6 mm) que a média dos dez anos anteriores (99,6 mm).

A segunda campanha de coleta de dados para análise de herbicidas e metais ocorreu em Janeiro de 2015, período de maior índice pluviométrico, registrando cerca de 280 mm. A terceira campanha de coleta de dados para análise de herbicidas e metais realizou-se em Março de 2015, quando se registrou pluviosidade de aproximadamente 164,5 mm. A quarta campanha de coleta de dados para análise de herbicidas e metais realizou-se no mês de Junho de 2015, período no qual se registrou pluviosidade de 28,1 mm. Os peixes coletados no Rio Pardo foram adquiridos com os pescadores em setembro de 2015, assim como os peixes de água salgada provenientes de mercado do município de Ribeirão Preto, SP.

5.1 Cadastro no IBAMA e aspecto ético

O presente projeto foi cadastrado junto ao IBAMA pelo sistema SISBIO e a autorização para coleta e transporte de amostras ambientais com finalidade científica foi obtida em julho de 2014 (ANEXO I). Para as análises de peixes, consultou-se o Comitê de Ética para Uso e Manuseio de Animais Silvestres para a Pesquisa Científica da Prefeitura do *campus* da Universidade de São Paulo (CEUA) e a resposta obtida foi que para o presente trabalho não se aplica a autorização para uso de animais em pesquisa, uma vez que os exemplares de peixes analisados foram adquiridos em mercado municipal e com pescadores. De acordo com a lei nº 11.794 de 8 de outubro de 2008, é necessária a autorização do Comitê de Ética para Uso de Animais Silvestres em Pesquisa Científica sempre que:

> "procedimentos efetuados em animais vivos, visando à elucidação de fenômenos fisiológicos ou patológicos, mediante técnicas específicas e preestabelecidas"

5.2 Inseticidas organoclorados na água e sedimento do Rio Pardo

Os resultados das análises de pesticidas organoclorados nas amostras de água indicaram que todas as amostras avaliadas apresentaram níveis abaixo do limite de detecção. O Brasil é o maior consumidor mundial de pesticidas e o estado de São Paulo sozinho é responsável pela metade da produção brasileira de cana-de-açúcar, cerca de 653 milhões de toneladas por ano (BARGOS et al., 2016; FAO, 2015). A região nordeste do estado de São Paulo é conhecida como capital do agronegócio e importante produtora de cana-de-açúcar, o que resultou no desmatamento de áreas de vegetação nativa para plantação da cultura agrícola, bem como substituição das matas ciliares dos rios (também conhecidas como áreas de preservação permanente - APP) por plantações em diversas localidades (MACHADO et al., 2015).

O cenário de remoção das APPs e intensa aplicação de pesticidas e insumos agrícolas representa uma situação favorável à dispersão de poluentes nas Bacias Hidrográficas da região. Apesar dos níveis de pesticidas organoclorados na água estarem abaixo dos limites de detecção do método utilizado, o monitoramento dessas substâncias deve ser continuado, considerando sua elevada persistência no ambiente, os efeitos na saúde dos seres vivos e a proibição recente de algumas substâncias como o Endossulfan (ANVISA, 2009; BRASIL, 2011b).

Em estudo realizado em Portugal foram detectados HCHs, (α e β) endossulfan e (α e β) BHC em concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela União Europeia (UE) para água potável (0,1 µg/L) e outros pesticidas como o lindano

(HCH) foram detectados em concentrações acima dos limites estabelecidos, indicando que apesar de terem sido banidos, a persistência desses pesticidas no ambiente ainda é evidente em diversas localidades (VERA, 2014).

Os resultados da determinação de inseticidas organoclorados nas duas amostras de sedimento Rio Pardo na estação seca estão disponíveis na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultado da determinação de inseticidas organoclorados em amostra de sedimento do Rio Pardo no período de seca, em mg/kg. 2014.

Pesticidas	Ponto de coleta 3	Ponto de coleta 4	U.S.EPA (2006)	BRASIL (2004)*	
				Nível 1	Nível 2
pp'-DDE	<LOD	0,00035	0,00316	0,00142	0,00675
pp'-TDE	0,00039	<LOD	0,00488	0,00354	0,00851
pp'-DDT	<LOD	<LOD	0,00416	0,00119	0,00477
α –BHC	<LOD	<LOD	0,006	-	-
β –BHC	<LOD	<LOD	0,005	-	-
γ –BHC	<LOD	<LOD	0,002	0,00094	0,00138
Heptacloro	<LOD	<LOD	0,068	-	-
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	0,00247	-	-
Aldrin	<LOD	<LOD	0,002	-	-
Dieldrin	<LOD	<LOD	0,0019	0,00285	0,00667
Endrin	<LOD	<LOD	0,00222	0,00267	0,0624
Endossulfan α, β e SO4	<LOD	<LOD	0,00214	-	-

* Limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota
** Limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota (nível 2).

Embora abaixo dos valores máximos permitidos pelas agências ambientais tanto norte americana (U.S.EPA) quanto brasileira (CONAMA), sendo que esta última refere-se aos efeitos nocivos à biota aquática, foram determinadas duas substâncias relacionadas a pesticidas organoclorados no sedimento dos dois pontos do Rio Pardo (pp'-DDE e pp'-TDE). O DDE (diclorodifenildicloroeteno) é um metabólito do DDT, pesticida classificado como provável carcinogênico a humanos por haver evidências de ocorrência de tumores no fígado de animais estudados (U.S.EPA, 2012b). Os organismos bentônicos que habitam o sedimento, sofrem influência de todos os

processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem no ecossistema aquático, podendo acumular substâncias persistentes, prejudicando a preservação e diversidade de espécies, pois muitas dessas substâncias afetam a reprodução dos organismos (SILVA et al., 2013).

O DDE interfere na síntese da enzima que regula a distribuição de cálcio em aves, prejudicando a formação da casca do ovo, o qual apresenta espessura insuficiente para suportar o peso dos pais durante a incubação (D'AMATO et al., 2002).

A substância TDE (tetraclorodifeniletano), metabólito do pesticida DDD, foi determinada no presente estudo em concentração 0,00039 mg/kg. Os pesticidas organoclorados são muito persistentes e um dos grandes problemas é que são lipofílicos, com tendência a bioacumular nos tecidos animais, podendo bioconcentrar e biomagnificar ao longo da cadeia alimentar (VERA, 2014).

Estudos disponíveis na literatura apresentaram níveis de pesticidas organoclorados em sedimento de rios. Dentre os pesticidas encontrados, aldrin, dieldrin, endrin, 4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, e endosulfan representaram os pesticidas mais determinados nessa matriz ambiental (CARVALHO; PINTO, 2009).

A interação do pesticida com as partículas de sedimento depende, dentre outros fatores, da solubilidade do pesticida em água e das características do sedimento (teor de matéria orgânica, argila e pH). No sedimento, os pesticidas orgânicos hidrofóbicos que possuem baixa solubilidade em água e tendem a migrar da fase aquosa aderindo às substâncias lipofílicas, depositam-se no sedimento do fundo onde podem tanto serem liberados novamente para a água, quanto serem alterados quimicamente ou degradados por microrganismos (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

5.3 Herbicidas nitrogenados na água do Rio Pardo

Os herbicidas são aplicados na cultura da cana-de-açúcar nos períodos pré e pós emergente, sendo que muitos deles são persistentes no ambiente, como a atrazina e o sub produto Desetilatrazina (Vonberg et al., 2014). O uso dos herbicidas é permitido quando recomendado por engenheiro agrônomo por meio de receituário agronômico, com a especificidade de cada produto para cada cultura, dose, frequência e modo de aplicação. No entanto, as recomendações nem sempre são respeitadas e, muitas vezes buscando maior eficiência, os produtos são aplicados em doses mais elevadas que aquelas já estabelecidas, determinadas com base em estudos ecotoxicológicos de efeitos sobre os organismos e ambiente (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

Acima dos valores recomendados, a entrada dessas substâncias no ambiente pode causar efeitos sérios à organismos não alvo, ressaltando a importância das orientações aos produtores rurais, fiscalização e do frequente monitoramento das contaminações ambientais por herbicidas. Estudo recente indica que as pesquisas relacionadas com a quantificação ambiental de pesticidas no Brasil ainda são escassas (ALBUQUERQUE et al., 2016), o que dificulta avaliar o cenário nacional de exposição a essas substâncias.

Os herbicidas nitrogenados determinados em amostras de água do Rio Pardo por GC-TSD foram quantificados por meio de cálculos realizados com as equações de regressão linear da reta, obtidas em cada uma das curvas de calibração apresentadas na seção 4.6 do capítulo Material e Métodos no presente trabalho.

Primeiramente serão apresentados os cromatogramas gerados a partir das análises de amostras de água do Rio Pardo e os herbicidas determinados abaixo do LIQ. Posteriormente serão apresentados os resultados dos herbicidas quantificados nas

amostras analisadas. Os cromatogramas resultantes das análises da campanha de coleta de Janeiro de 2015 (estação chuvosa) estão organizados na Figura 26.

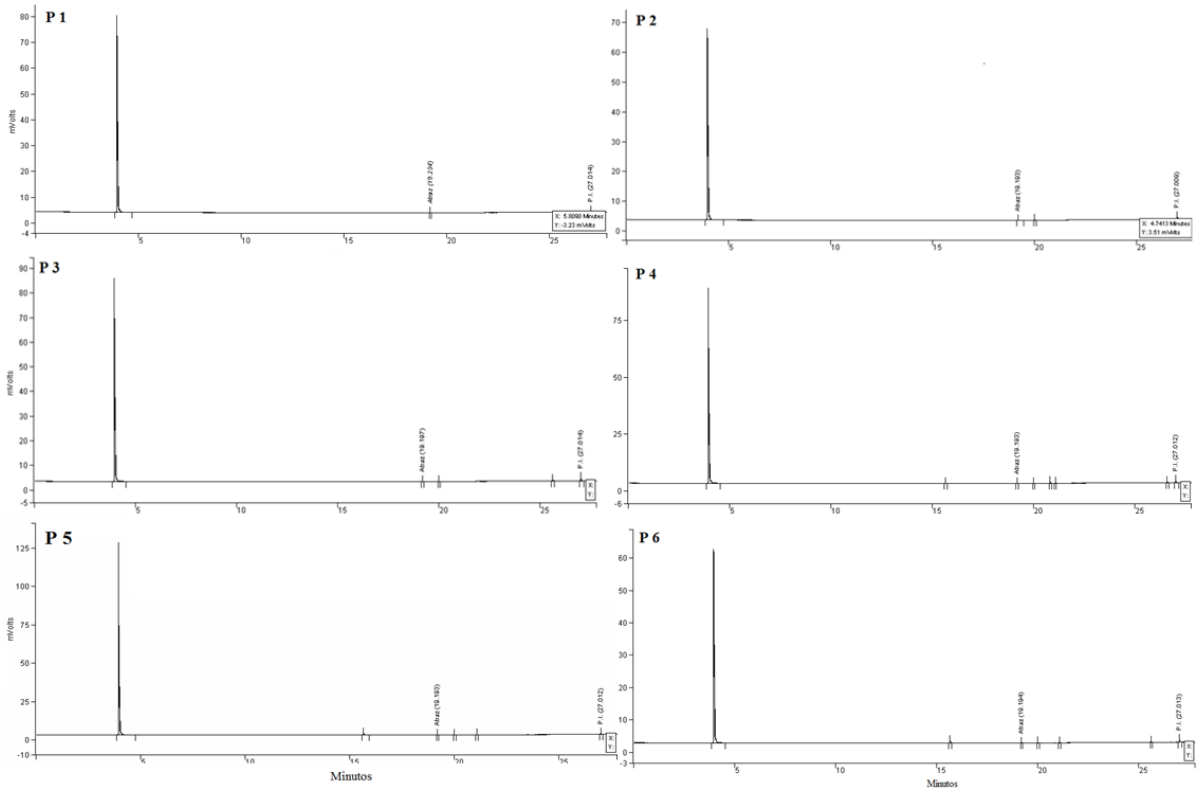

Figura 26 – Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta em Janeiro/2015. P 1 ao P 6=pontos de coleta.

Os herbicidas atrazina, ametrina e hexazinona foram detectados em concentrações abaixo do LIQ no ponto 6. Os cromatogramas obtidos na campanha de coleta de Março de 2015 (estação chuvosa) estão organizados na Figura 27.

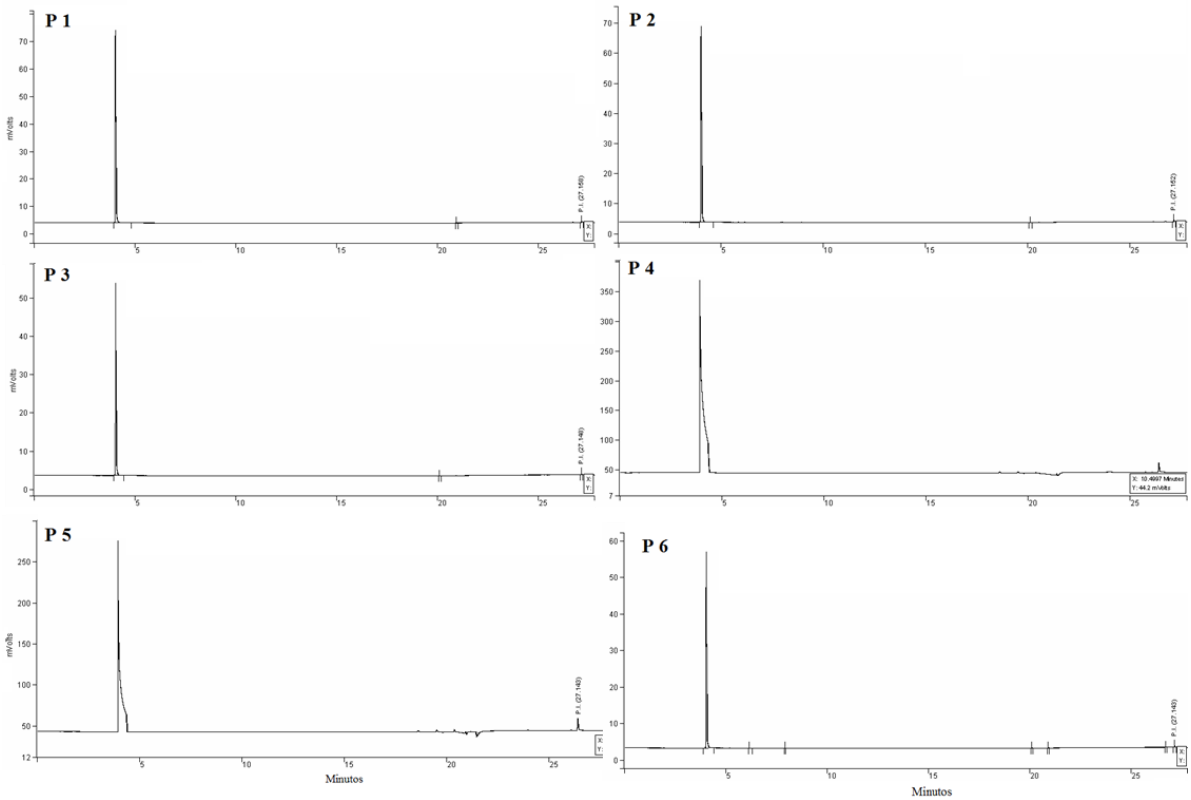

Figura 27 - Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta de dados (Março/2015).

Os herbicidas tebutiuron e atrazina foram detectados em concentrações abaixo do limite inferior de quantificação (0,1 µg/L) no ponto 4, e tebutiuron, simazina, atrazina e ametrina no ponto 5. Os cromatogramas obtidos na campanha de coleta de dados de Junho de 2015 (estação seca) estão organizados na Figura 28.

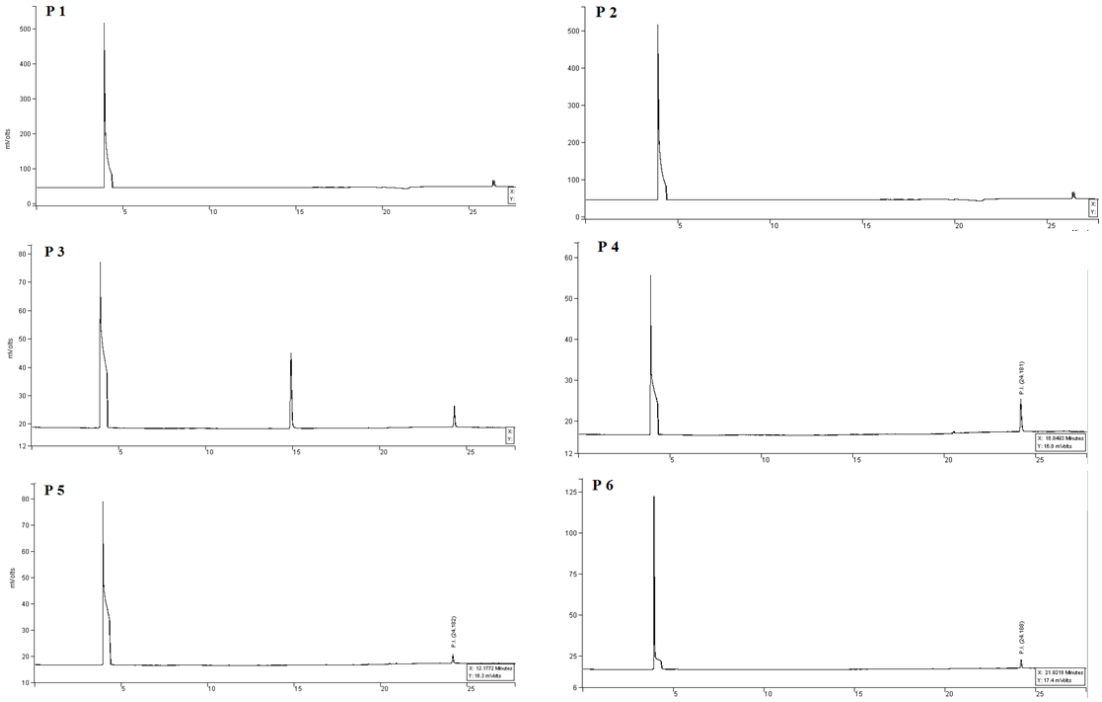

Figura 28 - Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na campanha de coleta de dados (junho/2015).

Os cromatogramas obtidos na campanha de coleta de dados de Junho de 2015 (estação seca) estão organizados na Figura 29.

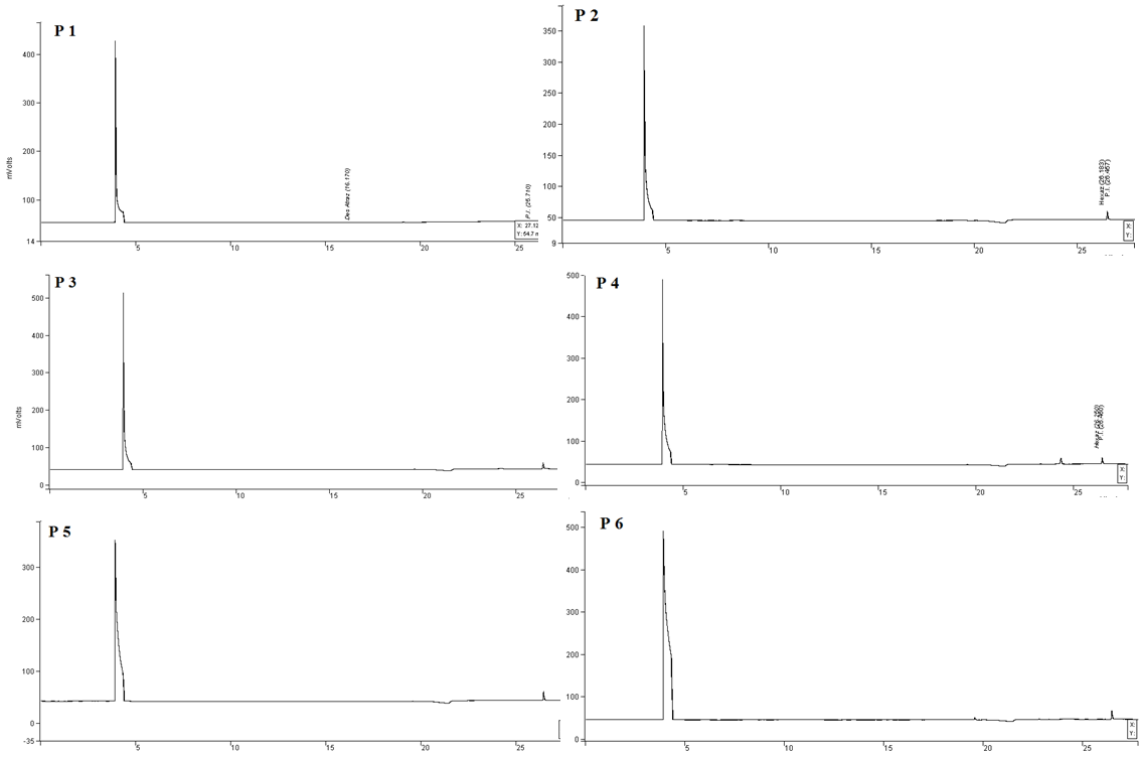

Figura 29 - Cromatogramas obtidos por GC/TSD para determinação de herbicidas nitrogenados na quarta campanha de coleta de dados (agosto/2015).

Foram realizadas quatro campanhas de coleta de dados para análise de herbicidas. No entanto, em apenas uma campanha de coleta na estação seca e uma campanha na estação chuvosa foi possível quantificar herbicidas, possivelmente por não coincidirem as datas de aplicação do produto na agricultura com as datas de coleta ou por dificuldade analítica. Os valores totais dos herbicidas nitrogenados determinados nas amostras de água do Rio Pardo estão sumarizados na Tabela 19.

Tabela 19 - Herbicidas detectados na água do Rio Pardo (µg/L).

	Pontos de coleta												
	Estação chuvosa						Estação seca						
Herbicida	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	BRASIL 2005
Tebutiuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Atrazina	<LOD	0.32	0.19	0.16	0.18	<0.01	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.0
Ametrina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<0.01	<LOD	0.27	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.0
Hexazinona	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<0.05	<LOD	0.21	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-

Dentre os herbicidas nitrogenados avaliados no presente estudo, desetilatrazina, diuron, metribuzim e simazina estiveram abaixo do LOD em todos os pontos de coleta, em todas as campanhas de coleta de dados. A atrazina foi detectada em 66% dos pontos de coleta durante a estação chuvosa. Considerando que a remoção da atrazina da água superficial com a finalidade de abastecimento público ainda é um desafio (GHOSH; PHILIP, 2006), a detecção desse herbicida principalmente no ponto 3 (futura captação de água para abastecimento de Ribeirão Preto, SP) trata-se de informação importante para as autoridades locais e comunidade, considerando os efeitos à saúde humana. Atrazina é conhecida como um dos herbicidas mais utilizados e a contaminação dos rios por essa substância foi descrita em diversos países (HU; HU; CHENG, 2015).

Os valores máximos aceitáveis pela legislação brasileira de atrazina em água de rio e água potável é de 2,0 μg/L (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011a), valor bastante elevado quando comparado com o limite aceitável pela União Européia (UE) de 0,1 μg/L. Na Alemanha, por exemplo, a atrazina foi banida devido a persistência em elevadas concentrações em água potável (SASS; COLANGELO, 2006; VONBERG et al., 2014). No presente estudo, verificamos as concentrações de 0,16 μg/L até 0,32 μg/L de atrazina na água, ou seja, concentrações acima das consideradas seguras para a saúde por diversos países.

Ametrina, atrazina e hexazinona foram detectados em concentrações abaixo do limite de quantificação no ponto 6, indicando baixos níveis de contaminação difusa. Dados de toxicidade para peixes indicam dose letal (LC50) de 96 horas a 76 mg/L para carpa (atrazina) e 14,1 mg/L para peixe dourado (ametrina) (PFEUFFER, 2012). Hexazinona é um herbicida não seletivo de contato, que age na inibição da fotossíntese e é utilizado no cultivo da cana-de-açúcar, abacaxi e áreas onde não há agricultura porém deseja-se impedir o crescimento de algum tipo de planta. Estudos sobre a

toxicidade crônica indicam que a concentração de 0,32 mg/L é toxica para *Daphnia magna.* Os resultados obtidos para o ponto 6 indicam que a concentração desses herbicidas podem não representar impacto agudo para peixes e espécies de invertebrados. Para alga verde (*Pseudokirchneriella subcapitatum*) a concentração que causa efeito tóxico agudo é de 0,0036 mg/L (U.S.EPA, 2005).

Os herbicidas ametrina e hexazinona foram detectados durante a estação seca no ponto 2, em concentrações 0,27 μg/L e 0,21 μg/L, respectivamente. Ametrina é um herbicida seletivo terrestre registrado para uso em cana-de-açúcar, cultura de banana, abacaxi, citrus, milho, dentre outros. Este herbicida é transportado do solo por lixiviação de maneira relativamente fácil e alguns estudos sugeriram concentrações perigosas para a biota aquática em rios brasileiros (BOTELHO et al., 2015)

No presente estudo, foram detectados herbicidas em cinco dos seis pontos de coleta, e no ponto 2 (entre as cidades de Mococa e Casa Branca, SP) foram detectados os herbicidas atrazina, ametrina e hexazinona. Próximos a este ponto de coleta existem extensas áreas de cultivo da cana-de-açúcar, indústrias químicas, curtume e indústria de laticínios. O herbicida atrazina foi detectado em quatro pontos de coleta, indicando vasta aplicação na Bacia Hidrográfica do Rio Pardo.

Dentre os herbicidas detectados, a maior concentração foi detectada para tebutiuron (1,02 μg/L) no ponto de coleta 6 durante a estação chuvosa. Tebutiuron é um herbicida não seletivo aplicado no solo utilizado para pastagem, estradas, bases para torres de transmissão e postes. O guia canadense para qualidade da água indica que o limite aceitável de tebutiuron é de 1,6 μg/L para proteção da vida aquática, derivado da multiplicação do LOAEL 0,016 mg/L para organismos mais sensíveis (*Selenastrum capricornutum*) e o fator de segurança de 0,1 (CCME, 1999).

É importante considerar que a contaminação dos recursos hídricos por herbicidas pode ser minimizada por meio da escolha adequada do tipo de técnica de aplicação nas culturas agrícolas. Além disso, a aplicação deve ser feita nos períodos de temperatura mais amena, como início ou fim do dia para reduzir a volatilização, evitar aplicação em período anterior a chuvas, dentre outros. Medidas como terraceamento, curvas de nível, plantio direto e rotação de culturas também contribuem com a diminuição da compactação do solo, escoamento superficial e erosão, as quais podem carregar pesticidas adsorvidos às partículas para o leito dos rios (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014).

5.4 Metais em diferentes frações na água do Rio Pardo

O aumento e a diminuição do volume de água na calha do rio resultante do regime de chuvas em regiões tropicais como o Brasil, pode promover variações físicas e químicas na água, bem como na concentração de substâncias e, consequentemente, afetar a mobilidade dos metais. A legislação brasileira recomenda que os níveis de pH da água de rios de Classe 2, como o Rio Pardo, cujas águas podem ser destinadas ao abastecimento público após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças, à aquicultura e à pesca, estejam entre 6 e 9 (BRASIL, 2005).

Durante as campanhas de coleta de dados de metais, nos momentos de disposição e retirada dos DGTs, realizou-se *in situ* a mensuração do pH e da temperatura da água (Tabela 20).

Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos avaliados nos momentos de colocação e retirada dos DGTs no Rio Pardo. 2014-2015.

		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
Primeira coleta (seca)	Colocação (16 e 17/10/2014)	1	25,5	7,5
		2	26,4	7,2
		3	29,6	7,1
		4	28,7	6,5
		5	29,3	6,8
		6	28,5	6,6
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
	Retirada (23 e 24/10/2014)	1	26,0	7,2
		2	26,0	7,4
		3	28,7	7,1
		4	28,5	7,3
		5	28,4	7,7
		6	27,1	7,7
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
Segunda coleta (chuvosa)	Colocação (05 e 07/01/2015)	1	25,4	6,7
		2	27,0	5,7
		3	28,3	5,7
		4	28,1	5,7
		5	28,3	6,1
		6	28,2	6,0
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
	Retirada (12 e 15/01/2015)	1	28,3	7,7
		2	28,5	6,4
		3	29,8	6,9
		4	31,4	6,6
		5	29,5	7,0
		6	29,6	6,5
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
Terceira coleta (chuvosa)	Colocação (24 e 26/03/2015)	1	23,8	7,6
		2	24,2	7,6
		3	24,1	6,5
		4	25,1	7,6
		5	25,4	6,1
		6	24,6	6,4
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
	Retirada (31/03 e 02/04/2015)	1	24,9	7,0
		2	25,6	7,1
		3	26,6	6,9
		4	26,0	6,8
		5	26,7	7,1
		6	27,5	7,5
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
Quarta coleta (seca)	Colocação (21 e 23/06/2015)	1	19,9	7,0
		2	20,5	7,2
		3	22,7	7,0
		4	24,1	7,1
		5	22,0	7,2
		6	22,2	7,0
		Ponto de coleta	Temperatura (°C)	pH
	Retirada (28 e 30/06/2015)	1	20,0	7,8
		2	21,6	7,3
		3	20,2	7,6
		4	19,5	7,5
		5	21,5	7,0
		6	20,7	7,8
	Limites Brasil (2005)		-	6,0-9,0

A temperatura mínima verificada nas campanhas de coleta de dados foi de 19,5 ºC no mês de junho (período de seca) e a máxima foi de 31,4 ºC (período chuvoso), enquanto que o pH variou de 5,7 (segunda coleta, período chuvoso) a 7,8 (quarta coleta, período de seca). Diferentes condições ambientais, como variações no pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, podem influenciar a disponibilidade dos metais tanto na água quanto no sedimento do rio (U.S.EPA, 2007b).

Os resultados dos metais monitorados por DGT foram comparados com os resultados obtidos para as amostras de água filtrada. Realizaram-se os cálculos propostos por Zhang (2003) para as amostras de água filtrada (cAF), para obter-se o que denominamos "DGT teórico", com a finalidade de comparar e avaliar se seria possível fazer alguma relação direta entre os resultados determinados por ambas as técnicas, tendo em vista que as amostras de água foram filtradas por filtro de porosidade de 0,45 µm e a técnica do DGT propõe a determinação dos metais solúveis e biodisponíveis.

A Tabela 21 apresenta os valores médios determinados para DGT e DGT teórico nas coletas no período de chuva e seca.

Tabela 21 - Valores médios de DGT e DGT teórico (µg/L). 2014-2015.

			Al	As	Cr	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Hg	Tl	Be	Sn	V
Chuvosa	1	DGT	175,4	0,1	4,6	5,4	5,9	772,1	11,4	90,1	1,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,4
		Teórico	3,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4
	2	DGT	241,0	0,3	3,8	3,9	5,2	620,4	0,1	70,4	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	1,1
		Teórico	2,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	1,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4
	3	DGT	238,5	0,2	4,5	3,4	11,2	501,1	0,1	57,7	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	2,3
		Teórico	1,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	1,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2
	4	DGT	184,2	0,1	4,9	5,1	8,0	297,8	0,1	81,8	1,8	0,1	0,0	0,1	0,1	1,2
		Teórico	2,5	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,8	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2
	5	DGT	93,9	0,1	3,8	3,1	7,6	410,3	0,1	116,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,2	1,3
		Teórico	1,8	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	1,4	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2
	6	DGT	359,4	0,3	5,2	7,8	12,8	539,5	0,1	230,7	0,3	0,0	0,0	0,2	0,1	6,1
		Teórico	2,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	1,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
Seca	1	DGT	70,8	0,0	0,3	1,1	0,8	183,9	0,1	26,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2
		Teórico	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4
	2	DGT	134,2	0,0	0,7	1,4	4,5	59,5	0,1	27,4	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4
		Teórico	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
	3	DGT	367,0	0,0	0,5	1,5	1,7	150,0	0,2	30,9	0,1	0,1	0,0	0,1	0,9	0,6
		Teórico	10,4	0,1	0,0	0,0	0,7	0,5	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
	4	DGT	135,4	0,0	0,8	1,9	1,8	80,7	0,1	30,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,6
		Teórico	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
	5	DGT	320,5	0,0	0,7	4,3	2,9	142,1	0,1	37,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	1,8
		Teórico	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
	6	DGT	96,3	0,1	0,5	1,2	1,8	111,7	0,1	20,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,8
		Teórico	2,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0

A comparação da concentração do DGT com os valores de DGT teórico foi realizada para verificar se havia relação entre a concentração de metais na água filtrada e nos coletores passivos DGT. Com base nos resultados obtidos para a maioria dos metais avaliados não foi verificada relação entre esses valores, possivelmente devido ao tempo de disposição do DGT no ponto de coleta (7 dias), resultando em concentrações superiores quando comparadas às teóricas, coletadas em momentos pontuais na colocação e retirada dos DGTs. A técnica de monitoramento passivo por DGT se mostrou mais adequada para prever a fração biodisponível em ambientes naturais em diversos estudos (NOWACK et al., 2004; ROIG et al., 2013).

Os materiais particulados em águas naturais são constituídos por partículas de detritos, matéria orgânica coloidal, sólidos inorgânicos tais como SiO_2, MnO_2, FeOH e Al_2O_3, restos de esqueletos de algas, carbonatos e alumino silicatos (argila minerais, feldspatos), enquanto que na água filtrada, os metais podem estar tanto na forma livre quanto iônica. Formações de complexos solúveis orgânicos (ácidos fúlvico e húmico), bem como sólidos inorgânicos formando tamanho coloidal <0,01–10 μm. A tendência dos metais em permanecer na fração solúvel ou serem adsorvidos pelo material em suspensão depende fundamentalmente do tipo de metal, das substâncias químicas predominantes e da sua afinidade com os sólidos em suspensão (ROIG et al., 2011).

É importante considerar que os metais acumulados nos amostradores passivos DGT compreendem a fração biodisponível presente na água do rio durante o período de amostragem (7 dias) e que os metais em forma iônica e espécies inorgânicas ou orgânicas lábeis (formas dos metais potencialmente biodisponíveis) se ligam à membrana do DGT permitindo sua quantificação por análises laboratoriais (MACHADO et al., 2016).

A compreensão teórica do que exatamente é medido pelo DGT se desenvolveu progressivamente a partir de uma série de estudos de modelagem aliados às medidas de laboratório, sendo que muitos estudos utilizando esta técnica têm sido voltados à comparações com avaliações diretas de elementos biodisponível e teorias associadas aos princípios de especiação dinâmica (ZHANG; DAVISON, 2015).

As médias dos valores obtidos nos períodos secos e chuvosos para determinação de metais nas frações dissolvidas e residuais na água do Rio Pardo estão disponíveis na Figura 30.

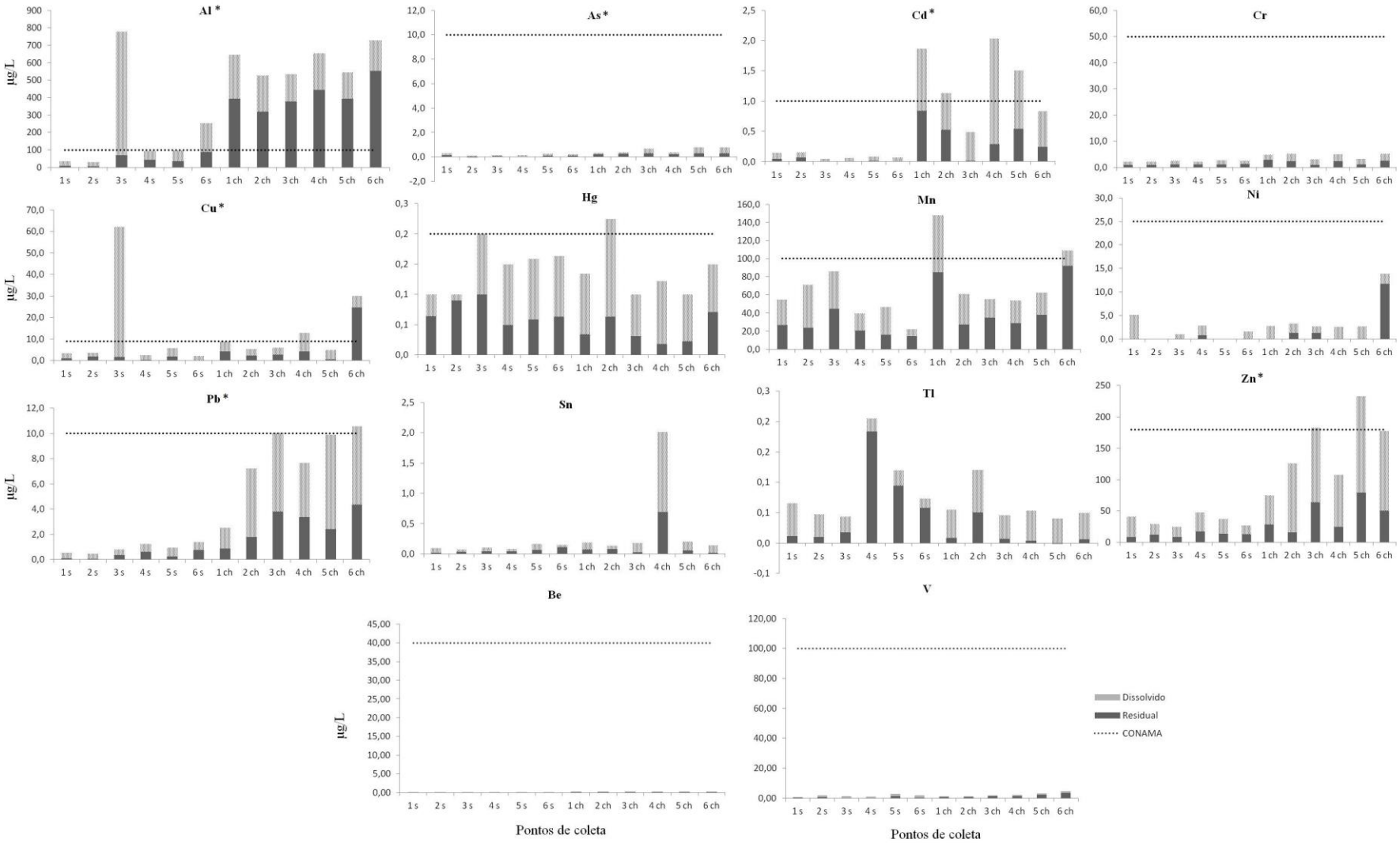

Figura 30 - Níveis de metais na água do Rio Pardo e limites do CONAMA (2005). 2014-2015. *Apresentaram diferenças estatísticas entre coletas.

Arsênio, Cr, Ni, Be e V foram determinados em concentrações abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação brasileira para rios de Classe 2 (BRASIL, 2005), como o Rio Pardo. Para os metais Sn e Tl, a legislação brasileira que determina padrões de qualidade da água superficial não possui valores de referência para esses elementos em água doce, e no presente estudo verificamos concentrações relativamente baixas desses elementos (valores máximos Sn 2,0 µg/L e Tl 0,22 µg/L). Dentre os 14 metais analisados no presente estudo, destacam-se sete metais (Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb e Zn) que apresentaram concentrações acima dos limites recomendados pela legislação brasileira (BRASIL, 2005) em pelo menos um ponto de coleta. As concentrações de Al, As, Cd, Cu, Pb e Zn foram maiores no período chuvoso e diferença estatisticamente significante foi verificada ($p<0.05$).

A distinção entre as frações "dissolvida" e "residual" dos metais fornece informações valiosas sobre a distribuição dos poluentes na água dos rios (ROIG et al., 2013). Cádmio, Hg, Pb e Zn estavam principalmente presentes na fração dissolvida. Alumínio e Cu apresentaram níveis maiores na fração dissolvida no ponto 3 no período de seca, porém nos demais pontos esses metais estavam mais presentes na fração residual. Especificamente no ponto 3, esses resultados podem indicar contaminações pontuais como lançamento de efluentes e/ou variações nas condições físico-químicas do local, como mudanças no pH, por exemplo.

A quantificação dos metais na água do Rio Pardo resultou em concentração decrescente para os metais seguindo a ordem Al > Zn > Mn > Cu > Ni > V > Pb > Cr > Cd > Sn > As > Be > Tl > Hg. Rios muito impactados por resíduos de origem industrial e urbana apresentam níveis elevados de Cr-VI (cromo hexavalente), uma espécie mais solúvel e tóxica. No presente estudo, a maior concentração de Cr total na água foi de 6,4 µg/L, nível relativamente baixo quando comparado com a legislação brasileira

(BRASIL, 2005), o que pode indicar que o Rio Pardo não apresenta níveis preocupantes de poluição industrial. Porém, ao compararmos com valores de outros estudos, este valor encontra-se quase duas vezes maior que os níveis determinados no Rio Grande do Sul no Brasil (3,96 μg/L) (HAHN et al., 2015) e acima dos níveis determinados em estudo na Espanha (2,04 μg/L) (ROIG et al., 2013).

Alumínio geralmente apresenta elevados níveis em solos e sedimentos (U.S.EPA, 2007b). Com o aumento da pluviosidade, variações no pH da água podem ocorrer promovendo a mobilidade do Al do sedimento para a água. No presente estudo o pH variou de 5,7 a 7,8. Além disso, acidificação do solo derivada da perda catiônica típica de solos tropicais, podem resultar no aumento da solubilidade de Al^{3+}. Perdas de cátions como Ca, K e Mg podem ser significativas em solos cultivados com cana-de-açúcar (FILOSO et al., 2015).

Cádmio, Pb e Zn fazem parte da composição de alguns fertilizantes aplicados na cana-de-açúcar, para suprir necessidades de micronutrientes da cultura (DEUS et al., 2014; FILOSO et al., 2015). Considerando o aumento da pluviosidade e as modificações nas APPs do Rio Pardo (MACHADO et al., 2015), a aplicação desses produtos na cana-de-açúcar pode estar sendo perdida para o ecossistema aquático pelo escoamento superficial e lixiviação. Além dos danos ambientais e dos riscos à saúde humana associados com o aumento dos níveis dessas substâncias na água, este resultado é um importante indicador de perdas econômicas pelo produtor rural, com a excessiva aplicação de fertilizantes no solo especialmente na estação chuvosa.

Destacam-se os níveis de Al e Cu no ponto 3 durante a estação seca, o qual é localizado em área rural de Ribeirão Preto, SP, e está situado próximo ao provável local de captação de água para abastecimento público (ANA, 2013). Este resultado sugere contaminação pontual não relacionada ao regime de chuvas. Contrário do que era

esperado por estar situado antes do local de lançamento de efluentes municipais e relativamente distante de indústrias, contaminações nesse ponto de coleta indica que maiores atenções deverão ser dadas ao sistema de tratamento de água para remoção desses metais.

Os níveis de Mn estiveram acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (BRASIL, 2005) nos pontos 1 e 6 durante a estação chuvosa. A fração biodisponível determinada para Mn foi mais elevada quando comparada aos outros metais avaliados. A presença de Mn na água do Rio Pardo foi descrita em outro estudo, onde foi relacionada aos processos erosivos naturais e com a interação sedimento-água (ALVES et al., 2014). No entanto, valores de Mn acima dos limites considerados seguros pela legislação podem representar riscos à saúde humana e ao ecossistema. Em estudo realizando com roedores, avaliou-se a farmacocinética do Mn por meio de diversas vias de exposição e verificou-se a ocorrência de danos neurológicos associados a ingestão de elevadas doses de Mn em alimentos e água, sugerindo que a dose é um importante fator na farmacocinética do Mn (FOSTER et al., 2015).

5.5 Metais em sedimento do Rio Pardo

A legislação brasileira atual ainda não possui limites referentes a metais em sedimento de rios associados aos riscos à saúde humana. A Resolução n° 344 de 2004 estabelece limites referentes ao material dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e os limites de contaminantes foram determinados em relação aos efeitos tóxicos à biota aquática. Nesse sentido, o presente estudo utilizou como referência os limites determinados pela agência ambiental norte americana para sedimento de recursos

hídricos de água doce (U.S.EPA, 2006), para efeito de comparação com os níveis de metais determinados no sedimento do Rio Pardo.

As médias dos valores obtidos nas determinações de metais no sedimento nas frações solúvel e residual, nos períodos secos e chuvosos, estão disponíveis na Figura 35.

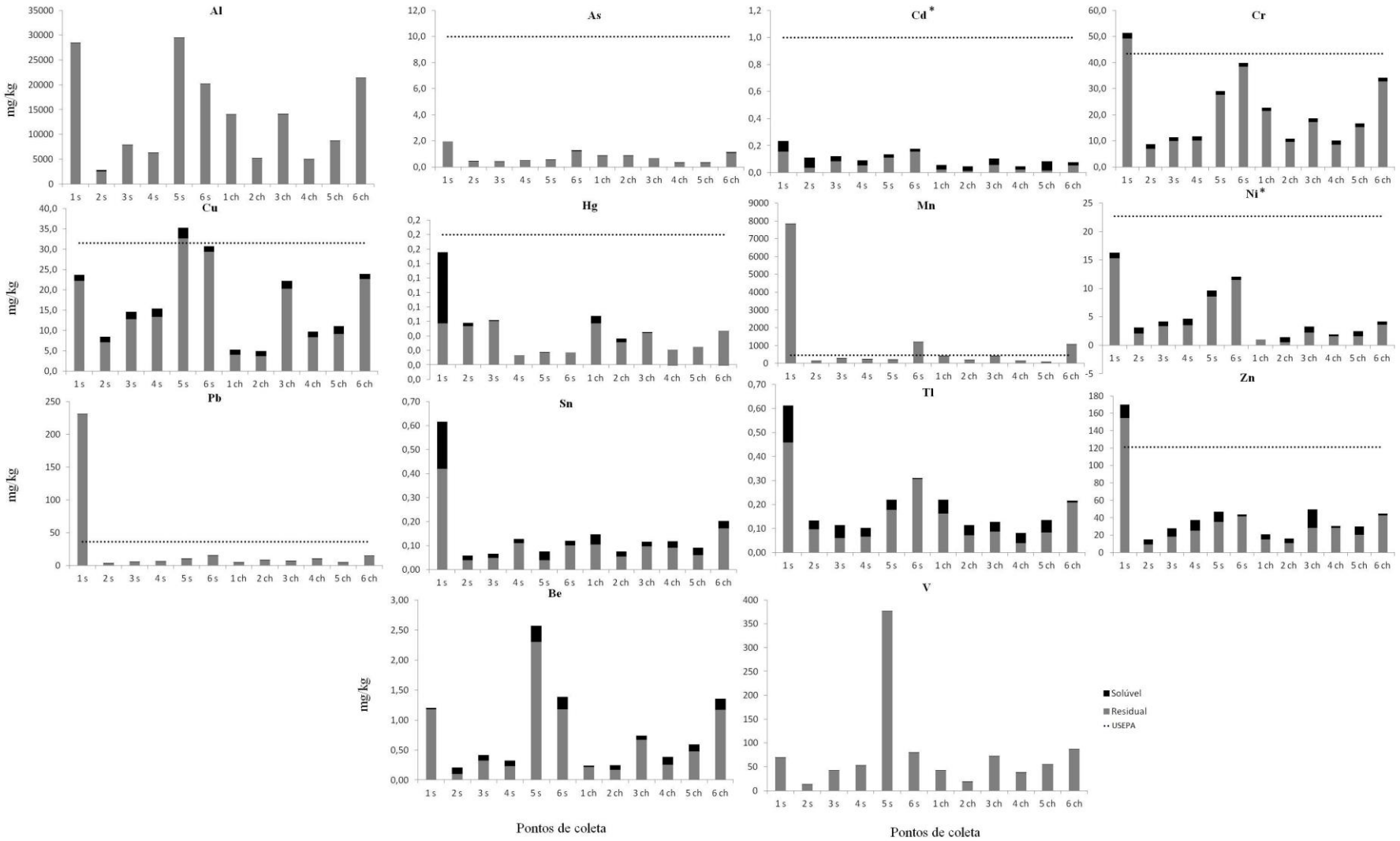

Figura 31 – Médias dos níveis de metais no sedimento do Rio Pardo, períodos secos e chuvosos. *Apresentaram diferenças estatísticas entre coletas.

Como esperado, os níveis de metais no sedimento foram mais elevados que na água, o que demonstra que os contaminantes ficam retidos por mais tempo no sedimento (ROIG et a., 2013). No sedimento, a quantificação dos metais do Rio Pardo resultou em concentrações decrescentes para os metais seguindo a ordem Al > Mn > Pb > V > Zn > Cr > Cu > Ni > Be > As > Tl > Sn > Cd > Hg. O Al foi detectado em concentrações elevadas em ambos os períodos de chuva e seca, quando comparado com os outros metais analisados. Altas concentrações de Al foram verificadas em estudo realizado na China, e esse resultado foi atribuído às excessivas atividades industriais e agrícolas (YANG et al., 2016). Os níveis de Mn foram elevados, possivelmente devido à composição geológica do local amostrado (ALVES et al., 2014) por contaminações advindas de águas residuais municipais (CARDOSO-SILVA et al., 2016; VYMAZAL; ŠVEHLA, 2013).

Os níveis de As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl e Zn foram maiores no ponto de amostragem n° 1, comparando com os demais, e, em alguns, excedeu os limites estabelecidos pela U.S.EPA (Cr, Pb, Mn e Zn na estação seca). Os resultados sugerem que alguma fonte de poluição contribuiu para o aumento dos níveis desses metais no sedimento do Rio Pardo, provavelmente relacionada com descargas industriais, urbanas ou de aplicações na agricultura do entorno. Parte do aumento do Pb e Zn pode também ser resultado de variações litológicas naturais, pois estes metais são normalmente encontrados associado na natureza, principalmente sob a forma de sulfureto de chumbo (galena) (CARDOSO-SILVA et al., 2016).

O ponto 1 está localizado entre os municípios de São José do Rio Pardo e Caconde, SP, antes dos locais de captação de água para abastecimento público de São José do Rio Pardo (estações de tratamento de água João de Souza e Santo Antônio), conforme verificado na Figura 32.

Figura 32 - Localização geográfica do Ponto 1 em relação aos locais de captação de água para abastecimento público de São José do Rio Pardo, SP. Fonte: Google Inc., 2016.

A influência da agricultura na paisagem do entorno do ponto 1 é evidente, indicando que as aplicações de fertilizantes, adubos minerais e pesticidas pode contribuir com o aumento dos níveis de metais no ambiente. Chumbo e Zn fazem parte da composição de diversos fertilizantes aplicados na agricultura (DEUS et al., 2014; FILOSO et al., 2015) e essas aplicações ao longo dos anos podem resultar na acumulação dos metais pela deposição no sedimento dos rios. A Figura 33 representa a vista parcial do Ponto 1 e as características do entorno.

Figura 33 - Vista parcial do ponto 1 no Rio Pardo, por meio de imagem de satélite. Fonte: Google Inc., 2016.

Além dos fatores relacionados ao padrão de ocupação do solo do entorno do Rio Pardo no ponto de coleta n° 1, destaca-se o encontro do Rio Guaxupé com Rio Pardo em região anterior a este ponto de coleta. O Rio Guaxupé nasce no estado de Minas Gerais e percorre o município de Guaxupé, MG, seguindo por diversas localidades até o encontro com a foz, o Rio Pardo. Inúmeras indústrias como de curtume (GEMG, 2014), fábrica de condutores elétricos (GEMG, 2013) e de fundições metálicas (GEMG, 2011) estão localizadas nas proximidades ao Rio Guaxupé, o que pode representar riscos de contaminação das águas desse rio que ao final do seu percurso, irá desaguar no Rio Pardo. Os metais associados a essas atividades são diversos, destacam-se o Al, As, Cd, Cr (III e VI), Co, Pb, Ni e Cu (GODECKE et al., 2012).

Esses resultados indicam que ações de fiscalização por meio das autoridades competentes devem ser focadas às atividades potencialmente poluidoras exercidas na região, a fim de propor melhorias nos sistemas de tratamento e controlar os lançamentos clandestinos que podem estar ocorrendo. Evidências de que a população faz uso do Rio

Pardo para recreação, por meio das imagens de satélite que indicam a presença de ranchos e construções nas margens próximas aos pontos de coleta (Figura 34), reflete ainda mais na necessidade de medidas de prevenção e tratamento da poluição, bem como medidas socioeducativas à população, sobre potenciais riscos associados à exposição a metais presentes tanto no sedimento quanto na água.

Figura 34 - Vista parcial de áreas de ranchos, chácaras e residências nas proximidades com as margens do Rio Pardo. Fonte: Google Inc., 2016.

Os níveis de metais determinados no sedimento do Rio Pardo foram comparados por período de amostragem. Verificou-se diferença estatisticamente significante ($p<0,05$) para Ni e Cd, mostrado concentrações mais elevadas no sedimento do Rio Pardo durante a estação seca.

Os sedimentos são considerados repositórios de contaminantes no ambiente aquático, ainda que as concentrações na água sejam baixas, pois o acúmulo de poluentes nos sedimentos tende a ocorrer tanto por mecanismos físico e químicos, quanto com a floculação e precipitação direta, adsorção no material particulado e deposição. Os

organismos aquáticos, como os peixes, por sua vez podem acumular os metais em maiores concentrações, muitas vezes acima das encontradas na coluna d´água (CARMO et al., 2011).

5.6 Metais nos peixes do Rio Pardo

A bioacumulação e a biomagnificação de formas inorgânicas de metais em teias alimentares são extremamente relevantes nas avaliações ambientais de metais, considerando que a transferência trófica pode ser uma importante via de exposição para diversos animais, inclusive os seres humanos (U.S.EPA, 2007b). As vias de entrada dos metais nos peixes são a água e a dieta (rotas diretas e tróficas) (SVECEVICIUS et al, 2014). Os limites estabelecidos pela legislação brasileira quanto à concentração de metais em tecido muscular de peixes estão disponíveis na Tabela 22.

Tabela 22 - Valores máximos permitidos segundo a legislação Brasileira (µg/g).

	As	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Hg
ANVISA (2013)	1,0	0,3	-	-	-	0,05 0,1 (*Sardinella*)	0,5 1,0 (predadores)
Portaria 685/98	-	-	-	-	50,0	-	-
Decreto 55.871/65	-	-	30,0	5,0	-	-	-

As concentrações dos metais quantificados no músculo dos peixes nas diferentes porções e diferentes tratamentos laboratoriais estão disponíveis na Tabela 23.

Tabela 23 - Níveis de metais nos tecidos de peixes processados em diferentes tratamentos (µg/g).

Espécie	Digestão	Porção	Al	As	Cr	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Hg	Tl	Be	Sn	V	Co	Se	Ag
Salmo spp.	Estufa	FI	10,18	0,13	<LOD	0,03	0,37	0,17	<LOD	3,22	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	2,56	0,12	<LOD	<LOD	0,21	0,15	<LOD	2,79	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Micro-ondas	FI	75,01	0,19	<LOD	0,05	0,37	0,18	<LOD	3,88	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	21,27	0,14	<LOD	<LOD	0,28	0,49	<LOD	3,69	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
S. brasiliensis	Estufa	FI	6,68	1,00	<LOD	0,04	0,65	0,34	<LOD	2,95	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	1,47	0,96	<LOD	0,02	0,52	0,32	<LOD	3,05	0,04	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Micro-ondas	FI	6,56	0,97	<LOD	0,06	0,71	0,84	0,33	5,24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,65	<LOD
		PM	2,51	1,04	<LOD	<LOD	0,54	0,38	0,15	3,01	<LOD	0,03	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
P. glauca	Estufa	FI	0,92	6,99	<LOD	<LOD	0,12	0,07	<LOD	3,69	0,01	0,77	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	1,03	6,15	<LOD	<LOD	0,12	0,05	<LOD	2,98	0,01	0,58	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,53	<LOD
	Micro-ondas	FI	6,81	7,23	<LOD	<LOD	0,22	0,07	<LOD	5,20	0,02	0,29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,98	<LOD
		PM	5,09	6,47	0,35	<LOD	0,22	0,07	<LOD	4,95	0,02	0,35	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,13	<LOD
L. vittatus	Estufa	FI	3,21	<LOD	<LOD	<LOD	0,20	0,36	0,09	4,28	<LOD	0,36	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD
		PM	2,39	<LOD	<LOD	<LOD	0,27	0,54	<LOD	6,12	<LOD	0,33	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,05	<LOD	<LOD
	Micro-ondas	FI	11,64	<LOD	<LOD	<LOD	0,29	2,36	<LOD	13,29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	<LOD	<LOD
		PM	10,37	<LOD	<LOD	0,07	0,40	1,54	<LOD	13,50	<LOD	0,05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,05	1,01	<LOD
L. octofasciatus	Estufa	FI	1,56	<LOD	<LOD	<LOD	0,32	0,69	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	3,12	<LOD	<LOD	<LOD	0,37	0,98	<LOD	<LOD	<LOD	0,10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,03	<LOD	<LOD
	Micro-ondas	FI	10,61	<LOD	<LOD	<LOD	0,55	0,30	<LOD	14,68	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,04	1,32	<LOD
		PM	10,73	<LOD	<LOD	<LOD	0,37	1,47	<LOD	10,56	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,21	<LOD
P. maculatus	Estufa	FI	1,29	<LOD	<LOD	<LOD	0,12	0,10	<LOD	1,66	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		PM	1,45	<LOD	<LOD	<LOD	0,15	0,08	<LOD	1,56	<LOD	0,07	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Micro-ondas	FI	6,72	<LOD	<LOD	<LOD	0,41	0,11	<LOD	2,23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,87	<LOD
		PM	2,68	<LOD	<LOD	<LOD	0,33	0,09	<LOD	1,95	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,79	<LOD

Os resultados obtidos na análise de metais em amostras de peixe de maneira geral indicam que a porção FI apresentou níveis superiores em comparação com a porção PM. Embora o número de amostras seja reduzido (6 exemplares de peixe), este resultado pode indicar que houve dispersão da concentração de metais no tecido muscular de peixes, considerando que PM consistiu em uma mistura de diferentes frações do mesmo tecido muscular do peixe, enquanto que FI consistiu em um único pedaço de tecido muscular. No entanto, mais estudos são necessários para avaliar os acúmulos de metais no músculo dos peixes e possíveis variações interespecíficas.

Os níveis de Al determinados nos peixes de água salgada podem estar relacionada com processos de acidificação da água do mar, associados com chuvas ácidas e emissões atmosféricas. As ações antrópicas que resultam nas emissões de compostos de enxofre e azoto, tem como consequência a precipitação de ácidos os quais contribuem com a redução do pH da água superficial. A redução do pH permite que o Al inorgânico seja mobilizado para a água, e assim, adentrar nos organismos e acumular nos tecidos dos peixes (Nilsen et al., 2013). A toxicidade do Al para os peixes varia de acordo com a concentração, força iônica, matéria orgânica dissolvida e duração de exposição. A legislação brasileira não define as quantidades máximas de alumínio em tecidos de peixes, porém estudos brasileiros verificaram concentrações elevadas de Al em salmão (1934,3 µg/g) (MEDEIROS et al., 2012) enquanto que no presente estudo as concentrações mais elevadas de Al foram de 75,01 µg/g para *Salmo* spp.

O comportamento alimentar dos peixes tem um impacto sobre a acumulação de metais, sendo que espécies bentônicas estão expostas a metais acumulados nos sedimentos, enquanto que peixes predadores acumulam mais metais da água e da comida (DJIKANOVIĆ et al., 2016). O Zn é um elemento essencial na nutrição humana, ele age sobre as diferentes funções bioquímicas do metabolismo. No entanto, o

consumo excessivo pode ter efeitos adversos. No presente estudo, o valor máximo de Zn foi de 14,68 µg/g determinado em peixe de água doce (*L. octofasciatus*). Estudo realizado no Brasil com peixes de água salgada indicou que os valores máximos de Zn foram 17,3 µg/g para *Priacanthus arenatus* e 39,3 µg/g para *Salmo salar*) (MEDEIROS et al., 2012). O máximo recomendado pela legislação brasileira para Zn é de 50 µg/g (BRASIL, 1998).

O As apresentou concentração de 7,23 µg/g em *Prionace glauca*, uma das espécies de tubarão mais consumidas no Brasil. Esse valor encontra-se acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (1,0 µg/g) e pode estar associado à biomagnificação do As ao longo da cadeia trófica. *P. glauca* é um tubarão amplamente distribuído e muito abundante em todos os oceanos, encontra-se em zonas tropicais e temperadas, e sua migração está relacionada com a reprodução, a disponibilidade de alimentos e temperatura da água. As concentrações médias de As no músculo de *P. glauca* no mundo variou de 6,66±0,55 µg/g (BARREIRA-Garcia et al., 2012), indicando que o máximo observado no presente estudo é uma concentração consistente com a média mundial.

Nos peixes provenientes do Rio Pardo, a ordem decrescente da concentração de metais foi Zn > Al > Mn > Cu > Cr > V > As/Ni/Hg/Sn > Pb/Cd/Tl. Ao compararmos as concentrações dos metais determinados no músculo dos peixes com as concentrações determinadas na água e sedimento do Rio Pardo, é possível verificar similaridade em relação aos níveis de Al, Mn e Zn, sendo que para os peixes o Zn teve maior representatividade quando comparado ao sedimento e a água.

A Figura 35 mostra os gráficos dos metais com valores mais elevados em amostras de peixes do Rio Pardo e de mar analisados por micro-ondas.

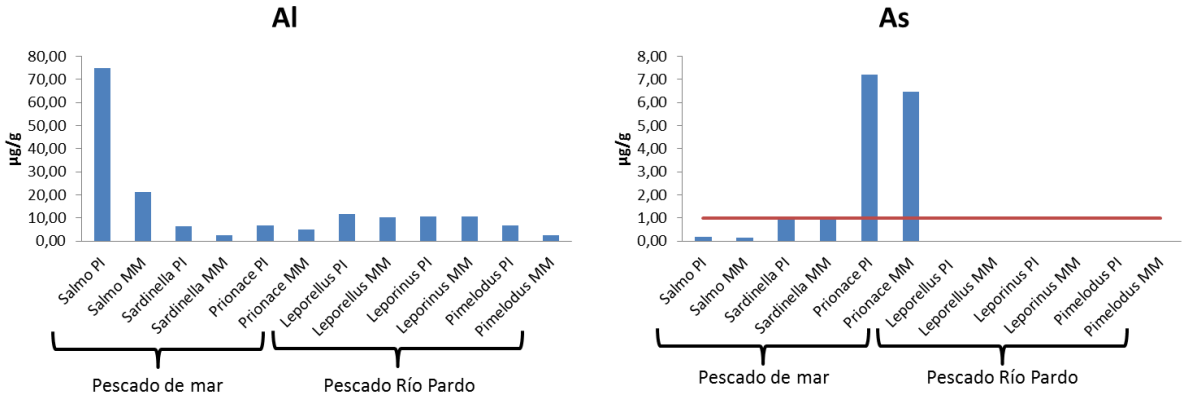

Figura 35 - Metais detectados em níveis mais elevados nas amostras de peixe e limite estabelecido pela ANVISA (2013).

Os resultados da determinação de Al e As por micro-ondas indicaram que peixes de água salgada tinham concentrações mais elevadas destes elementos quando comparados aos peixes do Rio Pardo. Embora não haja evidência estatística, é possível verificar que a concentração de Al nas amostras de *Salmo* spp. estavam mais elevadas em comparação com outras espécies de peixes. O mesmo se aplica à concentração de As em *P. glauca*.

A dose limite permitida de Al para adultos é de 60 mg por dia (OMS, 2015), e não foi encontrado nenhum registro ou informação referente à concentração máxima permitida de Al em peixes nas legislações brasileiras. As amostras de peixes do Rio Pardo apresentavam concentrações abaixo do limite de detecção para arsênio. A Figura 36 apresenta a comparação dos resultados de concentrações de mercúrio em amostras de peixes marinhos e Rio Pardo.

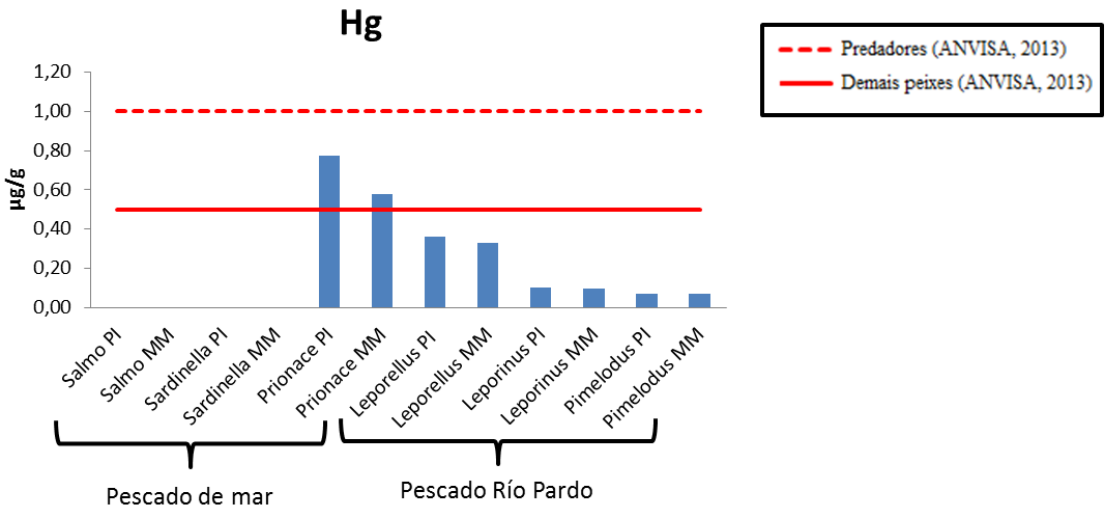

Figura 36 - Mercúrio detectado nas amostras de peixes marinhos e de água doce digeridos em estufa.

Para todas as espécies de peixes analisadas no presente estudo, as concentrações de Hg estavam abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira, tanto para predadores (1,0 µg/g) quanto para os demais peixes (0,5 µg/g). Vale ressaltar que para o tubarão azul (*Prionace glauca*), um predador de água salgada, foi determinada a concentração de 0,77 µg/g de Hg e para o peixe de água doce *Leporellus vittatus*, o qual se alimenta de invertebrados aquáticos, a concentração máxima de Hg foi de 0,36 µg/g.

O tecido muscular é a principal parte comestível dos peixes e podem influenciar diretamente na saúde humana. Por esta razão, os órgãos governamentais estabeleceram limites toxicológicos para elementos tóxicos em peixes e frutos do mar, no entanto esses limites ainda não foram definidos para todos os elementos considerados tóxicos (AGAH et al., 2009)

5.7 Avaliação quantitativa de risco à saúde humana

A definição de avaliação de risco está relacionada ao processo de estimar a probabilidade de um evento acontecer em determinado período de tempo, bem como a sua magnitude e quais os efeitos desse evento em diversas vertentes, como por exemplo na saúde, no bem estar e na segurança das populações (GERBA, 2000). As metodologias para avaliação dos riscos permitem identificar e relacionar vários aspectos quanto a toxicidade das substâncias, bem como associar as causas e os efeitos de maneira quantitativa. As mudanças no estilo de vida, o aumento das enfermidades congênitas e a consciência coletiva dos malefícios associados à exposição a agentes tóxicos têm motivado as pesquisas das possíveis causas ambientais relacionadas com a etiologia destas alterações (NARDOCCI, 1999).

A abordagem voltada à avaliação de risco à saúde humana teve início nas décadas de 1940 e 1950, em virtude da crescente expansão industrial, principalmente usinas nucleares, e na área ambiental essas ferramentas começaram a ser utilizadas nos Estados Unidos pela U.S.EPA em meados de 1970. Muitos desses estudos foram realizados inicialmente com o intuito de proteger a saúde dos trabalhadores e comunidades adjacentes às indústrias, posteriormente ampliados a outros grupos populacionais (RAZZOLINI; NARDOCCI, 2006).

5.7.1 Avaliação de risco não carcinogênico

Diversas substâncias podem exercer efeitos não carcinogênicos distintos e deletérios à saúde humana. Para avalia-los, verifica-se se a dose de entrada no organismo é superior à dose de referência do valor máximo considerado o limite seguro

de absorção. A dose de entrada seria a massa da substância que entra em contato com a interface do organismo exposto por unidade de peso corporal ao longo de uma unidade de tempo (exemplo: mg alumínio/kg.dia) (BAIL et al., 2010).

As estimativas de exposição pela via oral (ingestão) calculadas com base nas equações elaboradas pela agência ambiental norte americana (U.S.EPA, 1989), a partir dos resultados das determinação de metais e herbicidas na água do Rio Pardo (Tabela 24), bem como dos metais nos peixes do Rio Pardo e nos peixes de água salgada (Tabela 25) foram determinadas.

Tabela 24 - Estimativa da exposição aos metais e herbicidas em água calculada para rota de ingestão (mg/kg-dia).

	Seca						Chuvosa					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Al	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
As	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Pb	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$
Mn	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Cd	$9.8 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$
Hg	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$9.8 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
Tl	$7.9 \cdot 10^{-7}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
Be	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$
Sn	$9.7 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$
V	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Tebutiuron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$2.9 \cdot 10^{-5}$
Atrazina	-	-	-	-	-	-	-	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	-
Hexazinona	-	$6.1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 25 - Estimativa da exposição a metais em músculo de peixes calculada para rota de ingestão (mg/kg-dia).

	Salmo spp.	*S. brasiliensis*	*P. glauca*	*L. vittatus*	*L. octofasciatus*	*P. maculatus*
Al	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
As	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Pb	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Cd	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Tl	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Be	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Sn	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
V	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Os riscos não carcinogênicos foram estimados pelo cálculo do HQ, ou seja, razão entre a exposição ambiental e as RfDs de cada substância. Em seguida, realizou-se o cálculo do HI, pela somatória dos HQs, sendo que valores de HI abaixo de 1 são considerados seguros, não representando fatores preocupações em relação aos efeitos tóxicos à saúde humana pela exposição às substâncias não carcinogênicas (U.S.EPA,1989). A Figura 37 apresenta os valores de HI obtidos para os 6 pontos de coleta no Rio Pardo nos períodos seco e chuvoso.

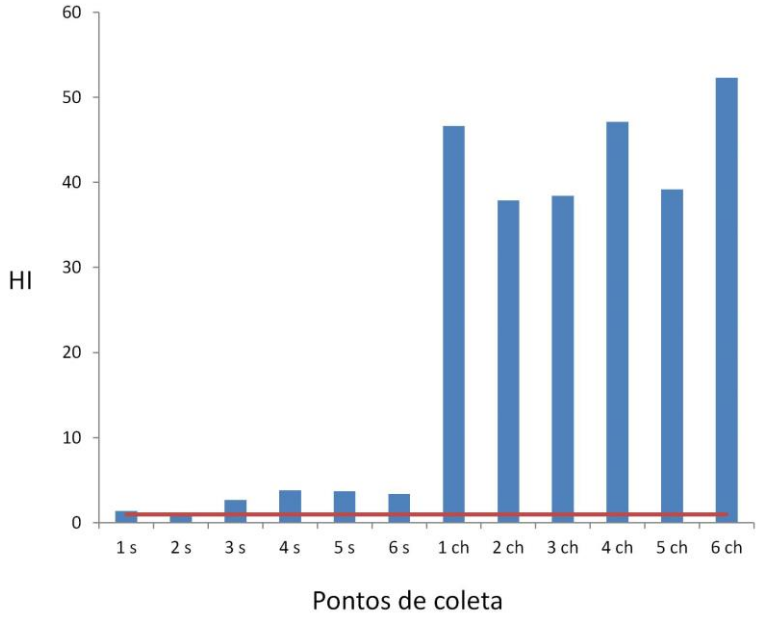

Figura 37 - Índices de risco (HI) não carcinogênicos para metais pela via de ingestão de água.

O risco não carcinogênico associado à ingestão de água em cenário residencial foi estimado para todos os pontos de coleta, embora existam evidências de consumo de água proveniente do Rio Pardo atualmente apenas para o município de São José do Rio Pardo e previsão futura para Ribeirão Preto, SP. A ANA disponibiliza informações atualizadas sobre os municípios que fazem parte das Bacias Hidrográficas, os recursos hídricos que os abastecem, bem como dados sobre a rede coletora de esgoto. Dentre os municípios que fazem parte da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, seis necessitam de um novo manancial ou da ampliação do sistema já existente para atender a demanda do abastecimento de água, sendo eles Brodowski, Caconde, Cajuru, Divinolândia, Casa Branca e Serrana (ANA, 2016).

De maneira geral, a exposição oral aos metais pela ingestão de água representou mais riscos que a exposição aos herbicidas. Os valores do HI para tebutiuron, atrazina e hexazinona foram $4{,}1.10^{-4}$, $7{,}0.10^{-4}$ e $1{,}8.10^{-4}$, respectivamente, ou seja estavam abaixo de 1, limite considerado seguro.

Para os metais, o HI esteve igual ou acima do limite seguro para todos os pontos de coleta analisados, tanto no período seco quanto chuvoso. Para realização dos cálculos, os dados de exposição foram calculados individualmente, ou seja, por metal e por ponto em cada campanha de coleta de dados. Ao final, os HIs foram obtidos pela somatória dos HQs e realizou-se a média dos HIs por ponto e por estação. O metal que mais contribuiu com os resultados foi o Al, determinado em elevadas concentrações na água do Rio Pardo (Figura 34) e muitas vezes acima dos limites recomendados pela legislação brasileira (BRASIL, 2005).

Pesquisa conduzida entre os anos 2001 e 2004 em alguns dos mesmos pontos avaliados no presente estudo (clube em Ribeirão Preto e ponte entre Pontal e Cândia, SP, correspondentes aos pontos 4 e 5 respectivamente) indicou elevadas concentrações de Al nas águas do Rio Pardo (BONADIO et al., 2005). Assim como no presente estudo, foram detectadas as maiores concentrações de Al nos períodos chuvosos, indicando a probabilidade de carreamento do solo do entorno durante esse período, e os autores atribuíram esse resultado às características do latossolo roxo em conter elevada concentração de Al.

Diferentemente da conclusão dos autores quanto a inexistência de medidas legais a serem adotadas pelos órgão fiscalizadores, ressaltamos que iniciativas relacionadas à fiscalização, manutenção e preservação das APPs conforme a legislação vigente (BRASIL, 2012) seriam importantes para prevenir o carreamento do solo das margens para a calha do rio e, consequente, a contaminação da água por Al. Além disso, a contaminação evidenciada ao longo do tempo e as indicações do uso da água do Rio Pardo para abastecimento público de alguns municípios da UGRHI 04 ressaltam a urgência em se adotarem medidas para controle e diminuição da contaminação por Al no Rio Pardo, principalmente nas estações chuvosas. Sabe-se que o Al está presente em

alguns alimentos, porém é na água que encontra-se a fração biodisponível mais elevada, a qual pode ser absorvida pelo intestino. Os riscos não carcinogênicos associados à exposição ao Al são danos neurofisiológicos responsáveis pela degeneração característica da Doença de Alzheimer (FERREIRA et al., 2008).

Os HIs para os metais nos músculos de peixes pela via de ingestão oral estão disponíveis na Figura 38.

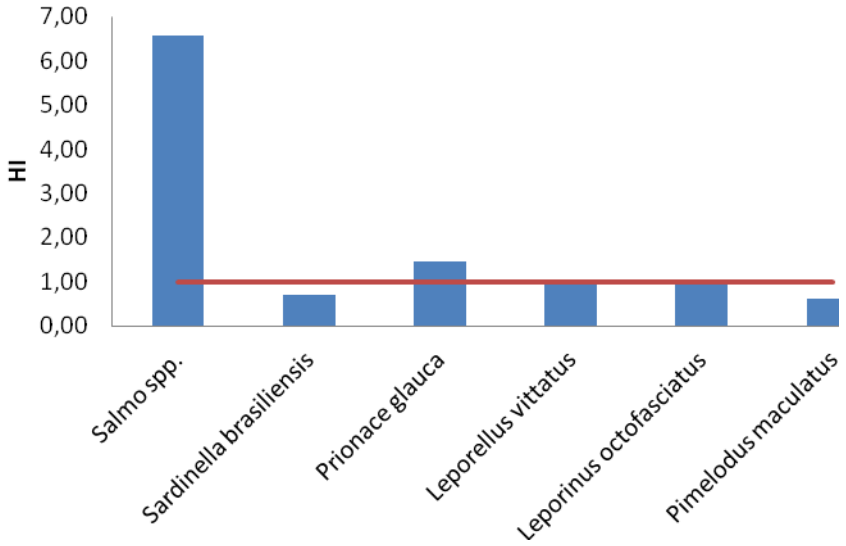

Figura 38 - Índices de risco (HI) não carcinogênicos para metais pela ingestão de peixes.

Os riscos não carcinogênicos associados à ingestão de peixes de água salgada e água doce foram estimados e a maioria dos espécimes avaliados apresentou HIs acima dos níveis considerados seguros. *Sardinella brasiliensis* e *Pimelodus maculatus* foram considerados seguros de acordo com a metodologia adotada, não representando fator preocupante à ingestão humana. Os espécimes *Salmo* spp., *Prionace glauca* apresentaram HIs acima dos níveis considerados seguros (HI>1), enquanto que *Leporinus octofasciatus* e *Leporellus vittatus* o HI foi igual ou muito próximo a 1, indicando que os efeitos adversos relacionados à exposição aos metais por meio da

ingestão do músculo desses peixes são pouco prováveis. Para *Salmo* spp. o valor elevado de HI teve relação com as concentrações de Al, enquanto que para *P. glauca* as maiores contribuições foram dos níveis de Al e As, e para *L. vittatus* as maiores contribuições foram também do Al. É importante ressaltar que não há limite máximo estabelecido para Al na legislação brasileira

Recomendações consumo regular de peixe são feitas por médicos e profissionais de nutrição por se tratar de uma importante fonte de proteínas e nutrientes benéficos para a saúde humana, tais como o ômega-3, cálcio, vitaminas A, E e D (MARTI-CID et al. 2008; SCHNEIDER et al, 2014). Em contraste com as vantagens inerentes do consumo regular de peixe, a possibilidade de contaminação por metais e outras substâncias que se acumulam em tecidos de peixes é um sério risco para pessoas (MARTI-CID et al., 2008). Além disso, o conhecimento dos efeitos na saúde humana quanto à exposição a várias substâncias químicos ainda é limitado (DOMINGO et al., 2007). No estado de São Paulo as populações consomem mais peixes de água salgada (79,5%) (FAO, 2010), sendo que a preferência por salmão é crescente.

A Organização Mundial da Saúde recomenda o consumo regular de peixe, ou seja, 1 a 2 porções por semana, pelo fator protetor contra doenças cardíacas coronarianas e acidente vascular cerebral isquêmico (OMS, 2016). Porém, ao serem detectados níveis de contaminantes acima dos limites recomendados de ingestão, os consumidores devem evitar as espécies de peixes que contém maiores níveis, como o salmão e cação no presente estudo.

5.7.2 Avaliação do risco carcinogênico

Para avaliação do risco carcinogênico, é realizada a caracterização dos efeitos carcinogênicos por meio das probabilidades de um indivíduo desenvolver algum tipo de câncer durante seu tempo de vida. Essa caracterização é feita pela multiplicação de uma estimativa de entrada diária por um fator de carcinogenicidade Slope Factor (SF), específico para cada substância (U.S.EPA, 1989). A distribuição do risco carcinogênico por meio da ingestão de água para o cenário residencial está disponível na Tabela 26.

Tabela 26 - Distribuição do risco carcinogênico por meio da ingestão de água para adultos em cenário residencial para As e Atrazina.

Ponto de coleta	Período	SF As (mg/Kg-dia)	Risco Carcinogênico As	SF Atrazina (mg/Kg-dia)	Risco Carcinogênico Atrazina
1	Chuvoso	1,5	$2,3.10^{-5}$	0,23	-
2	Chuvoso	1,5	$2,3.10^{-5}$	0,23	$2,1.10^{-6}$
3	Chuvoso	1,5	$1,9.10^{-5}$	0,23	$1,3.10^{-6}$
4	Chuvoso	1,5	$1,9.10^{-5}$	0,23	$1,1.10^{-6}$
5	Chuvoso	1,5	$1,9.10^{-5}$	0,23	$1,2.10^{-6}$
6	Chuvoso	1,5	$2,1.10^{-5}$	0,23	-
1	Seco	1,5	$5,2.10^{-6}$	0,23	-
2	Seco	1,5	$4,6.10^{-6}$	0,23	-
3	Seco	1,5	$3,5.10^{-6}$	0,23	-
4	Seco	1,5	$4,9.10^{-6}$	0,23	-
5	Seco	1,5	$4,7.10^{-6}$	0,23	-
6	Seco	1,5	$4,3.10^{-6}$	0,23	-

SF: Fator de carcinogenicidade (*Slope Factor*)

Considerando a via de exposição estudada, o risco carcinogênico para adultos foi estimado entre $3,5.10^{-6}$ e $2,3.10^{-5}$ para As e para atrazina entre $1,1.10^{-6}$ e $2,3.10^{-6}$, dependendo do ponto de amostragem. Os riscos carcinogênicos associados à exposição através da via de ingestão de água para atrazina no Rio Pardo estiveram em conformidade com os níveis aceitáveis para substâncias cancerígenas na água de

abastecimento, enquanto que para As os seis pontos de coleta avaliados estavam acima dos valores considerados aceitáveis ($<10^{-6}$) no período chuvoso (U.S.EPA, 2016). As autoridades competentes devem estar atentas aos possíveis riscos, principalmente durante esse período.

A distribuição do risco carcinogênico por meio da ingestão de peixes de água salgada e do Rio Pardo estão disponíveis na Tabela 27.

Tabela 27 - Distribuição do risco carcinogênico associado à ingestão de peixes

Peixe	SF As (mg/Kg-dia)	Risco carcinogênico As
Salmo spp.	1,50	1.10^{-5}
Sardinella brasiliensis	1,50	5.10^{-5}
Prionace glauca	1,50	4.10^{-4}
Leporellus vittatus	1,50	1.10^{-6}
Leporinus octofasciatus	1,50	1.10^{-6}
Pimelodus maculatus	1,50	9.10^{-7}

A partir dos cálculos realizados, verificou-se que o risco carcinogênico para adultos pela ingestão de peixes foi estimado entre 4.10^{-4} e 9.10^{-7} para As, dependendo da espécie de peixe. Os resultados indicam que alguns dos peixes avaliados estavam acima dos valores considerados aceitáveis ($<10^{-6}$), destacando-se o cação *Prionace glauca* (4.10^{-4}), o salmão *Salmo* spp. (1.10^{-5}) e sardinha *Sardinella brasiliensis* (5.10^{-5}).

5.8 Análise de Componentes Principais (PCA)

Realizou-se análise de componentes principais (PCA) para os dados obtidos no presente estudo. Em estudos nos quais se analisam grandes quantidades de dados, ferramentas estatísticas como PCA são indicados (ROIG et al., 2011). Algumas variáveis foram excluídas da PCA por não satisfazerem os requisitos exigidos para a análise ou por apresentarem concentrações abaixo dos limites de detecção para os métodos analíticos empregados.

A PCA mostrou que 94,31% da variação dos dados foram explicadas pelos cinco primeiros componentes principais, sendo que o primeiro componente (F 1) explicou aproximadamente 53,9% da variação dos dados. A Tabela 28 apresenta a matriz de correlação de Pearson (n) para as variáveis analisadas.

Tabela 28 – Matriz de correlação de Pearson (n) para análise de componentes principais

	Cr	Pb	Cu	Mn	Zn	Cd	Atrazina
Cr	**1**						
Pb	**0.698**	**1**					
Cu	**0.765**	**0.632**	**1**				
Mn	**0.772**	**0.689**	**0.608**	**1**			
Zn	**0.606**	**0.533**	**0.663**	0.402	**1**		
Cd	**0.434**	0.265	0.381	0.273	0.233	**1**	
Atrazina	0.175	0.023	0.197	0.276	-0.104	-0.037	**1**

Valores em negrito são diferentes de 0 com nível de significância α=0.05

De acordo com a matriz de correlação de Pearson verificou-se as maiores correlações entre Mn e Cr (n=0,772), Cu e Cr (n=0,765) e Pb e Cr (n=0,698). A Tabela 29 apresenta a matriz rotacionada para os cinco primeiros componentes principais.

Tabela 29 – Correlação entre componentes principais e variáveis após rotação (Varimax).

	Componentes				
Variáveis	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
Cr	0.690	0.112	0.292	0.494	0.283
Pb	0.402	-0.028	0.102	0.297	**0.853**
Cu	0.320	0.237	0.271	**0.700**	0.367
Mn	**0.879**	0.173	0.103	0.187	0.325
Zn	0.192	-0.136	0.059	**0.916**	0.176
Cd	0.133	-0.033	**0.975**	0.114	0.081
Atrazina	0.131	**0.982**	-0.029	-0.028	-0.005

*Maiores correlações (positivas e negativas) estão em negrito.

A rotação dos componentes principais não afeta a qualidade de ajuste dos componentes e pode representar uma maneira simplificada de compreensão dos fatores associados, minimizando a contribuição de variáveis com menor importância e aumentando as mais significativas (ALVES, 2014). A matriz rotacionada (Varimax) indica que Mn foi a variável que mais contribuiu para o componente principal F 1 e esse metal esteve presente principalmente nas amostras de água coletadas no ponto 1 na estação seca (Figura 34). Já a atrazina foi a variável que mais contribuiu para o componente principal F 2 e esteve presente principalmente nas amostras de água dos pontos 2, 3, 4 e 5. Cádmio foi a variável que mais contribuiu para F 3, Cu e Zn para F4, e Pb para F5.

A Figura 39 apresenta gráfico das correlações entre as variáveis e os componentes principais a partir da rotação Varimax e as quatro campanhas de coleta de dados nos seis pontos do Rio Pardo.

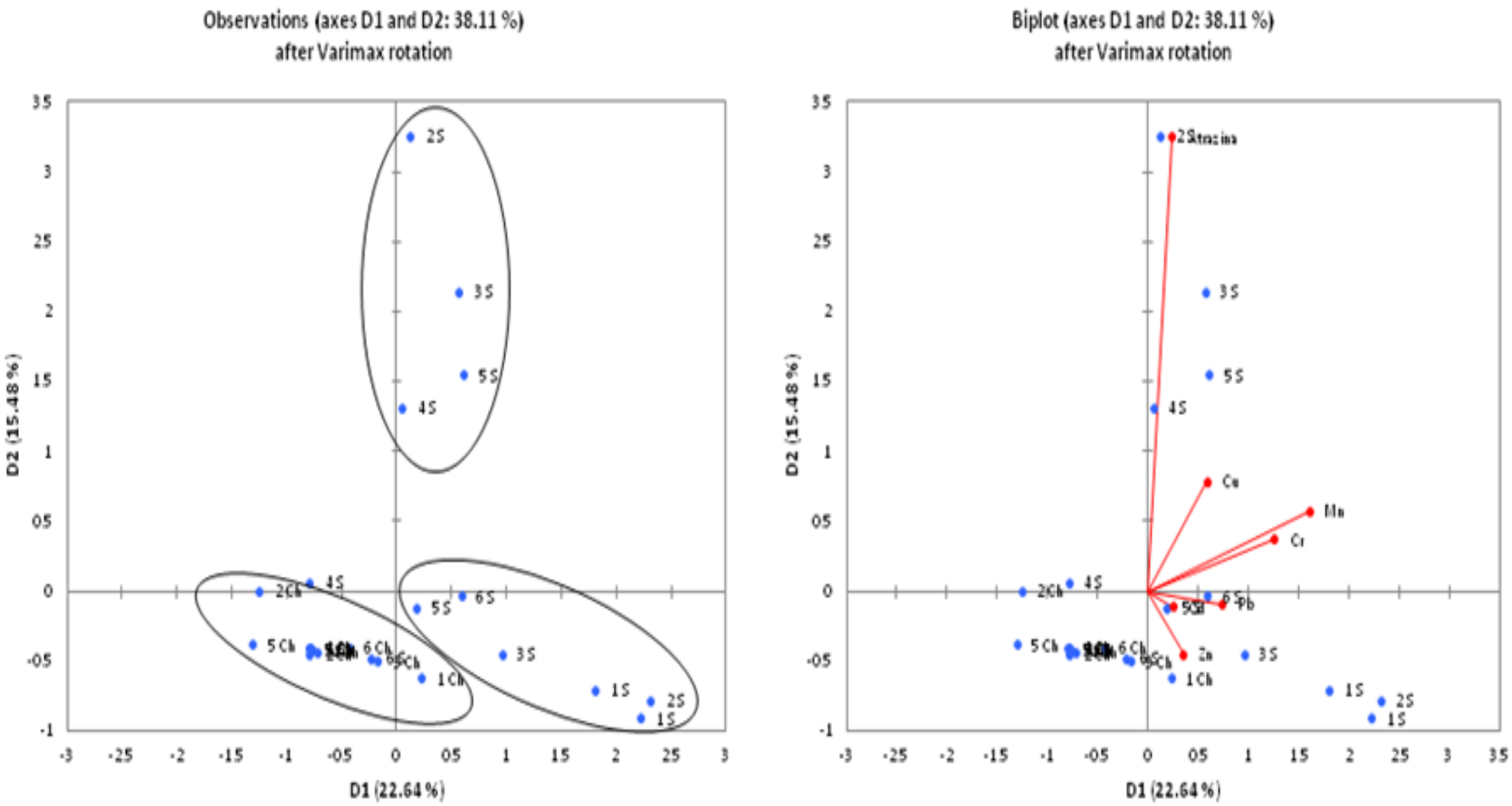

Figura 39 – Gráficos 2D gerados pela PCA dos dados analisados nas matrizes ambientais do Rio Pardo, SP, Brasil.

A partir da análise dos gráficos gerados pela PCA verifica-se a formação de três agrupamentos de pontos de coleta, nitidamente separados de acordo com o período de amostragem (seco e chuvoso). A maioria das amostras coletadas no período de seca apresentaram valores positivos, enquanto que as amostras coletadas no período chuvoso apresentaram valores negativos de acordo os gráficos.

Os valores determinados para metais estiveram mais agrupados enquanto que para atrazina verifica-se que não houve similaridade. O Mn, Cr e Cu apresentaram valores positivos na matriz rotacionada em proximidade com distintos pontos de coleta (3, 4 e 5), indicando que pode estar ocorrendo entrada dessas substâncias no ambiente por meio de alguma fonte de contaminação difusa, como aplicações na agricultura.

6. CONCLUSÕES

6.1 Inseticidas organoclorados na água e sedimento do Rio Pardo

- As análises de inseticidas organoclorados realizadas durante treinamento técnico indicaram na água do Rio Pardo os níveis de organoclorados estiveram abaixo dos limites de detecção. Recomenda-se o monitoramento frequente dessas substâncias, considerando o caráter persistente e os efeitos na saúde dos seres vivos.
- No sedimento foram detectados metabólitos de DDT e DDD em níveis inferiores aos limites permitidos pela legislação internacional. Estudos abrangendo outros pontos de coleta e mais campanhas de amostragem são necessários para realizar uma análise completa da contaminação por organoclorados na Bacia Hidrográfica do Rio Pardo.

6.2 Herbicidas nitrogenados na água do Rio Pardo

- Os herbicidas nitrogenados foram detectados em cinco dos seis pontos de coleta analisados no Rio Pardo, dentre eles destaca-se a atrazina, que foi detectada em concentrações que variaram de 0,16 a 0,32 µg/L.
- A legislação brasileira estabelece como valor seguro para atrazina 2,0 µg/L tanto em águas superficiais quanto na água potável, no entanto a União Europeia (UE) determina como limite máximo permitido a concentração de 0,1 µg/L de atrazina na água.
- O tebutiuron foi detectado em concentração de 1,02 µg/L no ponto 6 na estação chuvosa e hexazinona foi detectada no ponto 2 na estação seca (0,21 µg/L), indicando que os herbicidas estão atingindo o corpo d'água de maneira expressiva, podendo afetar as dinâmicas ecológicas e representar risco à saúde humana.

6.3 Parâmetros físico-químicos e metais na água, sedimento e peixes

- Os parâmetros físico-químicos apresentaram algumas variações associadas aos períodos de amostragem. A temperatura mínima foi de 19,5 ºC no mês de junho (período de seca) e a máxima foi de 31,4 ºC (período chuvoso), enquanto que o pH variou de 5,7 (período chuvoso) a 7,8 (período de seca) e essa variação no pH pode ter contribuído com a mobilidade dos metais nas matrizes ambientais estudadas.
- A comparação entre os resultados de DGT e DGT teórico mostrou que não houve relação entre o grupo de dados, possivelmente devido ao tempo de disposição do DGT no ponto de coleta (7 dias) e o fato da coleta de água filtrada para análise teórica ter sido realizada pontualmente.
- As análises de metais na água indicaram que Al, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb e Zn apresentaram concentrações acima dos limites recomendados pela Resolução CONAMA n°357 de 2005 e os metais Al, As, Cd, Cu, Pb e Zn apresentaram níveis mais elevados no período chuvoso.
- Alguns metais como Cd, Pb e Zn fazem parte da composição de fertilizantes aplicados na cana-de-açúcar e a falta de APPs nas extensões recomendadas pela legislação nacional contribui para a o carreamento dessas substâncias para a água do Rio Pardo.
- As análises de metais em sedimentos indicaram que os níveis de As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl e Zn foram maiores no ponto 1 (entre os municípios São José do Rio Pardo e Caconde, SP), comparando com os demais, e, em alguns, excedeu os limites estabelecidos pela U.S.EPA (Cr, Pb, Mn e Zn na estação seca). Os resultados sugerem que alguma fonte de poluição contribuiu para o aumento dos níveis desses metais no

sedimento do Rio Pardo, provavelmente relacionada com descargas industriais, urbanas ou de aplicações na agricultura do entorno.

- As atividades agrícolas desenvolvidas no entorno, bem como contaminantes provenientes de efluentes industriais em rios afluentes do Rio Pardo podem estar contribuindo com o aumento dos níveis de poluentes na região de São José do Rio Pardo, SP.
- Os metais determinados no músculo de peixes tiveram níveis maiores por meio da digestão por micro-ondas e na porção FI, na comparação entre métodos. Para futuros estudos, sugerimos a utilização da porção FI e o método de digestão por micro-ondas.
- O Al foi o metal com níveis mais elevados nos peixes de água salgada. Esse resultado foi atribuído a processos de acidificação da água do mar, associados com chuvas ácidas e emissões atmosféricas.
- Uma das espécies de tubarão mais consumidas no Brasil, *Prionace glauca* apresentou concentração acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para As (7,23 µg/g), o que pode estar associado à biomagnificação ao longo da cadeia trófica.

- Os peixes do Rio Pardo apresentaram níveis de metais abaixo dos limites permitidos pela legislação nacional. Destaca-se o valor de Zn (14,68 µg/g) em *L. octofasciatus* (peixe canivete).
- Ao compararmos as concentrações dos metais determinados no músculo dos peixes com as concentrações determinadas na água e sedimento do Rio Pardo, é possível verificar similaridade em relação aos níveis de Al, Mn e Zn, sendo que para os peixes o Zn teve maior representatividade quando comparado ao sedimento e a água.

6.4 Avaliação quantitativa de risco a saúde humana

- De maneira geral, a exposição oral aos metais pela ingestão de água representou mais riscos que a exposição aos herbicidas. Os valores do HI para tebutiuron, atrazina e hexazinona foram $4{,}1.10^{-4}$, $7{,}0.10^{-4}$ e $1{,}8.10^{-4}$, respectivamente, ou seja estavam abaixo de 1, limite considerado seguro.
- Para os metais, o risco não carcinogênico estimado pelo HI esteve igual ou acima do limite seguro para todos os pontos de coleta analisados, tanto no período seco quanto chuvoso, sendo que o metal que mais contribuiu com os resultados foi o Al, determinado em elevadas concentrações na água do Rio Pardo e muitas vezes acima dos limites recomendados pela legislação brasileira (BRASIL, 2005).
- A contaminação evidenciada ao longo do tempo e as indicações do uso da água do Rio Pardo para abastecimento público de alguns municípios da UGRHI 04 ressaltam a urgência em se adotarem medidas para controle e diminuição da contaminação por Al, principalmente nas estações chuvosas. Aumento da fiscalização, manutenção e preservação das APPs conforme a legislação vigente seriam importantes medidas para evitar que o solo seja carreado para a água do Rio Pardo.
- O risco carcinogênico para adultos por meio da ingestão de água foi estimado entre $3{,}5.10^{-6}$ e $2{,}3.10^{-5}$ para As e para atrazina entre $1{,}1.10^{-6}$ e $2{,}3.10^{-6}$. Para atrazina, os riscos carcinogênicos associados à ingestão de água estiveram em conformidade com os níveis aceitáveis, enquanto que para As os seis pontos de coleta avaliados estavam acima dos valores considerados aceitáveis ($<10^{-6}$) no período chuvoso (U.S.EPA, 2016), indicando que as autoridades competentes devem estar atentas aos possíveis riscos, principalmente durante esse período.

- A avaliação de risco não carcinogênico associado à ingestão de peixes indicou que *Sardinella brasiliensis* (sardinha) e *Pimelodus maculatus* (mandi) aparentemente não representaram risco ao consumo humano, de acordo com a metodologia utilizada. *Salmo* spp. (salmão) e *Prionace glauca* (cação) apresentaram HIs acima dos níveis considerados seguros (HI>1), enquanto que para *Leporinus octofasciatus* (piapara) e *Leporellus vittatus* (canivete) o HI foi igual ou muito próximo a 1, indicando que os efeitos adversos relacionados à exposição aos metais por meio da ingestão do músculo desses peixes são pouco prováveis.
- O risco carcinogênico associado à exposição ao As para adultos pela ingestão de peixes variou de 4.10^{-4} a 9.10^{-7}, sendo que alguns dos peixes avaliados estavam acima dos valores considerados aceitáveis ($<10^{-6}$), como o cação *Prionace glauca* (4.10^{-4}), o salmão *Salmo* spp. (1.10^{-5}) e sardinha *Sardinella brasiliensis* (5.10^{-5}).

6.5 Análise de componentes principais

- A PCA mostrou que 94,31% da variação dos dados foram explicadas pelos cinco primeiros componentes principais, sendo que o primeiro componente (F 1) explicou aproximadamente 53,9% da variação dos dados.
- De acordo com a matriz de correlação de Pearson verificou-se as maiores correlações entre Mn e Cr (n=0,772), Cu e Cr (n=0,765) e Pb e Cr (n=0,698).
- Os valores determinados para metais estiveram mais agrupados enquanto que para atrazina verifica-se que não houve similaridade. O Mn, Cr e Cu apresentaram valores positivos na matriz rotacionada em proximidade com distintos pontos de coleta (3, 4 e 5), indicando que pode estar ocorrendo entrada dessas substâncias no ambiente por meio de alguma fonte de contaminação difusa, como aplicações na agricultura.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os rios são ambientes extremamente ricos, tendo em vista os aspectos físicos, químicos, biológicos, geológicos e hidrológicos. As interações dinâmicas que ocorrem nesse ambiente são interessantes e abrem caminho a um vasto campo de estudo, ainda a ser explorado. Compreender as associações entre as partículas de sólidos suspensos na água com elementos como os metais e os motivadores dessa associação, entender os mecanismos relacionados com a biodisponibilidade dos elementos e as maneiras como os organismos vivos absorvem essas substâncias, buscar as causas e as fontes geradoras de emissões externas no ambiente, tudo isso nos motiva a estudar e aprender um pouco mais desse ambiente tão complexo e em constante mudança.

O presente trabalho traz alguns avanços na compreensão da influência exercida pela agricultura praticada atualmente e em passado recente no entorno do Rio Pardo, ao analisar a contaminação das águas e sedimentos por inseticidas organoclorados e herbicidas. A determinação de certos metais também possibilitou analisar essas influências quando associadas à aplicação de fertilizantes e outros insumos agrícolas. Avanços na discussão sobre as frações de metais verificadas na água e sedimento do Rio Pardo e suas implicações para a saúde humana da população do entorno, assim como os níveis desses elementos nos peixes sabidamente consumidos na região, são importantes no contexto da Saúde Pública e Saúde Ambiental.

Nossos resultados indicaram que o Rio Pardo apresenta boa qualidade da água, e que seu uso para abastecimento público após tratamento convencional e remoção de resíduos de metais, como Al e As, possivelmente atenda aos requisitos legais e padrões de potabilidade. Ressaltamos que iniciativas voltadas à prevenção da poluição são necessárias, como melhorias na fiscalização dos lançamentos industriais e urbanos, mesmo que esses sejam responsabilidade de outros Estados, pois os efeitos negativos são carregados junto com as águas do rio e dividido com outras populações. A

recomposição das APPs nas margens do Rio Pardo mostra-se como alternativa para prevenção do carreamento de substâncias para o rio, além dos outros benefícios ambientais que essa vegetação proporciona. Diálogo com os produtores rurais e entidades do setor poderia resultar em conscientização sobre os métodos de aplicação de pesticidas e fertilizantes, períodos do dia e do ano mais indicados para essas aplicações e tipos de substâncias menos tóxicas ao ambiente e à saúde humana.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAH, H.; LEERMAKERS, M.; ELSKENS, M.; FATEMI, S. M. R.; BAEYENS, W. Accumulation of trace metals in the muscle and liver tissues of five fish species from the Persian Gulf. **Environ Monit Assess**, Maine, v. 157, p. 499–514, 2009.

ALBUQUERQUE, A. F.; RIBEIRO, J. S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A. J. A.; MONTAGNERD, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, Zürich, v. 18, n. 7, 2016.

ALVES, R. I. S.; CARDOSO, O. O.; TONANI, K. A. A.; JULIÃO, F. C.; TREVILATO, T. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Water quality of the Ribeirão Preto Stream, a watercourse under anthropogenic influence in the southeast of Brazil. **Environ Monit Assess**., Maine, v. 185, n. 2, p. 1151-61, 2012.

ALVES, R. I. S. Parâmetros limnológicos, metais e bioagentes patogênicos na Bacia Hidrográfica do Pardo: Avaliação de risco à saúde humana e análise multivariada. Tese (Doutorado), **Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP**, 133 p., 2013.

ALVES, R. I. S.; SAMPAIO, C. F.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: human health risks. **Environ Res.**, Reus, v. 133, p. 149-55, 2014.

ANA. Agência Nacional de Águas – Outorgas. Resolução nº 1021/2013 Outorga Preventiva, CNARH 35.0.0075160/24. Available in: http://outorga-ana.snirh.gov.br/QvAJAXZfc/opendoc.htm?document=CNARH10_publica.qvw&host=QVS%40tejo&anonymous=true. Accessed in May 5th 2016.

_____. Agência Nacional de Águas. Atlas Brasil, Abastecimento Urbano de Água. Disponível em http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/analise/Geral.aspx?est=6. Acessado em 27 de setembro de 2016.

ANVISA. Resolução RE n° 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **D.O.U.** Brasília, 2003.

_____. Notas Técnicas de Ingredientes Ativos Reavaliados. Nota Técnica – Lindano. Reavaliação de Agrotóxicos. 2006.

_____. Nota Técnica reavaliação toxicológica do ingrediente ativo endossulfam Consulta Pública nº 61, de 3 de setembro de 2009. Ministério da Saúde. **D.O.U.** Brasília, 2009.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). 2011. Disponível em http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Programa+de+Analise+de+Residuos+de+Agrotoxicos+em+Alimentos. Acessado em 12 de maio de 2015.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC N° 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. D.O.U. 2013.

APHA. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª ed. Washington DC: APHA INC. 1015, p. 1085. 1998.

ARAÚJO, G. F. R.; TONANI, K. A. A.; JULIÃO, F. C.; CARDOSO, O. O.; ALVES, R. I. S.; RAGAZZI M. F.; SAMPAIO, C. F.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Qualidade físico-química e microbiológica da água para o consumo humano e a relação com a saúde: estudo em uma comunidade rural no estado de São Paulo. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 35, p. 98-104, 2011.

ARMAS, E. D. Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí. Tese (Doutorado) **Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, p. 187, 2006.

AYOTUNDE, E. O.; OFFEM, B. O.; ADA, F. B. Heavy metal profile of water, sediment and freshwater cat fish, *Chrysichthys nigrodigitatus* (Siluriformes: Bagridae), of Cross River, Nigeria. **Rev Biol Trop**., Costa Rica, v. 60, n. 3, p. 1289-301, 2012.

AZANIA, A. A. P. M.; AZANIA, C. A. M.; GRAVENA, R.; PAVANI, M. C. M. D.; PITELLI, R. A. Sugar cane (*Saccharum* spp.) straw interference in emergence of weed species of the convolvulaceae family. **Planta daninha**, Viçosa, v. 20, n. 2, 2002.

AZANIA, C. A. M. Comparação de métodos para determinar a seletividade de herbicidas na cultura de cana-de-açúcar. TESE (Doutorado) Produção Vegetal. Unesp Jaboticabal. p. 116, 2004.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, p. 554, 2003.

AZEVEDO, S. V. Determinação dos níveis de estanho em fluidos biológicos de população exposta ambientalmente na Vila Massangana, RO. Dissertação (mestrado). **Fundação Oswaldo Cruz**. Rio de Janeiro, p. 98, 2009.

BAIL, R. S.; BOUSFIELD, P. M.; LOBO, M. G.; CHEGATTI, S. Uso do software SADA na estimativa do risco à saúde humana e corrente da exposição ao resíduo de areia de moldagem de Fundição de ferro. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, São Paulo, v.5, n.1, 2010.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Bookman, 4 ed., p. 844, 2011.

BARGOS, F. F.; LAMAS, W. Q.; BARGOS, D. C.; NETO, M. B.; PARDAL, P. C. P. M. Location problem method applied to sugar and ethanol mills location optimization. Renew Sust Energ Rev 65: 274–282. 2016.

BARRERA-GARCÍA, A.; O'HARA, T.; GALVÁN-MAGAÑA, F.; MÉNDEZ-RODRÍGUEZ, L. C.; CASTELLINI, J. M.; ZENTENO-SAVÍN, T. Oxidative stress indicators and trace elements in the blue shark (*Prionace glauca*) off the east coast of the Mexican Pacific Ocean. **Comparative Biochemistry and Physiology**, Hayward, p. 59–66, 2012.

BASTOS, W. R.; LACERDA, L. D. A contaminação por mercúrio na bacia do rio Madeira: uma breve revisão. **Geochim. Brasil**., v. 18, n. 2, p. 99-114. 2004.

BEDA, C. Desenvolvimento de uma metodologia de análise de agrotóxicos de uso canavieiro em águas subterrâneas do Sistema aquífero Guarani. Dissertação (Mestrado) **Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP**. 95 p. 2014.

BETTO, F. Insustentabilidade dos agrotóxicos. Correio da cidadania, 2013. Disponível em http://www.correiocidadania.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=8295:freibetto240413&catid=17:frei-betto&Itemid=55. Acessado em 12 de maio de 2015.

BLAHOVA, J.; MODRA, H., SEVCIKOVA, M.; MARSALEK, P.; ZELNICKOVA, L.; SKORIC, M.; SVOBODOVA, Z. Evaluation of biochemical, haematological, and histopathological responses and recovery ability of common carp (*Cyprinus carpio* L.) after acute exposure to atrazine herbicide. **Biomed Res Int.**, Alberta, 2014.

BONADIO, S. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; JÚNIOR, R. P.; INNOCENTINI, M. D. M. Avaliação da qualidade da água do rio Pardo na região de Ribeirão Preto. 2005. Disponível em http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/BR08505_Bonadio.pdf. Acessado em 22 de setembro de 2016.

BOTELHO, R. G.; MONTEIRO, S. H.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; MOURA-ANDRADE, G. C. R.; TORNISIELO, V. L. Environmentally relevant concentrations of atrazine and ametrine induce micronuclei formation and nuclear abnormalities in erythrocytes of fish, **Arch Environ Contam Toxicol.**, Vancouver, v. 69, p. 577-585, 2015.

BRASIL. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1950-1969/D55871.htm. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. Governo Federal. Constituição da República Federativa do Brasil de 5 de outubro de 1988. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. Ministério da saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria n° 685 de 27 de agosto de 1998. Regulamento técnico princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/1998/anexo/anexo_prt0685_27_08_1998.pdf. Acessado em 20 de maio de 2015.

_____. Governo Federal. Lei n° 10.406, de 10 de janeiro de 2002. Institui o Código Civil. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2002/L10406.htm. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 087, 2004.

_____. Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 053, 2005.

_____. Ministério da Saúde. Diretrizes para elaboração de avaliação de risco à saúde humana por exposição a contaminantes químicos. Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância Ambiental em Saúde. 2006.

_____. Ministério de Minas e Energia. Relatório Técnico 19 Perfil da mineração de manganês. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. 40 p. 2009.

_____. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011a. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em 19 de setembro de 2016.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Agrotóxico endosulfan será banido do Brasil. Ministério do Meio Ambiente. 2011b. Disponível em http://www.mma.gov.br/informma/item/7020-agrotoxico-endosulfan-sera-banido-do. Acessado em 03 de julho de 2014.

_____. Governo Federal. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. D. O. U.
Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/l12651.htm. Acessado em 22 de setembro de 2016.

BRITTO, S. G. C.; SIROL, R. N.; VIANNA, N. C.; JARDIM, M. S.; SANTOS, J. C.; PELISARI, E. **Peixes do rio Paranapanema**. Duke Energy. Editora Horizonte. p. 122, 2008.

CARDONA, S.; SUAREZ, E. Biodegradation pathway prediction of POPs (Persistent Organic Pollutants) and biobarrier treatment. **Dyna Rev. Fac. Nac. Minas**, Colombia, v. 77, n. 163. 2010.

CARDOSO-SILVA, S.; FERREIRA, P. A. L.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FIGUEIRA, R. C. L.; POMPEO, M. Temporal and spatial accumulation of heavy metals in the sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil). **Environmental Earth Sciences**, Alabama, v. 75, n. 9, 2016.

CARMO, C. A.; ABESSA, D. M. S.; NETO, J. G. M. Metals in water, sediments and fish collected in São Vicente-SP estuary, Brazil. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 64-70. 2011.

CARSON, R. **Silent Spring**. Houghton Mifflin. Boston, p. 298, 1962.

CARVALHO, E. M.; PINTO, A. L. Riscos ambientais em bacias hidrográficas: um estudo de caso da Bacia do Córrego Fundo, Aquidauana/MS**. Climatologia e Estudos da Paisagem**, v. 4, n. 1, p. 53-78, 2009.

CBH PARDO. Relatório de situação dos recursos hídricos da bacia hidrográfica 2013 (ano base 2012) /Comitê da Bacia Hidrográfica do Pardo; Grupo de Trabalho Permanente do Relatório Anual de Situação dos Recursos Hídricos e Plano de Bacia/UGRHI-04 Pardo, Ribeirão Preto, 67 p. 2013.

CCME. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Tebuthiuron, 1999.

CETESB. Avaliação de Risco à Saúde Humana. São Paulo: CETESB; 2001. Capítulo IX, Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.

_____. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Série Relatórios. Apêndice A. 2009. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf. Acessado em 26 de dezembro de 2013. p. 43.

_____. Ficha de Informação Toxicológica. Manganês. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. 2012.

CIONE, R. História de Ribeirão Preto. **Legis Summa**, Ribeirão Preto, v. 5, ed. 1, p. 1032, 1997.

DAEE. O Aquífero Guarani. Departamento de Águas e Energia Elétrica. Governo do estado de São Paulo. Disponível em http://www.daee.sp.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=960%3Ao-aquifero-guarani&catid=51%3Aconsultas&Itemid=55. Acessado em 6 de janeiro de 2014.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental: uma revisão. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, 2002.

DAERP. De onde vem a água que bebemos? Departamento de Água e Esgoto. Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto. Disponível em http://www.ribeiraopreto.sp.gov.br/daerp/i04deondevem.php. Acessado em 6 de janeiro de 2014.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v.18, n.12, p.1296–1301, 2014.

DJIKANOVIĆ, V.; SKORIĆ, S.; JARIĆ, I.; LENHARDT, M. Age-specific metal and accumulation patterns in different tissues of nase (*Chodrostoma nasus*) from the Medjuvršje Reservoir. **Science of the Total Environment**, Barcelona, p. 566–567. 2016.

DOMINGO, J. L.; BÓCIO, A.; MARTÍ-CID, R.; LLOBET, J. M. Benefits and risks of fish consumption Part II. RIBEPEIX, a computer program to optimize the balance between the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. **Toxicology**, v. 230, n. 2-3, p. 227-33, 2007.

DOMINGOS, R. N.; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; PASCOALOTO, D.; SILVA, M. S. R.; BROSSI-GARCIA, A. L. Uso da técnica DGT na determinação das frações lábeis de Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nas águas do Igarapé do 40, Manaus – AM. **61ª Reunião Anual da SBPC**, 2009.

DORNE, J. L. C. M.; FINK-GREMMELS, J. Human and animal health risk assessments of chemicals in the food chain: Comparative aspects and future perspectives. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Detroit, v. 270, p. 187–195, 2013.

DOSP. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 1969. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/5039538/pg-22-ineditoriais-diario-oficial-do-estado-de-sao-paulo-dosp-de-23-10-1969. Acessado em 30 de junho de 2015.

_____. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 1978. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/6209310/pg-88-poder-executivo-diario-oficial-do-estado-de-sao-paulo-dosp-de-06-06-1978. Acessado em 30 de junho de 2015.

_____. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 2011. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/29430037/pg-78-executivo-caderno-1-diario-oficial-do-estado-de-sao-paulo-dosp-de-09-08-2011. Acessado em 30 de junho de 2015.

_____. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 2012. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/41750097/dosp-empresarial-25-10-2012-pg-22. Acessado em 30 de junho de 2015.

_____. Diário Oficial do Estado de São Paulo. 2015. Disponível em http://www.jusbrasil.com.br/diarios/88618279/dosp-empresarial-25-03-2015-pg-116. Acessado em 30 de junho de 2015.

EKPO, K. E.; ASIA, I. O.; AMAYO, K. O.; JEGEDE, D. A. Determination of lead, cadmium and mercury in surrounding water and organs of some species of fish from Ikpoba river in Benin city, Nigeria. **Int. J. Phy. Sc**., v. 3, p. 289-292.

EMBRAPA. **Principais herbicidas indicados para cultura de milho no sistema plantio direto e no preparo convencional do solo**. Documentos online. 2006. Disponível em http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do61_13.htm. Acessado em 31 de maio de 2014.

ERNSTBERGER, H.; DAVISON, W.; ZHANG, H.; TYE, A.; YOUNG, S. Measurement and Dynamic Modeling of Trace Metal Mobilization in Soils Using DGT and DIFS. **Environ. Sci. Technol**., Berkeley, v. 36, n. 3, p. 349–354, 2002.

FAO. Organização das Nações Unidas para a alimentação e a agricultura. **A fome no mundo cai, mas existem ainda 805 milhões de pessoas que sofrem de desnutrição crônica.** 2014. Disponível em http://www.fao.org/news/story/pt/item/243923/icode/. Acessado em 12 de maio de 2015.

FERREIRA, P. C.; PIAI, K. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. **Rev. Latino-Am. Enfermagem,** Ribeirão Preto, v.16, n.1, p.151-157, 2008.

FILOSO, S.; CARMO, J.B.; MARDEGAN, S.F.; LINS, S.R.M.; GOMES, T.F.; MARTINELLI, L.A. Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol Production in Brazil to help meet sustainability goals. Renewable and Sustainable Energy Reviews 52: 1847–1856. 2015.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo, v. 7, n. 2, 2004.

FONSECA, J. C. L.; MARCHI, M. R. R.; FONSECA, J. C. L. Programa Internacional de Segurança Química. Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente. **Organização Mundial da Saúde**, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008.

FOSTER, M. L.; BARTNIKAS, T. B.; JOHNSON, L. C. HERRERA, C.; PETTIGLIO, M. A.; KEENE, A. M.; TAYLOR, M. D.; DORMAN, D. C. Pharmacokinetic evaluation of the equivalency of gavage, dietary, and drinking water exposure to manganese in F344 rats. **Toxicological Sciences**, Oxford, v. 145, n. 2, p. 244–251, 2015.

FREGONESI, B. M.; SUZUKI, M. N.; MACHADO, C. S.; TONANI, K. A. A.; FERNANDES, A. P. M.; MONROE, A. A.; CERVI, M. C.; SEGURA-MUÑOZ, S. Emergent and re-emergent parasites in HIV-infected children: immunological and socio-environmental conditions that are involved in the transmission of Giardia spp. and Cryptosporidium spp. **Rev. Soc. Bras. Med. Trop.**, Uberaba, v. 48, n. 6, 2015.

GARBELLINI, G. S.; PEDROSA, V. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Electroanalytical methodologies for the determination of triazine herbiacides by square wave voltammetry and deconvolution techniques. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007.

GEMG. Governo do Estado de Minas Gerais. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Superintendência Regional de Regularização Ambiental Sul de Minas. Protocolo nº 0931728/2012. Licenciamento Ambiental nº 12756/2011/001/2011.

_____. Governo do Estado de Minas Gerais. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Superintendência Regional de Regularização Ambiental Sul de Minas. PARECER ÚNICO nº 2035495/2013. 22/03/2013. Licença de Operação - Ampliação.

_____. Governo do Estado de Minas Gerais. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Superintendência Regional de Regularização Ambiental Sul de Minas. PARECER ÚNICO Nº 787671/2014 (SIAM)

GERBA, C. P. Risk Assessment. In: MAIER, R. M.; PEPPER, I. L.; GERBA, C. P. (Ed.) **Environmental Microbiology**. San Diego: Academic Press, p.557-70. 2000.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. Reciclagem do lixo de informática: uma Oportunidade para a química. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n.7, p. 1486–1492. 2012.

GIROTTO, M.; ARALDI, R.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C. A.; GOMES, G. L. G. C. I; TRINDADE, M. L. B. Photosynthetic efficiency of sugarcane cultivars and weed species after diuron application. **Planta daninha**, Viçosa , v. 30, n. 3, 2012.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES M. A. S.; NAIME, R. H. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. **REGET**, Santa Maria, v. 7, n. 7, p. 1357-1378, 2012.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Saúde & Ambiente em Revista**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, 2011.

GOOGLE Inc. Google Earth. Disponível em https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/. Acessado em 27 de setembro de 2016.

HAHN, A. B. B.; BAHLIS, M.; BASSO, A. P.; SAND, S. T. V. D. Avaliação do perfil de resistência a antimicrobianos e metais pesados. **R. bras. Bioci.**, Porto Alegre, v. 13, n. 3, p. 155-164, 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção agrícola das Safras de 2013 e 2014 – Brasil. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201404_5.shtm. Acessado em 31 de maio de 2014.

LIMA-JUNIOR, S. E.; GOITEIN, R. Ontogenetic diet shifts of a Neotropical catfish, Pimelodus maculatus (Siluriformes, Pimelodidae): An ecomorphological approach. Environmental Biology of Fishes 68:73–79. doi:10.1023/A:1026079011647. 2003.

LIU, H.; RU, J.; QU, J.; DAI, R.; WANG, Z.; HU, C. Removal of persistent organic pollutants from micro-polluted drinking water by triolein embedded absorbent. **Bioresource Technology,** Mohali, v. 100, n. 12, p. 2995–3002. 2009.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Articulação Nacional de Agroecologia e Rede Brasileira de Justiça Ambiental. Rio de Janeiro, 2011.

MACHADO, C. S.; ALVES, R.I.S; FREGONESI, B. M.; BEDA, C. F.; SUZUKI, M.N.; TREVILATO, R.B.; NADAL, M.; DOMINGO, J.L.; SEGURA-MUÑOZ, S.I. Integrating three tools for the environmental assessment of the Pardo River, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment. 187: 4788, 2015.

MACHADO, C. S.; ALVES, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MARTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**. 2016.

MARTÍ-CID, R.; BÓCIO, A.; LLOBET, J. M.; DOMINGO, J. L. Balancing health benefits and chemical risks associated to dietary habits: RIBEFOOD, a new Internet resource. **Toxicology**, Hamburgo, v. 244, n. 2-3, p. 242-8, 2008.

MEDEIROS, R. J.; SANTOS, L. M. G.; FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E.; BRAGA, A. M. C. B.; KRAUSS, T. M.; JACOB, S. C. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. **Food Control**, Reading, v. 23, p. 535-541. 2012.

MEYBECK, M.; HELMER, R. The quality of rivers: from pristine state to global pollution. **Paleogeog. Paleoclimat. Paleoecol**., Cincinnati, v. 75, p. 283-309, 1989.

MILANEZ, B.; FERNANDES, L. O.; PORTO, M. F. S. A coincineração de resíduos em fornos de cimento: riscos para a saúde e o meio ambiente. **Ciênc. saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 6, 2009.

NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Long-term environmental monitoring of persistent organic pollutants and metals in a chemical/petrochemical area: Human health risks. **Environmental Pollution**., Rensselaer, v. 159, n. 7, p. 1769–1777, 2011.

NARDOCCI, A. C. Risco como instrumento de gestão ambiental. Tese (Doutorado). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo. p. 135, 1999.

NIKAIDO, M.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUNÕZ, S. I. Análise da qualidade de água do córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto: enfoque para coliformes fecais e metais pesados. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 414 – 420, 2004.

NILSEN, T. O.; EBBESSON, L. O. E.; HANDELAND, S. O.; KROGLUND, F.; FINSTAD, B.; ANGOTZI, A. R.; STEFANSSON, S. O. Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) smolts require more than two weeks to recover from acidic water and aluminium exposure. **Aquatic Toxicology**, Turku,142–143: 33–44. 2013.

NOBRE, C. A.; MARENGO, J. A.; SELUCHI, M. E.; CUARTAS, L. A.; ALVES, L. M. Some characteristics and impacts of the drought and water crisis in Southeastern Brazil during 2014 and 2015. **Journal of Water Resource and Protection**, Williamsburg, v. 8, p. 252-262, 2016.

NOWACK, B.; KOEHLER, S.; SCHULIN, R. Use of diffusive gradients in thin films (DGT) in undisturbed field soils. **Environ Sci Technol**, Berkeley, v. 38, n. 4, p.1133-8, 2004.

OLIVEIRA, R. M.; BASTOS, L. H. P.; DIAS, A. E. X. O; SILVA, S. A.; MOREIRA, J. C. Concentração residual de hexaclorociclohexano em área contaminada na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, após tratamento com óxido de cálcio. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, 2003.

OMS. Organização Mundial da Saúde. Nutrition. 5. Population nutrient intake goals for preventing diet-related chronic diseases. 2012. Disponível em http://www.who.int/nutrition/topics/5_population_nutrient/en/index13.html. Acessado em 23 de setembro de 2016.

_____. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic3/en/ Acessado em 05 de julho de 2014.

_____. Connecting Global Priorities: Biodiversity and Human Health a state of knowledge review. 2015. p. 364. Disponível em http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/174012/1/9789241508537_eng.pdf?ua=1. Acessado em 16 de junho de 2015.

PALLEIRO, L.; PATINHA, C.; RODRÍGUEZ-BLANCO, M. L.; TABOADA-CASTRO, M. M.; TABOADA-CASTRO, M. T. Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: Bioavailability and relationship with soil and sediment properties. **Catena**, Amsterdam, v.144, p. 34–44, 2016.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. **Rev. Bras. Saúde Ocup.,** Belo Horizonte, v. 37, n. 125. 2012.

PFEUFFER, R.J. Pesticide surface water quality report. June 2012 sampling event., **South Florida Water Management District**, 2012.

QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A. L. Método para determinação de hexazinona e diuron em solo. **Embrapa Meio Ambiente**, 2007.

RAHMAN, A. M. S.; MOLLA, H.; SAHA, N.; RAHMAN, A. Study on heavy metals levels and its risk assessment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh. **Food Chemistry**, Reading, v. 134, p. 1847–1854, 2012.

RAZZOLINI, M. T. P.; NARDOCCI, A. C. Avaliação de risco microbiológico: etapas e sua aplicação na análise da qualidade da água. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, São Paulo, v.1, n. 2, 2006.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. 3. ed. São Paulo: **Escrituras**, P. 748, 2006.

REPULA, C. M. M.; CAMPOS, B. K.; GANZAROLLI, E. M.; LOPES, M. C.; QUINÁIA, S. P. Biomonitoramento de Cr e Pb em peixes de água doce. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 905-909, 2012.

RESOURCE FUTURES INTERNATIONAL. Persistent Organic Pollutants and the Stokholm Convention: **A resource Guide**. World bank and CIDA, 2001.

ROIG, N. Aplicació de técniques ecotoxicològiques en diferents matrius ambientals. Viabilitat i complementarietat. Tese (Doutorado). Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Espanha. 244 p. 2012.

ROIG, N.; NADAL, M.; SIERRA, J.; GINEBREDA, A.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. **Environ Int**., Lancaster, v. 37, n. 4, p. 671-7, 2011.

ROIG, N.; SIERRA, J.; ORTIZ, J. D.; MERSEBURGER, G.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; NADAL, M. Integrated study of metal behavior in Mediterranean stream ecosystems: A case-study. **Journal of Hazardous Materials**, Buffalo, p. 122– 130, 2013.

ROSSI, C.V.S et al. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccarum officinarum*). **Planta daninha**, Viçosa , v. 31, n. 1, 2013.

SCHNEIDER, B. C.; DURO, S. M. S.; ASSUNÇÃO, M. C. F. Meat consumption by adults in southern Brazil: a population-based study. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 8, p. 3583-3592, 2014.

SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Impacto ambiental na área do Aterro Sanitário e Incinerador de Resíduos Sólidos de Ribeirão Preto, SP**: avaliação dos níveis de metais pesados. Ribeirão Preto: EERP-USP, 2002. 158 p.

SEO, D.; VASCONCELLOS, M. B. A.; SAIKI, M.; CATHARINO, M. G. M.; MOREIRA, E. G.; SOUSA, E. C. P. M.; PEREIRA, C. D. S. Estabelecimento de procedimento para determinação de vanádio em mexilhões pelo método de análise por ativação com nêutrons. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC,** Rio de Janeiro, 2009.

SIDHU, K. S.Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 38, n. 3, p. 336–344, 2003.

SILVA, D. M. L., CAMARGO, P. B.; MARTINELLI, L. A.; LANÇAS, F. M.; PINTO, J. S. S.; AVELAR, W. E. P. Organochlorine pesticides in Piracicaba River Basin (São Paulo/Brazil): a survey of sediment, bivalve and fish. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 214-219, 2008.

SILVA, M. R.; CAMPOS, A. C. E.; BOHM, F. Z. Agrotóxicos e seus impactos sobre ecossistemas aquáticos continentais. **SaBios: Rev. Saúde e Biol.**, v. 8, n. 2, p. 46-58, 2013.

SOUZA FILHO, A. P. S.; PEREIRA, A. A. G.; BAYMA, J. C. Aleloquímico produzido pela gramínea forrageira *Brachiaria humidicola*. **Planta daninha**, Viçosa, v. 23, n. 1, 2005.

SOUZA, J. R.; MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. REDE - Revista Eletrônica do Prodema, v.8, n.1, p. 26-45, 2014.

SPA (Secretaria de Política Agrícola). Plano Agrícola e Pecuário 2013/2014. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF, p. 125, 2013.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant. **Science of the Total Environment**, Barcelona, v. 329, p. 99–113, 2004.

STOCKHOLM CONVENTION. Disponível em http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/mctl/ViewDetails/EventModID/1126/EventID/468/xmid/6922/Default.aspx. Acessado em 04 de julho de 2014.

SVECEVICIUS, G.; SAULIUTE´, G.; IDZELIS, R. L.; GRIGELEVICIUTÉ, J. Accumulation of heavy metals in different body tissue of Atlangtic Salmon, *Salmo salar* L., exposed to a model mixture (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd) and singly to nickel, chromium and lead. **Bull Environ Contam Toxicol**, Windsor, v. 92, p. 440-445, 2014.

TAVARES, L. S. Investigação de alcaloides β-carbolinas, triptaminas presentes na Ayahuasca (Santo Daime) em amostras de suor. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP. 76 p. 2014.

TONANI, K. A.; JULIÃO, F. C.; TREVILATO, T. M.; TAKAYANAGUI, A. M.; BOCIO, A.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Behavior of metals, pathogen parasites, and

indicator bacteria in sewage effluents during biological treatment by activated sludge. **Biol Trace Elem Res**., San Diego, v. 143, n. 2, p. 1193-201, 2011.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund,Vol. I: Human Health Evaluation Manual,Washington, D C, United States of America; EPA/540/1-89/002, 1989.

_____. Method 3510c. Separatory funnel liquid-liquid extraction, Washington, DC, p. 8, 1996.

_____. Integrated Risk Information System (IRIS). Chemical Assessment Summary. National Center for Environmental Assessment. Arsenic. 1998.

_____. Recognition and management of pesticide poisonings. 5 ed. 1999. Disponível em http://www.epa.gov/oppfead1/safety/healthcare/handbook/handbook.pdf Acessado em 22 de abril de 2014.

_____. Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories, v. 1, Fish Sampling and Analysis, Third Edition. p. 485, 2000.

_____. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Ametryn. Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 2005.

_____. Freshwater Sediment Screening Benchmarks. Freshwater Sediment Screening Benchmarks in Region 3, 2006. Disponível em https://www.epa.gov/risk/freshwater-sediment-screening-benchmarks. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. Method 3550c. Ultrasonic extraction. 2007a.

_____. Framework for Metals Risk Assessment, 2007b. Disponível em https://www.epa.gov/risk/framework-metals-risk-assessment. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. About pesticides. 2012a. Disponível em http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm Acessado em 22 de abril de 2014.

_____. DDT - A Brief History and Status. Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets. 2012b. Disponível em http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/ddt-brief-history-status.htm. Acessado em 20 de janeiro de 2014.

_____. Tier I Data Validation Manual. OHIO, 2012c. Disponível em epa.ohio.gov/portals/32/pdf/TierIDVManual.pdf. Acessado em 26 de setembro de 2016.

_____. United States Environmental Protection Agency. The Risk Assessment Information System. RAIS. Disponível em http://rais.ornl.gov/. Acessado em 24 de setembro de 2016.

VERA, J. L. Endocrine disrupting pesticides in environmental samples. Tese (Doutorado) Química Sustentável, apresentada à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal, 137 p. 2014.

VYMAZAL, J.; ŠVEHLA, J. Iron and manganese in sediments of constructed wetlands with horizontal subsurface flow treating municipal sewage. **Ecol Eng**, Naples, v. 50, p. 60–75, 2013.

WAHNFRIED, I. Modelo conceitual de fluxo do Aquitarde Serra Geral e do Sistema Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP. Tese (Doutorado). São Paulo, 122 p., 2010.

WALTHAM, N. J.; TEASDALE, P. R.; CONNOLLY, R. M. Contaminants in water, sediment and fish biomonitor species from natural and artificial estuarine habitats along the urbanized Gold Coast, Queensland. **J Environ Monit**, v. 13, n. 12, p. 3409-19, 2011.
YANG, Y.; ZHOU, Z.; BAI, Y.; CAI, Y.; CHEN, W. Risk assessment of heavy metal pollution in sediments of the Fenghe River by the Fuzzy Synthetic Evaluation Model and Multivariate Statistical Methods, **Pedosphere**, Nanjing, v. 26, p. 326–334, 2016.

ZHANG, H. Capabilities of DGT in Water. DGT – for measurements in waters, soils and sediments. **DGT Research Ltd**, Lancaster, 2003.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. **Environ. Chem**, Austria, v. 12, p. 85–101. 2015.

ANEXOS

ANEXO I - Autorização IBAMA para transporte de material biológico.

Ministério do Meio Ambiente - MMA
Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio
Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 40052-2	Data da Emissão: 28/07/2014 16:29	Data para Revalidação*: 27/08/2015

* De acordo com o art. 33 da IN 154/2009, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.

Dados do titular

Nome: Carolina de Freitas Sampaio	CPF: 337.330.558-61
Título do Projeto: Quantificação do risco para a saúde humana por múltiplas vias de exposição a poluentes químicos e potencial carcinogênico às comunidades adjacentes ao rio Pardo, Brasil	
Nome da Instituição : Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP	CNPJ: 63.025.530/0027-43

SISBIO

Cronograma de atividades

#	Descrição da atividade	Início (mês/ano)	Fim (mês/ano)
1	Treinamento e validação dos métodos propostos	08/2013	08/2014
2	Coleta de dados no rio Pardo, Brasil	08/2014	08/2015
3	Análise dos dados e elaboração do manuscrito para publicação	08/2015	02/2016

Observações e ressalvas

1	As atividades de campo exercidas por pessoa natural ou jurídica estrangeira, em todo o território nacional, que impliquem o deslocamento de recursos humanos e materiais, tendo por objeto coletar dados, materiais, espécimes biológicos e minerais, peças integrantes da cultura nativa e cultura popular, presente e passada, obtidos por meio de recursos e técnicas que se destinem ao estudo, à difusão ou à pesquisa, estão sujeitas a autorização do Ministério de Ciência e Tecnologia.
2	Esta autorização NÃO exime o pesquisador titular e os membros de sua equipe da necessidade de obter as anuências previstas em outros instrumentos legais, bem como do consentimento do responsável pela área, pública ou privada, onde será realizada a atividade, inclusive do órgão gestor de terra indígena (FUNAI), da unidade de conservação estadual, distrital ou municipal, ou do proprietário, arrendatário, posseiro ou morador de área dentro dos limites de unidade de conservação federal cujo processo de regularização fundiária encontra-se em curso.
3	Este documento somente poderá ser utilizado para os fins previstos na Instrução Normativa IBAMA n° 154/2007 ou na Instrução Normativa ICMBio n° 10/2010, no que especifica esta Autorização, não podendo ser utilizado para fins comerciais, industriais ou esportivos. O material biológico coletado deverá ser utilizado para atividades científicas ou didáticas no âmbito do ensino superior.
4	A autorização para envio ao exterior de material biológico não consignado deverá ser requerida por meio do endereço eletrônico www.ibama.gov.br (Serviços on-line - Licença para importação ou exportação de flora e fauna - CITES e não CITES).
5	O titular de licença ou autorização e os membros da sua equipe deverão optar por métodos de coleta e instrumentos de captura direcionados, sempre que possível, ao grupo taxonômico de interesse, evitando a morte ou dano significativo a outros grupos; e empregar esforço de coleta ou captura que não comprometa a viabilidade de populações do grupo taxonômico de interesse em condição in situ.
6	O titular de autorização ou de licença permanente, assim como os membros de sua equipe, quando da violação da legislação vigente, ou quando da inadequação, omissão ou falsa descrição de informações relevantes que subsidiaram a expedição do ato, poderá, mediante decisão motivada, ter a autorização ou licença suspensa ou revogada pelo ICMBio e o material biológico coletado apreendido nos termos da legislação brasileira em vigor.
7	Este documento não dispensa o cumprimento da legislação que dispõe sobre acesso a componente do patrimônio genético existente no território nacional, na plataforma continental e na zona econômica exclusiva, ou ao conhecimento tradicional associado ao patrimônio genético, para fins de pesquisa científica, bioprospecção e desenvolvimento tecnológico. Veja maiores informações em www.mma.gov.br/cgen.
8	Em caso de pesquisa em UNIDADE DE CONSERVAÇÃO, o pesquisador titular desta autorização deverá contactar a administração da unidade a fim de CONFIRMAR AS DATAS das expedições, as condições para realização das coletas e de uso da infra-estrutura da unidade.

Locais onde as atividades de campo serão executadas

#	Município	UF	Descrição do local	Tipo
1	IPUIUNA	MG	Ipuiúna	Fora de UC Federal
2	SAO JOSE DO RIO PARDO	SP	São José do Rio Pardo	Fora de UC Federal
3	MOCOCA	SP	Mococa	Fora de UC Federal
4	CAJURU	SP	Cajuru	Fora de UC Federal
5	SERRANA	SP	Serrana	Fora de UC Federal
6	RIBEIRAO PRETO	SP	Ribeirão Preto	Fora de UC Federal
7	PONTAL	SP	Pontal	Fora de UC Federal
8	VIRADOURO	SP	Viradouro	Fora de UC Federal
9	MORRO AGUDO	SP	Morro Agudo	Fora de UC Federal
10	COLINA	SP	Colina	Fora de UC Federal

Este documento (Autorização para atividades com finalidade científica) foi expedido com base na Instrução Normativa nº154/2007. Através do código de autenticação abaixo, qualquer cidadão poderá verificar a autenticidade ou regularidade deste documento, por meio da página do Sisbio/ICMBio na Internet (www.icmbio.gov.br/sisbio).

SISBIO

Código de autenticação: 81786273

ANEXO II - Declaração de participação em visita técnica técnica à CETESB.

CETESB

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins, que a Bióloga Carolina Sampaio Machado, graduanda da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, esteve em estágio no Setor de Química Orgânica da CETESB, no período de 14 até 18 de julho de 2014.

São Paulo, 04 de agosto de 2014

Neusa Akemi Niwa
Gerente do Setor de Química Orgânica
Reg. 01.5452-1

APENDICES

Apêndice A - Médias das concentrações de metais determinadas nas amostras de água e sedimento do Rio Pardo.

	Ponto	Amostra	Al	As	Cr	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	Cd	Hg	V
Seca	1	Água	34.6±128	0.1±0.3	0.9±0.5	0.5±1.0	1.0±1.6	26.6±38.4	0.1±0.0	9.3±22.1	0.0±0.1	0.1±0.0	0.3±1.2
		Sedimento	28360	1,9	49,2	230,3	22,2	7828,3	15,3	154,5	0,2	0,1	68,76
	2	Água	30.7±328	0.1±0.2	1.0±1.3	0.4±1.5	1.7±0.5	23.5±10.9	0.1±1.7	12.6±100	0.1±0.6	0.1±0.0	0.6±1.1
		Sedimento	2498	0,4	6,8	2,7	7,1	115,8	2,1	9,2	ND	0,1	12,57
	3	Água	69.4±236	0.1±0.2	1.1±1.8	0.4±4.4	1.6±2.0	44.7±22.0	0.1±1.6	8.8±5.5	0.0±0.4	0.1±0.0	1.3±2.1
		Sedimento	7832	0,4	9,9	4,7	12,8	268,3	3,3	18,0	0,1	0,1	41,95
	4	Água	94.5±383	0.1±0.1	1.0±1.5	1.2±2.5	2.5±1.8	20.6±22.2	0.7±0.0	17.8±30.0	0.1±0.1	0.1±0.0	1.0±2.3
		Sedimento	6221	0,5	10,2	6	13,4	224	3,5	25	ND	ND	52,21
	5	Água	94.9±314	0.1±0.2	1.2±1.4	1.0±2.1	1.9±3.5	15.7±30.4	0.1±3.6	14.3±77.8	0.0±0.6	0.1±0.0	1.4±2.9
		Sedimento	29414	0,5	27,6	10,1	32,7	191	8,6	35,4	0,1	ND	375,47
	6	Água	87.4±370	0.1±0.3	1.2±1.6	1.4±3.7	2.0±34.0	14.2±80.0	0.1±19.4	13.6±27.7	0.1±0.2	0.1±0.0	1.8±4.5
		Sedimento	20119	1,2	38,4	15,3	29,4	1179	11,5	41,6	0,1	ND	79,4
Chuva	1	Água	647±128	0.3±0.3	4.9±0.5	2.5±1.0	4.2±1.6	147±39.0	0.1±0.0	75.0±22.0	0.8±0.7	ND	1.3±1.2
		Sedimento	13956	0,9	21,4	4,7	4	408	1	15	ND	ND	42,13
	2	Água	526±328	0.4±0.2	5.1±1.3	1.8±1.5	2.3±0.5	60.7±10.9	1.3±1.7	126±101	1.1±0.6	0.1±0.0	1.2±1.1
		Sedimento	5114	0,8	9,5	7,6	3,6	169	0,6	10,6	ND	ND	18,53
	3	Água	532±237	0.3±0.2	3.0±1.8	3.8±4.4	2.6±2.0	55.3±21.9	1.3±1.6	64.3±5.5	0.5±0.4	0.1±0.0	1.9±2.2
		Sedimento	14024	0,7	17,3	6,8	20,3	400	2,2	28,1	ND	ND	71,42
	4	Água	654±383	0.3±0.1	5.0±1.5	3.4±2.5	4.1±1.8	53.5±22.2	0.1±0.0	108±30.0	0.3±0.1	ND	2.2±2.3
		Sedimento	4982	0,3	8,5	10	8,3	125	1,6	28,5	ND	ND	38,15
	5	Água	545±314	0.3±0.3	3.1±1.4	2.4±2.1	4.8±3.6	62.4±30.5	2.6±3.6	79.6±77.8	0.5±0.5	0.1±0.0	3.1±2.9
		Sedimento	8650	0,3	15,2	4,7	9,2	57	1,6	20,2	ND	ND	54,16
	6	Água	726±369	0.3±0.3	5.2±1.7	4.3±3.7	30.1±34.0	108±80	13.8±20	50.8±26	0.2±0.2	0.1±0.0	4.6±4.5
		Sedimento	21310	1,1	32,9	14,3	22,6	1058	3,58	42,8	0,1	0,1	86

Apêndice B - Resultados obtidos nas análises estatísticas pelo software XLstat.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (As w):

U	3,000
Expected value	72,000
Variance (U)	297,391
p-value (Two-tailed)	< 0.0001
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cr w):

U	0,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	< 0.0001
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Pb w):

U	20,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,003
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cu w):

U	7,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,000
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Mn w):

U	4,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	< 0.0001
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Ni w):

U	71,500
Expected value	72,000
Variance (U)	126,522
p-value (Two-tailed)	1,000
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Zn w):

U	23,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,005
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cd w):

U	2,000
Expected value	72,000
Variance (U)	299,870
p-value (Two-tailed)	< 0.0001
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Hg w):

U	96,000
Expected value	72,000
Variance (U)	173,609
p-value (Two-tailed)	0,074
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Tl w):

U	83,000
Expected value	72,000
Variance (U)	289,043
p-value (Two-tailed)	0,537
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (As s):

U	76,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,840
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cr s):

U	76,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,840
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Pb s):

U	78,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,751
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cu s):

U	103,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,078
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Mn s):

U	84,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,507
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Ni s):

U	126,000
Expected value	72,000
Variance (U)	295,435
p-value (Two-tailed)	0,002
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Zn s):

U	88,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,371
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Cd s):

U	115,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,014
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Hg s):

U	62,000
Expected value	72,000
Variance (U)	299,870
p-value (Two-tailed)	0,583
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.

Mann-Whitney test / Two-tailed test (Tl s):

U	92,000
Expected value	72,000
Variance (U)	300,000
p-value (Two-tailed)	0,260
alpha	0,05

An approximation has been used to compute the p-value.