

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ANÁLISE SAZONAL DA TOXICIDADE DE METAIS PESADOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DE UM CÓRREGO URBANO (MATO GROSSO DO SUL, BRASIL)

*Daniel Haranaka Funai¹
Thainá Domingues Nogueira¹
Jonas de Souza Correa¹
Kennedy Francis Roche¹
William Marcos da Silva¹

SEASONAL ANALYSIS OF THE TOXICITY OF HEAVY
METALS IN THE SURFACE SEDIMENT OF AN URBAN
STREAM (MATO GROSSO DO SUL, BRAZIL)

Recibido el 19 de febrero de 2015; Aceptado el 2 de junio de 2015

Abstract

The Imbirussu Stream, located in the northwestern region of the city of Campo Grande/MS, passes through several densely populated neighborhoods and an Industrial Park, receiving a large intake of potentially toxic substances, including heavy metals. These substances end up being deposited in the sediment and may return to the water column, causing many impacts to the aquatic ecosystem. Thus, this study aimed to: a) assess the concentrations of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in the sediment; b) perform acute ecotoxicological tests using *Daphnia similis* and *Danio rerio* as bioindicators and c) evaluate the effects of seasonality on the obtained results. The samples were collected in February/2013 (Rainy period) and August/2013 (Dry period) from the source to near its mouth in the Anhanduí River. Cultivation of organisms and toxicity tests were performed according to NBR 12.713/2009 and NBR 15.088/2011. The analysis of sediment samples were performed according to the methods described in the manual Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. With the values obtained in the analysis it became clear the input of heavy metals into the stream due to the effluents discharged by the industries installed in the Industrial Park. The obtained results showed the influence of seasonality, because the metal concentrations were higher in the dry period than they were in the rainy one. These results were confirmed by the tests, since acute toxic effects to the organisms occurred only in the dry season.

Key Words: Acute toxicity, *Danio rerio*, *Daphnia similis*, heavy metals, sediment pollution.

¹ Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

*Autor correspondente: Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Cidade Universitária s/n - Caixa Postal 549, Campo Grande, MS, Brasil. Email: daniel_haranaka@hotmail.com

Resumo

O Córrego Imbirussu, localizado na região Noroeste do município de Campo Grande/MS, passa por vários bairros densamente povoados e por um Núcleo Industrial, recebendo um grande aporte de substâncias potencialmente tóxicas, dentre elas os metais pesados. Essas substâncias acabam sendo depositadas no sedimento, podendo retornar à coluna d'água e ocasionar diversos impactos ao ecossistema aquático. Assim, este trabalho objetivou: a) avaliar as concentrações dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) no sedimento; b) realizar ensaios ecotoxicológicos agudos utilizando os bioindicadores *Daphniasimilis* e *Daniorerio* e c) avaliar os efeitos da sazonalidade sobre os resultados obtidos. As amostras foram coletadas nos meses de Fevereiro/2013 (Período chuvoso) e Agosto/2013 (Período seco) da nascente até próximo à sua foz no Rio Anhanduí. O cultivo dos organismos e os ensaios de toxicidade foram realizados conforme as normas da ABNT: NBR 12.713/2009 e NBR 15.088/2011. As análises das amostras de sedimento foram realizadas de acordo com os métodos descritos no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22^a ed. Com os valores obtidos nas análises ficou evidente o aporte de metais pesados para o córrego devido ao lançamento de efluentes das indústrias instaladas no Núcleo Industrial. Denota-se a influência da sazonalidade sobre os resultados obtidos, pois as concentrações de metais no período seco foram maiores do que no período chuvoso. Esses resultados foram confirmados pelos ensaios, já que só ocorreram efeitos tóxicos aos organismos na segunda coleta.

Palavras chave: *Daniorerio*, *Daphniasimilis*, metais pesados, sedimento, toxicidade aguda.

Introdução

Os corpos hídricos brasileiros localizados em áreas urbanas sofrem por receberem efluentes domésticos e industriais, geralmente sem tratamento, uma vez que dos 5565 municípios brasileiros, apenas 1587 deles tratam seus efluentes (IBGE, 2008; IBGE, 2010). O município de Campo Grande, localizado no Estado de Mato Grosso do Sul, possui 11 microbacias em seu perímetro urbano e, dentre elas, a do Córrego Imbirussu é uma das que apresentou piora na qualidade de suas águas nos últimos anos (SEMADUR, 2012).

Certos poluentes presentes nesses efluentes acabam sendo depositados no sedimento, o qual pode fornecer indícios dos impactos causados pelas atividades humanas e permitir a avaliação da contaminação de maneira temporal e espacial dos corpos hídricos (Guevara *et al.*, 2005). Nos últimos anos, alguns estudos já observaram os efeitos da sazonalidade na contaminação de sedimentos, demonstrando a importância de investigar e comparar os riscos potenciais desses poluentes em períodos secos e chuvosos (Birchet *et al.*, 2001; Caccia *et al.*, 2003; Mdegela *et al.*, 2009; Sanei *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2013). Por agir como um depósito, os poluentes presentes no sedimento, dentre eles os metais pesados, podem retornar à coluna d'água e ocasionar diversos impactos ao ecossistema aquático (Vandecasteele *et al.*, 2004; Agarwalet *et al.*, 2005; Hope, 2006).

A utilização desses metais nas indústrias, por exemplo, na metalurgia, em curtumes e na fabricação de produtos eletrônicos, tem aumentado os riscos ao meio ambiente por conta da alta produção de efluentes, resíduos e lodos dessas tipologias industriais (Sorme e Lagerkvist,

2002). Apesar de indispensáveis à manutenção da vida, por serem elementos importantes nos processos fisiológicos, os metais pesados apresentam toxicidade quando em excesso (Templeton *et al.*, 2000). Os metais Cu, Mn e Zn são exemplos desses elementos, enquanto o Cd e o Pb não o são e causam efeitos tóxicos em baixas concentrações (Couture e Rajotte, 2003). Além de poderem ser tóxicos, os metais se acumulam na cadeia alimentar, já que organismos bentônicos ou outros organismos do ecossistema aquático podem ingerir a água ou partículas do sedimento que os contenham, acumulando-os em seus tecidos (Canli e Atli, 2003; Yin *et al.*, 2011).

A Resolução CONAMA N°454 (CONAMA, 2012) é a legislação brasileira que regulamenta os limites de concentração de metais pesados no sedimento de águas doces, não fornecendo, apenas, os limites para os metais Ferro (Fe) e Manganês (Mn), além de dispor sobre a necessidade de serem realizados ensaios ecotoxicológicos. Esses ensaios são ferramentas desejáveis para avaliar a carga poluidora que impacta os corpos hídricos, haja vista que somente as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente (Helma *et al.*, 1998).

Levando-se em consideração essas informações, os objetivos do presente trabalho foram avaliar as concentrações dos metais pesados no sedimento, realizar ensaios ecotoxicológicos agudos com os bioindicadores *Daphnia similis* (Crustacea, Cladocera) e *Danio rerio* (Pisces, Cyprinidae) e avaliar os efeitos da sazonalidade sobre os resultados obtidos.

Material e Métodos

Área de estudo

O Córrego Imbirussu, localizado na região noroeste do município de Campo Grande (MS), Brasil, está inserido na microbacia composta também pelos Córregos Zé Pereira e Serradinho, totalizando uma área de 55.1 km². Ele atravessa cerca de 11 bairros densamente povoados e um Núcleo Industrial, apresentando desde a sua nascente problemas de desmatamentos da mata ciliar e conforme vai chegando à sua foz no Rio Anhanduí, recebe efluentes domésticos e industriais tratados ou não.

O Núcleo Industrial possui indústrias instaladas de diversas tipologias, dentre elas: metalurgia, rações, produtos de limpeza, curtumes, frigoríficos, refrigerantes e produtos elétricos (Both, 2003). A ação antrópica nesta microbacia está bem caracterizada devido ao fato da grande variação da qualidade da água: “Boa”, na nascente; “Regular” conforme vai atravessando os bairros e “Ruim” no Núcleo Industrial (Dias, 2007).

O monitoramento periódico (trimestral), denominado “Projeto Córrego Limpo, Cidade Viva”, realizado pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano (SEMADUR) desde o ano de 2009 é outro estudo que também confirma os impactos causados pela ação humana. Segundo seu mais recente relatório anual disponível, denominado Qualidade das Águas Superficiais de Campo Grande – MS (SEMADUR, 2012), a qualidade da água do córrego foi classificada como “Boa”, “Regular” e “Ruim” nos pontos de amostragem, estando enquadrado como Classe 2, da nascente até sua confluência com o Córrego Serradinho, e como Classe 3 a partir dela até a sua foz no Rio Anhanduí (CECA, 2012). Quanto às pesquisas na área de ecotoxicologia aquática, nenhuma foi realizada neste corpo hídrico.

Coleta das amostras e análise da concentração de metais no sedimento

As amostras de sedimento superficial (0-15 cm) foram coletadas em 5 pontos ao longo do Córrego Imbirussu, da nascente até a sua foz no Rio Anhanduí para cada uma das campanhas (Figura 1). Os pontos de amostragem com suas respectivas coordenadas (UTM Zona 21S) foram: P1 (nascente), X:0745199 Y:7740371; P2 (após percorrer os bairros, antes de entrar no Núcleo Industrial), X:0736530 Y:7731428; P3 (dentro do Núcleo Industrial), X:0736487 Y:7731342; P4 (dentro do Núcleo Industrial), X:0736456 Y:7731316 e P5 (próximo à sua foz no Rio Anhanduí), X:0737236 Y:7722101.

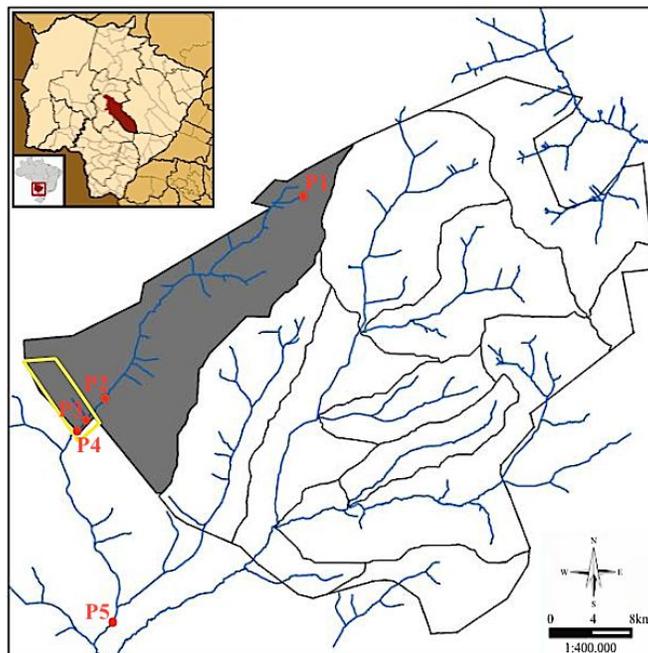


Figura 1. Delimitação do perímetro urbano, área de estudo (em cinza), Núcleo Industrial (em amarelo) e localização dos pontos de amostragem (Modificado de SEMADUR, 2012)

As campanhas ocorreram nos meses de Fevereiro/2013 (Coleta 1), no período chuvoso, e Agosto/2013 (Coleta 2), no período seco. Segundo dados meteorológicos do INMET (2014), em 2013, a precipitação acumulada para o mês Fevereiro foi de 212 mm, enquanto que não houve precipitação durante todo o mês de Agosto.

De acordo com as técnicas e métodos padronizados descritas no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA *et al.*, 2012) foram analisadas as concentrações dos seguintes metais pesados: Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn). Os limites de detecção e as técnicas analíticas utilizadas de digestão e análise estão apresentadas na Tabela 1. As amostras foram armazenadas à temperatura de 4°C até o momento das análises.

Tabela 1. Concentrações de metais pesados nas amostras de sedimento (mg kg⁻¹)

Metal	Limite de detecção	Técnica Analítica de digestão e análise
Cd	0.02 – 3 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Cr	0.06 – 15 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Cu	0.03 – 10 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Ni	0.1 – 20 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Pb	0.1 – 30 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Zn	0.01 – 2 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Fe	0.06 – 15 µg/ml	3030 I / 3111 - B
Mn	0.02 – 5 µg/ml	3030 I / 3111 - B

Os resultados das análises foram julgados de acordo com os limites de concentração dispostos na Resolução CONAMA N° 454 (CONAMA, 2012), os quais estão classificados de acordo com dois níveis: a) Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e b) Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Cultivo dos organismos e ensaios ecotoxicológicos

A avaliação dos riscos causados a essa biota pelos metais pesados presentes no sedimento foi realizada através de ensaios ecotoxicológicos agudos, os quais apresentam resultados mais rápidos com relação aos efeitos causados pelos contaminantes. O cultivo dos organismos *Daniorerio* (Pisces, Cyprinidae) e *Daphniasimilis* (Crustacea, Cladocera) foi realizado de acordo com as normas NBR 15.088 (ABNT, 2011) e NBR 12.713 (ABNT, 2009), respectivamente.. Os ensaios com sedimento foram realizados com a proporção de 1:4 de sedimento e água de cultivo. As soluções de sedimento e água produzidas foram distribuídas em béqueres e permaneceram em repouso por 24h na estufa com temperatura de 22 ± 2°C e fotoperíodo de 16h luz/ 8h escuro, de acordo com a metodologia de Burton e Macpherson (1995).

Os ensaios com o organismo *Daphniasimilis* foram feitos em duplicata (10 indivíduos por réplica), mantidos com temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e fotoperíodo de 16h luz/8h escuro. Os ensaios duraram 48 horas em sistema estático, sendo registrada a imobilidade ao seu término. O efeito de imobilidade foi considerado quando os organismos permaneceram imóveis 15 segundos após uma leve agitação dos béqueres (OECD, 1984). A toxicidade apresentada pelas amostras analisadas foi considerada da seguinte maneira: a) não tóxica: imobilidade dos organismos variando de 0 a 10%; b) indício de toxicidade: imobilidade dos organismos variando de 10 a 40% e c) tóxica: imobilidade dos organismos igual ou superior a 40% (Barbosa, 2000).

Para o bioindicador *Daniorerio*, os recipientes com as soluções-teste, em duplicata (5 indivíduos por réplica), foram mantidos durante 48 horas (sistema estático) com temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e fotoperíodo de 16h luz/8h escuro, sendo registrada a letalidade ao seu término. A toxicidade apresentada pelas amostras analisadas foi considerada como: a) baixa toxicidade: percentual de mortalidade variando entre 1 a 25%; b) média toxicidade: percentual entre 26 a 50% e c) alta toxicidade: percentual entre 51 a 100% (Prater e Anderson, 1977).

Análise estatística

A análise de componentes principais foi realizada através do software XLSTAT v.2013.6.03 para analisar a distribuição temporal dos metais encontrados no sedimento, além de correlacioná-las aos resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos.

Resultados e Discussão

Metais no sedimento

Os resultados das análises das duas coletas e a matriz de correlação de Pearson quanto às concentrações dos metais pesados encontradas no sedimento dos pontos de amostragem encontram-se nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Durante o período de estudo, não foram encontradas concentrações de Cádmio (Cd) em nenhuma das amostras. Apesar de não estarem regulamentados pela legislação vigente, os metais Ferro (Fe) e Manganês (Mn) podem provocar toxicidade aos organismos quando em excesso (Dalzell e Macfarlane, 1999; Howett *al.*, 2004). Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações de Fe nos pontos de amostragem de cada coleta e, quanto ao Mn, observou-se que as concentrações vão aumentando ao longo do córrego (sentido nascente-foz). Assim como o Mn, as concentrações de Cobre (Cu) também vão aumentando ao longo dos pontos de amostragem, apresentando concentrações acima do limite permitido para o Nível 1 de P2 à P5 da Coleta 1 (período chuvoso) e de P2 à P4 da Coleta 2 (período seco). O P5 da segunda coleta foi o único ponto que apresentou concentração superior ao limite permitido para o Nível 2.

Tabela 2. Concentrações de metais pesados nas amostras de sedimento (mg kg⁻¹)

Coleta	Ponto	Fe	Mn	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni
1 (Chuvoso)	P1	1724.5	151.7	ND	ND	14.3	ND	6.8	4.5
	P2	1514.0	222.3	ND	ND	32.8	31.3	49.2*	13.6
	P3	1545.5	363.0	ND	ND	39.7	64.5*	84.0*	18.9*
	P4	1574.0	321.0	ND	ND	47.4	93.2**	97.6*	23.6*
	P5	1734.5	247.9	ND	ND	45.4	55.5*	146.5*	29.5*
2 (Seco)	P1	2116.0	353.5	ND	ND	30.6	ND	13.3	13.5
	P2	2253.5	441.2	ND	24.0	39.5	83.7*	79.1*	24.2*
	P3	2133.5	347.7	ND	31.5	42.9	143.3**	111.5*	42.9**
	P4	2037.0	391.2	ND	89.4*	60.3	376.5**	138.7*	53.5**
	P5	2368.5	599.9	ND	24.45	40.6	97.4**	207.1**	34.5*

ND = Não detectado. Concentrações de metais permitidas no sedimento quanto aos níveis 1-2 (CONAMA N° 454, 2012): Cd 0.6-3.5 mg kg⁻¹; Pb 35-91.3 mg kg⁻¹; Zn 123-315 mg kg⁻¹; Cr 37.3-90 mg kg⁻¹; Cu 35.7-197 mg kg⁻¹; Ni 18-35.9 mg kg⁻¹. *Valor acima do permitido para o Nível 1. **Valor acima do permitido para o Nível 2.

Foram encontradas concentrações de Pb somente na Coleta 2 (período seco) dos pontos P2 a P5, sendo que apenas em P4 o limite permitido foi ultrapassado para o Nível 1. O Pb não possui uma função biológica conhecida no processo metabólico dos organismos e, de acordo com Cestariet *al.* (2004), a frequência de aberrações cromossômicas de *Hoplias malabaricus* expostas ao Pb aumentou significativamente.

O Níquel (Ni) não excedeu o limite da concentração permitida para os dois níveis no P1 de ambas as coletas e no P2 do período chuvoso. Apenas P3 e P4 excederam o limite permitido para o Nível 2 no período seco. Quando em excesso, o Ni é capaz de produzir efeitos tóxicos aos organismos. Segundo Shuhaimi-Othmanet *al.* (2013), o valor de CL_{50-96H} desse metal para o organismo *Poeciliareticulata* foi de 15.62 mgL⁻¹ e para *Rasborasumatrana* de 0.83 mgL⁻¹.

As concentrações de Cromo (Cr) excederam os limites para o Nível 2 somente em P4 da Coleta 1 (período chuvoso) e nos pontos P3, P4 e P5 da Coleta 2 (período seco), não sendo detectado em P1 de ambos os períodos. Altas concentrações desse elemento foram encontradas nas amostras de sedimento que contemplam o Núcleo Industrial, provavelmente por conta dos efluentes lançados pelas Indústrias de Curtume localizadas próximas aos pontos de amostragem. Segundo Castro *et al.* (2013), os organismos da espécie *Piaractus mesopotamicus* expostos ao cloreto de cromo III apresentaram mortalidade apenas na concentração de 200 mgL⁻¹ e causou lesões reversíveis e irreversíveis que poderiam afetar o funcionamento dos seus órgãos em sua forma hexavalente (Cr⁶⁺). O Cr⁶⁺, originado pela oxidação do Cr³⁺, tem comprovadas propriedades cancerígenas, mutagênicas e alergênicas (Hu *et al.*, 2011).

Os metais Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cromo (Cr) e Níquel (Ni) apresentaram um padrão nas concentrações com um pico em P4 (dentro do Núcleo Industrial). Por conta disso, correlações significativas entre as concentrações desses metais foram encontradas (Tabela 3): Ni e Pb ($r = 0.841$), Ni e Zn ($r = 0.861$), Ni e Cr ($r = 0.880$), Cr e Zn ($r = 0.802$), Cr e Pb ($r = 0.954$). Essas altas correlações indicam, possivelmente, que a contaminação é causada pelos efluentes industriais lançados no córrego, já que as principais fontes desses metais no meio ambiente são os processos industriais.

Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson das concentrações de metais pesados e dos efeitos tóxicos aos organismos

Variáveis	Fe	Mn	Pb	Zn	Cr	Cu	Ni	<i>D. similis</i>	<i>D. rerio</i>
Fe	1								
Mn	0.736	1							
Pb	0.487	0.406	1						
Zn	0.164	0.454	0.655	1					
Cr	0.276	0.340	0.954	0.802	1				
Cu	0.379	0.663	0.447	0.698	0.512	1			
Ni	0.467	0.513	0.841	0.861	0.880	0.756	1		
<i>D. similis</i>	0.579	0.451	0.953	0.616	0.893	0.496	0.890	1	
<i>D. rerio</i>	0.631	0.536	0.932	0.599	0.863	0.574	0.892	0.990	1

Nível de significância: $p < 0.01$.

As maiores concentrações de metais pesados estão relacionadas ao período seco, o que pode ser explicado pela grande vazão de rios e córregos durante períodos chuvosos que pode acabar diminuindo a concentração desses poluentes. Além disso, alguns estudos já demonstraram que os metais pesados presentes no sedimento podem retornar à coluna d'água em períodos de seca, o que poderia aumentar os riscos de impactos à biota aquática (Kumaret al., 2013). Entretanto, a pesquisa realizada por Chiba et al. (2011) não verificou diferenças sazonais significativas relacionadas aos metais pesados presentes no sedimento de uma microbacia localizada em São Carlos (Brasil) durante o período de estudo.

Ensaio ecotoxicológico agudos

Os resultados obtidos nos ensaios para os dois organismos utilizados nesse estudo encontram-se na Tabela 4. Destaca-se que a correlação entre os valores de toxicidade dos dois organismos utilizados nesse estudo foi alta (0.990) (Tabela 3), demonstrando uma similaridade quanto aos resultados obtidos nos ensaios. Segundo Khangarot e Ray (1987), os efeitos tóxicos agudos para *Daphnia* estão fortemente correlacionados com os de peixes, uma vez que também encontraram um alto coeficiente de correlação (0.929) entre a toxicidade apresentada pelos organismos *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) e *Salmo gairdneri* (Pisces, Salmonidae) utilizados para avaliar a toxicidade de metais pesados.

Tabela 4. Porcentagens de imobilidade de *Daphniasimilis* e de letalidade de *Daniorerio* expostos às amostras

Coleta	Ponto	<i>Daphniasimilis</i>	<i>Daniorerio</i>
1 (Chuvoso)	P1-P5*	0 (NT)	0 (NT)
	P1	0 (NT)	0 (NT)
2 (Seco)	P2	15 (IT)	20 (BT)
	P3	35 (IT)	50 (MT)
	P4	50 (AT)	70 (AT)
	P5	20 (IT)	40 (MT)

*P1-P5 = refere-se a todos os pontos de amostragem. NT = Não tóxico; BT = Baixa toxicidade; IT = Indício de toxicidade; MT = Média toxicidade; AT = Alta toxicidade.

A correlação entre os resultados dos ensaios ecotoxicológicos e as concentrações dos metais Pb, Cr e Ni também foi alta (Tabela 3), podendo indicar que os efeitos tóxicos aos organismos tenham ocorrido por conta do sinergismo entre esses metais, haja vista que as interações entre os poluentes podem afetar as respostas esperadas dos ensaios (Benedetti *et al.*, 2007). Wah Chu e Chow (2002) analisaram o sinergismo de 10 metais pesados e concluíram que apenas a determinação da concentração desses metais e os ensaios realizados com cada um deles separadamente poderia subestimar os riscos aos organismos. Por exemplo, segundo Tao *et al.* (1999), o sinergismo entre Cu e Pb para o peixe *Paracheirodoninnesi* encontra-se no fato de que a absorção do Chumbo foi realçada pela presença do Cobre.

A nascente (P1) não apresentou toxicidade aos organismos em nenhuma das coletas, mesmo enfrentando problemas de desmatamento de sua mata ciliar e de habitações próximas a ela. Os resultados dos ensaios da Coleta 1 (período chuvoso) não apresentaram efeitos tóxicos agudos aos organismos em nenhuma das amostras, mesmo sendo detectadas, exceto em P1, concentrações de metais pesados (Cr, Cu e Ni) acima dos limites permitidos pela legislação brasileira. Quanto aos resultados da Coleta 2 (período seco), P2 apresentou pouca toxicidade, o que possivelmente deve-se ao lançamento clandestino de efluentes domésticos no córrego. Já os pontos P3 e P4 apresentaram média e alta toxicidade, respectivamente.

Ressalta-se que os efeitos tóxicos apresentados podem estar associados ao lançamento de efluentes pelas indústrias instaladas no Núcleo Industrial e ao aumento da concentração dos metais que ocorreu nas amostras dessa coleta, quando comparadas às da primeira. Pode-se observar também que boa parte dos poluentes lançados por essas indústrias vão sendo carreados e depositados no sedimento, uma vez que indícios de toxicidade ocorreram próximo à sua foz (P5). Campagna *et al.* (2008) encontraram maiores concentrações de metais pesados durante o período seco no Rio Monjolinho (São Carlos, Brasil), mas a mortalidade aos organismos utilizados em seu estudo ocorreu nas amostras do período chuvoso, ao contrário do presente estudo.

Outra possível explicação para os resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos é o fator da biodisponibilidade dos metais pesados nas amostras. Sabe-se que o Ferro e o Manganês retornam à coluna d'água quando as condições tornam-se redutoras. Já os metais Cádmio, Cobre, Níquel, Chumbo e Zinco retornam quando as condições tornam-se oxidantes, enquanto que o Mercúrio e o Cromo não são afetados pelo potencial redox dos sedimentos (Merian, 1984; Forbes e Forbes, 1994). Porém, por mais que se conheçam tais situações, é muito difícil prever qual ou quais poluentes são responsáveis pela toxicidade apresentada à biota aquática em casos de corpos hídricos que recebem efluentes domésticos e de diversas tipologias industriais.

Conclusão

A sazonalidade influenciou nos resultados obtidos porque as maiores concentrações de metais pesados e os efeitos tóxicos causados aos organismos ocorreram no período seco, os quais apresentaram resultados similares nos ensaios realizados. Por conta desses fatores, levanta-se a hipótese de que, no período seco, a vazão do córrego pode estar sendo insuficiente para diluir os efluentes nele lançados. Dentre os pontos de amostragem contemplados neste trabalho, apenas a nascente não apresentou toxicidade aos organismos. Outro fato evidenciado por essa pesquisa é o aporte de metais pesados para o córrego, haja vista que suas concentrações ou aumentaram ao longo dos pontos de amostragem ou apresentaram picos nos pontos que contemplavam o Núcleo Industrial. Além disso, boa parte desses metais vão sendo carreados e depositados no sedimento, causando toxicidade ainda próximo à sua foz e demonstrando a necessidade de ações dos órgãos fiscalizadores para mitigar tais impactos. Por tratar-se de um estudo preliminar, os organismos utilizados nos ensaios não foram os mais adequados para atestar a toxicidade do sedimento porque não vivem nessa região da coluna d'água, não sendo conclusivo relacionar os efeitos tóxicos dos metais presentes no sedimento com os resultados obtidos. Dessa forma, sugere-se que sejam realizados ensaios com organismos bentônicos como, por exemplo, *Chironomus xanthus* (Diptera, Chironomidae), além de ensaios crônicos e de genotoxicidade ambiental para avaliar outros possíveis efeitos causados aos organismos além dos de letalidade e imobilidade avaliados neste trabalho.

Referências bibliográficas

- Agarwal, A., Singh, R.D., Mishra, S.K., Bhunya, P.K. (2005) ANN-based sediment yield river basin models for Vamsadhara (India), *Water SA*, **31**(1), 95–100.
- APHA, AWWA, WEF (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22a ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 1496 pp.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2009) *NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com Daphniaspp (Cladocera, Crustacea)*, Rio de Janeiro, 23 pp.

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2011) *NBR 15.088: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com peixes*, Rio de Janeiro, 22 pp.
- Barbosa, R.M. (2000) *Avaliação do impacto de lodo de estações de tratamento de água à biota aquática através de estudos ecotoxicológicos*, Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 200 pp.
- Benedetti, M., Martuccio, G., Fattorini, D., Canapa, A., Barucca, M., Nigro, M., Regoli, F. (2007) Oxidative and modulatory effects of trace metal on the metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic fish *Trematomus bernacchii*, *Aquatic Toxicology*, **85**, 167–175.
- Birch, G.F., Taylor, S.E., Matthai, C. (2001) Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts, *Environmental Pollution*, **113**, 357–372.
- Both, A.V.R. (2003) *Núcleo industrial de Campo Grande-MS: a segurança como fator de desenvolvimento local em ambiente de risco tecnológico*, Dissertação (Mestrado), Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, Brasil, 89 pp.
- Burton, G.A.J., Macpherson, C. (1995) Sediment toxicity testing: issues and methods, em *Handbook of ecotoxicology*, Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton, G.A.J., Cairns, Jr. (eds). Lewis Publisher, Boca Raton FL, EUA, 70-82.
- Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A. (2003) The distribution of trace metals in Florida Bay sediments, *Marine Pollution Bulletin*, **46**, 1420-1433.
- Campagna, A.F., Fracácio, R., Rodrigues, B.K., Eler, M.N., Verani, N.F., Espíndola, E.L.G. (2008) Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (*Danio rerio* and *Poecilia reticulata*), *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **51**(1), 193-201.
- Canli, M., Atli, G. (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species, *Environmental Pollution*, **121**, 129–136.
- Castro, M.P., de Moraes, F.R., Fujimoto, R.Y., da Cruz, C., de Andrade Belo, M.A., de Moraes, J.R.E. (2013) Acute Toxicity by Water Containing Hexavalent or Trivalent Chromium in Native Brazilian Fish, *Piaractus mesopotamicus*: Anatomopathological Alterations and Mortality, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. DOI:10.1007/s00128-013-1174-5
- Cestari, M.M., Lemos, P.M.M., Ribeiro, C.A.O., Costa, J.R.M.A., Pelletier, E. (2004) Genetic damage induced by trophic doses of lead in the neotropical fish *Hoplias malabaricus* (Characiformes, Erythrinidae) as revealed by the comet assay and chromosomal aberrations, *Genetics and Molecular Biology*, **27**(2), 270-274.
- Chiba, W.A.C., Passerini, M.D., Baio, J.A.F., Torres, J.C., Tundisi, J.G. (2011) Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the southeast of Brazil, *Brazilian Journal of Biology*, **71**(4), 833-843.
- CECA, Conselho Estadual de Controle Ambiental. (2012) Deliberação CECA N° 036, de 27/06/2012. Campo Grande, Brasil, 23 pp.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente (2012) *Resolução CONAMA N° 454*, de 01/11/2012, Brasília-DF, Brasil, 17 pp.
- Couture, P., Rajotte, J.W. (2003) Morphometric and metabolic indicators of metal stress in wild yellow perch (*Perca flavescens*) from Sudbury, Ontario: a review, *Journal of Environmental Monitoring*, **5**, 216–221.
- Dalzell, D.J.B., Macfarlane, N.A.A. (1999) The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulfate, *Journal of Fish Biology*, **55**, 301–315.
- Dias, C.A. (2007) *Avaliação das águas superficiais dos corpos hídricos urbanos na cidade de Campo Grande – MS, utilizando índices de qualidade da água*, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, Brasil, 77 pp.
- Forbes, V.E., Forbes, T.L. (1994) *Ecotoxicology in theory and practice*, Chapman and Hall, London, 247 pp.
- Guevara, R., Rizzo, A., Sanchez, R., Arribére, M. (2005) Heavy metal inputs in northern Patagonia lakes from short sediment core analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **265**, 481–493.

- Helma C, Eckl P, Gottmann E, Kassie F, Rodinger W, Steinkellner H, Windpassinger C, Schulte-Hermann R, Knasmueller S (1998) Genotoxic and ecotoxic effects of groundwaters and their relation to routinely measured chemical parameters, *Environmental Science & Technology*, **32**, 1799–1805.
- Hope, B.K. (2006) An examination of ecological risk assessment and management practices, *Environmental International*, **32**(8), 983–995.
- Howe, P.D., Malcolm, H.M., Dobson, S. (2004) Manganese and its Compound: Environmental Aspects. Concise International Chemical Assessment Document 63, *World Health Organization*, New York, EUA, 63 pp.
- Hu, J., Xiao, Z., Zhou, R., Deng, W., Wang, M., Ma, S. (2011) Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model, *Journal of Cleaner Production*, **19**(2), 221-228.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011) *Indicadores Sociais Municipais: Uma Análise dos Resultados do Censo Demográfico 2010*, Rio de Janeiro, Brasil, 149 pp.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010) *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*, Rio de Janeiro, Brasil, 219 pp.
- INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. (2014) Estações Automáticas – Gráficos. Acesso em 3 de Janeiro de 2014, disponível em: http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf
- Khengarot, B. S., Ray, P. K. (1987) Correlation between heavy metal acute toxicity values in *Daphnia magna* and fish, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **38**(4), 722-726.
- Mdegela, R.H., Braathen, M., Rereka, A.E.P., Mosha, D., Sandvik, M., Skaare, J.U. (2009) Heavy metals and organochlorine residues in water, sediments, and fish in aquatic ecosystems in Urban and Peri-Urban areas in Tanzania, *Water, Air, and Soil Pollution*, **203**, 369-379.
- Merian, E. (1984) Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium, and selenium, and their derivatives, *Toxicology and Environmental Chemistry*, **8**, 9-38.
- OECD, Organization for Economic Cooperation and Development, (1984) *OECD Guidelines for Testing of Chemicals, *Daphnia sp.*, Acute Immobilisation Test and Reproduction Test (202)*, OECD, Paris, 15 pp.
- Prater, B.L., Anderson, M.A. (1977) A 96 hours bioassay of Duluth and Superior Harbor Basins (Minnesota) using *Hexagenia limbata*, *Aselus communis*, *Daphnia magna*, and *Pimephales promelas* as test organisms, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **18**, 159-169.
- Sanei, H., Goodarzi, F., Outridge, P.M. (2010) Spatial distribution of mercury and other trace elements in recent lake sediments from central Alberta, Canada: An assessment of the regional impact of coal-fired power plants, *International Journal of Coal Geology*, **82**, 105-115.
- SEMA DUR, Secretaria Municipal De Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano (2012) *Qualidade das Águas Superficiais de Campo Grande – MS Relatório 2011*. Campo Grande, Brasil, 79 pp.
- Shuhaimi-Othman, M., Yakub, N., Ramle, N.A., Abas, A. (2013) Comparative toxicity of eight metals on freshwater fish, *Toxicology and Industrial Health*, DOI:10.1177/0748233712472519.
- Sörme, L., Lagerkvist, R. (2002) Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm, *Science of the Total Environment*, **298**(1), 131-145.
- Tao, S., Liang, T., Cao, J., Dawson, R. W., Liu, C. (1999). Synergistic effect of copper and lead uptake by fish, *Ecotoxicology and environmental safety*, **44**(2), 190-195.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobiński, R. (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches, *Pure and Applied Chemistry*, **72**, 1453-1470.
- Vandecasteele, B., Quataert, P., De Vos, B., Tack, F.M.G. (2004) Assessment of the pollution status of alluvial plains: a case study for the dredged sediment derived soils along the Leie River, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **47**, 14–22.
- Wah Chu, K., Chow, K. L. (2002) Synergistic toxicity of multiple heavy metals is revealed by a biological assay using a nematode and its transgenic derivative, *Aquatic Toxicology*, **61**(1), 53-64.



- Xiao, R., Bai, J., Huang, L., Zhang, H., Cui, B., Liu, X. (2013) Distribution and pollution, toxicity and risk assessment of heavy metals in sediments from urban and rural rivers of the Pearl River delta in southern China, *Ecotoxicology*, **22**(10), 1564-1575.
- Yin, H., Gao, Y., Fan, C. (2011) Distribution, sources and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from Lake Taihu, China, *Environmental Research*, **6**(4), 044012.