

Biodisponibilidade de metais em sedimentos e peixes em áreas agrícolas e urbanas do rio Pirapó: toxicidade potencial e monitoramento ambiental

Edilaine Corrêa Leite

Bolsista Apoio Técnico do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação, ICETI, Brasil e Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais, UEM, Brasil e edilainecl16@gmail.com

Rian Richard Santos de Farias

Mestrando do Programa de Pós-graduação em ciências biológicas, UEM, Brasil rianricharrdfarias@outlook.com

Gilsemara dos Santos Cagni

Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas, Unicesumar, Brasil gscagni@hotmail.com

José Roberto Bello

Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas, Unicesumar, Brasil jrbello@gmail.com

Thaila Fernanda Oliveira da Silva

Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, UEM, Brasil e Bolsista Apoio Técnico do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação, ICETI, Brasil thailaf.silva@gmail.com

Maria de los Angeles Perez Lizama

Professora do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas, Unicesumar, Brasil e pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação, ICETI, Brasil maria.lizama@unicesumar.edu.br

Luiz Felipe Machado Velho

Professor e Pesquisador do Programa de Pós-graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais, UEM, Brasil felipe@nupelia.uem.br

José Eduardo Gonçalves

Professor do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Limpas, Unicesumar, Brasil e pesquisador do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação, ICETI, Brasil jose.goncalves@unicesumar.edu.br

RESUMO

O nível de interferência antrópica em ambientes aquáticos motiva a realização de estudos e pesquisas, a partir do uso desenfreado de recursos e ações incompatíveis com o equilíbrio nos diversos tipos de ecossistemas. Estudos têm mostrado que peixes e sedimentos podem ser usados como uma ferramenta para biomonitoramento, pois demonstram capacidade de acúmulo de metais. Assim, para investigar o nível de perturbação ecológica em função da contaminação por metais, principalmente, metais pesados na Bacia Hidrográfica do rio Pirapó, foram realizadas a quantificação dos elementos Al, As, Hg, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Cr e Cu, utilizando a espectrofotometria de emissão óptica empregando plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES). As coletas das amostras (sedimento e peixes) no rio Pirapó foram realizadas em três pontos distintos (P1: próximo a nascente; P2: intermediário, próximo à captação de água para abastecimento público de Maringá-PR; P3: jusante à Maringá-PR). Os resultados demonstraram níveis de concentrações superiores ao Limite máximo de resíduos (LMR) para nove (9) dos dozes (12) elementos nas amostras de sedimento, incluindo elementos conhecidos por sua alta toxicidade (Cr, Ni e Pb), além dos considerados essenciais (Cu, Fe e Zn). Já para as amostras de peixes, quatro (4) elementos (Al, Cu, Hg e Zn) apresentaram concentrações superiores ao LMR. Estes resultados apontam um nível elevado de interferência antrópica nestes ambientes, configurando potencial toxicidade à ictiofauna do Rio Pirapó e para a população abastecida pela água deste rio ou que utiliza o peixe como alimento.

PALAVRAS-CHAVE: Extração de metais. Biomonitoramento. ICP-OES.

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, o crescimento populacional adjunto ao econômico, carrega de forma exponencial, aumento da aquisição de bens de consumo e com isso, aumento na geração de resíduos (ALCÂNTARA et al., 2020; VIEIRA et al., 2016). Assim, o aumento indiscriminado da industrialização e urbanização, como forma de suprir as necessidades da sociedade, com uma cultura voltada ao consumo e produção de bens (DE AMORIM et al., 2019), vem promovendo degradações e impactos ambientais em ambientes aquáticos através do descarte inadequado de resíduos (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2021; VIEIRA, 2020; CAMPOS, 2012; GOUVEIA, 2012).

Ecossistemas aquáticos tropicais são um dos ambientes mais vulneráveis da terra, enfrentando crescentes pressões advindas das atividades antropogênicas cada vez mais significativas, que resultam em poluição e degradação ambiental, principalmente dos recursos hídricos (ADAMOVIC et al., 2022; ORTEGA et al., 2022; PRIYADARSHINI et al., 2022; RAO et al., 2022; LIZAMA et al., 2013). A saúde do sistema ecológico pode ser indicada através do seu grau de diversidade biológica, o que demonstra que qualquer distúrbio que ocorra no habitat, provoca alterações na diversidade do ambiente em questão. Alterações no ambiente ocasionam reações tanto nas comunidades bióticas, bem como nos componentes abióticos.

Existem diversos elementos que podem ser utilizados como objeto de estudo para investigação da qualidade hídrica e bem-estar do ecossistema, uma dessas ferramentas é o estudo das comunidades aquáticas (AHMED et al., 2021; OVASKAINEN et al., 2019; SIDDIG et al., 2016; RAPPORT & HILDÉN, 2013). Dentro deste estudo, o uso de peixes como bioindicadores da qualidade da água, pode ajudar na produção de mapas de sensibilidade ambiental, avaliação de risco, planos de contingenciamento de poluentes, entre outros (FAKHRADINI et al., 2021; GARNERO et al., 2018; JAYAPRAKASH et al., 2015).

Estudos realizados para investigar a resposta a diversos poluentes (agroquímicos, metais pesados, efluentes domésticos e industriais) observaram alterações enzimáticas no fígado e brânquias dos peixes, sendo observadas alterações histopatológicas significativas em

decorrência da presença de metais pesados, que podem ser letais para estes animais (MODEL et al., 2018; NIMET et al. 2017; VIEIRA et al., 2016; FERNANDES et al., 2013; LIZAMA et al., 2013).

Além da comunidade aquática, o sedimento é de extrema relevância no funcionamento dos corpos hídricos. No sedimento ocorre a decomposição de matéria orgânica, e o acúmulo de diversos compostos, sendo um material ativo, onde não só acumula material oriundo da coluna d'água, mas também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível em solução (AHMED et al., 2021; FERREIRA et al., 2021; PANDIYAN et al., 2021). Assim, os contaminantes tóxicos presentes no sedimento são potencialmente prejudiciais, relacionando-se à continuidade da degradação ambiental mesmo quando presentes em baixos níveis na coluna d'água e ainda depois de cessada a descarga de poluentes no corpo d'água receptor (PRIYADARSHINI et al., 2022; AHMED et al., 2021; USEPA 2005).

A importância na avaliação do nível de contaminação dos sedimentos não está apenas na capacidade que esses apresentam em acumular poluentes, mas também por abrigarem algumas espécies contaminantes, que são geralmente liberadas do sedimento devido a alterações no meio e promovendo mudanças nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras). Estas mudanças podem contaminar a água e a biota, a qual pode levar a aumento da concentração devido a processos como bioacumulação e biomagnificação por transferência desses contaminantes na cadeia trófica (NGO-MASSOU et al., 2022; FERREIRA et al., 2021).

Dentre as classes de contaminantes, os metais, principalmente os metais pesados, merecem maior preocupação, devido à alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações (ARISEKAR et al., 2022). Estes metais apresentam propriedades acumulativas e biomagnificação, por não serem degradáveis a compostos menos tóxicos e devido à sua permanência por longos períodos no meio ambiente, principalmente no sedimento (NGO-MASSOU et al., 2022; PANDIYAN et al., 2021; POMPÊO et al., 2013).

2 OBJETIVO

Tendo em vista a importância de conhecer e mensurar os danos causados pela urbanização e por consequência as ações antrópicas sobre um rio rural-urbano, o objetivo deste trabalho foi detectar os níveis de metais e semimetals em peixes e sedimentos a fim de determinar sua biodisponibilidade na bacia do Rio Pirapó/PR, associando o potencial risco à saúde da fauna da região, bem como da população do noroeste do estado do Paraná que é abastecida por ele.

3 METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica do Pirapó compreende uma área de drenagem de 5.067 km², localizada no terceiro planalto paranaense. O rio Pirapó nasce no município de Apucarana (23° 33' 05" S e 51° 27' 47" W) a 863 metros de altitude, e corre em direção norte, percorrendo uma extensão de 168 km até sua foz e desaguando no rio Paranapanema no município de Jardim Olinda (22° 33' 42" S e 52° 02' 46" W) a 321 metros de altitude (DA GRAÇA & SILVEIRA, 2020). Sua área de abrangência é de 33 municípios que somados possuem uma população de aproximadamente 950 mil habitantes.

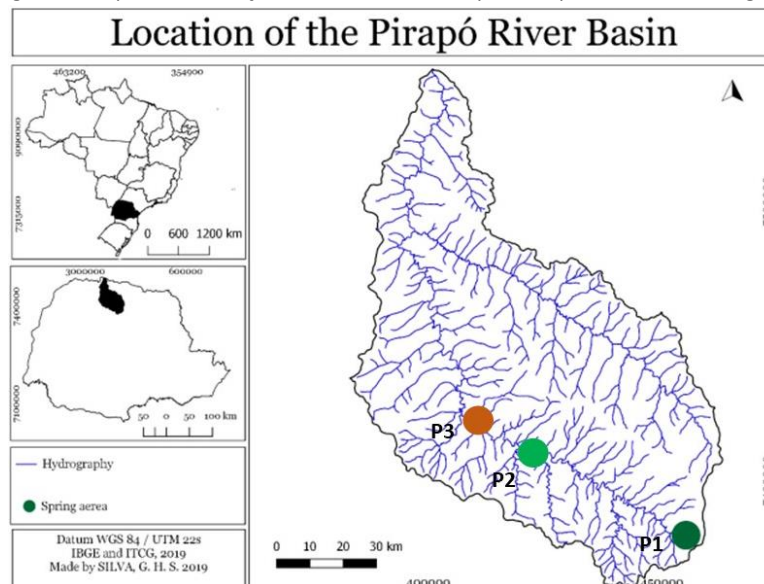
O Rio Pirapó se enquadra na classificação de corpos de água doce de Classe II segundo os parâmetros avaliados por indicadores estabelecidos na Resolução CONAMA nº 357, de 17/03/2005 (CONAMA, 2005) uma vez que suas águas podem ser destinadas: (i) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; (ii) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; (iii) à pesca amadora; (iv) à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais.

A demanda hídrica da bacia é de aproximadamente 3 mil L/s, dos quais 75% provêm de mananciais superficiais e 25% de mananciais subterrâneos. Com relação aos setores usuários, 38% vão para o abastecimento público, 43% para uso industrial, 10% para o setor agrícola, 9% para o setor pecuário e 1% para o setor mineral. Grande parte da bacia é ocupada pela agricultura intensiva. Na região norte e central existem áreas de pastagens artificiais e campos naturais. Ao Sul aparece a classe de uso misto onde há concentração urbana e industrial na região de Maringá (SEMA, 2010).

Mesmo sendo de suma importância para a região, o rio Pirapó possui sérios problemas como a degradação de matas ciliares, o ressecamento de nascentes, a pressão pelo crescimento urbano, a construção de obras na área, o uso intensivo de defensivos agrícolas com aplicação e descarte de embalagens realizados de maneira irregular (SANTOS et al., 2019). Desta maneira é indispensável a realização de monitoramento ambiental e ações de preservação, visando soluções para o uso e manejo adequado da água.

Os pontos de amostragem foram selecionados e distribuídos ao longo do rio Pirapó de acordo com o nível de interferência antrópica (Figura 1).

Figura 1: Mapa da localização da bacia do Rio Pirapó/PR e pontos de amostragem.



Fonte: LIMA & SILVA (2019), adaptado pelos autores.

O ponto a montante (P1) está localizado na cabeceira do rio Pirapó, na cidade de Apucarana, é o local mais preservado, com mata ciliar estabelecida e cobertura vegetal. O ponto intermediário (P2) situado em Maringá, antes da captação de água para o abastecimento público, apresenta agricultura intensiva e atividade industrial nas proximidades das margens

(mata ciliar bastante degradada). O ponto a jusante (P3), apresenta mata menos densa nas margens, agricultura intensiva e influência de lançamentos de efluentes da estação de tratamento de esgoto municipal e de indústrias próximas.

3.2 Metodologia de Amostragem de Peixes e Sedimento

As amostras de peixes e sedimento foram obtidas nos pontos pré-estabelecidos da bacia do rio Pirapó no período de agosto de 2020 a março de 2021, após a coleta as amostras foram encaminhadas para o LIABQ (Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas) em seguida foram congeladas para não sofrerem degradação até o momento da extração e análise.

As espécies de peixes analisadas foram determinadas de acordo com a frequência de captura e a sua importância econômica, seguindo a metodologia proposta por Leite et al., (2019). Para a realização da coleta de peixes foram utilizadas redes de espera simples de diferentes tamanhos de malha. Os peixes capturados foram anestesiados, eutanasiados e conservados em gelo, sendo posteriormente identificados, medidos (comprimento total e padrão), pesados (peso total) e necropsiado para coleta de tecidos (músculo e brânquia) e identificação do sexo. As coletas foram realizadas sob autorização SISBIO nº 51570-4 do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade e a metodologia de eutanásia autorizada pelo Comitê de Ética no Uso de Animais (nº 003/2018-2) da Universidade Cesumar (Unicesumar) e através das diretrizes sugeridas pelo Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA).

Amostras de sedimentos foram coletadas nos primeiros 10 cm da coluna sedimentar, visto que, nesta profundidade acredita-se que, caso exista contaminação, ela é relativamente recente e corresponde à história de ocupação da área.

A coleta dos sedimentos foi realizada nos respectivos pontos de coleta manualmente, seguindo a metodologia descrita por Pompêo et al. (2013). Após a coleta, as amostras foram mantidas em gelo e transportadas para o Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas – LIABQ/Unicesumar, para serem armazenados em freezer para posterior procedimento de extração e análise.

3.3 Metodologia para preparo e tratamento das amostras

As amostras de sedimento foram homogeneizadas e secas em estufa com a temperatura média de 40 °C até gerar uma massa constante após esse processo as amostras foram pulverizadas com a utilização de almofariz e pistilo de porcelana. Na sequência, foram peneiradas com a utilização de um agitador de peneiras eletromagnético e peneira granulométrica de malha 62 µm, onde as fases de maior granulometria como cascalhos e areia foram descartadas. As amostras com sedimento peneirado foram acondicionadas em sacos plásticos até o momento da extração dos metais.

Para análise de metais, foi realizado uma digestão ácida, partindo de 10 gramas de amostra, digeridas com 30 mL de água régia (3:1 ácido clorídrico/ácido nítrico), após a evaporação foi adicionado 10 mL de NaOH para a digestão básica, seguido de ressuspensão em

água deionizada e filtração em um balão de 100 mL onde completou-se o volume com água destilada.

A recuperação de metais nos peixes (brânquia e músculo) utilizou-se a metodologia de Leite et al (2017), com modificações. A extração partiu de 1 g de tecido de peixe sendo digerida com 3 mL de água régia, seguido de digestão básica com 1 mL de NaOH, ressuspensão com água ultrapurificada e filtração em um balão de 10 mL.

3.4 Solventes, Padrões e Análises

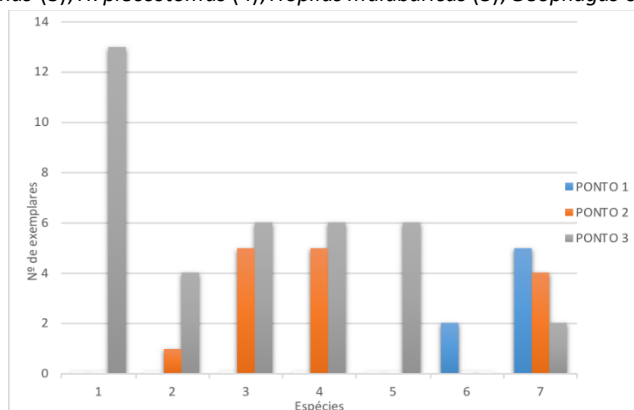
Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico ou adequados ao método espectrofotométrico. Todas as soluções aquosas utilizadas neste estudo foram preparadas com água ultrapurificada obtida a partir do sistema de ultra purificação Satorius Arium® Mini Ultrapure Water System.

As leituras das concentrações dos elementos foram realizadas no Espectrofotômetro de emissão óptica empregando plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES) iCAP PRO XP, Thermo Fisher. Para a análise foi preparado uma curva de calibração nas seguintes concentrações: 0,01 mg L⁻¹, 0,05 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 0,8 mg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹ a partir de um padrão puro de cada metal analisado. Para eliminar o efeito de matriz, foi utilizado uma solução aquosa com 5 % de ácido nítrico como branco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente estudo foram capturados 59 exemplares de peixes, sendo eles de sete (7) espécies diferentes: *Hypostomus strigaticeps* (Regan, 1908), *H. ancistroides* (Ihering, 1911), *H. plecostomus* (Linnaeus, 1758), *H. paulinus* (Ihering, 1905), *Hoplias malabaricus* (Bloch, 1794), *Geophagus* spp e *Astyanax* spp, ao longo dos três pontos de coleta no Rio Pirapó (Figura 2).

Figura 2: Número de exemplares capturados em cada ponto de coleta segundo a espécie. *H. ancistroides* (1), *H. strigaticeps* (2), *H. paulinus* (3), *H. plecostomus* (4), *Hoplias malabaricus* (5), *Geophagus* spp (6) e *Astyanax* spp (7).



Fonte: Elaborado pelos autores com base em Levin, Fox e Forde, 2012.

A Tabela 1 apresenta os dados biométricos a partir dos peixes coletados em diferentes pontos (P1, P2 e P3). Nesta análise foram utilizadas 38 espécies das 59 capturadas, sendo

descartar os exemplares de peixes que apresentavam algum tipo de alteração em sua estrutura física.

Tabela 1 – Biometria dos espécimes e Fator de condição relativo (Kn) para os exemplares capturados nos pontos P1, P2 e P3 do rio Pirapó/PR, 2020 – 2021.

P	Gênero / Espécie	Biometria			Comp (cm)
		Lt (cm)	Ls (cm)	Wt (g)	
3	<i>Hypostomus strigaticeps</i>	24,5	18,4	163,38	14
2	<i>Hypostomus strigaticeps</i>	18,7	11,5	26,17	24,5
3	<i>Hypostomus strigaticeps</i>	22,6	16,2	78,25	18,7
3	<i>Hypostomus strigaticeps</i>	13,9	10,2	19,97	22,6
3	<i>Hoplias malabaricus</i>	18,3	14,1	64,6	13,9
3	<i>Hoplias malabaricus</i>	22,9	16,5	106,26	15,1
2	<i>Hoplias malabaricus</i>	26,2	19,5	94,93	14,01
2	<i>Hoplias malabaricus</i>	25,4	17	157,4	24,2
1	<i>Hoplias malabaricus</i>	13,9	9,6	37,75	19,4
1	<i>Hoplias malabaricus</i>	10,6	7,1	12,49	22,7
3	<i>Hypostomus paulinus</i>	12	8,5	13,87	21
3	<i>Hypostomus paulinus</i>	9,2	6,8	8,28	22,1
3	<i>Hypostomus paulinus</i>	11	7,5	11,11	14,4
3	<i>Hypostomus paulinus</i>	22,5	15,5	87,44	13,1
3	<i>Hypostomus paulinus</i>	11,4	8	13,07	14,8
1	<i>Astyanax spp</i>	15,5	11,4	74,57	10,6
1	<i>Astyanax spp</i>	16	11,8	63,67	11,6
1	<i>Astyanax spp</i>	13,2	10,2	33,99	22,7
1	<i>Astyanax spp</i>	12,6	10,3	30,78	18,1
2	<i>Hypostomus plecostomus</i>	18,1	12,5	46,9	16,6
3	<i>Hypostomus plecostomus</i>	16,1	11,1	61,36	16,9
2	<i>Hypostomus plecostomus</i>	16,6	11,1	29,15	19,5
2	<i>Hypostomus plecostomus</i>	16,9	11,5	30,21	18,1
2	<i>Hypostomus plecostomus</i>	19,5	15,2	45,58	16,1
2	<i>Hypostomus plecostomus</i>	18,1	12,7	37,66	18,2
3	<i>Hypostomus plecostomus</i>	18,2	13,1	41,34	18
3	<i>Hypostomus plecostomus</i>	15	11	28,6	15
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	24,2	19,2	83,02	15,5
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	22,1	17,1	87,29	13
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	22,7	15,1	93,84	22,9
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	22,7	18,3	90,05	26,2
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	14,8	11,4	27,8	25,4
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	15,1	11,8	23,08	18,3
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	19,4	13,8	52,45	13,9
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	21	16,3	79	10,6
3	<i>Hypostomus ancistroides</i>	13,1	10,2	21,72	9,2

1	<i>Geophagus spp</i>	13,8	12,3	50,46	12
1	<i>Geophagus spp</i>	15,4	12,3	55,56	11,4

(P) ponto de coleta; (Ls) comprimento padrão; (Lt) comprimento total; (Wt) peso total; (Comp) comprimento.

Fonte: Elaborado pelos autores com base em Levin, et al. (2012).

A relação peso-comprimento descreve as formas de incremento nos diferentes estágios do ciclo de vida das espécies de peixes, tornando-se bom indicativo das atividades alimentares e reprodutivas. Adicionalmente, esta relação pode servir de base para comparar o grau de estresse ou diferentes condições ambientais entre peixes de ampla distribuição geográfica (LIMA et al., 2015; PEREIRA et al., 2010; FERNANDES et al. 2008).

As leituras dos elementos recuperados das amostras de tecidos dos espécimes deste estudo (músculo e brânquia) e sedimento nos três pontos de amostragem realizadas pelo método de ICP-OES podem ser observados na Tabela 2. Em negrito, estão destacadas as concentrações dos elementos que apresentaram concentrações superior ao limite máximo permitido pela Resolução CONAMA N° 357/2005 para corpos hídricos de água doce Classe II.

Tabela 2: Concentração (mg L⁻¹) dos elementos detectados por ICP OES em peixes e sedimento nos pontos de coleta do Rio Pirapó/PR, 2020-2021.

Elemento	Peixe						Sedimento (mg L ⁻¹)			LMR (mg L ⁻¹)*
	Músculo (mg L ⁻¹)			Brânquia (mg L ⁻¹)			P1	P2	P3	
	P1	P2	P3	P1	P2	P3				
Al	3,43	2,39	1,86	1,22	6,20	1,04	2,44	2,48	1,79	0,2
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,033
Hg	0,003	0,005	0,002	0,003	0,001	0,001	ND	ND	ND	0,002
Zn	0,600	0,257	0,432	0,513	0,151	0,773	1,59	1,33	0,464	0,025
Pb	0,015	0,013	0,014	0,013	0,002	0,007	0,661	0,623	0,009	0,033
Cd	0,001	0,001	0,001	0,0008	0,0003	0,0008	ND	ND	ND	0,01
Ni	0,009	0,007	0,008	0,0148	0,016	0,010	2,924	2,487	0,013	0,025
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,261	1,163	ND	0,2
Mn	0,076	0,081	0,095	0,26	0,08	0,60	6,8	6,5	0,5	0,5
Fe	1,368	1,179	1,6605	6,23	2,22	9,29	49,51	49,64	15,4	5,0
Cr	0,024	0,007	0,018	0,02	0,003	0,01	1,65	1,77	0,03	0,05
Cu	0,129	0,008	0,029	0,08	0,03	0,03	1,91	1,98	0,040	0,013

*Resolução CONAMA n° 357/2005; ND = Não Detectado; P = pontos de coleta; LMR = limite Máximo de resíduo. Em negrito, as concentrações acima dos LMR.

A partir dos resultados apontados pela análise da concentração de metais, é possível avaliar que há uma forte variação na concentração entre os diferentes elementos, destacando-se concentrações superiores ao LMR para 5 elementos no tecido dos peixes (Al, Hg, Zn, Fe e Cu) e nove dos 12 elementos registrados no sedimento (Al, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Fe, Cr e Cu), sendo que Al, Zn, Fe e Cu, encontrados em ambos, tecidos de peixe e sedimento. Este fato gera preocupação quanto ao nível de biodisponibilidade destes elementos no corpo hídrico, uma vez que a dinâmica do sequestro de metais divalentes é mediada pelo Equilíbrio de partição (EqP).

Nos tecidos de peixes foram encontradas concentrações para Al de 5,2 a 31 vezes superior e para os elementos essenciais Fe (1,3 – 1,7), Zn (6 – 31) e Cu (2,3 – 6,8) quando comparados ao LMR. Para o sedimento destacamos as concentrações dos metais pesados Pb

(20 vezes), Ni (116 vezes) e Cr (35 vezes) superiores ao LMR, enquanto para os elementos essenciais, valores superiores entre 3 – 9,8 para o Fe, 18,6 – 63,6 para o Zn e 3 – 152 para o Cu.

Apesar de Cu e Zn serem elementos essenciais aos organismos e serem facilmente metabolizados (Leite et al., 2017; Sures et al., 2017; PEREIRA et al., 2010), seus valores foram encontrados acima do permitido (Tabela 2), em todos os locais de coleta, estes valores podem estar relacionado a própria constituição do sedimento. Entretanto os elementos não essenciais, relacionados aos metais pesados Cr, Ni e Pb apesar de não ter sido detectado em concentrações elevadas nos tecidos dos peixes, apresentaram elevados valores no sedimento. Estes elementos são extremamente tóxicos, podendo ser encontrado na matéria orgânica (MO). O fato deste elemento estar em concentrações mais baixas que o permitido na legislação brasileira (CONAMA, 2005), demonstra baixa disponibilidade no corpo hídrico para as espécies analisadas.

Inúmeros estudos de campo têm sido realizados para determinar concentrações de elementos, principalmente metais pesados e avaliar o potencial bioacumulativo em tecidos de peixes, parasitas, sedimento e água (Leite et al., 2021a; Leite et al., 2021b; Leite et al., 2017; Sures et al., 2017; Pompêo et al., 2013). Neste estudo, porém, não foi possível evidenciar um padrão na distribuição das concentrações dos elementos nos tecidos de peixes e sedimentos nem nos fatores de bioconcentração entre as diferentes espécies de peixes. A ausência de padrões de distribuição das concentrações dos elementos recuperados nos tecidos dos peixes e sedimentos evidencia a existência de influências antrópicas interferindo no ambiente.

Concentrações elevadas de contaminantes inorgânicos encontrados em tecidos de peixes (brânquia e musculo) e sedimento podem estar associadas por intensas atividades agrícolas realizadas no ponto P1 (nascente) e ao fato desta área apresentar menor fluxo de água com predominância de processos de sedimentação e de partículas de pequeno tamanho que apresentam mais sítios de adsorção para os metais (ADAMOVIC et al., 2022; AKSHITHA et al., 2022; NGO-MASSOU et al., 2022; AHMED et al., 2021). Enquanto para os pontos P2 e P3 pode estar relacionado à proximidade ao maior centro urbano através de intensas atividades industriais e agrícolas. Ao confrontar as concentrações dos metais, superiores ao LMR com o tipo de incremento dos peixes analisados não é possível traçar uma correlação, o que demonstra que o nível de interferência antrópica nos pontos de coleta não se faz apenas por meio da presença elevada de metais, mas também por outros tipos de contaminantes como por agroquímicos e/ou lançamento de esgotos.

Nos organismos aquáticos a acumulação desses metais ocorre pela fase dissolvida e pela ingestão alimentar (LEITE et al., 2021b; POMPÊO et al., 2013), ou seja, as teias tróficas têm um papel importante na bioacumulação e carregamento desses metais, uma vez que diversos organismos bentônicos se alimentam de organismos presentes nesses sedimentos e posteriormente são consumidos por organismos como peixes e que estão em níveis tróficos superiores (BOTTÉ et al., 2010). Tanto no sedimento como nos peixes a detecção desses metais é usada para avaliar a qualidade do ecossistema aquático, por serem de difícil remoção mesmo no processo de autopurificação da água (MAKHAYA et al., 2022; NIMET et al., 2017).

A presença em abundância de contaminantes inorgânicos, principalmente metais, nos ambientes aquáticos leva ao desequilíbrio ambiental em vários aspectos, afetando não só o meio ambiente como também a saúde humana. Os metais essenciais (Fe, Cu e Zn) são importantes para a manutenção da saúde humana, porém seus excessos podem causar doenças

como câncer, infertilidade, doenças dos sistemas nervoso e esquelético entre outras (AKSHITHA et al., 2022; FRANCISCO et al., 2019). A presença de metais tóxicos, principalmente metais pesados possuem alto índice de toxicidade e em grandes concentrações podem causar inúmeras doenças, inclusive podendo provocar até a morte.

Apesar dos resultados aqui apresentados serem relevantes e responderem importantes questões a respeito dos níveis de contaminação e biodisponibilidade de contaminantes, análises de toxicidade, embora não sejam essenciais, são recomendadas. Isto porque a biodisponibilidade de metais não é necessariamente indicativa de toxicidade, pois condições ecológicas e fisiológicas podem modificar a extensão em que os organismos são expostos aos metais (XU et al., 2022; AUTHMAN, et al., 2015; JAYAPRAKASH et al., 2015).

5 CONCLUSÃO

Os dados obtidos revelam a presença de elementos contaminantes tanto do sedimento como nos tecidos das diferentes espécies capturadas, oriundos da ação antrópica, da agricultura, além do processo de urbanização. Existe a necessidade de estudos constantes e aprofundados quanto a biodisponibilidade de contaminantes inorgânicos, em especial, metais pesados na bacia hidrográfica do Rio Pirapó/PR afim de monitorar o nível de interferência antrópica nesta importante região biogeográfica, os quais possibilitem o desenvolvimento de políticas públicas direcionadas para evitar a contaminação ambiental por poluentes inorgânicos persistentes, a degradação da comunidade aquática e da qualidade da água utilizada para consumo.

Os resultados sugerem potencial toxicidade desses contaminantes pelas concentrações elevadas encontradas no tecido de peixe (músculo e brânquias) e no sedimento, muito superior ao limite máximo de resíduo à corpos hídricos classe II, segundo a resolução CONAMA 357/2005, tanto para os metais considerados essenciais (Fe, Cu e Zn) quantos para os considerados tóxicos (Pb, Ni e Cr). Representando assim uma ferramenta importante para o monitoramento de corpos hídricos.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processos nº 308505/2018-2 e 309838/2022-3), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e as contribuições de pesquisa do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação (ICETI), Universidade Cesumar (Unicesumar) e Universidade Estadual de Maringá (UEM). Por fim, agradecem ao financiamento através do Programa Pesquisa para o SUS: Gestão Compartilhada Em Saúde -PPSUS Edição 2020/2021 (FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-PR/SESA-PR/DECIT / SCTIE/MS / CNPq).

7 REFERÊNCIAS

ADAMOVIĆ, D. et al. Geochemical characteristics and estimation of groundwater pollution in catchment areas of Timok and Pek Rivers, Eastern Serbia: Determination of early-stage groundwater pollution in mining areas. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 16, p. 100719, 2022.

AHMED, F. T. et al. Characterization of arsenic contaminated groundwater from central Bangladesh: irrigation feasibility and preliminary health risks assessment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 100433, 2021.

AKSHITHA, V. et al. Evaluation of heavy metal contamination and human health risk using geo-statistical techniques in selected shallow hard rock aquifers of southwest India. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 19, p. 100812, 2022.

ALCÂNTARA, L. C. S. et al. Economia Solidária: estrutura de atuação e conhecimento da Cooperativa de Recicladores “Araras Limpa” de Araras/SP. **Desenvolvimento em Questão**, v. 18, n. 51, p. 355-368, 2020.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. et al. Monitoring microbial contamination of antibiotic resistant *Escherichia coli* isolated from the surface water of urban park in southeastern Brazil. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 100438, 2021.

ARISEKAR, U. et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals using geochemical normalization factors in the aquatic sediments. **Chemosphere**, v. 294, p. 133708, 2022.

AUTHMAN, M. M.N. et al. Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. **Journal of Aquaculture Research & Development**, v. 6, n. 4, p. 1-13, 2015.

BOTTÉ, Sandra Elizabeth; FREIJE, Ruben Hugo; MARCOVECCHIO, Jorge Eduardo. Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 210, p. 371-388, 2010.

CAMPOS, H. K. T. Evolution of income and per capita generation of solid wastes in Brazil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, p. 171-180, 2012.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 (RETIFICADA-AO FINAL)**, 2005.

DA GRAÇA, C. H.; SILVEIRA, H. Vulnerabilidade à contaminação das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Pirapó, Paraná. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 40, p. 175-190, 2020.

DE AMORIM, W. S. et al. Urban challenges and opportunities to promote sustainable food security through smart cities and the 4th industrial revolution. **Land Use Policy**, v. 87, p. 104065, 2019.

FAKHRADINI, S. S. et al. Spatial distribution, partitioning, ecological risk and source apportionment of potential toxic elements in water and sediments of the Hoor Al-Azim wetland and their bioaccumulation in selected commercial fish species. **Marine pollution bulletin**, v. 172, p. 112875, 2021.

FERNANDES, D.; BEBIANNO, M. J.; PORTE, C. Hepatic levels of metal and metallothioneins in two commercial fish species of the Northern Iberian shelf. **Science of the total environment**, v. 391, n. 1, p. 159-167, 2008.

FERNANDES, V. C. et al. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. **Journal of separation science**, v. 36, n. 2, p. 376-382, 2013.

FRANCISCO, L. F. V. et al. Metals and emerging contaminants in groundwater and human health risk assessment. **Environmental science and pollution research**, v. 26, p. 24581-24594, 2019.

GARNERO, P. L. et al. Assessment of exposure to metals, As and Se in water and sediment of a freshwater reservoir and their bioaccumulation in fish species of different feeding and habitat preferences. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 163, p. 492-501, 2018.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência & saúde coletiva**, v. 17, p. 1503-1510, 2012.

JAYAPRAKASH, M. et al. Bioaccumulation of metals in fish species from water and sediments in macrotidal Ennore creek, Chennai, SE coast of India: A metropolitan city effect. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 120, p. 243-255, 2015.

LEITE, L. A. R. et al. Proteocephalus macrophallus (Cestoda: Proteocephalidae) Infecting Cichla kelberi (Cichliformes: Cichlidae) as a Bioindicator for Trace Metal Accumulation in a Neotropical River from Southeastern Brazil. **Water Air Soil Pollut**, v. 232, p. 486, 2021a.

LEITE, L. A. R. et al. Patterns of distribution and accumulation of trace metals in Hysterothylacium sp. (Nematoda), Phyllodistomum sp. (Digenea) and in its fish host Hoplias malabaricus, from two neotropical rivers in southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 277, p. 116052, 2021b.

LEITE, L. A. R. et al. Heavy Metal Accumulation in the Intestinal Tapeworm Proteocephalus macrophallus Infecting the Butterfly Peacock Bass (Cichla ocellaris), from Southeastern Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, p. 670–675, 2019.

LEITE, L. A. R. et al. Contraecaecum sp. parasitizing Acestrorhynchus lacustris as a bioindicator for metal pollution in the Batalha River, southeast Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 836–840, 2017.

LIMA, D. P.; SANTOS, C.; SILVA, R. S.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. *Acta Amazonica*, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015.

LIZAMA, M. A. P.; F. E. S.; O. F. H.; M. L. H. A.; R. T. S.). Parasitos como bioindicadores. In PAVANELLI, G. C.; TAKEMOTO Ricardo, M. & EIRAS, J. D. C. (Eds.), PARASITOLOGIA - Peixes de água doce do Brasil (1st ed.). **EDUEM**, p. 115–134, 2013.

MAKHAYA, Z.; ODINDI, J.; MUTANGA, O. The influence of bioclimatic and topographic variables on grassland fire occurrence within an urbanized landscape. **Scientific African**, v. 15, p. e01127, 2022.

MODEL, K. J. et al. Organochlorinated and organophosphorus pesticides in the Pelotas river sediment. **Engenharia Agrícola**, v. 38, p. 124-134, 2018.

NGO-MASSOU, V. M.; KOTTÈ-MAPOKO, E. F.; DIN, N. Heavy metal accumulation in the edible crab Cardisoma armatum (Brachyura: Gecarcinidae) and implications for human health risks. **Scientific African**, p. e01248, 2022.

NIMET, J.; GUIMARÃES, A. T. B.; DELARIVA, R. L. Use of muscular cholinesterase of Astyanax bifasciatus (Teleostei, Characidae) as a biomarker in biomonitoring of rural streams. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 99, p. 232-238, 2017.

ORTEGA, P. et al. Use of cover crops in vineyards to prevent groundwater pollution by copper and organic fungicides. *Soil column studies*. **Chemosphere**, v. 303, p. 134975, 2022.

OVASKAINEN, O. et al. Long-term shifts in water quality show scale-dependent bioindicator responses across Russia—Insights from 40 year-long bioindicator monitoring program. **Ecological Indicators**, v. 98, p. 476-482, 2019.

PANDIYAN, J. et al. An assessment of level of heavy metals pollution in the water, sediment and aquatic organisms: A perspective of tackling environmental threats for food security. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 2, p. 1218-1225, 2021.

PEREIRA, P.; PABLO, H.; PACHECO, M. Vale the relevance of temporal and organ specific factor on metals accumulation and biochemical effects in feral fish (*Liza aurata*) under a moderate contamination scenario, ecotoxicology and Environmental Safety, v. 73, p. 805-816, 2010.

POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-104, 2013.

PRIYADARSHINI, I. et al. Water pollution reduction for sustainable urban development using machine learning techniques. **Cities**, v. 130, p. 103970, 2022.

RAO, N. S.; DINAKAR, A.; SUN, L. Estimation of groundwater pollution levels and specific ionic sources in the groundwater, using a comprehensive approach of geochemical ratios, pollution index of groundwater, unmix model and land use/land cover—A case study. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 248, p. 103990, 2022.

RAPPORT, D. J.; HILDÉN, M. An evolving role for ecological indicators: from documenting ecological conditions to monitoring drivers and policy responses. **Ecological indicators**, v. 28, p. 10-15, 2013.

SANTOS, C. C. A. et al. Centralidade e densidade em uma rede de logística reversa de embalagens de defensivos agrícolas. **Revista Alcance**, v. 26, n. 2, p. 221 – 228, 2019

SEMA – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. Bacias hidrográficas do Paraná. Curitiba: **Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2010**. Disponível em: http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf. Acesso em: junho. 2023.

SIDDIG, A. A. et al. How do ecologists select and use indicator species to monitor ecological change? Insights from 14 years of publication in *Ecological Indicators*. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 223-230, 2016.

SURES, B. et al. Parasite responses to pollution: What we know and where we go in ‘Environmental Parasitology.’ **Parasites & Vectors**, v. 10, p. 1–19, 2017.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc. **Office of Research and Development. Washington, D.C.**, January, 2005 (EPA-600-R-02-011), 121 p. 2005.

VIEIRA, C. E. D. et al. Multiple biomarker responses in *Prochilodus lineatus* subjected to short-term in situ exposure to streams from agricultural areas in Southern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 44-56, 2016.

VIEIRA, L. B. A Educação Ambiental frente à sociedade de consumo e a necessidade de sustentabilidade. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)**, v. 15, n. 4, p. 95-109, 2020.

XU, X. et al. Effects of sulfide availability on the metabolic activity and population dynamics of cable bacteria in freshwater sediment. **Science of The Total Environment**, v. 808, p. 151817, 2022.