

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

IRACEMA ALVES MANOEL DEGASPARI

Mercúrio em peixes Characidae (*A. altiparanae*) e em sedimentos
tropicais (ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem
biogeoquímica do metal tóxico

Piracicaba
2010

IRACEMA ALVES MANOEL DEGASPARI

Mercúrio em peixes Characidae (*A. altiparanae*) e em sedimentos
tropicais (ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem
biogeoquímica do metal tóxico

Dissertação apresentada ao Centro de Energia
Nuclear na Agricultura da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no
Ambiente

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ferreira

Piracicaba

2010

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Degaspari, Iracema Alves Manoel

Mercúrio em peixes Characidae (*A. altiparanae*) e em sedimentos tropicais (ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem biogeoquímica do metal tóxico / Iracema Alves Manoel Degaspari; orientador José Roberto Ferreira. - - Piracicaba, 2010.

84 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Bacia hidrográfica 2. Espectrometria 3. Isótopos estáveis 4. Lambari
5. Química ambiental 6. Sedimentologia fluvial 7. Uso do solo I. Título

CDU 550.47:543.42

*Aos meus pais Elenice e Ricardo,
pelo infinito amor e incentivo,
Aos meus irmãos e sobrinhos,*
Ofereço

*Ao meu filho Victor
E ao meu esposo Rafael
por todo o amor e companhia,*
Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo pela oportunidade.

Ao Prof. José Roberto Ferreira pela orientação, ensinamentos, apoio nesta minha formação e pela imensa amizade.

Aos professores que diretamente contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos Prof. Elias A.G. Zagatto, Boaventura F. dos Reis, Francisco José Krug, Maria Fernanda Giné Rosias. pela infraestrutura oferecida do Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

Aos Profs. Cássio H. Abreu Junior, Elisabeth de Nadai Fernandes, Plínio B. de Camargo, Regina T. R. Monteiro.

Aos técnicos Sheila W. Perdigão, Valdemir F. de Barros, Cleusa P. Cabral, Henriqueta Fernandes, Fabiana Fracassi.

A todas as funcionárias da biblioteca e da Pós-Graduação do CENA em especial à Marília R. Garcia Henyei, Cláudia M. Correa, Neuda Fernandes.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica pelo convívio e amizade, em especial à Alessandra, Andréia, Claudinéia, Gabriel, Mário, Milton, Paula, Tatiana e Tuane.

Ao Instituto de Pesca da Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo em especial à Prof. Katharina E. Esteves e ao Biólogo Msc. Cleber Valim Alexandre.

À CAPES pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Ao Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO), pelo apoio financeiro através do Projeto no: 333/2007; Agência Paulista de Tecnologia do Agronegócio - APTA, Pólo Centro Sul, Piracicaba, SP pela infra-estrutura de apoio nas atividades de campo e preparo de amostras.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

DEGASPARI, I. A. M. **Mercúrio em peixes Characidae (*A. altiparanae*) e em sedimentos tropicais (ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem biogeoquímica do metal tóxico**. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

Verificou-se a ocorrência dos teores totais e disponíveis de mercúrio nos sedimentos de fundo e em suspensão, e de mercúrio total em amostras de lambari (*Astianax altiparanae*) capturadas no ribeirão Guamium, bacia do rio Piracicaba, S.P. As concentrações foram correlacionadas aos diferentes usos dos solos limítrofes à bacia; pequena ocupação urbana com uso agrícola no distrito de Tanquinho (à montante), agrícola (médio-Guamium) e industrial (à jusante). Para tanto, foram conduzidas amostragens representativas do sedimento e da ictiofauna da bacia de drenagem nos períodos de seca e de chuva; (sedimento de fundo julho de 2008 e março de 2009) (sedimento em suspensão mar/2009); (peixes setem/2005 e fev/2006). As amostras de sedimentos de malha inferior a 0,063 mm foram solubilizadas em água-régia (3HCl + 1HNO₃), as amostras de peixe foram liofilizadas e digeridas em solução nitro-sulfo-perclórica, em sistemas abertos de decomposição. A determinação de Hg nos extratos foi conduzida por espectrometria de fluorescência atômica (AFS), estando o intervalo de concentração de Hg total nos sedimentos de fundo, para o período de seca, entre 0,040 a 0,105 mg kg⁻¹ Hg e disponível entre 0,018 e 0,064 mg kg⁻¹. Neste mesmo substrato, para o período de chuvas, esse teor apresentou concentrações entre 0,54 a 0,13 mg kg⁻¹ Hg e disponível de 0,010 a 0,052 mg kg⁻¹. Em relação aos sedimentos em suspensão (época chuvosa), os teores de Hg estiveram entre 0,040 a 0,120 mg kg⁻¹ e o disponível em 0,028 a 0,081 mg kg⁻¹. Para a ictiofauna, cujo comprimento variou de 44 a 135 mm, o teor de Hg esteve entre 0,18 e 1,90 mg kg⁻¹ Hg. Os valores de Hg encontrados nos substratos peixe e sedimentos (total e biodisponível) foram correlacionados com parâmetros físico-químicos do meio como, temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido da água. Para o sedimento, através dos valores de Eh e pH, construiu-se diagrama de estabilidade para o elemento mercúrio. Complementa-se a abordagem biogeoquímica do estudo, avaliando-se a influência do uso do solo no meio hídrico, através da determinação de $\delta^{13}\text{C}$ nos sedimentos amostrados ao longo da bacia hidrográfica.

Palavras-chave: Hg. Ribeirão Guamium. Sedimentos. Lambari. Variação espacial. $\delta^{13}\text{C}$.

ABSTRACT

DEGASPARI, I. A. M. **Mercury in Characidae fish (*A. altiparanae*) and tropical sediments (river Guamium, Piracicaba, SP): a biogeochemical approach of the toxic metal.** 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

There was the occurrence of total and available mercury in bottom sediments, suspended and total mercury in samples *Astyanax altiparanae* seizure in the river Guamium, Piracicaba river basin, SP. Concentrations were correlated to different uses land adjacent to the basin, a small urban and agricultural use, the district of Tanquinho (upstream) of the city of Piracicaba, agriculture (medium Guamium) and industrial (downstream). Representative sampling, of the sediment and the fish fauna of the drainage basin were conducted during periods of drought and rain, (bottom sediment in July 2008 and March 2009) (suspended sediment Mar/2009) (fish Septem/2005 and Feb/2006). Samples of sediment less than 0.063 mm mesh were dissolved in 3HCl with 1HNO₃, the fish samples were freeze dry and digested in solution, sulfo-nitro-perchloric, in open systems. The determination of Hg in the extracts was conducted by atomic fluorescence spectrometry (AFS), while the concentration range of total Hg in bottom sediments for the period of drought between 0.040 to 0.105 mg kg⁻¹ Hg and available between 0.018 and 0.064 mg kg⁻¹. In the same substrate, for the rainy season, this level showed concentrations between 0.54 to 0.13 mg kg⁻¹ Hg and available from 0.010 to 0.052 mg kg⁻¹. Regarding the suspended sediments (rainy season), the concentrations of Hg were between 0.040 to 0.120 mg kg⁻¹ and available in 0.028 to 0.081 mg kg⁻¹. For the fishes, whose length ranged 44-135 mm Hg content was between 0.18 and 1.90 mg kg⁻¹ Hg. Values of Hg found in fish and sediment substrates (total and bioavailable), were correlated with physicochemical parameters of the medium as, temperature, pH, conductivity and dissolved oxygen from the water. For the sediment through the values of Eh and pH, was constructed diagram of stability for the element mercury. Evaluating the influence of land use on the aquatic environment, through the determination of $\delta^{13}\text{C}$ in sediments sampled along the river basin.

Keywords: Hg. Ribeirão Guamium. Sediments. Lambari. Spacial variation. $\delta^{13}\text{C}$.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	08
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivos gerais.....	11
2.2 Objetivos específicos	11
3 REVISÃO DE LITERATURA	12
4 MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1 Área de estudo	18
4.2 Coleta de amostras	20
4.2.1 Água.....	20
4.2.2 Sedimentos de fundo.....	20
4.2.3 Sedimentos em suspensão	21
4.2.4 Ictiofauna.....	21
4.3 Procedimentos em laboratório.....	22
4.3.1 Água.....	23
4.3.2 Sedimentos de fundo.....	23
4.3.3 Sedimentos em suspensão	25
4.3.4 Ictiofauna.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Informações meteorológicas	28
5.2 Água.....	29
5.3 Sedimentos de fundo	34
5.4 Sedimentos em suspensão	43
5.5. Informações biogeoquímicas.....	45
5.6. Análise estatística dos dados	54
5.7 Ictiofauna.....	56
6 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Com o atual modelo econômico, a poluição ambiental e os índices de crescimento populacional - a crescente preocupação com a escassez hídrica num futuro próximo, é algo eminente. O estado de São Paulo possui uma intensa ocupação agrícola e industrial o que resulta, inevitavelmente, ao impacto das bacias hidrográficas, como a dos rios Tietê e Piracicaba, os quais drenam regiões de alto índice de desenvolvimento nesta unidade da Federação.

Dentre as substâncias ou compostos lançados ou carregados nos corpos d'água um dos que causam impacto do ponto de vista ambiental e de saúde, são os metais tóxicos, devido à sua capacidade de biomagnificação e bioacumulação. Nesta classe de elementos químicos, o mercúrio é considerado um dos mais tóxicos, sendo por isso muito pesquisado. Apesar desta realidade, muitos ecossistemas, sobretudo em países de clima tropical, ainda não foram caracterizados quanto à presença do elemento.

A microbacia hidrográfica do Guamium, cuja nascente localiza-se no Distrito de Tanquinho e a foz deságua a margem direita do Rio Piracicaba, estando totalmente enquadrada no município de Piracicaba, São Paulo (S 22° 49' 13", W 47° 38' 51" e S 22° 47' 52", W 47° 46' 23").

Faz-se importante mencionar que o referido ecossistema encontrava-se desprovido, em quase sua totalidade, de mata ciliar ou APPs (áreas de preservação permanente), submetido a diferentes tipos de uso do solo, sob ocupação agrícola, urbana e industrial. A importância de se estudar tal ambiente anteriormente a sua recuperação, já que recentemente, através de um projeto coordenado pela S.O.S. Mata Atlântica foi iniciado o plantio de mudas em toda extensão das áreas de APPs, para confrontar os dados antes e após recuperação da área, dentre outros motivos também por ser uma bacia de pequeno porte (microbacia) e de rápido tempo de resposta aos eventos de chuva, facilitando estudos exemplos do carregamento de substâncias químicas, já que as bacias são consideradas um reflexo do que ocorre em seus entornos.

A proposta aqui apresentada visa também contribuir para o cadastramento de informações junto a Agência Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, no sentido de caracterizar seus ecossistemas. Por isso utiliza também procedimentos normativos recomendados por este organismo, como o emprego de água régia para

a extração de metais em sedimento. Este estudo é parte do Projeto FEHIDRO n.º: 272/2008, intitulado “Águamium, (ribeirão Guamium, Piracicaba, SP), uma abordagem hidrogeoquímica, de poluição orgânica com vistas à sua recuperação”. Neste subprojeto objetiva-se verificar a ocorrência e distribuição de mercúrio, em uma bacia em elevado grau de deterioração. Os níveis de concentração de Hg encontrados na área de estudo podem ter origem tanto das atividades autóctones quanto alóctones, devido à inerente característica do ciclo biogeoquímico do metal, que possui significativo tempo de residência na atmosfera, como Hg⁰.

Assim, foram eleitos como substratos a serem analisados, os sedimentos de fundo e em suspensão, para os quais, além dos procedimentos normativos estabelecidos pela CETESB, foram submetidos à extração em meio de HCl 1.0 mol L⁻¹ a frio e, como representante da biota local, elegeu-se a espécie mais abundante, dentre as 33 de ocorrência na bacia, o lambari (*Astyanax altiparanae*). O procedimento amostral abrangeu toda a extensão da microbacia, nos períodos de seca e chuva, num total de aproximadamente 09 pontos. Nestes foram concomitantemente amostrados os sedimentos de fundo e também realizada a captura dos peixes, os quais estiveram distribuídos em toda extensão do corpo d'água, apresentando aumento de densidade populacional à jusante. Os sedimentos em suspensão, devido à complexidade envolvida, desde a coleta à obtenção do material sólido final, foram amostrados somente no período de cheia em pontos à montante, à jusante e em ponto intermediário da bacia.

Pelo uso predominante do solo limítrofe à bacia, com 80% de ocupação da área coberta com cana de açúcar, e a ausência de mata ciliar em sua área de entorno, utilizou-se um traçador geoquímico, objetivando-se avaliar a influência desta cultura sob o corpo d'água. Desta forma, foram efetuadas as determinações de $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras coletadas de sedimento de fundo e em suspensão. Além disso, foram procedidas nessas mesmas amostras as determinações de C e N, estabelecendo-se as respectivas relações C/N para os pontos amostrais.

Outras variáveis que expressam a qualidade da água foram também aferidas, como pH, temperatura, OD e efetuou-se ainda a construção do diagrama de estabilidade do Hg nos sedimentos, uma vez que este compartimento exerce influência na disponibilidade do metal para a biota. Neste processo, não se observou correlações entre o Hg e DOC na água intersticial do sedimento.

Além da verificação dos níveis de ocorrência de Hg no ecossistema em estudo objetivou-se determinar a existência de variação espacial do elemento na bacia em função do uso do solo, demonstrada pelas concentrações encontradas nos indicadores elegidos, sedimento e biota.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Analizou-se o teor de mercúrio no sedimento de fundo e em suspensão da microbacia hidrográfica do Guamium, como também na espécie *Astyanax altiparanae*, obtendo dados para o planejamento, visando uma gestão de modo mais racional dos recursos dessa e de outras microbacias semelhantes.

2.2. Objetivos específicos

Verificou-se a ocorrência e a distribuição de Hg total e disponível nos compartimentos avaliando-se em função aos diferentes usos do solo, ênfase à variabilidade espacial e temporal, em sedimentos e na biota da microbacia do ribeirão Guamium, selecionou-se uma espécie de peixe que ocorreu em toda a extensão deste corpo d'água, usada como bioindicador.

Esta proposta, sub-projeto de um programa de caracterização hidrogeoquímica amplo na referida bacia, financiado pelo FEHIDRO (Fundo Estadual de Recursos Hídricos), foi devotado ao estudo da ocorrência e o comportamento de elementos químicos tóxicos, com ênfase ao Hg que foi pesquisado em sedimentos e na ictiofauna.

3. REVISÃO DE LITERATURA

O crescimento populacional e o desenvolvimento econômico nas últimas décadas (FAO, 1991) e a falta de planejamento no que diz respeito ao uso sustentável dos recursos naturais, da água e do solo, exemplo do desmatamento que causa assoreamentos e diminuição da vazão de microbacias. Por esta razão a bacia hidrográfica tem que ser considerada como unidade fundamental para o planejamento do uso e conservação de recursos (BROOKS et al., 1991).

Do ponto de vista físico, microbacia é uma unidade geográfica delimitada por uma rede de drenagem (córregos) que deságua em um rio principal. A microbacia não se diferencia da definição de bacia hidrográfica, podendo ser classificada como uma pequena bacia associada à realização de programas de desenvolvimento sustentável. As microbacias hidrográficas são importantes mananciais para as bacias maiores. Em escala menor, o balanço hídrico de ecossistemas se completa na bacia hidrográfica (RANZINI; LIMA, 2002).

Os solos do estado de São Paulo em sua maioria são classificados como de alto potencial de erosão e somente 13,69% da área do estado ainda tem preservada a vegetação nativa (DAEE, 1999). Essas condições aliadas à falta de técnicas adequadas de preparo e conservação do solo se constituem nas principais causas dos processos erosivos. Como consequência, durante o período chuvoso, grandes quantidades de solos, matéria orgânica e insumos agrícolas são carregados para o leito dos cursos d'água, contribuindo para o aumento da concentração de nutrientes e da descarga sólida total nesses sistemas. Como isto pode ocorrer com o tempo, o assoreamento, que além de modificar ou deteriorar a qualidade da água, da fauna e da flora (CARVALHO et al., 2000), provoca o decréscimo da velocidade da água (CURI, 1993), resultando em redução da disponibilidade hídrica.

O impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes nos rios tem piorado a qualidade dos corpos d'água no Estado São Paulo que foi classificada como ruim e péssima para o abastecimento público em 27% dos pontos avaliados e para a vida aquática em 36% dos pontos avaliados, em 2002 agravando-se em 2003, quando dados indicaram um aumento para 32% e 37% respectivamente. A estiagem em São Paulo em 2007 diminuiu a pureza da água captada nos mananciais. A qualidade da água em 2007 oscilou entre regular e ruim - pior do que em 2006, quando a média ficou entre regular e boa, dados CETESB em 2007.

Neste sentido, diversos pesquisadores têm voltado seu interesse para a quantificação de poluição e dentro desta classificação os elementos químicos tóxicos, como os metais tóxicos tem sido de grande interesse na quantificação para medidas mitigatórias. Alguns estudos vêm demonstrando a importância da análise histórica das concentrações de metais tóxicos em águas superficiais, possibilitando o modelamento de emissões e deposição nas décadas passadas, para gerar estratégias de controle reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas relações com as atividades econômicas.

Dentre os metais tóxicos, um dos mais estudados é o mercúrio (Hg) (WHO, 1990), o qual apresenta propriedades mutagênicas (MANAHAN, 1994), caracterizado por possuir uma baixa pressão de vapor (0,16 Pa), sendo por isso facilmente volatilizado, em condições normais de temperatura e pressão, permitindo seu transporte a grandes distâncias (LINDBERG, 1998; MANAHAN, 1994). O mercúrio pode ser considerado um elemento de referência nas alterações do ambiente pela ação humana.

O mercúrio pode afetar os organismos diretamente através da acumulação no corpo ou indiretamente por transferência ao próximo nível trófico na cadeia alimentar. Com relação à toxicidade três formas químicas do metal merecem destaque, o mercúrio elementar, o inorgânico e o orgânico. Todas estas formas químicas sofrem transformações ambientais (HARRISON; De MORA, 1996).

Metais tóxicos como o mercúrio, não possui nenhuma função dentro dos organismos e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos. Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (MOHN, 1990).

As cadeias alimentares podem amplificar as concentrações de Hg e nestas os maiores valores são encontrados nos organismos predadores (topo das teias tróficas). Este fenômeno é muito melhor documentado em sistemas aquáticos.

Como os peixes geralmente ocupam o topo da cadeia alimentar no ambiente aquático, seu estudo fornece uma visão integrada desse ambiente. A alta concentração de mercúrio em peixes está relacionada com dois fatores principais: a poluição dos componentes do ambiente aquático (OLIVERO; SOLANO, 1998), e as peculiaridades na alimentação de cada espécie (CAMPBELL et al., 2003). Segundo estudos (IKIGURA; AKAGI, 1999), a acumulação do mercúrio nos peixes deve-se

principalmente à poluição dos sedimentos. O nível de tal acumulação aumenta significativamente quando o metal se encontra na forma de metil-mercúrio (ULRICH et al., 2001).

Os peixes, além de serem abundantes e diversificados, possuem larga distribuição geográfica e por isso, são muito utilizados na dieta humana como fonte de proteína. Um estudo específico a fim de determinar os níveis de Hg total na carne de peixes de expressão sócio-econômica e ambiental, 34,8% dos peixes analisados apresentou teores de mercúrio no tecido muscular maior do que $200,0 \text{ ng g}^{-1} \text{ Hg}$ (peso úmido) (EMBRAPA, 2004). O valor máximo estabelecido para consumo humano, pela legislação internacional e brasileira é de $500,0 \text{ ng g}^{-1} \text{ Hg}$ (peso úmido).

Pesquisas revelam que em peixes, de 60 a 95% do mercúrio total, em tecido muscular, ocorre na forma de metil mercúrio, a forma mais tóxica para o homem (WESTOO, 1966; CAPPON; SMITH, 1981; WHO, 1990; AKAGI et al., 1996).

A contaminação por mercúrio em lagos é um fenômeno global, não limitado a áreas com alto nível de mercúrio nas emissões locais. Estudos no hemisfério norte indicam que lagos, em áreas afastadas das fontes de mercúrio, têm sido contaminados por deposições atmosféricas com este elemento (BINDLER et al., 2001).

Muitos estudos no Brasil, a respeito de contaminação por mercúrio em ambiente de água doce, foram realizados na região Amazônica em áreas de garimpo (PORVARI, 1995; BRABO et al., 2000; LECHLER et al., 2000). Esses autores estudaram principalmente espécies de peixes que têm importância comercial ou são tradicionalmente consumidos por índios (ARTAXO et al., 2000).

Trabalhos recentes vêm demonstrando a contaminação por mercúrio em diversos ambientes. Altos índices desse metal foram encontrados no rio Botafogo, em Recife, devido ao lançamento de efluente industrial. Nas Baías de Guanabara e Sepetiba, no estado do Rio de Janeiro, foram observados altos índices de Hg nas águas marinhas e na biota, principalmente devido ao lançamento de efluentes industriais e domésticos. No Estado de São Paulo, demonstrou-se a presença de mercúrio nas águas do rio Mogi Guaçu, proveniente de lançamentos de resíduos industriais e agrícolas (AZEVEDO, 2003).

Foram identificados em peixes carnívoros, coletados no reservatório de Jurumirim - SP (bacia do Alto Paranapanema), altas concentrações de Hg $1,14 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ peso úmido e metilmercúrio $1,04 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ peso úmido (TOMAZELLI et al., 2007). A

concentração máxima permitida pela legislação brasileira para peixes predadores é de $1,00 \mu\text{g g}^{-1}$ peso úmido Hg (ANVISA, portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998).

Outros estudos determinaram presença de mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, no Estado de São Paulo (OLIVEIRA et al., 2007). Dois pontos analisados apresentaram elevadas concentrações de mercúrio, valores superiores ao de prevenção estabelecidos pelo órgão ambiental estadual, sendo este último ambiente afastado de fontes de contaminação e mesmo assim apresentou elevado teor de mercúrio, um provável transporte atmosférico do elemento.

Devido às características do ambiente o Hg pode estar sob diferentes formas químicas e sua distribuição e disponibilidade é controlada através dos ciclos atmosféricos e hidrogeoquímicos.

Devido às alterações do ambiente pelas diversas atividades humanas, vários trabalhos mencionam como indicativo de poluição o uso de traçador biogeoquímico, como o isótopo estável do Carbono $\delta^{13}\text{C}$ e do Nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$ (KORONTZI et al., 2000; SAVARD, 2010). O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica varia de forma previsível (a massa é constante ao longo de sua existência), conforme o elemento se move através dos variados compartimentos do ambiente (DAWSON; BROOKS, 2001) podendo inferir se o material presente nos sedimentos pode ter sido proveniente de plantas C_4 , por exemplo.

Apesar do conhecimento dos danos causados por contaminações com metais tóxicos, muitos lagos e represas não foram ainda pesquisados. Este sendo o caso típico da microbacia do Ribeirão Guamium, sub-bacia do Rio Piracicaba, com aproximadamente 7.000 ha, totalmente inserida no Município de Piracicaba - Estado de São Paulo, com potencial de uso de suas águas para consumo num contexto de escassez hídrica.

Drena uma típica região de plantio canavieiro, uma área moderadamente urbanizada, onde se insere o Bairro Tanquinho, e, no seu terço final, drena uma região urbanizada, até desaguar no Rio Piracicaba. Cabe ressaltar que o município apresenta 80% de sua área sob ocupação agrícola (principalmente cana-de-açúcar), 7% urbana e 7% remanescente florestal.

Segundo levantamento, 10 indústrias situam-se ao longo do Guamium, incluindo três fundições, três metalúrgicas e uma indústria siderúrgica, uma caldeiraria, uma fábrica de embalagens, uma de produção de aguardente e álcool.

Basicamente toda a área de preservação permanente da bacia encontra-se em não conformidade à lei (Código Florestal lei nº 4.772/65, alterado pelas leis nº 7.803/89 e nº 7857/89), ações de Recuperação Ambiental estão sendo iniciadas (Termo de Recuperação Ambiental nº 148/2002, protocolado em 27/12/2002). Encontra-se também em andamento um Projeto de Recuperação Florestal das Áreas de APPs no ribeirão Guamium (CNPq nº: 480 764/04-2).

Lima e Zakia (2006) estudaram dois córregos e observaram que tanto em termos comparativos entre os resultados das análises de água como em relação à resolução Conama (BRASIL, 2005), a cobertura florestal proporciona melhores condições para a conservação da qualidade da água. A conservação e recuperação das matas ciliares e o manejo sustentável de bacias hidrográficas afetam diretamente a qualidade e a quantidade de água, a manutenção do microclima da região e a preservação da fauna silvestre e aquática (INSTITUTO ESTADUAL DE FLORESTAS, 1994).

A poluição proveniente de efluentes domésticos, agrícolas e industriais tem sido um dos maiores fatores causadores do declínio de muitas espécies de peixes, podendo eliminar as espécies presentes, ou destruir seletivamente as mais sensíveis, de tal forma que algumas espécies são favorecidas em detrimento de outras (REASH; BERRA, 1987). Neste sentido, a influência do uso do solo sobre a ictiofauna pode ser considerável, devido a problemas de assoreamento, acidificação e perda da vegetação ripária (MAITLAND, 1995).

Em tal contexto os peixes Characiformes possuem estratégia de vida de forma bem evidente, exibindo uma divergência fenotípica adaptativa que não se iguala a nenhuma outra ordem animal (FINK; FINK, 1981). Estudos nas bacias hidrográficas brasileiras corroboraram sobre as estratégias reprodutivas apresentadas pelos Characidae (VAZZOLER; MENEZES, 1992).

Especificamente o gênero *Astyanax* BAIRD & GIRARD 1854 é o mais comum e diversificado da família Characidae e na área de abrangência da região neotropical. O gênero congrega aproximadamente uma centena de espécies e que são abundantes nas bacias hidrográficas brasileiras (GÉRY, 1977; GARUTTI; BRITSKI, 2000).

As espécies de *Astyanax* são muito resistentes em situações negativas, exemplo de ambientes alterados, são espécies primárias de colonização e se adaptam às condições ambientais com facilidade (ABES; AGOSTINHO, 2001).

Como o que se verificou no ribeirão Guamium a proporção das diversas espécies encontradas cerca de 50% delas pertencente à espécie *A. altiparanae* (ALEXANDRE, 2010) ao longo da extensão do ribeirão da cabeceira a foz e, por este motivo foi utilizada como bioindicador para determinação de concentração do teor de mercúrio e sua distribuição na biota ao longo do canal pelos diferentes usos do solo.

Diante desse quadro, um estudo mais detalhado dessa microbacia faz-se necessário, a fim de se obter dados para subsidiar o planejamento ambiental para um desenvolvimento mais racional desta e de outras bacias hidrográficas semelhantes, para oferecer melhores condições de vida às populações que vivem próximas a microbacia e para uso futuro de suas águas ao abastecimento.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

O projeto de pesquisa foi estruturado nas características da bacia do ribeirão Guamium, cuja maior parte do solo tem uso rural, com 5.477 ha (78% com cultivo de cana de açúcar), 491 ha de floresta remanescente e 243 ha de preservação permanente. As principais classes de solo encontradas na região são os latossolos e os argissolos. A parte urbana da bacia é mista, permitindo os usos residencial, comercial e industrial, a qual inclusive contém indústrias de grande porte (Figura 1).

As estações de coleta foram distribuídas ao longo do gradiente longitudinal do Ribeirão Guamium, compreendidas entre as coordenadas 22° 49' 13" S, 47° 38' 51" W e 22° 47' 52" S, 47° 46' 23" W.

Um receptor GPS foi utilizado para georeferenciamento das diferentes estações, referência "*datum*" Córrego Alegre para posicionamento das coordenadas e da altitude de cada estação de coleta.

Dados relativos à precipitação, para os meses de julho de 2008 e março de 2009, foram obtidos na Estação Meteorológica da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ-USP), localizada a uma Latitude de 22° 42' 30" S e 47° 38' 00" W; altitude 546 metros.

De acordo com Strahler (1957), a maior parte dos trechos da bacia pode ser classificada como sendo de 3ª ordem, em elevado grau de degradação ambiental (estações P2 a P8), ocorrendo apenas um ponto de 2ª ordem (P1). As estações P1 a P5 estão localizadas em região de cultivo de cana-de-açúcar com vegetação ripária arbustiva, onde predomina o gênero *Leucaena* sp. Observam-se manchas de eucalipto e pasto nas proximidades das estações P3 e P5. As estações P6 a P8 situam-se em área urbana sob influência de indústrias, residências e ocupações irregulares das áreas públicas, onde predomina o aporte de efluentes domésticos.

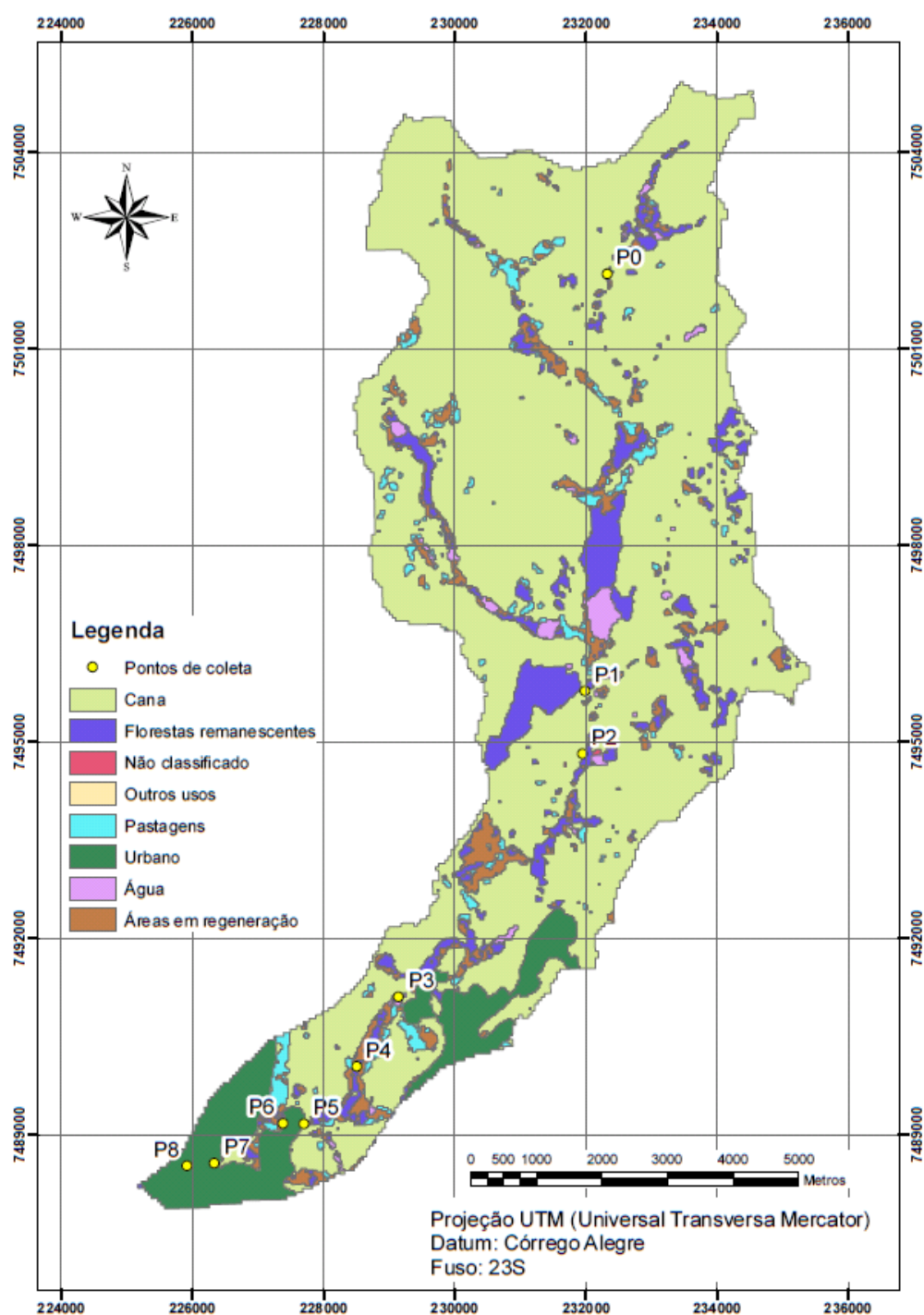


Figura 1 - Bacia hidrográfica do ribeirão Guamium, principais usos do solo e distribuição dos pontos de coleta ao longo do canal principal. P0 localiza-se próximo à nascente e P8, próximo à confluência com o rio Piracicaba. Esta bacia encontra-se totalmente inserida no município de Piracicaba - S.P.

4.2. Coleta de amostras

Ao longo de um ciclo sazonal foram procedidas amostragens de água superficial (aproximadamente 30 cm de profundidade), sedimentos (fundo e suspensão) e peixes, cujos protocolos empregados para cada um dos substratos são descritos a seguir.

4.2.1. Água

Amostras superficiais de água do ribeirão Guamium foram coletadas em julho de 2008 dados referenciados, como atividade pertencente a este projeto e em março de 2009. Parâmetros físico-químicos como pH, temperatura, Oxigênio Dissolvido (O.D.) e condutividade elétrica da água foram aferidos no campo. Para tanto, utilizou-se o equipamento Thermo Orion/modelo Orion 21 e o Oxímetro MicroElectro de Array YSI/modelo 95-10FT. Os períodos de seca e cheia foram definidos pelas médias de precipitação obtidas junto à Estação Experimental da ESALQ-USP (julho de 2008; março de 2009).

Ao longo de todos os pontos amostrais coletou-se amostras de água para proceder à determinação de Hg total, seguindo-se o procedimento preconizado por Tavares et al. (2003).

4.2.2. Sedimento de fundo

Com o uso de coletor constituído em aço inoxidável, coletou-se sedimento de fundo nos mesmos pontos estabelecidos para as amostras de água. Essa amostragem foi realizada em duas épocas no ano, a cada seis meses, sendo abrangidos os períodos de seca e de chuva. Os sedimentos foram coletados superficialmente na microbacia. Assim, aproximadamente 250 g de amostras foram introduzidas em embalagem plástica de 500 mL, contendo tampa. Estas eram acondicionadas a 4 °C até chegada ao laboratório.

Inicialmente, mediu-se os valores de pH e Eh das amostras respectivamente com eletrodo de vidro modelo pH M210 e eletrodo de platina MC3051Pt-9 (Radiometer Copenhagen), num intervalo de tempo de até 24 horas. Em seguida, as amostras foram armazenadas a -10 °C, para posterior extração da água intersticial

(TAVARES et al., 2003), determinações de Hg total e biodisponível e de isótopos de C e N, N total e %C.

Na água intersticial proveniente do descongelamento dos sedimentos procedeu-se a determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC).

4.2.3. Sedimento em suspensão

Foram coletados aproximadamente 50 L de água superficial por ponto amostral. Devido à laboriosa atividade envolvida no processo de obtenção do material particulado e também por se constituir a área de estudo em 03 zonas distintas, esse substrato foi, portanto, amostrado em três pontos representativos das respectivas áreas que compõem a microbacia.

As amostras foram armazenadas em embalagens plásticas com tampa com capacidade de 20 L, e mantidas sob refrigeração em câmara fria a 5 °C até separação das fases sólida e líquida.

4.2.4. Ictiofauna

A captura de peixes foi conduzida através de pesca elétrica (LOBÓN-CERVIÁ, 1991), com auxílio de Gerador HONDA, 1000W, 1-2A, CA. Este procedimento foi realizado na época seca (Setembro/2005) e chuvosa (Fevereiro/2006), em nove (9) estações ao longo do eixo longitudinal do Ribeirão Guamium.

Para a coleta, os operadores percorreram uma extensão de 50m no sentido jusante-montante, capturando os peixes que entravam no campo elétrico originado no interior do arco metálico de 1,0 m de diâmetro.

Este protocolo é parte de um projeto maior que foi conduzido no Ribeirão Guamium com apoio do CNPq e os detalhes da metodologia empregada podem ser verificados em Alexandre (2007).

A seguir os exemplares foram acondicionados em sacos plásticos e armazenados em isopor contendo gelo, sendo transferidos para laboratório, para posterior identificação e realização da biometria.

4.3. Procedimentos em laboratório

Os utensílios usados nas determinações da concentração de Hg foram descontaminados em 20% (v/v) HNO_3 por um período de 24 horas, seguido de lavagem abundante em água desionizada de alta resistividade (18,2 $\text{M}\Omega$). Os reagentes empregados nos processos de preservação, preparo de amostras e determinação dos analitos foram da marca Merck (ácido nítrico) e Synth (cloreto estanoso). Inicialmente, procedia-se a destilação do HNO_3 em sistemas aquecidos de quartzo, o que posteriormente mostrou-se desnecessário pelos níveis de concentração de Hg encontrados nas amostras de peixes e sedimento.

As pesagens foram conduzidas em balança analítica da marca Micronal S/A, modelo AB 204 (mín. 10 mg, máx. 200 g).

Para todos os substratos o mesmo sistema analítico foi empregado nas determinações de Hg, sendo o carregador compatível à matriz de solubilização das amostras. O cloreto estanoso (SnCl_2) foi sempre empregado na concentração de 2% m/v em meio de HCl. Para purificação desta solução fazia-se borbulhar argônio durante 15 minutos.

Os padrões de Hg^{+2} foram preparados por meio de diluições de solução de trabalho de 10 mg L^{-1} de Hg, sendo esta preparada à partir de uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} HgCl_2 . Estes eram preparados e utilizados por período máximo de 24 horas, procedimento adotado por ocorrer diminuição da concentração de Hg em função do tempo.

Para as determinações usou-se o detector de Fluorescência atômica de vapor frio, modelo Merlin (AFS). A configuração analítica empregada encontra-se na Figura 2. O software usado foi o proveniente do sistema Avalon.

A calibração do equipamento foi efetuada, em geral, usando-se concentrações compreendidas entre 0 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}\text{Hg}$.

Para exatidão analítica e comparação dos resultados obtidos dos teores de mercúrio total dos sedimentos de fundo e em suspensão foi utilizado o Material Certificado de Referência (CRM) WQB-1. Para os peixes, o Material Certificado de Referência (CRM) DORM-2, "Dogfish Muscle", National Research Council, Canadá.

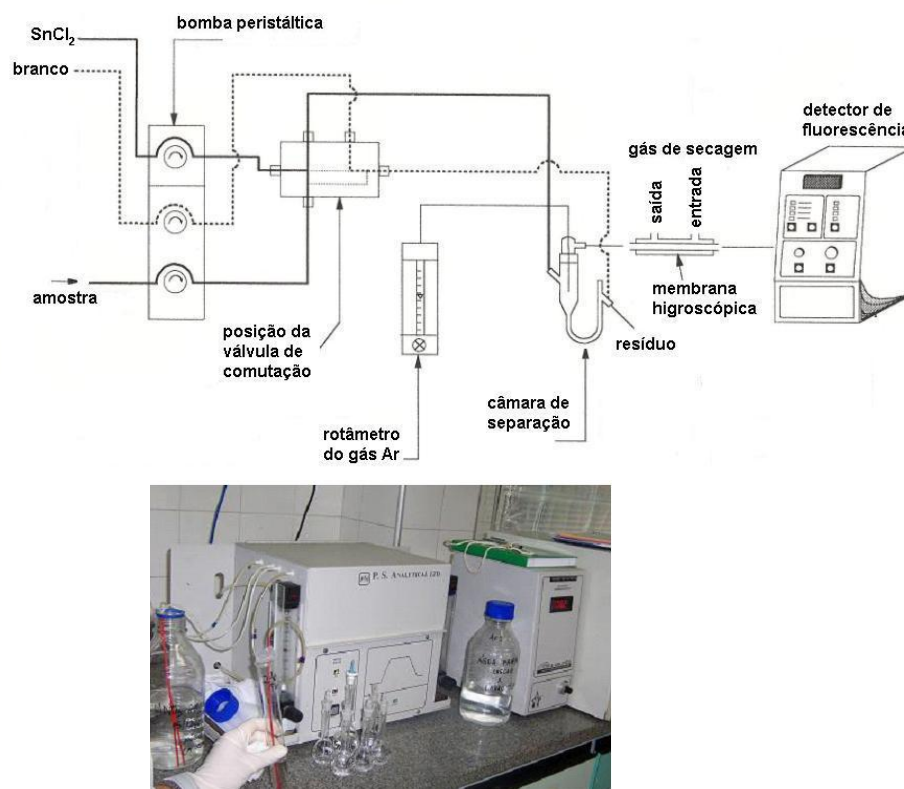


Figura 2 - Diagrama de fluxo do sistema usado para determinações de Hg nos diferentes substratos

4.3.1 Água

As amostras de água foram analisadas em relação aos teores de Hg total por espectrometria de fluorescência atômica, conforme descrito anteriormente (TAVARES et al., 2003).

4.3.2 Sedimento de fundo

Em laboratório efetuou-se o descongelamento das amostras de sedimento, obtendo-se a separação da água intersticial das partículas sólidas (FERREIRA; VIEIRA, 1991).

Para a determinação do carbono orgânico dissolvido (DOC), as amostras foram filtradas em filtro Whatman, tipo GF/F, sendo este previamente calcinado a 550 °C por um período de duas horas. Assim, foram filtrados aproximadamente 20

mL de amostra e transferidas para frascos de quartzo, que também foram calcinados nas mesmas condições dos filtros GF/F. As amostras foram preservadas em 1% (v/v) HNO_3 , armazenando-as no escuro sob refrigeração. O carbono inorgânico dissolvido da amostra foi eliminado adicionando-se 200 μL de solução 2,0 mol L^{-1} HCl , submetendo-se as amostras a borbulhamento. Posteriormente, a amostra foi levada à queima e o carbono na forma de gás (CO_2) foi medido pelo sensor infravermelho, através do analisador de carbono total Shimadzu, modelo TOC-5000.

As amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente ou em estufa a 35 °C (± 2 °C). Cuidados foram observados para se evitar perdas de mercúrio por volatilização.

Após secagem, as amostras foram destorroadas com uso de almofariz e peneiradas, inicialmente em malha de 0,8 mm e em seguida em peneira de 0,063 mm. Para as extrações dos teores totais de mercúrio empregaram-se as frações menor ou igual a 0,063 mm.

O Hg foi analisado para verificar os teores totais e biodisponíveis presentes nos substratos, através de digestão deste material em meio de solução de água régia e em solução 1,0 mol L^{-1} de HCl respectivamente (MOZETTO et al., 2001; TAVARES et al., 2003).

Extratos e soluções padrão de mesma matriz foram analisados conjuntamente em espectrômetro de fluorescência atômica (AFS) equipado com detector de Hg Merlin, fabricado pela PSAAnalytical.

Como gás de arraste empregou-se Ar, meio onde a atenuação da luz emitida (fluorescência) é minimizada. Para o cálculo das concentrações utilizou-se a altura de pico, sendo o Hg reduzido a Hg^0 em linha, através de solução 2% (m/v) SnCl_2 . O carregador empregado para cada uma das situações também constituído de mesma matriz da amostra.

Para abertura das amostras quanto aos teores totais de Hg, foram utilizados aproximadamente 300 mg de sedimento e adicionados 4 mL de água régia, procedendo-se a digestão em sistema aberto à temperatura de 120 °C por um período de 2 h. Os tubos foram acondicionados em bloco digestor modelo TE 040/25 (Tecnal, Piracicaba/SP) com capacidade para 40 unidades.

Durante o processo resfriavam-se as amostras adicionando 8 mL de água, aumentando novamente a temperatura. Detalhes deste procedimento estão descritos em Tavares et al. (2003). O Hg disponível foi extraído em meio de HCl , 1

mol L⁻¹, que foi submetido a agitação por um período de aproximadamente 12 h (MOZETTO et al., 2001).

4.3.3 Sedimento em suspensão

A separação do sedimento em suspensão foi procedida através de sedimentação da amostra na própria câmara fria, por um período de aproximadamente 15 dias. A seguir, após redução do volume feita por sifonamento, transferiu-se as amostras para tubos de centrífuga de capacidade de 250 mL, centrifugando-se as amostras a 10.000 r.p.m em centrífuga Beckman JH2. O material particulado era então agrupado em tubos de 50 mL, sendo centrifugado a seguir na mesma centrífuga, empregando-se rotor modelo JA20, de menor capacidade. Este protocolo tendo sido adotado anteriormente (FRANÇA et al., 2010), Posteriormente, as amostras foram secas a 30 °C, por um período de 24 horas.

Essas amostras foram submetidas à determinação do teor total de Hg e também à determinação da composição elementar (%C e %N) e isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$). Para isso, foram subsequentemente moídas, transferindo-se 10 mg para cápsulas de estanho. A pesagem das amostras sendo realizada em balança analítica marca Sartorius, modelo MC 5. Posteriormente, encaminhadas para um analisador elementar (Carlo Erba, modelo EA 1110) acoplado a um espectrômetro de massa Finigan Delta Plus. Os resultados são obtidos por comparação aos padrões PeeDeeBelamite-C, e Nitrogênio atmosférico-N.

Adotou-se posteriormente tanto para os sedimentos de fundo como em suspensão uma extração semi-sequencial para otimizar o material coletado. Fez-se primeiramente a extração com uso de HCl 1 mol L⁻¹. O material que esteve retido no frasco tipo falcon após centrifugação (5000 rpm) foi lavado com água destilada e, por processo de sifonamento, com uso de seringa e tubinho de polipropileno, retirou-se esta água após a decantação e o material sólido foi transferido para tubo de digestão e submetido a digestão total.

4.3.4 Ictiofauna

Realizou-se a identificação das espécies de peixes coletadas com base em Britski (1972) e Britski et al. (1986) e com ajuda de especialistas do Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo.

Foram identificadas um total de 37 espécies de peixes, sendo *Astyanax altiparanae* (lambari) a mais abundante e representativa, ocorrendo por toda a extensão da microbacia do ribeirão Guamium distribuídas em diferentes frequências ao longo dos pontos de coleta. Após coleta, tanto nesta espécie como nas outras, a biometria dos exemplares quanto ao comprimento total (Lt) em milímetros e peso total (Wt) em gramas foi realizada. Em seguida os animais foram eviscerados e logo após, retiradas as gônadas para determinação do sexo de cada indivíduo, dados protocolados em Alexandre, 2007.

De um total de aproximadamente 500 indivíduos coletados desta espécie, foram inicialmente selecionados 102, os quais tiveram os dados biométricos aferidos, foram distribuídos por local de amostragem e feita a separação por sexo da sub-amostra. Os espécimes foram individualmente armazenados em sacos plástico tipo bag (ziploc), sendo mantidos refrigerados (-10 °C) até o preparo das amostras.

O congelamento inicial, além da finalidade de preservar, faz-se necessário ao processo subsequente, conhecido como liofilização. Este processo foi realizado em liofilizador SNL216V, modelo Modulyo D, equipado com bomba de vácuo modelo VLP200, Thermo Electron Corporation, EUA. Esta operação foi realizada por um período de seis dias, armazenando-se o tecido em dessecador até solubilização das amostras.

Para a determinação da umidade foram selecionados alguns exemplares, pesando-se os mesmos individualmente, antes e após o processo de liofilização. Em geral, peixes possuem ao redor de 20% de umidade. Para esta avaliação tomou-se o cuidado de se excluir, com uso de bisturi, cabeça, nadadeiras, ossos e escamas. Valores dessa variável são apresentados em resultados (Tabela 18).

Faz-se importante mencionar que a eliminação da umidade constitui-se em etapa essencial do preparo de amostras, sobretudo para a moagem criogênica, como adotado neste protocolo. Neste trabalho houve necessidade de se realizar a liofilização uma segunda vez, devido a primeira tentativa ter sido avaliada pela

aparência das amostras. Detalhes dos inconvenientes surgidos devido a isso serão abordados na discussão dos resultados analíticos.

Previamente à solubilização foram processadas as amostras de peixe por moagem criogênica e também por maceração em almofariz de porcelana com a adição de nitrogênio líquido. O moinho empregado foi o Model 6800 Freezer mill (SPEX, Metuchen, NJ, USA). Nas duas opções a finalidade era a obtenção de fração homogênea e de menor granulometria.

A seguir foram pesadas aproximadamente 100 mg do material biológico, transferindo-se para tubos de digestão. Os tubos foram acondicionados em bloco digestor modelo TE 040/25 (Tecnal, Piracicaba/SP) com capacidade para 40 unidades. Aos tubos de digestão foram acopladas estruturas vítreas conhecidas como dedo frio, cuja finalidade consiste em favorecer a condensação das soluções, evitando-se perdas do analito ao tempo que favorece a eficiência de extração, para posterior determinação em AFS, empregando-se como mistura digestora, HNO_3 , H_2SO_4 e HClO_4 , preconizado na metodologia de Akagi et al. (1996).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As coordenadas geográficas dos pontos de coleta da área amostral do P0 ao P8 do ribeirão Guamium, Piracicaba-SP foram inseridas na Tabela 1, como também latitude, longitude e a distância destes pontos em relação à nascente.

Tabela 1 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrais no ribeirão Guamium, bacia do rio Piracicaba

Pontos de coleta	Latitude	Longitude	Altitude (m)	Distância da nascente (km)
0	22° 33.973'S	47° 36.171'W	674	2,5
1	22° 37.416'S	47° 36.432'W	578	8,6
2	22° 37.934'S	47° 36.465'W	551	9,5
3	22° 39.914'S	47° 38.140'W	531	13,8
4	22° 40.485'S	47° 38.522'W	529	15,0
5	22° 40.949'S	47° 39.000'W	521	16,1
6	22° 40.943'S	47° 39.189'W	520	16,3
7	22° 41.262'S	47° 39.805'W	498	17,2
8	22° 41.281'S	47° 40.048'W	478	17,4

5.1 Informações meteorológicas

No período de seca (julho de 2008), a temperatura média registrada no Posto Meteorológico da ESALQ-USP foi de 18,1°C e no período chuvoso (março de 2009), 25,1°C. A precipitação foi de 0,0mm e 125,1mm, respectivamente em cada estação climática (Tabela 2).

Tabela 2 - Dados meteorológicos para julho de 2008 e março de 2009, obtidos no Posto Meteorológico da ESALQ-USP, Piracicaba, SP

Ano	Mês	Insolação	Precipitação	Umidade	Temperatura máxima	Temperatura mínima	Temperatura média
		h/d	mm	%	°C	°C	°C
2008	jul.	8,7	0,0	66	26,7	9,8	18,2
2009	mar.	6,9	125,1	79	30,8	19,4	25,1

5.2 Água

Os valores das variáveis físico-químicas da água para os períodos de estiagem e de chuvas estão nas Tabelas 3 e 4. A variação da condutividade para o ribeirão na época chuvosa esteve compreendida entre $12 \mu\text{S cm}^{-1}$ para P0 (área agrícola urbana) e $167 \mu\text{S cm}^{-1}$, em P8 (área urbana industrial). Observa-se assim um incremento de dez vezes na condutividade da água superficial no sentido montante-jusante, indicativo do carreamento de nutrientes para o corpo d'água com o aumento da área de drenagem.

Os valores de pH se elevaram neste mesmo sentido, com ênfase ao período das águas. No P0 (área agrícola urbana) o pH esteve ácido (5,50), ligeiramente ácido (5,9) em P4 (área agrícola) e mais próximo à neutralidade (6,6) nos pontos P7 e P8 (área urbana industrial). As diferenças verificadas nas variáveis são indicativas de processos de perda de nutrientes, dentre estes, as bases trocáveis dos solos, uma possível consequência da inexistência das APPs, zonas vegetais de proteção das bacias.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos da água superficial medidos (no campo) na microbacia do ribeirão Guamium em julho de 2008

Pontos de coleta	pH	O.D. (%)	Temperatura da água (°C)
P0	5,55	92,5	19,6
P1	6,03	123	16,4
P2	6,25	94,8	19,6
P3	6,44	110,6	17,6
P4	5,89	30,5	22,4
P5	6,24	109,2	17,5
P6	6,42	112,2	17,6
P7	6,63	94,8	18,2
P8	6,61	89,9	18,4

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos da água superficial, (medidos no campo) na microbacia do ribeirão Guamium em março de 2009

Pontos de coleta	Temperatura °C	O.D. (mg/L)	O.D. (%)	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
P0	28,0	3,56	45,4	6,03	12,2
P1	23,5	3,17	92,5	6,43	77,4
P2	27,9	4,42	92,5	6,67	96,4
P3	26,7	4,70	92,5	6,89	111,1
P4	32,0	1,95	27,0	6,04	53,9
P5	27,5	4,13	52,0	6,62	127,4
P6	27,0	4,21	52,7	6,76	126,2
P7	27,0	3,33	41,5	7,03	159,3
P8	27,0	3,64	45,9	7,33	167,4

Medidas de pH da água do ponto zero (P0) e do ponto quatro (P4) mostraram-se mais ácidos que o restante dos outros pontos, nas duas épocas de coleta. O P7 e P8 apresentaram pH acima de 7,00, na estação das chuvas, Tabela 4.

A temperatura da água variou de 17,5 a 22,4 °C no período de seca e de 23,5 a 32 °C no período de cheia.

A interação entre metais, como o Hg e a matéria orgânica dissolvida (DOC) tem sido de extrema importância para o entendimento da toxicidade, da biodisponibilidade e do transporte em águas naturais. Sabe-se que tanto carbono orgânico particulado como carbono dissolvido desempenha significativo papel no ciclo biogeoquímico do Hg, no que se concerne aos ambientes aquáticos. Esta interação ocorre também para algumas formas de N e P. Considera-se que o uso do solo seja um fator indutor para o aumento tanto de N, quanto de CO₂ na atmosfera sendo introduzidos nos ecossistemas aquáticos quando da precipitação atmosférica (PORCAL et al., 2009).

Estudos relacionados à disponibilidade de Hg e a presença de carbono orgânico dissolvido (DOC) têm demonstrado que o DOC atua como controlador da biodisponibilidade de Hg⁺² para o processo de metilação. Quanto maior a concentração de DOC na água, menor a biodisponibilidade de Hg, sendo este fenômeno mais pronunciado sob pH próximo à neutralidade do que sob condições ácidas (BARKAY *et al.*, 1997; CAI *et al.*, 1999; FITZGERALD; LYONS, 1973). Os autores concluíram que 50-60% do Hg presente em águas costeiras devem estar associados à matéria orgânica e/ou material particulado em suspensão, portanto para a compreensão do comportamento do Hg em águas costeiras é necessário não só conhecer sua especiação e biodisponibilidade como também realizar uma caracterização da matéria orgânica dissolvida.

A alta concentração de DOC presente na água intersticial e os valores de pH dos sedimentos do ribeirão Guamium (Tabela 5) na estação chuvosa, como P1 e P2 (área urbana agrícola), P4 (área agrícola) e P6 e P7 (área urbana industrial), corroboram para as baixas concentrações de Hg encontrada nas águas superficiais na área experimental.

Os parágrafos anteriores, somados aos dados da literatura e de resultados experimentais obtidos nesta pesquisa, evidenciam a importância do sedimento na disponibilidade do Hg para a coluna d'água e conseqüentemente para a biota o que nos faz entender que a avaliação da qualidade de um ecossistema aquático deva considerar também a qualidade do compartimento sedimento (SILVÉRIO; FONSECA 2005).

Tabela 5 - Intervalo de concentração e valores médios de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC) mg L^{-1} C na água intersticial de amostras de sedimento de fundo coletado na microbacia do ribeirão Guamium (março de 2009)

PONTOS	DOC Máximo	DOC Mínimo	Média	cv (%)
P0	18,95	13,82	$15,13 \pm 0,31$	1,47
P1	66,28	61,70	$62,17 \pm 0,31$	0,93
P2	104,94	77,68	$89,10 \pm 0,05$	0,12
P3	11,57	9,12	$10,34 \pm 0,02$	0,28
P4	161,12	148,16	$148,02 \pm 0,49$	1,28
P6	64,44	33,72	$43,71 \pm 0,21$	1,04
P7	64,58	61,86	$61,19 \pm 0,60$	1,82
P8	14,48	14,28	$9,90 \pm 0,02$	0,44
BRANCO	1,15	0,816	$1,16 \pm 0,03$	1,38

Observa-se também na Tabela 5 os baixos valores encontrados para o branco, indicando a eficiência do protocolo utilizado no preparo do material empregado, pela calcinação dos filtros GF/F e higienização dos frascos de quartzo.

Os valores de Eh e pH aferidos nos sedimentos, através de medidas diretas com eletrodos específicos, designam as condições ambientais vigentes nas amostras deste compartimento em relação à estabilidade esperada para suas interações na microbacia. O uso do diagrama de estabilidade foi empregado para a estação chuvosa (Tabela 6) indicando para os diferentes tipos de usos dos solos limítrofes aos pontos amostrais a prevalência do metal em sua forma elementar, como Hg^0 , (Figura 3).

Tabela 6 - Eh (V) e pH dos sedimentos de fundo do ribeirão Guamium (março de 2009)

Pontos de coleta (mar2009)	Eh (V)	pH do sedimento de fundo
P0	+ 0,102	6,33
P1	- 0,150	8,14
P2	+ 0,294	6,81
P3	+ 0,349	6,79
P4	+ 0,087	6,43
P6	+ 0,128	7,11
P7	- 0,039	7,61
P8	+ 0,118	7,33

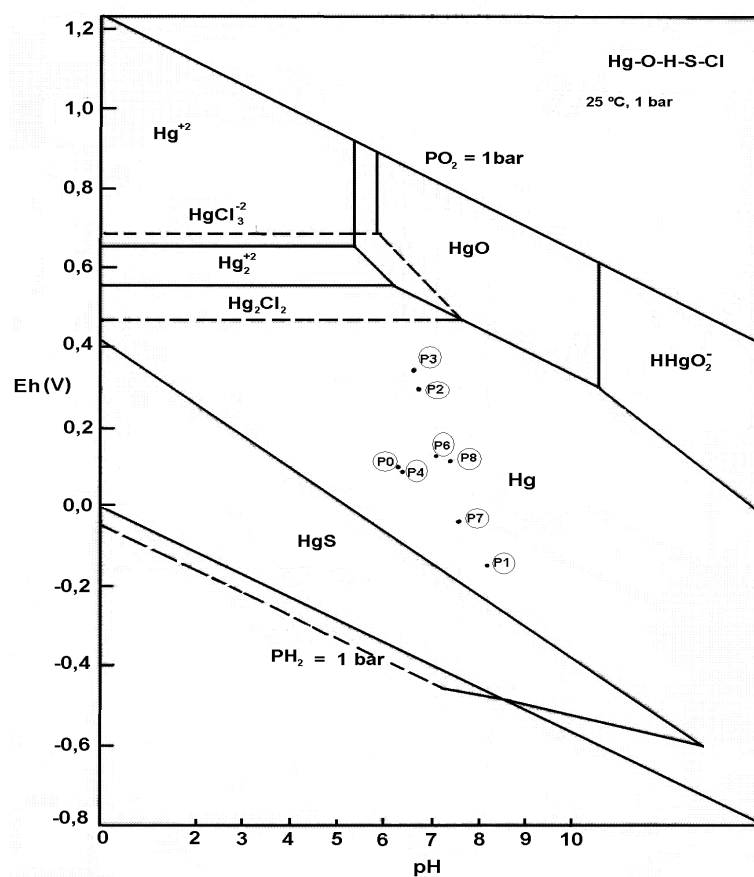


Figura 3 - Medidas de Eh (V) e pH dos sedimentos de fundo do ribeirão Guamium na estação das chuvas, março de 2009, inseridos no diagrama de estabilidade do Hg

Através do diagrama de estabilidade do elemento verifica-se a ocorrência do metal em sua forma natural, como Hg^0 (extremamente volátil) o que pode ser uma das explicações para a não ocorrência de correlações entre o Hg e o DOC na água intersticial do sedimento, como preconizado na literatura (MOUNIER *et al.*, 2001; LU; JAFFE, 2001).

5.3 Sedimentos de Fundo

A importância e as razões de se verificar a presença de Hg neste compartimento, subdividido em sedimento de fundo e em suspensão, estão resumidamente expostas a seguir. Observa-se que pelas características da microbacia do Guamium, em que o volume de água em períodos sazonais de seca e chuva variam significativamente, no entanto dificuldades foram encontradas na coleta do sedimento de fundo na estação de chuvas e na coleta do sedimento em suspensão no período seco.

Na época de seca, o acesso aos pontos de coleta foi facilitado pela escassez de água. Entretanto, na época de chuvas, pouca quantidade de amostra estava disponível, sobretudo pela ocorrência de rochas superficiais e o volume excessivo de água também um obstáculo à coleta de amostras.

As principais fontes naturais de metais para os ecossistemas aquáticos são o intemperismo das rochas e a erosão dos solos. A concentração média de mercúrio na crosta terrestre é de $56 \text{ ng g}^{-1} \text{ Hg}$, existindo na biosfera sob as formas inorgânicas e orgânicas, sendo essas últimas as mais tóxicas (WEDEPOHL, 1995). As principais fontes de metais para os rios pela ação antrópica provém da atividade industrial, do efluente doméstico e do uso de defensivos e fertilizantes agrícolas.

O comportamento de metais é influenciado pelas características físico-químicas do meio. Os metais podem ser rapidamente adsorvidos pela matéria em suspensão e se depositar no leito do rio passando a fazer parte do sedimento de fundo (SUNG, 1995).

Desta forma, parâmetros físico-químicos, como a porcentagem de carbono (%C), condutividade, pH, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica podem auxiliar o entendimento da dinâmica de cátions metálicos, como o mercúrio, (LEE *et al.*, 1992; BROMAN *et al.*, 1994), DOC, STS (sólidos totais em

suspensão). Por essas razões coletou-se sedimentos de fundo e em suspensão do ribeirão Guamium e aferiu-se parâmetros físico-químicos do meio comparando-se à concentração de Hg dos sedimentos.

Os teores de Hg total na época de seca variaram de 36 a 104,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg, com aumento espacial do elemento ao longo do canal, à medida que se aproxima da área industrializada e urbanizada (Tabela 7). Concentrações estas abaixo dos valores preconizados pelo órgão estadual ambiental (CETESB), para solos, estabelecido como 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg.

Os resultados obtidos dos teores de Hg total na época chuvosa estiveram compreendidos entre 48 e 134 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg observando-se uma tendência ao aumento nas concentrações do elemento no sentido rio abaixo, e certa estabilidade da ocorrência do elemento na zona agrícola da bacia (Tabela 8). As concentrações mais elevadas de Hg são verificadas na região da foz, onde se concentram as atividades urbana e industrial. Dados anteriores levantados na bacia do Piracicaba indicaram concentrações de Hg no sedimento na época chuvosa entre $33 \pm 17 \mu\text{g kg}^{-1}$ Hg e na época seca em $106 \pm \mu\text{g kg}^{-1}$ (FOSTIER et al., 2005).

A escolha dos sedimentos para avaliar a ocorrência e os níveis de mercúrio na microbacia do Guamium, deve-se ao fato do reconhecido papel deste substrato, como fonte e depósito de espécies químicas metálicas nos ecossistemas aquáticos. Além disso, atuam na ciclagem biogeoquímica dos elementos, reciclagem de matéria e fluxo de energia (GATTI, 1997). O sedimento de fundo encerra um histórico do Hg no ambiente, possibilitando avaliar a contaminação antropogênica do sistema estudado. Em geral, neste substrato as concentrações de Hg são variáveis em ampla faixa (ULRICH et al., 2001).

Muito embora não se disponha de dados relativos às concentrações de Hg nos solos limítrofes desta microbacia e nem de informações relativas ao seu uso por outras atividades, o gradiente de concentração de Hg neste compartimento indicou variabilidade espacial, crescente, na área urbanizada industrial como esperado (OLIVEIRA, et al. 2007).

Dados na literatura referentes ao rio Acre, considerado ambiente não contaminado, em relação ao metal, indicam teores de Hg total nos sedimentos de fundo semelhantes aqueles encontrados neste trabalho, de 18 a 184 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg, média de 58 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (MASCARENHAS et al., 2004). Em outros trabalhos, referentes

às áreas consideradas contaminadas por Hg, foram relatados valores médios de 1,0 mg Kg⁻¹ Hg total (HORTELLANI et al., 2008).

Tabela 7 - Teores de Hg total (µg kg⁻¹) nos sedimentos do ribeirão Guamium, em amostras coletadas na estiagem, julho de 2008

Hg total nos sedimentos de fundo - estiagem de 2008		
Ponto de coleta	Uso do solo	Hg total (µg kg ⁻¹)
P0	área agrícola urbana	48,0 ± 0,29
P1	área agrícola urbana	40,6 ± 2,96
P3	área agrícola urbana	40,2 ± 1,08
P4	área agrícola	36,0 ± 0,94
P5	área agrícola	74,9 ± 2,32
P6	área urbana industrial	104,9 ± 1,52
P7	área urbana industrial	102,6 ± 4,38
P8	área urbana industrial	91,5 ± 0,52

A semelhança do período de seca aos dados relativos de março de 2009 mantém a tendência do aumento de concentração em direção à zona urbana industrializada, onde se observa também que valores de mesma ordem de grandeza foram obtidos (Tabela 8).

Tabela 8. Teores de Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos sedimentos do ribeirão Guamium, em amostras coletadas no período chuvoso, março de 2009

Hg total nos sedimentos de fundo - chuvas de 2009		
Ponto de coleta	Uso do solo	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
P0	Área agrícola urbana	$54,8 \pm 3,4$
P1	Área agrícola urbana	$66,3 \pm 1,7$
P2	Área agrícola urbana	$67,4 \pm 1,0$
P3	Área agrícola urbana	$63,4 \pm 2,5$
P4	Área agrícola	$84,0 \pm 7,6$
P6	Área urbana industrial	$47,8 \pm 1,6$
P7	Área urbana industrial	$111,7 \pm 5,4$
P8	Área urbana industrial	$133,6 \pm 5,0$
WQB-1 (MCR)		$1134,1 \pm 31,0$

Para as duas campanhas de amostragem pode-se dizer que os níveis de concentração de Hg encontrados no sedimento de fundo do ribeirão Guamium não foram elevados, como atestado pela literatura citada para áreas não contaminadas. Esses valores encontram-se também na faixa de concentração detectada para o metal na bacia do rio Piracicaba. Uma vez que não são descritas fontes naturais para o Hg na área de estudo, há a possibilidade de que frações dessas concentrações sejam de origem atmosférica, em acordo ao seu ciclo biogeoquímico (SCHROEDER et al., 1998). Esta via de entrada do mercúrio pode ser modelada usando-se sedimentos. Contudo, para isso, há a necessidade de se proceder estudos mais detalhados, com balanço de massa (ENGSTROM et al., 1994) ou o uso da datação por ^{210}Pb (LAMBORG et al., 2002). No caso de lagos pouco alterados, os sedimentos representam o registro integrado refletindo tanto nas mudanças diretas da deposição atmosférica de Hg e outros metais, bem como detecta mudanças no transporte de solos em torno da captação (TAVARES et al., 2003).

Em relação ao uso do solo na área de entorno à microbacia do ribeirão Guamium, como apresentado na descrição da área de estudo deste trabalho, predomina a lavoura canavieira, com ocupação de 80% da cobertura vegetal. Como toda atividade agrícola a liberação de espécies químicas ou compostos gerados, se verifica de forma difusa. Desta forma para avaliar-se a influência do cultivo da cana-

de-açúcar no corpo d'água, empregou-se como traçador o isótopo 13 do carbono, conhecido como $\delta^{13}\text{C}$, que serve para rastrear a presença e quantificar o carbono oriundo de plantas C_4 como a cana-de-açúcar no ambiente (MARTINELLI et al., 2009).

Mesmo considerando-se a forma de poluição difusa da agricultura, esses valores poderiam indicar alguma fonte de Hg resultante do cultivo desta cultura. Esta influência podendo-se verificar de forma direta, como através de Hg presente nos insumos agrícolas como fertilizantes (CASTRO et al., 2009), ou de forma indireta como pela lixiviação de nutrientes como Cl^{-1} , que atuam diretamente na solubilidade deste metal (BROOKINS, 1988).

Faz-se menção aos resultados obtidos da concentração de Hg total nos sedimentos, onde a precisão analítica foi verificada em níveis menores do que 5% de coeficiente de variação, à exceção dos resultados obtidos para o P4 e P0, com 6,1%. Os valores obtidos para o Material Certificado de Referência WQB-1 estiveram dentro da variação esperada para os teores totais do elemento (Tabela 9).

Tabela 9 - Material Certificado de Referência CRM-WQB-1 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Resultado esperado	Resultado obtido
Hg 1090,0 $\pm$ 0,15	Hg 1134,1 $\pm$ 31,00

Na Figura 4, tem-se a distribuição espacial de Hg total ao longo do canal principal da bacia do Guamium para ambos os períodos amostrais. Observa-se em toda amplitude, um acréscimo ao redor de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Hg da concentração do metal, no sentido rio abaixo, a partir da área agrícola urbana à área urbana industrial. Os mesmos foram agrupados para melhor visualizar a distribuição desse elemento no canal pelos diferentes usos do solo.

Na Figura 4, efetuou-se a distribuição do elemento ao longo da bacia do ribeirão em relação à distância da nascente em quilômetros.

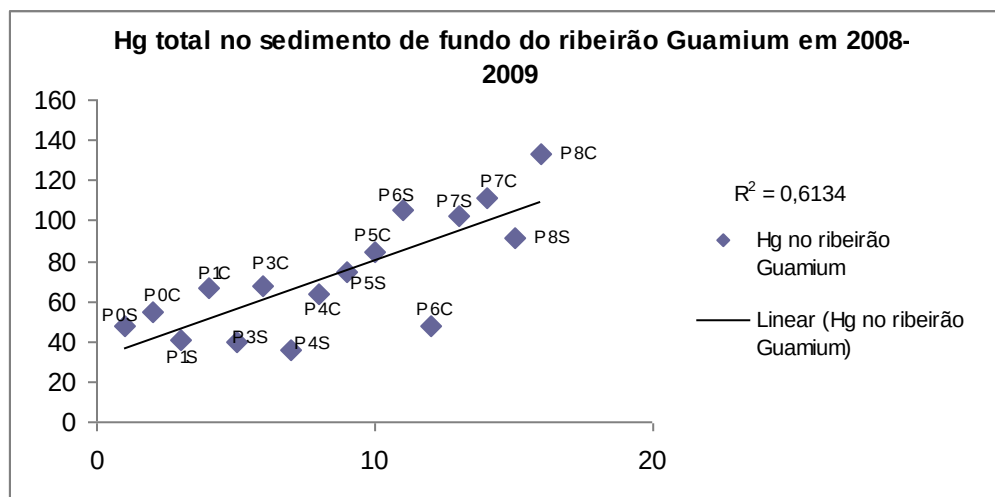


Figura 4 - Distribuição espacial de Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no sedimento de fundo coletado ao longo do canal principal da bacia do Guamium. P0 a P8, para os períodos amostrais de julho 2008 e março 2009, respectivamente S-seca e C-chuva

A correlação ($R^2=0,6134$) entre as concentrações de Hg total no sedimento de fundo em pontos amostrados no canal principal e a distância destes em quilômetros, tendo como referência a nascente, ou seja, o sedimento indica variabilidade espacial das concentrações na bacia estudada. A influência da área de drenagem limítrofe podendo ser tanto pelas diferenças edáficas, quanto pelo tipo de uso do solo.

Observa-se ainda que os pontos que mais se distanciam da linha de tendência da reta, são pertencentes à estação de seca, sendo um indicativo da resposta refletida na microbacia aos eventos de precipitação (FITZGERALD et al., 2007; CONAWAY et al., 2010).

A resposta da microbacia aos eventos de precipitação pode ser também visualizada através dos valores de condutividade elétrica (Tabela 4), que apresentam os valores mais baixos em pontos próximos à nascente (P0), e pelos valores de pH nos períodos de seca e chuva, o pH mais elevado foi verificado no período de chuva, sentido rio abaixo (Figura 6), possivelmente pela entrada ao sistema de bases trocáveis do solo (Ca, Mg, K), facilitada pela ausência de APPs nas áreas agrícola e urbana industrializada (OLIVEIRA, et al., 2002).

O pH das amostras foi relacionado aos teores de Hg total, observado para os dois períodos de coletas, o coeficiente de correlação foi aproximadamente de 0,5 (Figuras 5 e 6). No período de estiagem maiores valores de pH (6,4 a 6,6) foram observados nos pontos da área urbana industrial (P6, P7, P8) com teor de Hg total

entre 90 a 120 $\mu\text{g kg}^{-1}$. No período das chuvas maiores valores de pH (7,0 a 7,3) foram observados nos pontos da área urbana industrial (P7, P8) e teor de Hg total entre 90 a 120 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

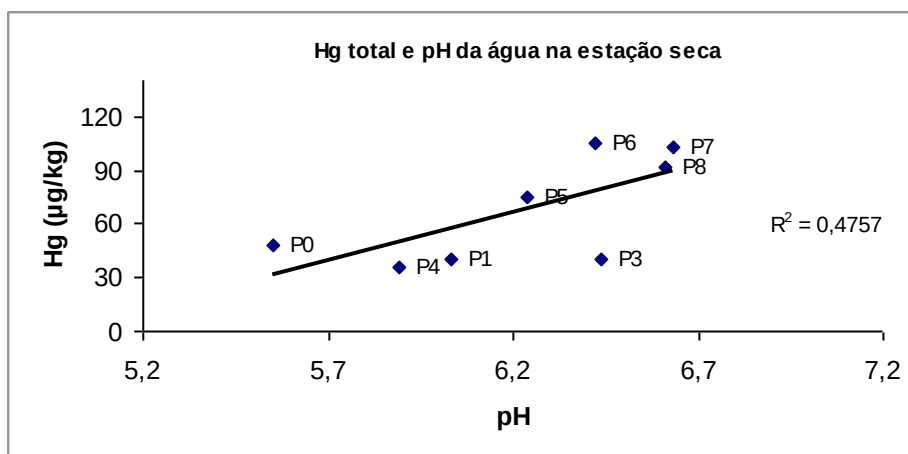


Figura 5 - No período seco, valores de pH e teor de Hg total do sedimento de fundo da área agrícola urbana (P0, P1, P3), área agrícola (P4, P5) e área urbana industrial (P6, P7, P8)

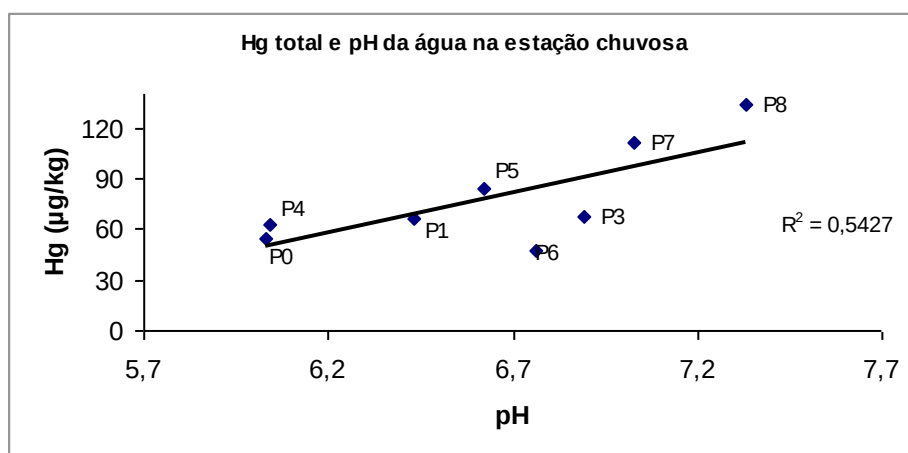


Figura 6 - No período chuvoso, valores de pH e teor de Hg total do sedimento de fundo da área agrícola urbana (P0, P1, P3), área agrícola (P4, P5) e área urbana industrial (P6, P7, P8)

À semelhança de outros metais caracterizados como disponíveis no sedimento (SILVÉRIO; FONSECA, 2005), o Hg apresenta potencial para ser liberado no sistema aquático, podendo interagir com a biota. Essa propriedade depende da espécie do metal considerado e a disponibilidade do Hg pode ser significativa. Para os sedimentos de fundo do ribeirão Guamium, o valor menor de Hg disponível na época de estiagem (julho 2008) foi de 18,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, na área agrícola urbana, P1, e o maior valor, 64,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, na área urbana industrial, P6,

(Tabela 10). Na época chuvosa o menor valor esteve em $11 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg, também para a área agrícola urbana (P0) e o maior valor, $48 \mu\text{g kg}^{-1}$, sendo verificado na área urbana industrial, P8 (Tabela 11).

Tabela 10 - Teores de Hg disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos sedimentos do ribeirão Guamium, em amostras coletadas na estiagem, julho de 2008

Pontos de coleta Guamium 2008	Hg disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) sedimento	cv(%)	pH	Temperatura C°
P0	27,26±1,6	5,7	5,55	19,6
P1	18,06±4,2	23,0	6,03	16,4
P3	23,41±2,1	9,0	6,44	17,6
P4	12,87±0,6	4,7	5,89	22,4
P5	43,28±1,9	4,4	6,24	17,5
P6	64,02±1,0	1,6	6,42	17,6
P7	43,00±0,4	1,0	6,63	18,2
P8	47,76±2,1	4,3	6,61	18,4
WQB-1	354,21±30,5	8,6	----	----

Tabela 11 - Teores de Hg disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nos sedimentos do ribeirão Guamium, em amostras coletadas na época chuvosa

Pontos de coleta Guamium 2009	Hg disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) sedimento	cv (%)	pH	Temperatura C°
P0	10,37 ± 0,35	3,38	6,03	28,0
P1	14,30 ± 0,53	3,74	6,43	23,5
P3	23,17 ± 0,42	1,82	6,89	26,7
P4	16,33 ± 0,30	1,81	6,04	32,0
P6	51,95 ± 5,17	9,95	6,76	27,0
P7	38,57 ± 3,73	9,70	7,03	27,0
P8	49,24 ± 4,85	9,85	7,33	27,0
WQB-1	354,21 ± 30,5	8,60	----	----

Muito embora as concentrações de Hg total tenham sido mais elevadas no sedimento no período chuvoso, o Hg disponível foi sempre menor para este mesmo período quando comparado à estação seca, tanto em termos de porcentagem, quanto em termos de massa absoluta. Essas porcentagens foram de 20 e 35,9% para o período de chuvas e de 37,5 e 61,0% para o período de seca.

Embora se observe que a disponibilidade do metal seja verificada em ampla faixa (Figura 7), as concentrações de Hg disponível são similares em ambas as estações amostrais, o que se constitui em uma evidência prática de que os teores totais dos elementos não refletem o seu potencial de toxicidade (URE; DAVIDSON, 1995). Este fenômeno permite afirmar que neste ecossistema a disponibilidade do metal não variou entre os períodos de seca e de chuvas.

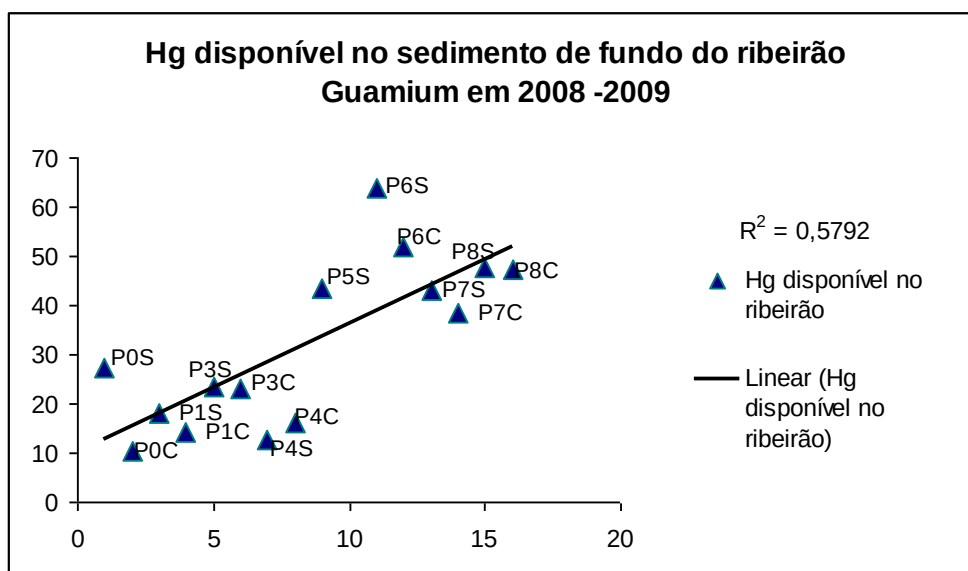


Figura 7 - Distribuição espacial de Hg disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no sedimento de fundo coletado ao longo do canal principal da bacia do Guamium. P0 a P8, para os períodos amostrais de julho 2008 e março 2009, respectivamente S-seca e C-chuva

Na Figura 7, tem-se a distribuição espacial de Hg disponível ao longo do canal principal da bacia do Guamium para ambos os períodos amostrais. Verificou-se a formação de dois grupos de concentração de Hg Disponível (HgD), P0 (área agrícola urbana) a P4 (área agrícola) para os períodos seca e chuva, cujos valores estiveram entre 10 a 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ HgD. O P5 da época de estiagem (área agrícola) em valor intermediário, 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ HgD. Os P6 a P8 (área urbana industrial) de ambas as épocas seca e chuvas com valores de 40 a 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ HgD.

Os dados das concentrações de Hg total e disponível do sedimento de fundo foram agrupados em função à sazonalidade e ao longo da bacia hidrográfica, em média maior teor de Hg total à jusante para ambos os períodos (Figura 8).

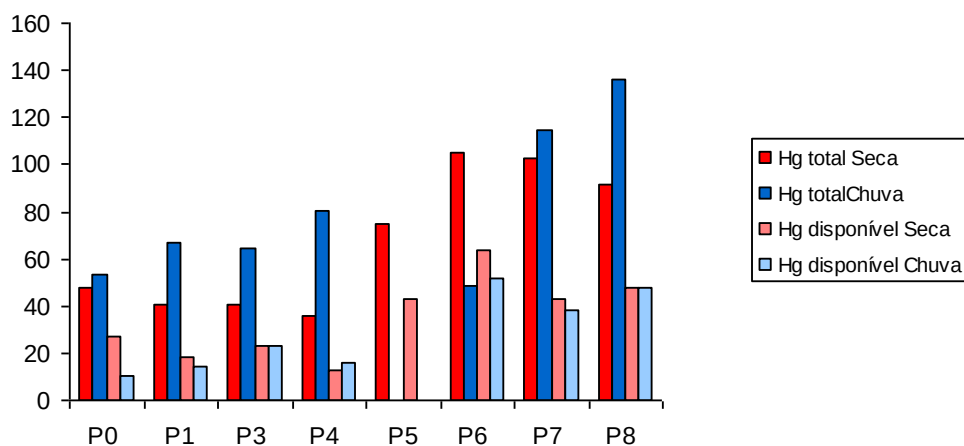


Figura 8 - Hg total e disponível ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimento de fundo para os períodos de estiagem e chuvas dos pontos de coleta do ribeirão Guamium e sua distribuição ao longo da bacia hidrográfica

5.4 Sedimentos em Suspensão

No material em suspensão ocorre uma inversão a esta tendência de aumento de concentração de Hg no sentido rio abaixo, sendo o maior valor verificado na área agrícola urbana (P1), $81 \mu\text{g kg}^{-1}\text{Hg}$; em P2, $28 \mu\text{g kg}^{-1}\text{Hg}$ e, na área urbana industrial (P7), $55 \mu\text{g kg}^{-1}\text{Hg}$. No ponto P7 a concentração esteve próxima aos teores médios verificados de Hg disponível. Observa-se que ao longo do rio, a concentração decresceu no médio Guamium e, volta a elevar-se no terço final do canal, cuja descarga sólida demonstra que o Hg particulado transportado encontra-se em concentração próxima àquela encontrada para o rio Piracicaba (FOSTIER et al., 2005), evidenciando a contribuição deste afluente.

Alguns fatores podem atuar para os resultados obtidos, pois o material particulado interage com o meio circundante (BUFFLE; DE VITRE, 1994). Para uma avaliação mais detalhada dos fenômenos que regem a interação fase líquida/fase sólida do cátion no meio aquoso, seria fundamental proceder-se a uma caracterização das partículas que compõem o material em suspensão, ênfase aos teores de ácidos fúlvicos e húmicos, carga superficial das partículas, porcentagens

de oxi-hidróxidos de Fe e Mn e conhecer-se a força iônica do meio (FERREIRA, et al., 1997).

Observou-se no P1 valores de pH e condutividade da água inferiores aqueles dos pontos de coleta situados à montante. Em geral os cátions metálicos tornam-se mais adsorvidos às partículas sólidas à medida que o pH do meio se eleva e, o fenômeno de adsorção torna-se mais competitivo à medida que aumenta a concentração de íons no meio, devido à formação de compostos solúveis, como por exemplo, HgCl_2 ou HgNO_3 , os quais não são adsorvidos à fase sólida (BOURG, 1988).

Esta probabilidade é esperada pelo uso do solo predominante, no médio Guamium, que potencializa a lixiviação de nutrientes (OLIVEIRA, et al., 2002), podendo justificar a menor concentração de Hg no material particulado coletado naquele ponto. A concentração mais elevada de Hg nas partículas sólidas coletadas no baixo Guamium em relação ao médio Guamium, provavelmente ocorre devido a alguns dos fatores descritos acima.

Apesar das concentrações de Hg não serem elevadas e apresentarem-se em níveis distintos nas amostras em suspensão coletadas, verificou-se que as frações disponíveis de Hg foram semelhantes para todos os pontos amostrais, situando-se ao redor de 65%. Assim, através do processo de extração utilizado com HCl a frio, indicado para revelar o Hg fracamente ligado às partículas sólidas, sendo uma indicação de contribuição antropogênica na microbacia em estudo (AGEMIAN; CHAU, 1976)

Na Figura 9, tem-se os teores de Hg total (HgT) e disponível (HgD) do material em suspensão em relação à distância da nascente, o ponto P1 a 8,6 km, o P2 a 9,5 km e o P7 a 17,2 km, respectivamente.

O valor de Hg disponível do Material Certificado usado nas determinações dos teores de mercúrio disponível das amostras foi de $354,2 \pm 30,5 \mu\text{g kg}^{-1} \text{Hg}$.

Apesar de constituir-se em um pequeno tributário, o Ribeirão Guamium transporta para o Rio Piracicaba, uma descarga sólida em suspensão, que embora ainda não quantificada, contém concentrações de Hg similares às aquelas encontradas nos sedimentos de fundo em sua bacia.

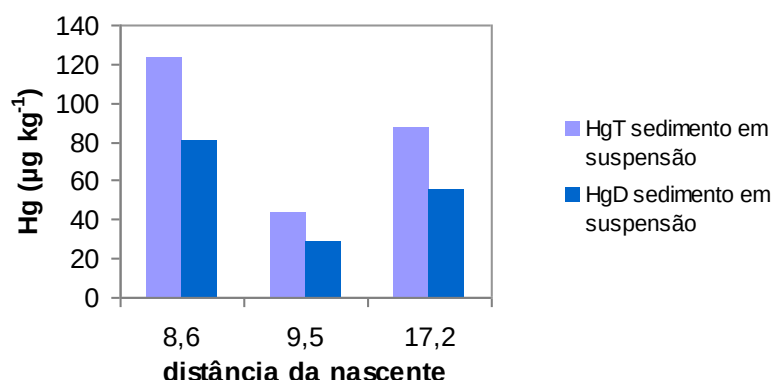


Figura 9 - HgT e HgD no sedimento em suspensão ($\mu\text{g kg}^{-1}$), em amostras coletadas em março de 2009 em relação à distância da nascente

5.5 Informações biogeoquímicas

A partir das razões isotópicas de carbono e do nitrogênio, respectivamente $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos sedimentos, informações biogeoquímicas puderam ser obtidas, contribuindo ao entendimento de processos que ocorrem no ambiente. No caso do carbono tem-se o isótopo ^{12}C com uma abundância natural de 98,89% e o isótopo ^{13}C , com 1,11%. Durante a fotossíntese, o ^{13}C é preferencialmente aprisionado nos vegetais do tipo C_4 (gramíneas) do que naqueles do tipo C_3 .

Esta propriedade permite afirmar que, do ponto de vista dos isótopos de carbono, os produtos derivados de plantas C_3 são mais leves do que aqueles oriundos de vegetais C_4 , como a cana de açúcar e as plantas gramíneas. Vários estudos mostram que as plantas C_3 e seus derivados possuem uma relação isotópica para $\delta^{13}\text{C}$, compreendida entre os intervalos -26 e -32‰. Nos vegetais C_4 , esta relação varia de -11 a -14‰. O índice é expresso dessa forma, com valores negativos e por mil (‰), em razão da fórmula usada para calculá-lo. Números intermediários entre estas são indicadores de que o produto apresenta componentes tanto de plantas C_3 como de C_4 (MARTINELLI, et al, 2009).

A porcentagem de carbono presente nos sedimentos de fundo na época seca foi em média 63% oriundo de plantas C_4 , com mínima de 51% (área agrícola urbana, P1) e máxima 74% (área agrícola, P5). A porcentagem de carbono proveniente de plantas C_3 para esses mesmos sedimentos apresentou 26% como valor mínimo e 49% como valor máximo, com média de 36%.

Em média os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do ribeirão Guamium foram -22,70, como esperado na área agrícola reflete a predominância de vegetação dos entornos da

microbacia proveniente de plantas C_4 , neste caso especificamente, cana-de-açúcar (Tabela 12). Teores mais negativos como encontrados em trechos do Rio Amazonas, por exemplo, estão geralmente entre -26 e -27‰, indicando predomínio de plantas C_3 , como esperado para vegetação nativa composta por florestas (VITORELLO et al., 1989). A observação das tabelas 12, 13 e 14 possibilita verificar que os sedimentos de fundo e em suspensão guardam similaridades quanto às variáveis apresentadas. Importante mencionar na tabela 14, o fato de as relações C/N ao longo de toda extensão da bacia não terem sido mais baixas, próximas aos valores esperados para a produtividade primária (AMORIM et al., 2009).

Tabela 12 - Composição isotópica, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$ do sedimento de fundo do ribeirão Guamium, coletado na estação seca (julho de 2008).

PONTOS	^{15}N	%N	^{13}C	%C	C/N	C_4	C_3
P0	7,26	0,07	-20,63	0,85	11,89	0,72	0,28
P1	6,17	0,66	-26,21	10,21	15,38	0,51	0,49
P2	7,96	0,20	-22,29	2,18	11,05	0,66	0,34
P3	7,82	0,07	-20,08	0,89	12,56	0,74	0,26
P4	9,62	1,53	-24,92	16,23	10,64	0,56	0,44
P5	9,78	0,24	-19,96	2,83	12,06	0,74	0,26
P6	7,65	0,18	-23,74	2,12	11,93	0,60	0,40
P7	8,00	0,19	-23,82	2,29	12,27	0,60	0,40
P8	5,83	0,18	-22,64	1,88	10,69	0,64	0,36

Tabela 13 - Composição isotópica, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$, do sedimento de fundo do ribeirão Guamium, coletado na estação das chuvas (março de 2009)

Pontos	^{15}N	%N	^{13}C	%C	C/N	C_4	C_3
P0	6,40	0,09	-20,78	1,11	12,62	0,71	0,29
P1	6,76	0,37	-24,53	6,78	18,58	0,57	0,43
P2	6,96	0,19	-22,87	1,93	10,14	0,63	0,37
P3	7,57	0,10	-19,43	1,11	11,14	0,76	0,24
P4	6,10	1,09	-21,41	11,88	10,91	0,69	0,31
P6	9,06	0,21	-24,23	2,15	10,09	0,58	0,42
P7	4,94	0,32	-23,32	3,22	10,00	0,62	0,38
P8	6,99	0,17	-22,55	1,75	10,61	0,65	0,35

Tabela 14 - Composição isotópica, valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{15}\text{N}$, do sedimento em suspensão do ribeirão Guamium, coletado na estação das chuvas (março de 2009)

Pontos	^{15}N	%N	^{13}C	%C	C/N	C_4	C_3
P1	8,59	0,83	-25,73	11,34	13,67	0,53	0,47
P2	9,36	0,24	-23,23	2,70	11,35	0,62	0,38
P7	8,84	0,52	-24,15	5,43	10,56	0,59	0,41

O teor de Hg total e disponível nos períodos seca e chuva e valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos sedimentos de fundo foram relacionados, no entanto não apresentaram correlação significativa (Figuras 10 e 11).

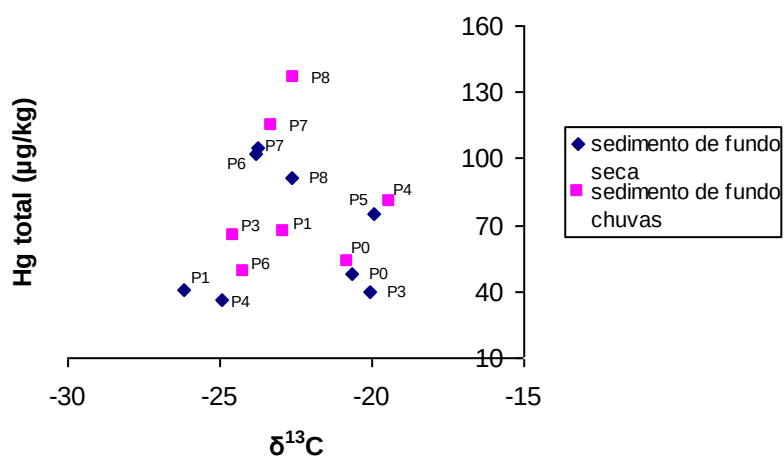


Figura 10 - Valores de Hg total e $\delta^{13}\text{C}$ dos sedimentos de fundo do ribeirão Guamium, ao longo dos pontos de coleta, julho de 2008 e março de 2009

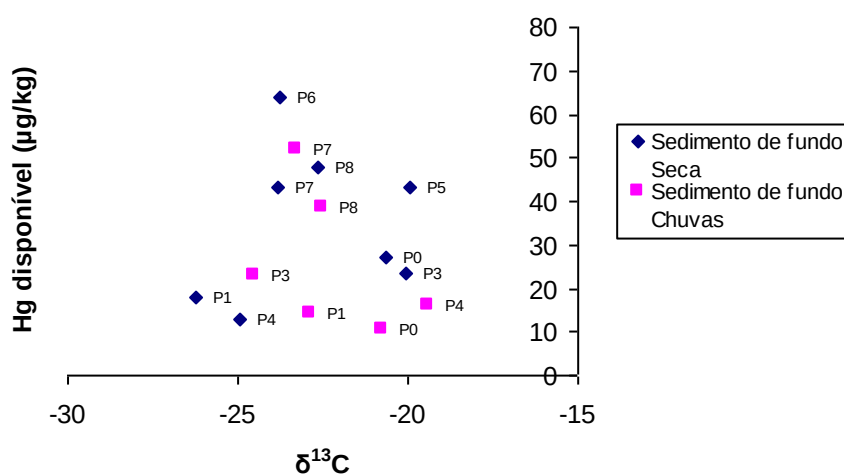


Figura 11 – Valores de Hg disponível e $\delta^{13}\text{C}$ dos sedimentos de fundo do ribeirão Guamium, ao longo dos pontos de coleta, julho de 2008 e março de 2009

A fração granulométrica influi na concentração de ^{13}C , no solo a fração mais grosseira apresenta maior valor de ^{13}C . A fração mais fina conserva o valor de ^{13}C da parte da vegetação original mesmo que misturada ao material vegetal atual, que neste caso é a cana-de-açúcar, o mesmo foi encontrado em estudo em que a floresta amazônica foi substituída por pastagem (DESJARDINS et al., 1994).

A fração grossa do sedimento deve refletir a vegetação atual e a fração mais fina a vegetação anterior. Fração mais fina devido à decomposição da matéria orgânica deve apresentar um aumento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (valor menos negativo). Em cor mais clara (Figura 12), deve refletir a vegetação atual e em cor mais escura, a vegetação anterior. O material proveniente de cana-de-açúcar deve apresentar valor de $\delta^{13}\text{C}$ de -18 a -21 e da vegetação arbustiva valor de -25 a -28.

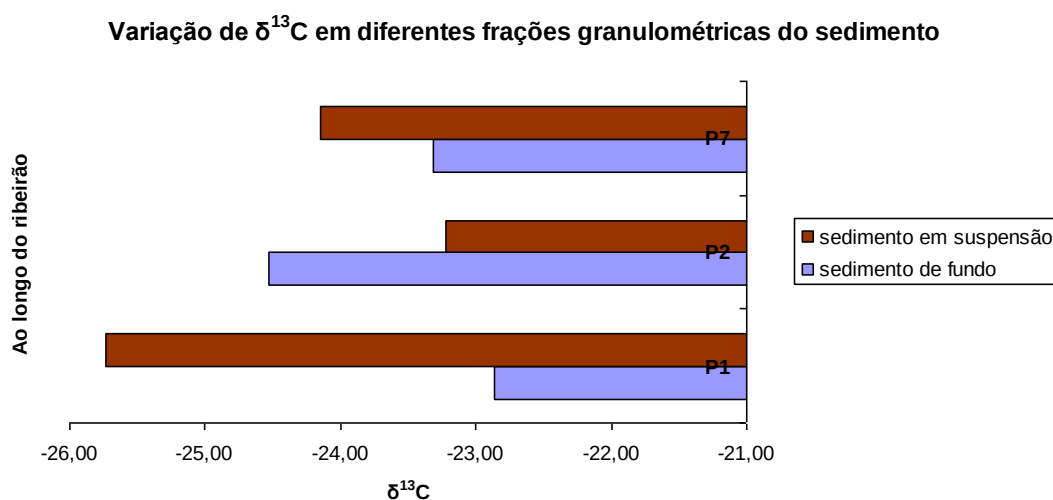


Figura 12 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da bacia hidrográfica em relação à granulometria do sedimento de fundo e em suspensão do ribeirão, área agrícola urbana (P1 e P2) e área urbana industrial (P7)

Em ambientes quentes e úmidos o nitrogênio juntamente ao fósforo são elementos limitantes ao crescimento das plantas, assim elas desenvolveram diferentes mecanismos de absorção, utilização e fontes desses elementos. Em solos tropicais a maior parte do N em superfície está presente na forma orgânica, ligado à matéria orgânica do solo. O $\delta^{15}\text{N}$ de florestas situa-se em valores de 5 a 7 ‰, em savanas esse valor é próximo à zero (varia entre -1 a 1). Plantas que retiram o nitrogênio da atmosfera e leguminosas, em simbiose a bactérias do gênero

Rhizobium, também apresentam $\delta^{15}\text{N}$ próximo à zero, usam o N_2 atmosférico (o padrão do nitrogênio). Florestas secundárias apresentam $\delta^{15}\text{N}$ de 2 a 2,5 (MARTINELLI et al., 2009).

Apesar da diversidade de fontes de nitrogênio disponíveis, o isótopo pesado do nitrogênio, ^{15}N permite prover informações adicionais àquelas obtidas com o isótopo de C, possibilitando caracterizar a presença de organismos no meio (MARTINELLI et al., 2009).

O $\delta^{15}\text{N}$ variou entre 6 e 10 (Figura 13), cujo intervalo encontra-se previsto à presença de organismos planctônicos, indicando haver a ocorrência de processos de eutrofização para as amostras consideradas. Este processo rompe as fronteiras das áreas restritas à ocupação dos solos pela cana de açúcar, estendendo-se praticamente para toda extensão da bacia. Depreende-se então, dos valores geoquímicos encontrados que o estado de deterioração da bacia recebe influência significativa dos esgotos domésticos e de íons difusos da atividade agrícola, atestados também pelo aumento da condutividade rio-abaixo, conforme apontado anteriormente. ARCOVA & CICCIO (1997) salientam que, nas microbacias de uso agrícola, quando comparadas às de uso florestal, o transporte de sedimentos e a perda de nutrientes são maiores.

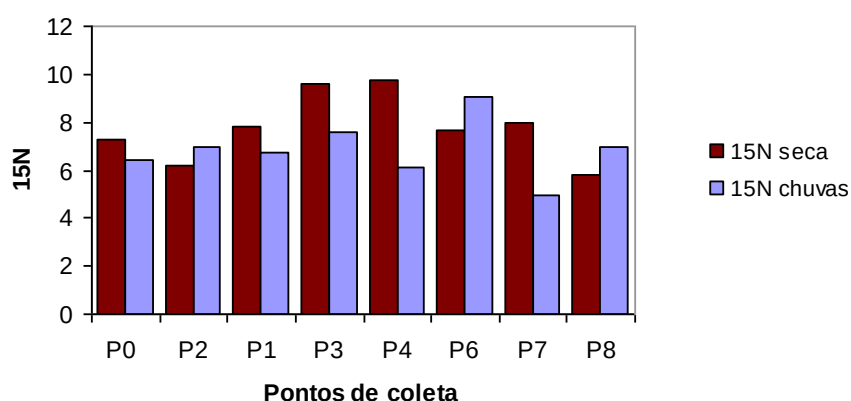


Figura 13 - Valor de $\delta^{15}\text{N}$ ao longo dos pontos de coleta do ribeirão da área agrícola, área urbana agrícola e urbana industrializada em função da sazonalidade (seca e chuvas)

Observou-se (Figura 14) que os pontos P4 e P5 (ambos da área agrícola) na época de estiagem apresentaram maior valor de $\delta^{15}\text{N}$, 10; menor valor, 6, para P8 (área urbana industrial). Para $\delta^{13}\text{C}$ o P1 (área urbana agrícola), apresentou valor mais negativo, -26; já para o P4 (área agrícola) este valor foi de -25; P3 (área agrícola urbana) e P5 (área agrícola) valor menos negativo, -20.

Na época das águas observou-se maior valor de $\delta^{15}\text{N}$ em P5 (área agrícola) cujo valor foi 9; o menor valor observado foi 5, para P7 (área urbana industrial).

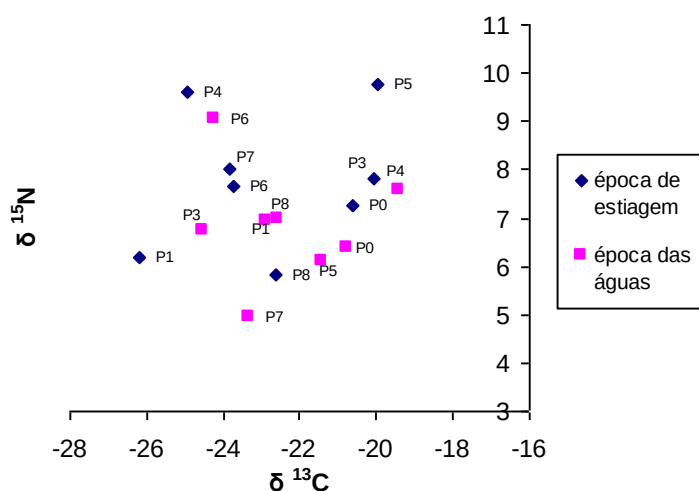


Figura 14 – Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos sedimentos de fundo do ribeirão Guamium, ao longo dos pontos de coleta, julho de 2008 e março de 2009

Qualquer evento que provoque aumento ou diminuição em um sistema fará sofrer uma alteração na composição isotópica do nitrogênio, e esses mecanismos não são conhecidos em detalhes devido à escassez de informações a respeito da composição isotópica do nitrogênio quando se compara ao ^{13}C cujos valores estão mais estabelecidos pela literatura.

A razão carbono e nitrogênio é um dos melhores indicadores por fornecer maior confiabilidade, no que diz respeito à indicação de fontes de matéria orgânica para um ecossistema. A matéria orgânica de origem autóctone na água, isto é, produzida principalmente pela comunidade planctônica local, tem razão molar C/N entre 6 e 8. Já as bactérias apresentam valores inferiores, entre 4 e 5. Valores de C/N superiores a 20 são característicos da matéria orgânica terrestre, produzida principalmente pelas plantas superiores (HEDGES et al., 1986).

O valor máximo encontrado no ribeirão em relação à razão C/N foi de 18,6 no P1 (área agrícola) tanto no período seco quanto no período chuvoso, os outros pontos de coleta possuíram média 12. A falta de proteção do sistema aquático do ribeirão Guamium, sobretudo pela ausência de APPs, pode ser ainda constatada através dos valores obtidos para a relação C/N das amostras de sedimento, as quais foram em média de 12,05 (Figura 15). Verifica-se também que a matéria orgânica existente não está estabilizada, ocorrendo o processo de mineralização, pode estar associada tanto a material alóctone de diferentes origens e idades (MARGALEF 1983), quanto autóctone como o plâncton, que possui C/N entre 6 e 8 (HEDGES et al., 1986).

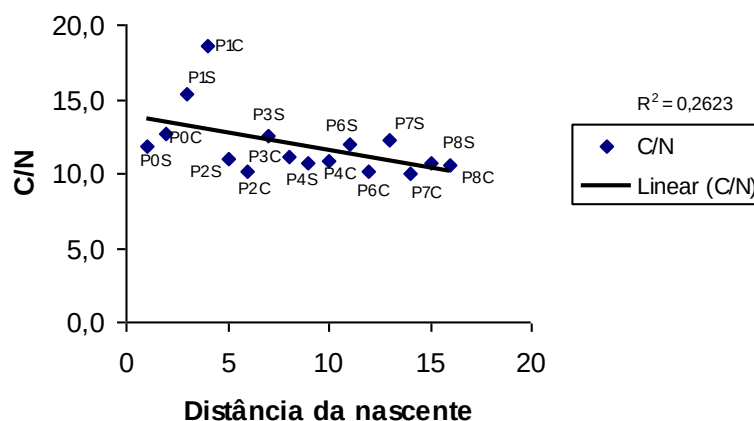


Figura 15 - Distribuição espacial de C/N no sedimento de fundo coletado ao longo do canal principal da bacia do Guamium. P0 a P8, para os períodos amostrais de julho 2008 e março 2009, respectivamente S-seca e C-chuva

Ao se relacionar os dados de C/N aos valores de $\delta^{13}\text{C}$, percebe-se que o P1 foi o que mais se distanciou dos outros pontos, apresentou valor mais leve de $\delta^{13}\text{C}$ e maior C/N (Figura 16) indicativo de material orgânico de plantas nativas superiores.

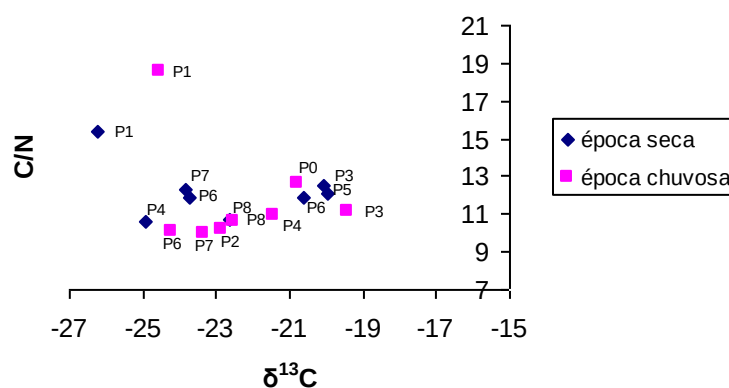


Figura 16- Distribuição espacial de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N no sedimento de fundo coletado ao longo do canal principal da bacia do Guamium. P0 a P8, para os períodos amostrais de julho 2008 e março 2009

5.6. Análise Estatística dos dados

Com o uso de métodos estatísticos de análise procurou obter correlações entre as variáveis utilizadas nesta pesquisa. Assim, para os sedimentos, considerou-se pontos e épocas de coleta com as variáveis ^{15}N , ^{13}C , %C, %N, C/N. No programa SAS cada local de amostragem foi comparado com o outro, utilizando-se análise univariada e teste multivariada dos dados, com nível de significância de $P \leq 0,05$. Resumidamente pode-se verificar que a partir dos resultados de ^{15}N não houve diferença significativa entre os pontos e períodos de coleta. Para as variáveis %N, ^{13}C , %C, C/N, ocorreu diferença significativa entre os pontos de coleta, mas para estas mesmas variáveis não houve diferença significativa entre os períodos de coleta, seca e chuva. Como é possível verificar-se pela observação dos dados, tanto para %C como %N, o ponto P4 (área agrícola) apresentou média superior e diferiu estatisticamente dos demais pontos. Ao comparar-se as médias obtidas para ^{13}C , diferenças significativas foram observadas entre P1 e P0, P1 e P3 e P1 e P5.

Em relação à %C diferenças significativas entre P4 e P0, P4 e P2, P4 e P6 e entre P4 e P8 foram verificadas. O ponto P1 diferiu estatisticamente dos pontos P0, P2, P3, P6 e de P8.

Para a relação C/N o ponto P1 diferiu estatisticamente de P2, P4, P6, P7 e de P8, não havendo diferença estatística do ponto P0 com os demais pontos.

Ao se comparar as médias em relação à porcentagem de material proveniente de plantas C4, P1 diferiu dos pontos P0, P3 e P5, o mesmo ocorrendo com relação à plantas C3.

Em relação ao ^{15}N não houve diferença entre os períodos de coleta e também não houve diferença de nenhuma das variáveis entre os períodos.

Através da análise multivariada, as variáveis % de N e ^{13}C foi altamente significativa, com valor de -0,87, inversamente proporcional conforme aumento da % de N menor o ^{13}C . Assim também o foram significativas as correlações de %N e %C com valor de 0,99 e diretamente proporcional. O %N correlacionou-se inversamente com %C4, com valor de -0,86. Correlações elevadas tendo sido também verificadas entre %N e %C3 (0,86).

Diversas correlações significativas foram obtidas entre %C e os isótopos de C. Assim, mencionam-se C13 e %C (-0,86); C13 com %C4 (0,99); C13 com %C3 (-0,99). Entre a % C e % plantas C4 foi (-0,849) e finalmente, %C e %C3 (0,849).

A relação C/N não apresentou correlações com as variáveis acima descritas. Considerando as variáveis simultaneamente não ocorreu efeito entre as variáveis entre os períodos de coleta. Considerando os métodos usados foi significativo Wilk's lambda e Roy's Greatest root e não significativo com uso do Hotelling-law ley Trace e Pillai's Trace.

5.7 Ictiofauna

Ao longo do ribeirão Guamium a espécie mais abundante foi o *Astyanax altiparanae* (lambari) das 38 identificadas pela pesca elétrica (LOBÓN-CERVIÁ, 1991), ocorrendo da montante à jusante no ribeirão (ALEXANDRE et al., 2010).

No ribeirão Guamium a variabilidade de peixes e sua concentração podem estar relacionadas com as características físico-químicas da água, uso do solo, mudança na hidrologia da bacia, modificações do habitat e alterações das fontes de energia (KARR, 1981) exemplo do despejo de efluentes domésticos nas águas do ribeirão.

O número de espécies encontradas no ribeirão Guamium (38) foi comparado ao encontrado na Bacia do rio Corumbataí e foi verificada semelhanças, Cetra; Petrere Jr (2006) descreveram um total de 35 espécies e Lima-Junior *et al.* (2006), 39 para o mesmo rio.

Observou-se na área urbana industrial trecho final do ribeirão Guamium a dominância de espécie onívora como *A. altiparanae* e a ausência de espécies de peixes intolerantes, devido alterações na qualidade da água as quais acarretam em mudanças na estrutura da comunidade, devido flutuações dos recursos alimentares (KARR *et al.*, 1986), o que leva à dominância de espécies onívoras.

A espécie *A. altiparanae* consome uma grande variedade de itens em sua dieta e é relativamente tolerante a águas poluídas, em comparação a outras espécies de peixes (MARTINEZ & SOUZA, 2002). Esta característica da espécie ficou evidenciada neste trabalho, pois sua ocorrência foi abundante em setores de elevada poluição por esgotos domésticos, alto índice de coliformes fecais (pontos a jusante) e condutividades elevadas (Tabela 4). Estudo desta mesma espécie demonstra a exposição crônica às substâncias tóxicas no ambiente urbano, devido verificação de hipertrofia inter renal dos indivíduos (SILVA & MARTINEZ, 2007).

Os atributos da espécie e as explicações acima justificam a escolha do lambari como bioindicador de Hg para esta pesquisa pioneira no ribeirão Guamium, a qual objetiva verificar, através de um organismo indicador, a variabilidade da ocorrência espacial de Hg em função do uso do solo.

Esta opção ponderou também por se tratar de uma espécie de porte pequeno, onde praticamente todo o indivíduo seria utilizado no processo de análise química,

algo interessante, no caso de metais que sofrem biomagnificação na cadeia alimentar.

Entretanto, a etapa de preparo das amostras reservou dificuldades não previstas, mesmo procedendo-se às determinações em triplicata. Através dos dados biométricos da amostragem, observou-se ampla variação de massa e comprimento (1,0 a 39,0 g; 44 mm a 135 mm) (Tabela 15).

Tabela 15 – Dados biométricos *A. altiparanae* de 50 indivíduos, coleta setembro de 2005 e fevereiro de 2006 no ribeirão Guamium

Ano	Local de coleta	Comprimento total (mm)	Massa (g)	Sexo	Uso do solo
2005	P0	94	11,9	F	Área agrícola urbana
	P0	78	6,0	M	Área agrícola urbana
	P0	44	1,0	M	Área agrícola urbana
	P0	67	3,9	M	Área agrícola urbana
	P0	82	7,2	F	Área agrícola urbana
	P3	89	9,7	F	Área agrícola urbana
	P4	83	7,0	F	Área agrícola
	P4	72	5,0	M	Área agrícola
	P4	85	8,2	M	Área agrícola
	P4	84	7,0	M	Área agrícola
	P4	91	8,5	M	Área agrícola
	P4	90	10,3	F	Área agrícola
	P5	112	24,1	F	Área agrícola
	P5	96	14,4	F	Área agrícola
	P5	96	17,2	F	Área agrícola
	P5	73	5,4	F	Área agrícola
	P5	73	5,0	M	Área agrícola
	P5	65	3,1	M	Área agrícola
	P8	92	11,5	M	Área urbana industrial
	P8	75	6,3	M	Área urbana industrial
	P8	92	17,4	M	Área urbana industrial
	P8	99	13,9	M	Área urbana industrial
	P8	99	16,8	M	Área urbana industrial
	P8	117	32,4	F	Área urbana industrial
	P8	135	39,6	F	Área urbana industrial
2006	P0	76	6,3	M	Área agrícola urbana
	P0	94	10,8	M	Área agrícola urbana
	P1	96	11,8	F	Área agrícola urbana
	P1	85	8,1	M	Área agrícola urbana
	P1	86	8,6	F	Área agrícola urbana
	P2	89	10,3	M	Área agrícola urbana
	P2	78	6,5	F	Área agrícola urbana
	P4	81	7,9	M	Área agrícola
	P5	85	24,3	F	Área agrícola
	P5	114	19,4	F	Área agrícola
	P5	105	13,0	M	Área agrícola
	P6	122	31,1	F	Área urbana industrial
	P6	117	28,6	F	Área urbana industrial
	P6	97	15,2	M	Área urbana industrial
	P7	96	12,1	F	Área urbana industrial
	P7	102	17,9	F	Área urbana industrial
	P7	102	17,9	F	Área urbana industrial
	P7	103	20,3	F	Área urbana industrial
	P8	123	24,6	F	Área urbana industrial
	P8	123	33,0	F	Área urbana industrial
	P8	111	18,0	F	Área urbana industrial
	P8	122	24,6	M	Área urbana industrial
	P8	115	39,0	F	Área urbana industrial
	P8	94	13,4	F	Área urbana industrial
	P8	97	13,6	F	Área urbana industrial

Mesmo após um longo período para a liofilização (~90 horas), as amostras não estavam totalmente secas. Somente a aparência era indicativa de perda de umidade. Esta dificuldade em eliminação de água pode estar relacionada à anatomia da espécie, excesso de escamas. O lambari apresenta pouca massa muscular (Figura 17) e para os exemplares foram conjuntamente pesados músculo, ossos e escamas para a solubilização.

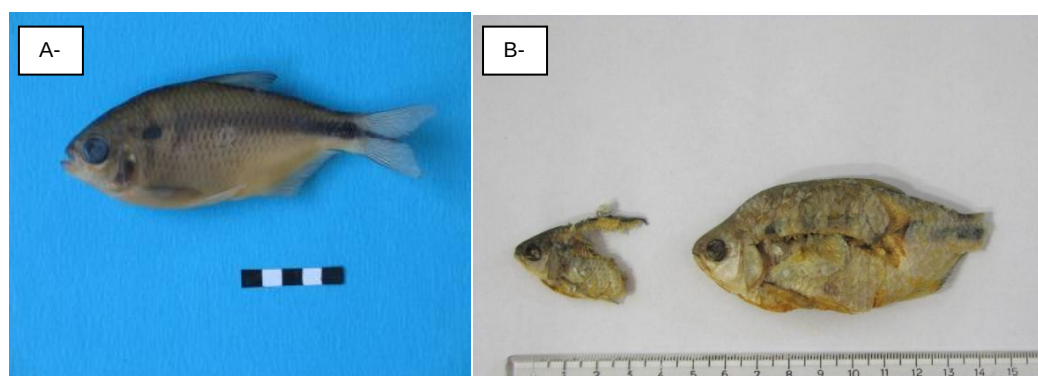


Figura 17 - A- *Astyanax altiparanae* (lambari) coletado no ribeirão Guamium em 2006, B- amostra após liofilização e retirada de massa muscular para solubilização

A umidade residual impediu de se proceder à moagem criogênica do tecido muscular. Tentativas foram realizadas sem sucesso devido formação de uma emulsão, em resposta à ação mecânica do moinho. Por esta razão optou-se por realizar a digestão das amostras com o emprego de parcelas do indivíduo com uso de bisturi com lâmina em aço inoxidável. Verificou-se eficiência da mistura digestora utilizada pelos resultados exatos e precisos do material de referência certificado DORM-2. Nas determinações em triplicata, resultados analíticos com elevados desvios foram obtidos (Tabela 16), como consequência da não homogeneidade das amostras, sobretudo pelas diferenças de umidade dos tecidos, que esteve compreendida entre 70 e 85% (Tabela 17).

Tabela 16 – Hg total (mg kg^{-1}) em tecido muscular de *A.altiparanae* capturado no ribeirão Guamium. Resultados, expressos em peso seco, são referentes a análises realizadas em triplicata ($n=3$). Os elevados desvios são inerentes às diferenças de umidade presente nas amostras

Exemplar A. <i>altiparanae</i>	Média Hg (mg kg^{-1})	SD	cv%
573	0,355	0,016	4,5
583	0,306	0,165	53,9
583	0,321	0,331	103,1
584	0,436	0,001	0,3
594	0,714	0,145	20,3
595	0,217	0,275	127,2
596	0,151	0,114	75,6
606	0,648	0,064	9,8
607	0,833	0,083	10,0
608	0,371	0,006	1,7
609	2,492	1,251	50,2
639	0,851	0,191	22,4
640	1,301	1,838	141,3
643	1,243	0,119	9,6
644	0,740	0,085	11,5
687	2,335	0,751	32,1
688	2,683	1,189	44,3
700	0,669	0,221	33,0
731	0,316	0,365	115,3
748	0,195	0,007	3,7
772	0,387	0,226	58,2
866	0,442	0,074	16,7
867	0,239	0,035	14,7
868	0,348	0,013	3,6
869	0,132	0,031	23,7
871	0,251	0,031	12,5
874	0,299	0,003	1,1
921	0,215	0,278	129,2
1103	0,390	0,067	17,2
1106	0,224	0,106	47,1
1112	0,308	0,304	98,7
1115	0,146	0,026	17,5
1130	0,337	0,061	18,1
1134	0,478	0,143	29,8
1158	0,151	0,045	29,8
1339	0,433	0,200	46,3
1348	0,370	0,185	49,9
1349	0,423	0,062	14,7
1367	0,001	0,002	141,4
1372	0,604	0,186	30,9
1378	0,793	0,625	78,9
1379	0,167	0,068	40,4
1383	0,483	0,667	138,1
1384	0,687	0,685	99,7
1387	0,342	0,293	85,7
1467	0,073	0,103	141,4

Exemplar A. <i>altiparanae</i>	Média Hg (mg kg ⁻¹)	SD	cv%
1484	0,069	0,001	1,6
1507	0,445	0,111	25,0
1761	0,862	0,993	115,3
1763	0,437	0,103	23,7
1791	0,142	0,004	2,8
1848	0,225	0,074	33,0
1893	0,270	0,139	51,3
1902	0,058	0,043	74,4
1912	0,129	0,029	22,8
1913	0,296	0,110	37,1
1914	0,132	0,036	27,5
1916	0,121	0,053	44,2
1917	1,336	0,262	19,6
1927	0,400	0,055	13,6
1928	0,269	0,080	29,7
1930	0,249	0,013	5,3
2114	0,126	0,006	4,4
2123	0,426	0,026	6,2
2144	0,237	0,046	19,3
2151	0,306	0,032	10,6
CRM obtido	4,299	0,240	5,6
CRM esperado	4,640	0,260	5,6

O preparo das amostras é algo crucial quando se deseja obter desvios e coeficientes aceitáveis em termos metrológicos. Vários trabalhos mencionam a determinação de Hg a partir da análise de músculos de peixes (GARCIA, CARIGNAN, 2000; HYLANDER et al., 2000; ARANTES et al., 2009). No caso específico do lambari e de peixes com anatomia similar, a pouca massa muscular e a presença de muitos ossos e escamas podem se constituir em empecilho para a precisão e exatidão analítica.

A partir da equação: $[(\text{peso seco})/(\text{peso úmido})]*100$, tem-se a concentração em massa seca que deve estar no máximo em 30%, teor de H₂O presente no material biológico é em torno de 70-80% e, para bons resultados, obtenção de menor coeficiente de variação do teor de Hg, o teor de massa seca deve estar em média entre 20 a 26%, após liofilização.

Tabela 17 - Variação do teor de água em amostras de lambaris, após processo de liofilização do espécime

Ponto coletado	Exemplar	Massa (g) - úmida	Massa (g) - após liofilização	Massa final %
P2S	596	8,24	1,93	23
P2S	608	10,30	2,34	23
P1S	689	1,41	0,21	15
P7S	739	24,88	5,03	20
P6S	747	11,53	3,15	27
P6S	770	17,35	4,81	28
P7S	772	8,17	2,35	29
P3S	865	24,07	4,21	17
P8S	1106	13,89	3,63	26
P8S	1115	16,47	4,55	27
P8C	1141	10,81	2,87	27
P2C	1339	11,77	2,83	24
P1C	1348	8,11	2,05	25
P8C	1378	11,05	3,28	30
P6C	1382	17,13	5,11	30
P7C	1384	28,64	8,32	29
P7C	1385	14,44	3,88	27
P7C	1387	15,22	4,64	30
P5C	1484	7,94	2,23	28
P8C	1732	12,09	3,24	27
P8C	1762	17,85	4,23	24
P8C	2147	13,43	3,55	26

Inicialmente as amostras foram liofilizadas e apresentaram umidade que variaram de 70 a 85%. Os exemplares 739 e 865 da Tabela 17 foram novamente submetidos ao processo de liofilização e as porcentagens de umidade ficaram compreendidas entre 80 e 83%. Nessa nova situação, adotou-se 80% como o teor médio da umidade da espécie, utilizando-se este valor para expressar as concentrações de Hg em peso úmido.

Na situação anterior (dados da Tabela 16), os poucos resultados precisos obtidos para a concentração de Hg, foram para os espécimes que haviam atingido os valores esperados para a porcentagem de umidade dos tecidos.

Dessa forma, o material biológico foi submetido à nova liofilização, por um período de mais 48 h. A homogeneidade da amostra foi obtida através da maceração em cadinho com o uso de pistilo, eliminando-se previamente ossos maiores, cabeça, a cauda e nadadeiras. A moagem criogênica foi evitada por tratar-se de um tecido gorduroso, que levava à formação de emulsões. Obteve-se coeficientes de variação compreendidos entre 1 e 10% (Tabela 18). Os resultados para o Material de Referência Certificado estiveram dentro dos valores esperados (Tabela 19).

Tabela 18 - Material biológico submetido a nova liofilização, média Hg (mg kg⁻¹) em massa seca, desvio padrão e coeficiente de variação dos exemplares

Exemplar	Média Hg (mg/kg)	SD	cv%
595	0,687	0,040	5,8
596	0,744	0,027	3,7
639	1,562	0,117	7,5
640	1,904	0,016	0,8
686	1,221	0,100	8,2
739	0,188	0,027	14,3
747	0,472	0,001	0,2
770	0,221	0,024	11,0
865	0,304	0,005	1,5
866	0,242	0,012	4,9
867	0,322	0,010	3,0
1106	0,183	0,008	4,5
1339	0,662	0,060	9,1
1348	1,183	0,022	1,9
1349	0,617	0,002	0,4
1367	0,393	0,026	6,6
1372	0,445	0,007	1,6
1377	0,430	0,003	0,7
1384	0,463	0,036	7,7
1387	0,282	0,022	7,9
1507	0,385	0,007	1,8
1732	0,215	0,010	4,5
1761	0,452	0,014	3,1
1762	0,353	0,010	2,9
1763	0,752	0,001	0,1
1848	0,336	0,002	0,6
1902	0,287	0,006	2,3
1912	0,308	0,008	2,5
1913	0,593	0,035	5,9
1914	0,205	0,027	13,2
1916	0,829	0,037	4,5
2111	0,699	0,054	7,8
2147	0,259	0,001	0,3

Tabela 19 - Material Certificado tecido muscular de peixe - DORM-2 (mg kg^{-1} Hg), produzido pelo National Research Council do Canadá-NRCC

Resultado esperado	Resultado obtido
Hg $4,64 \pm 0,26$	Hg $4,65 \pm 0,50$
metilHg $4,47 \pm 0,32$	-----

Na Tabela 20 foram inseridos os dados biométricos dos indivíduos capturados ao longo de toda a extensão do ribeirão Guamium, P0 a P8, no período de setembro de 2005 (seca) e fevereiro de 2006 (chuvas) e que as concentrações de Hg total apresentaram coeficiente de variação até 10%, considerou-se o teor de Hg (mg kg^{-1}) da média de três repetições e expressos em peso úmido, o teor médio de umidade do tecido muscular como 80%. Foram analisados 50 indivíduos, totalizando 150 determinações. Como mencionado anteriormente, várias amostras foram perdidas, devido a resultados com desvios elevados, cujas análises não puderam ser repetidas pela absoluta falta de massa de tecido muscular.

Tabela 20 - Teor de Hg (mg kg^{-1}) em *A. altiparanae* na microbacia do ribeirão Guamium, em setembro de 2005 e em fevereiro de 2006 para os tipos de usos dos solos

Ano	Local de coleta	Comprimento total (mm)	Hg (mg kg^{-1}) Peso úmido	Uso do solo
2005	P0	94	0,312	Área agrícola urbana
2005	P0	78	0,381	Área agrícola urbana
2005	P0	44	0,248	Área agrícola urbana
2005	P0	67	0,148	Área agrícola urbana
2005	P0	82	0,244	Área agrícola urbana
2005	P3	89	0,072	Área agrícola urbana
2005	P4	83	0,088	Área agrícola
2005	P4	72	0,137	Área agrícola
2005	P4	85	0,150	Área agrícola
2005	P4	84	0,130	Área agrícola
2005	P4	91	0,170	Área agrícola
2005	P4	90	0,074	Área agrícola
2005	P5	112	0,068	Área agrícola
2005	P5	96	0,048	Área agrícola
2005	P5	96	0,064	Área agrícola
2005	P5	73	0,070	Área agrícola
2005	P5	73	0,050	Área agrícola
2005	P5	65	0,060	Área agrícola
2005	P8	92	0,094	Área urbana industrial
2005	P8	75	0,040	Área urbana industrial
2005	P8	92	0,044	Área urbana industrial
2005	P8	99	0,037	Área urbana industrial
2005	P8	99	0,068	Área urbana industrial
2005	P8	117	0,053	Área urbana industrial
2005	P8	135	0,077	Área urbana industrial
2006	P0	76	0,079	Área agrícola urbana
2006	P0	94	0,089	Área agrícola urbana
2006	P1	96	0,132	Área agrícola urbana
2006	P1	85	0,237	Área agrícola urbana
2006	P1	86	0,123	Área agrícola urbana
2006	P2	89	0,166	Área agrícola urbana
2006	P2	78	0,080	Área agrícola urbana
2006	P4	81	0,014	Área agrícola
2006	P5	85	0,057	Área agrícola
2006	P5	114	0,062	Área agrícola
2006	P5	105	0,119	Área agrícola
2006	P6	122	0,086	Área urbana industrial
2006	P6	117	0,093	Área urbana industrial
2006	P6	97	0,056	Área urbana industrial
2006	P7	96	0,043	Área urbana industrial
2006	P7	102	0,090	Área urbana industrial
2006	P7	102	0,070	Área urbana industrial
2006	P7	103	0,150	Área urbana industrial
2006	P8	123	0,028	Área urbana industrial
2006	P8	123	0,067	Área urbana industrial
2006	P8	111	0,140	Área urbana industrial
2006	P8	122	0,026	Área urbana industrial
2006	P8	115	0,086	Área urbana industrial
2006	P8	94	0,052	Área urbana industrial
2006	P8	97	0,062	Área urbana industrial

Independentemente do local em que foi efetuada a captura, as concentrações de Hg total verificadas no lambari não foram elevadas (ETHIER et al., 2008), sobretudo considerando-se que em geral, na cadeia alimentar aquática os onívoros encontram-se logo abaixo dos organismos carnívoros (da SILVA et al., 2009) os teores de Hg foram de 0,014 a 0,381 mg kg⁻¹ Hg. Assim, em relação ao Hg, embora considerando-se a área de estudo em alto grau de deterioração, a faixa de ocorrência do metal em peixes apresentaram desde concentrações próximas àquelas consideradas de ocorrência natural para a ictiofauna (SANTOS et al., 2006), até valores 3 vezes mais elevados para onívoros, contudo considerados abaixo dos limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (ARANTES et al., 2009).

Observou-se que a concentração média de Hg na população amostrada, decresceu no sentido montante–jusante da bacia, inversamente à concentração verificada para os sedimentos de fundo (Tabelas 7 e 8). Na área agrícola urbana, a média dos teores encontrados foi de 82 µg kg⁻¹ Hg; área agrícola 36 µg kg⁻¹ e para a área urbana industrial, 20 µg kg⁻¹ Hg. Esse cenário pode indicar que estando o Hg mais concentrado no sedimento, estaria menos disponível à biota.

Foi procedida uma avaliação da correlação existente entre as concentrações de Hg nos peixes e o comprimento (Figuras 18 e 19), pois em acordo ao preconizado por Huchabee (1979) o comprimento constitui-se em uma variável mais estável do que o peso, o qual pode mais facilmente decrescer em função do tempo. Contudo, não foram obtidas correlações para a população amostrada na bacia do Guamium, entre o Hg total no tecido muscular (peso seco) e o comprimento dos indivíduos capturados.

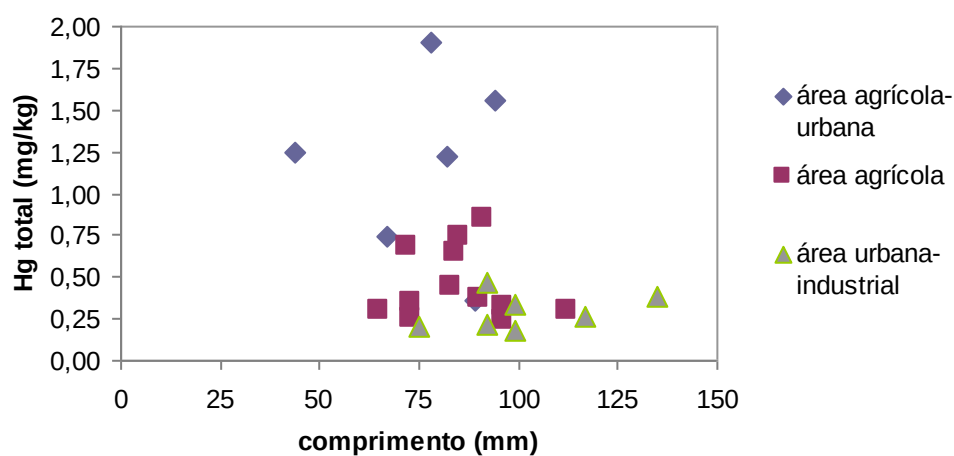


Figura 18 – Hg total (mg kg^{-1}) massa seca de lambari (*A. altiparanae*) capturados na microbacia do ribeirão Guamium e comprimento total (mm), em função de diferentes usos dos solos limítrofes (setembro 2005)

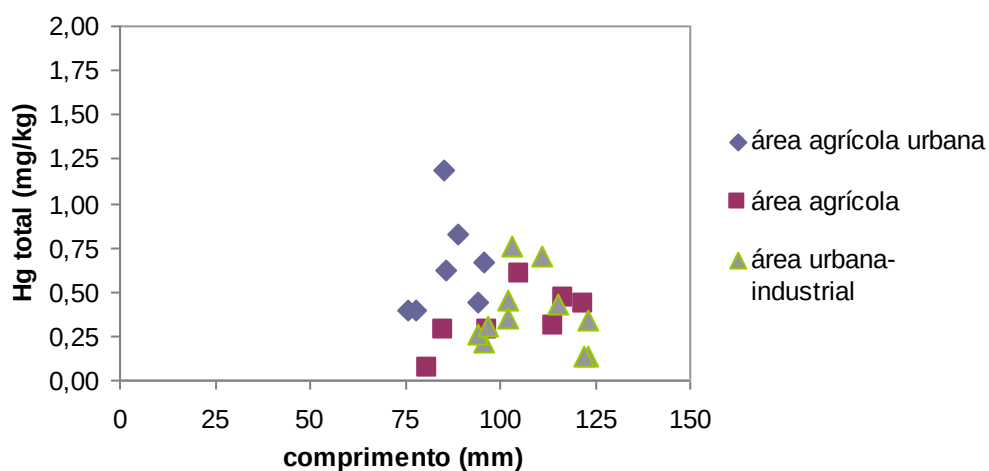


Figura 19 – Hg total (mg kg^{-1}) massa seca (*A. altiparanae*) capturados na microbacia do ribeirão Guamium e comprimento total (mm), em função de diferentes usos dos solos limítrofes (fevereiro 2006)

Essa tendência não seria modificada caso as concentrações de Hg no tecido muscular fosse correlacionada com o peso dos indivíduos capturados, tanto no período de seca (Figura 20), quanto no período de chuvas (Figura 21).

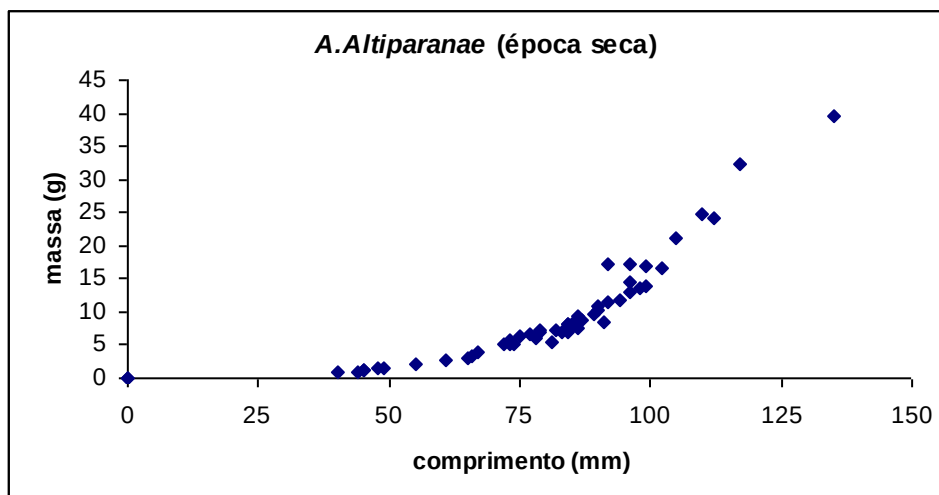


Figura 20 – Relação entre peso e comprimento para lambaris (*A. altiparanae*), capturados no ribeirão Guamium em setembro de 2005

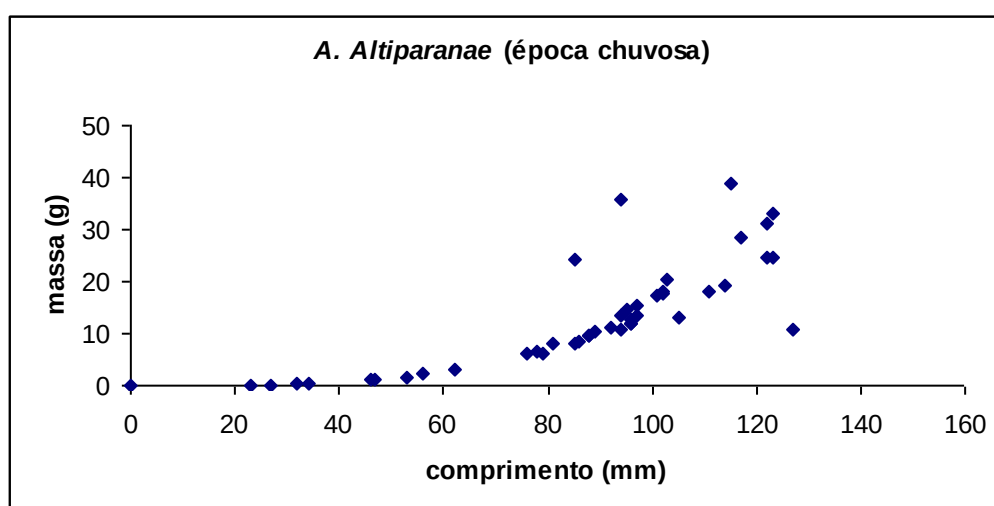


Figura 21 - Relação entre peso e comprimento padrão para lambaris (*A. altiparanae*), capturados no ribeirão Guamium em fevereiro de 2006

Apesar da distribuição da espécie ao longo de toda a bacia, a não existência de correlações entre os teores de Hg total no tecido muscular dos peixes e alguma variável biométrica (peso e/ou comprimento) dos indivíduos, não possibilitou verificar a variabilidade espacial da ocorrência de Hg na bacia, através do lambari como bioindicador. Essa avaliação é procedida através da normatização do comprimento, feita pela razão dos comprimentos apresentados pelas amostras e um comprimento médio da população (SONESTEN, 2006). Ou seja, esse artifício somente torna-se possível com a existência de uma boa correlação entre as variáveis consideradas.

Apesar da impossibilidade matemática de se avaliar a variabilidade espacial das concentrações de Hg com o emprego do lambari, a comparação das concentrações médias de Hg nos indivíduos distribuídos por zona de captura, indicaram significativas diferenças entre a população capturada na zona urbano-agrícola, com as demais zonas em que foi subdividida a bacia. Ou seja, à montante e no período seco a concentração de Hg dos lambaris esteve mais elevada (Figura 18).

No aspecto abiótico de variáveis, por exemplo, no ecossistema de água fluvial a deficiência de oxigênio é amplamente conhecida por propiciar condições favoráveis de incremento e na metilação de Hg (FRIEDMANN et al., 1996; BOENING, 2000; BOSZKE et al., 2002). Flutuações temporais do pH da água ou o teor de carbono orgânico dissolvido (DOC), também podem contribuir parcialmente para o aumento da bioacumulação de Hg.

A contaminação dos tecidos de peixes em reservatórios de água doce ou lagos foi documentado ser freqüentemente inversamente proporcional ao pH da água (LANGE et al., 1993; BOSZKE et al., 2002). Distúrbios de oxigênio (<7 mg de O_2 dissolvido kg^{-1}) nas partes poluídas do rio Elba intensificaram os processos de metilação bacteriana e, assim, potencializaram a absorção de Hg, especialmente por espécies bentófagas, incluindo o sargo (DUSEK et al., 2005).

O aumento da concentração de metilmercúrio pode não ser necessariamente relacionado com o enriquecimento antropogênico de Hg. Mesmo mudanças temporais em condições físicas e químicas podem aumentar significativamente a biodisponibilidade do Hg para peixes, mesmo na ausência de altas concentrações de Hg nos sedimentos e água (BENOIT et al., 2003).

Na época seca, DOC esteve mais baixo na área agrícola urbana e foi comparado ao teor de Hg do lambari, verificou-se uma relação inversamente proporcional, uma provável explicação do teor de Hg mais elevado à montante para o período de estiagem (Figura 22).

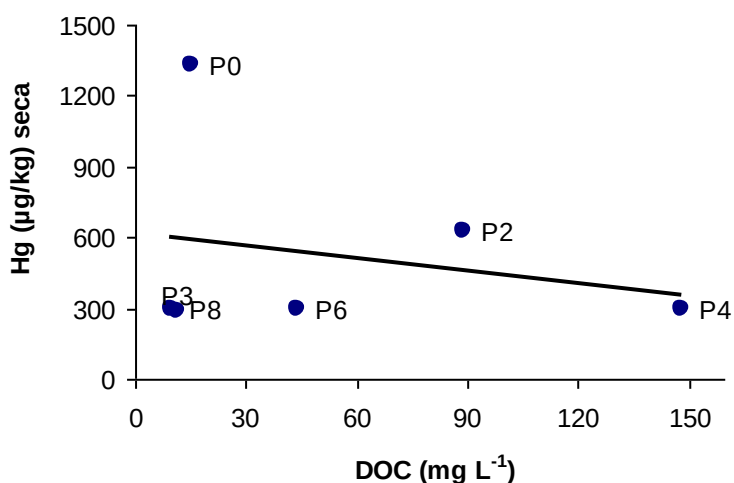


Figura 22 - Relação entre DOC (mg L⁻¹) e Hg total (μg kg⁻¹) peso seco do lambari na época de estiagem

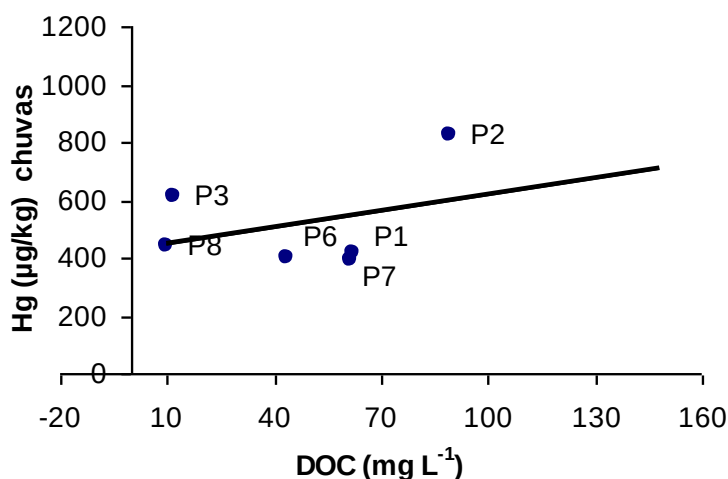


Figura 23 - Relação entre DOC (mg L⁻¹) e Hg total (µg kg⁻¹) peso seco do lambari na época chuvosa

A ampla faixa de concentração encontrada na microbacia, para peixes onívoros, não se constitui em tarefa simples. Muitos fatores e variáveis podem estar atuando para que esses resultados sejam verificados. Inclusive, há que se considerar as rápidas respostas existentes a eventos de precipitação em ecossistemas com essas características (MUSCUTT, et al., 1990), onde verifica-se que a própria área do espelho d'água afeta o comportamento do metal (ETHIER et al, 2008). daí uma provável explicação na inversão da tendência, relação diretamente proporcional entre DOC e Hg na época chuvosa (Figura 23).

Para finalizar, verificou-se que o protocolo analítico empregado, baseado na digestão nitro-perclórica do tecido biológico em sistemas abertos (AKAGI et al, 1996), mostrou-se exato e preciso, conforme indicado na tabela 19 para o Material de Referência Certificado – DORM-2, onde os resultados obtidos estiveram dentro dos valores esperados para o mesmo. O referido padrão é certificado não somente para Hg total, mas também para a forma mais tóxica encontrada do metal na natureza, como metil mercúrio. De um modo geral, à semelhança do que ocorre na natureza para a ictiofauna (BLOOM, 1992), este padrão de referência encerra 95% do Hg na forma orgânica, como HgCH₃.

6. CONCLUSÕES

- a) Os isótopos estáveis de Carbono (^{13}C) e Nitrogênio (^{15}N) foram essenciais ao entendimento de processos geoquímicos que ocorrem no sistema, evidenciando nos sedimentos, respectivamente a presença da matéria orgânica oriunda da cana-de-açúcar e fontes difusas de nitrogênio, advindos da agricultura e pontuais como dos esgotos domésticos.
- b) Apesar de encontrar-se em elevado grau de deterioração ambiental, a microbacia do Ribeirão Guamium não apresentou indícios de poluição mercurial.
- c) Embora as concentrações de Hg estivessem abaixo do limite de detecção do método de espectrometria de fluorescência atômica para águas, o elemento foi detectado com facilidade nos compartimentos sedimento de fundo, sedimento em suspensão e na ictiofauna.
- d) Os níveis de concentração de Hg nos compartimentos pesquisados foram de mesma ordem de grandeza.
- e) Foi observada variabilidade espacial nas concentrações de Hg em todos os compartimentos amostrais.
- f) As concentrações de Hg total e disponível de Hg para o sedimento de fundo, foram crescentes no sentido montante – jusante.
- g) Para a ictiofauna a concentração de Hg total no tecido muscular, variou em sentido oposto à variabilidade observada para os sedimentos de fundo.
- h) A concentração de Hg no sedimento em suspensão não apresentou uma tendência de variação como os compartimentos citados, sendo mais elevada na zona urbano-agrícola, do que na zona essencialmente agrícola e elevando-se novamente na zona urbano-industrializada.

- i) Não foram verificadas correlações entre a concentração de Hg no tecido muscular dos peixes em função do comprimento dos espécimes, o que não possibilitou o uso da normatização do comprimento dos indivíduos.
- j) Foi significativa a diferença existente entre as concentrações de Hg no grupo de peixes capturado na zona urbana-agrícola (montante), com aqueles capturados nas demais zonas da microbacia do Ribeirão Guamium.
- k) As concentrações de Hg encontradas no sedimento de fundo e na ictiofauna pesquisados no Ribeirão Guamium encontram-se em mesma ordem de magnitude daquelas encontradas para esses compartimentos no Rio Piracicaba.

REFERÊNCIAS

- ABES, S. S.; AGOSTINHO, A. A. Spatial patterns in fish distributions and structure of the ichthyocenosis in the Água Nanci stream, upper Paraná River basin, Brazil. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 445, p. 217-227, 2001.
- AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. Evaluation of extraction techniques for determination of metals in aquatic sediments. **The Analyst**, London, v. 101, n. 1207, p. 761-767, 1976.
- AKAGI, H.; MALM, O.; BRANCHES, F. J. P. Human exposure to mercury due to mining in the Amazon, Brazil - A review. **Environmental Science**, Northwood, v. 3, p. 199-211, 1996.
- ALEXANDRE, C. V. **Distribuição longitudinal da comunidade de peixes do ribeirão Guamium (Bacia do Piracicaba, SP) e avaliação da sua integridade biológica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Pesca) – Instituto de Pesca, Secretaria de Agricultura e Abastecimento, São Paulo, 2007.
- ALEXANDRE, C. V.; ESTEVES, K. E.; DE MOURA e MELLO M. A. M. Analysis of fish communities along a rural-urban gradient in a neotropical stream (Piracicaba River Basin, São Paulo, Brazil). **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 641, p. 97-114, 2010. DOI 10.1007/s10750-009-0060-y.
- AMORIM, M. A.; MOREIRA-TURCQ, P. F.; TURCQ, B. J.; CORDEIRO, R. C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curai, Pará, Brasil. **Acta Amazônica**, v. 39, p. 165-172, 2009.
- ANVISA. Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998. Estabelece princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 set. 1998.
- ARANTES, I.A.; PINTO, M.T.C.; MANGABEIRA, P.A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; VEADO, M.A.R.V.; OLIVEIRA, A.H. Mercury concentration in fish from Piracicaba River (Minas Gerais, Brazil) **Environmental Monitoring Assessment**, v. 156, p. 119-130, 2009.
- ARCOVA, F. C. S.; CICCIO, V. Características do deflúvio de duas microbacias hidrográficas no laboratório de hidrologia florestal Walter Emmench, Cunha - SP. **Revista do Instituto Florestal de São Paulo**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 153-170, 1997.
- ARTAXO, P.; CAMPOS, R. C. de; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; JIMÉNEZ, M. T. F.; MAENHAU, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 34, n. 24, p. 4085-4096, 2000.
- AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos: RIMA, 2003. 292 p.

BARKAY, T.; GILLMAN, M.; TURNER, R. R. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 63, n. 11, p. 4267-4271, 1997.

BENOIT, J. M.; GILMOUR, C. C.; HEYES, A.; MASON, R. P.; MILLER, C.L. Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. **Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements**, Washington, v. 835, p. 262-297, 2003.

BINDLER, R.; RENBERG, I.; APPLEBY, P. G.; ANDERSON, N. J.; ROSE, N. L. Mercury accumulation rates and spatial patterns in lake sediments from west Greenland: a coast to ice margin transect. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 35, p. 1736-1741, 2001.

BLOOM, N. S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 49, p. 1010-1017, 1992.

BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, p. 1335-1351, 2000.

BOSZKE, L.; GLOSINSKA, G.; SIEPAK, J. Some aspects of speciation of mercury in a water environment. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 11, p. 285-298, 2002.

BOURG, A. C. M. Adsorption of trace elements by suspended particulate matter in aquatic systems. In: WEST, T. S. **The determination of trace metals in natural waters**. London: Blackwell Scientific Publications, 1988. p. 257-286.

BRABO, E. S.; SANTOS, E. O.; DE JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; FAIAL, K. F. Mercury contamination of fish and exposures of an indigenous community in Para State, Brazil. **Environmental Research**, New York, v. 84, p. 197-203, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. Seção 1, p. 58-63.

BRITSKI, H. A. Peixes de água doce do Estado de São Paulo – Sistemática. In: COMISSÃO INTERESTADUAL DA BACIA DO PARANÁ – URUGUAI. **Poluição e piscicultura**. São Paulo, 1972.

BRITSKI, H. A.; SATO, S.; ROSA, A. B. S. **Manual de identificação de peixes da região de Três Marias** (com chaves de identificação para os peixes da Bacia do São Francisco). 2. ed. Brasília: CODEVASF, 1986. 115 p.

BROMAN, D.; LUNDBERGH, I.; NÄF, C. Spatial and seasonal variation of major and trace elements in settling particulate matter in an estuarine-like archipelago area in

the Northern Baltic proper. **Environmental Pollution**, London, v. 85, p. 243-257, 1994.

BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. New York: Springer Verlag, 1988. p. 58-59.

BROOKS, K. N.; FFOLLIOT, P. F.; GREGERSEN, H. M.; THAMES, J. L. **Hydrology and the management of watersheds**. Ames: Iowa State University Press, 1991. 391 p.

BUFFLE, J.; DE VITRE, R. R. **Chemical and biological regulation of aquatic systems**. London: Lewis Publishers, 1994. 393 p.

CAI, Y.; JAFFÉ, R.; JONES, R. D. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of the Florida Everglades. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 14, p. 395-407, 1999.

CAMPBELL, L. M.; OSANO, O.; HECKY, R. E.; DIXON, D. G. Mercury in fish from three rift valley lakes (Turkana, Naivasha and Baringo), Kenya, East Africa. **Environmental Pollution**, London, v. 125, n. 2, p. 281-286, 2003.

CAPPON, C. J.; SMITH, C. Mercury and selenium content and chemical form in fish muscle. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 10, p. 305-319, 1981.

CARVALHO, N. de O.; FILIZOLA JUNIOR, N. P.; SANTOS, P. M. C. dos; LIMA, J. E. F. W. **Guia de avaliação de assoreamento de reservatórios**. Brasília: ANEEL/Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2000. 132 p.

CASTRO, E.; MAÑAS, P.; DE LAS HERAS, J. A comparison of the application of different waste products to a lettuce crop: Effects on plant and soil properties. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 123, n. 2, p. 148-155, 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2003**. São Paulo, 2004. 273 p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade da água em SP oscilou entre regular e ruim em 2007**. Disponível em: <http://g1.globo.com/Noticias/SaoPaulo/0,MUL599498-5605,00.html>. Acesso em: 10 out. 2008.

CETRA, M.; PETRERE JUNIOR, M. Fish-assemblage structure of the Corumbataí River Basin, São Paulo State, Brazil: Characterization and anthropogenic disturbances. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 66, n. 2A, p. 431-439, 2006.

CONAWAY, C. H.; BLACK, F. J.; WEISS-PENZIAS, P.; GAULT-RINGOLD, M.; FLEGAL A. R. Mercury speciation in Pacific coastal rainwater, Monterey Bay, California. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 44, p. 1788-1797, 2010.

CUNICO, A. M.; AGOSTINHO, A. A.; LATINI, J. D. Influência da urbanização sobre as assembléias de peixes em três córregos de Maringá, Paraná. **Revista Brasileira de Zoologia**, Curitiba, v. 23, n. 4, p. 1101-1110, 2006.

CURI, N. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: SBCS, 1993. 90 p.

DAWSON, T. E.; BROOKS, P. D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: Unkovich M. et al. (Ed.). **Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems**. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, cap. I, p. 1-18, 2001.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Síntese do relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 53 p.

DESJARDINS, T.; ANDREUX, F.; VOLKOFF, B.; CERRI, C. C. Organic carbon and ^{13}C contents in soil size-fractions and their changes due to deforestation and pasture installation in eastern Amazonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 61, p. 103-18, 1994.

DUSEK, L.; SVOBODOVA, Z.; JANOUSKOVA, D.; VYKUSOVA, B.; JARKOVSKY, J.; SMID, R.; PAVLIS, P. Bioaccumulation of mercury in muscle tissue of fish in the Elbe River (Czech Republic): multispecies monitoring study 1991–1996. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 61, n. 2, p. 256-267, 2005.

ETHIER, A.L.M.; SCHEUHAMMER, A.M; BOND, D.E. Correlates of Mercury in fish from lakes near Clyde Fox, Ontario, Canada. **Environmental Pollution**, v. 154. p.89-97, 2008.

EMBRAPA. **Níveis de mercúrio na carne de peixes como indicadores de contaminação do Pantanal**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2004. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/ADM076.pdf>> Acesso: 10 jul. 2008.

ENGSTROM, D. R.; SWAIN, E. B.; HENNING, T. A.; BRIGHAM, M. E.; BREZONICK, P. L. Atmospheric mercury deposition to lakes and watersheds. In: BAKER, L. (Ed.). **Environmental chemistry of lakes and reservoirs**. Washington, DC: ACS, 1994. p. 33-66.

FERREIRA, J. R.; VIEIRA, M. S. Frozen wet sediment - A simple procedure for interstitial water extraction. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CHEMISTRY CONGRESS IN BRAZIL, 3., Salvador, Brazil, 1991. **Proceedings...** Salvador, 1991. 1 CD-ROM.

FERREIRA, J. R.; LAWLOR, A. J.; BATES, J. M.; CLARKE, K. J.; TIPPING, E. Chemistry of riverine and estuarine suspended particles from the Ouse-Trent System, U.K. **Colloids and Surface**, Kidlington, v. 120, p. 183-198, 1997.

FINK, S. V.; FINK, W. L. Interrelationships of the ostariophysan fishes (Teleostei). **Zoological Journal of the Linnean Society**, London, v. 72, p. 297-353, 1981.

FITZGERALD W. F.; LAMBORG C. H.; HAMMERSCHMIDT C. R. Marine biogeochemical cycling of mercury. **Chemical Reviews**, Baltimore, v. 107, p. 641-662, 2007.

FITZGERALD, W. F.; LYONS, W. B. Organic mercury compounds in coastal waters. **Nature**, London, v. 242, p. 452-453, 1973.

FOSTIER, A. H.; FALOTICO, M. B.; FERRAZ, E. S. B.; TOMAZELLI, A. C.; SALOMAO, M. S. M. B.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L. Impact of anthropogenic activity on the hg concentrations in the Piracicaba river basin, São Paulo Brasil. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 381, p. 381–402, 2005.

FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; CAVALCA, I. P. O.; FONSECA, F. Y.; CAMILLI, L.; RODRIGUES, V. S.; BARDINI JUNIOR, C.; FERREIRA, J. R.; BACCHI, M. A. Characterizing suspended sediments from the Piracicaba River Basin by means of k0-INAA. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, 2010. doi 10.1016/j.nima.2010.02.055.

FRIEDMANN, A. S.; WATZIN, M. C.; BRINCK-JOHNSSEN, T.; LEITER, J. C. Low levels of dietary methylmercury inhibit growth and gonadal development in juvenile walleye (*Stizostedion vitreum*). **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 35, p. 265–278, 1996.

GARCIA, E.; CARIGNAN, R. Mercury concentrations in Northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments. **Canadian Journal of Fisheries Aquatic Sciences**. Canada, v. 57, 2000. (Suppl. 2).

GARUTTI, V.; BRITSKI, H. A. Descrição de uma espécie nova de Astyanax (Teleostei: Characidae) da bacia do alto rio Paraná e considerações sobre as demais espécies do gênero na bacia. **Comunicações do Museu de Ciências e Tecnologia. Série Zoologia**, Porto Alegre, v. 13, p. 65-88, 2000.

GATTI, L. V. **Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antonio, S.P.)**. 1997. 133 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

GÉRY, J. (Ed.). **Characoids of the world**. New Jersey: T. F. H. Publications, 1977. 672 p.

HARRISON, R. M.; DE MORA, S. J. **Introductory chemistry for the environmental science**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. (Cambridge Environmental Chemistry Series, 7).

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A.; SANTOS, U. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon river. **Limnology and Oceanography**, v.31, n. 4, p. 717-738.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 10-19, 2008.

HYLANDER, L.D.; PINTO, F.N.; GUIMARAES, J. R.D.; MEILI M.; OLIVEIRA L.J.; CASTRO E SILVA, E. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. **The Science of the Total Environment** v. 261, p.9-20, 2000.

HUCHABEE, J. W.; ELWOOD, J. W.; HILDEBRAND, S. C. Accumulation of mercury in freshwater biota. In: NIAGRU, J. O. (Ed.). **The biogeochemistry of mercury in the environment**. Elsevier: Amsterdam, 1979. p. 277-302.

IKIGURA, J. D.; AKAGI, H. Methylmercury production and distribution in aquatic systems. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 234, p. 109-118, 1999.

INSTITUTO ESTADUAL DE FLORESTAS – IEF. **Matas ciliares**: proteção de solo e água. Belo Horizonte, 1994. 18 p.

KARR, J. R. 1981 Assessment of biotic integrity using fish communities. **Fisheries**, Bethesda, v. 6, n. 6, p. 21-26, 1981.

KARR, J. R.; FAUSCH, K. D.; ANGERMEIER, P. L.; YANT, P. R.; SCHLOSSER, I. J. **Assessing biological integrity in running waters, a method and its rationale**. Champaign: Illinois Natural History Survey, 1986. 28 p.

KORONTZI, S.; MACKO, S A.; ANDERSON, I.C.; POTH, M. A. A stable isotopic study to determine carbon and nitrogen cycling in a disturbed Southern Californian forest ecosystem. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 14, n.1, p. 177-188, 2000.

LAMBORG, C. H.; FITZGERALD, W. F.; DAMMAN, W. H.; BENOIT, J. M.; BALCOM, P. H.; ENGSTROM, D. R. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: global and regional mercury cycling implications. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 16, n. 4, p. 51.1-51.11, 2002.

LANGE, T. R.; ROYALS, H. E.; CONNOR, L. L. Influence of water chemistry on mercury concentration in largemouth bass from Florida lakes. **Transactions of the American Fisheries Society**, Bethesda, v. 122, p. 74–84, 1993.

LECHLER, P. J.; MILLER, J. R.; LACERDA, L. D.; VINSON, D.; BONZONGO, J. C.; LYONS, W. B.; WARWICK, J. J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments. **The Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v. 260, p. 87-96, 2000.

LEE J.; CHEN, B.; ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; SPARKS, D. L.; SANDERS, P. Trace metal soil quality criteria to protect groundwater. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 26, n. 9-11, p. 2327-2329, 1992.

LIMA, W. P.; ZAKIA, M. J. B. **As florestas plantadas e a água** – implementando o conceito de microbacia hidrográfica como unidade de planejamento. São Carlos: Rima, 2006. 226 p.

LIMA-JUNIOR, S. E.; CARDONE, I. B.; GOITEIN, R. Fish assemblage structure and aquatic pollution in a Brazilian stream: some limitations of diversity indices and models for environmental impact studies. **Ecology of Freshwater Fish**, Copenhagen, v. 15, p. 284-290, 2006.

LINDBERG, S. E. Introduction: the fourth international conference on mercury global pollutant. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 12, p. 807-808, 1998.

LOBÓN-CERVIÁ, J. **Dinamica de poblaciones de peces en rios**: Pesca electrica y métodos de capturas sucesivas en la estima de abundancias. Madrid, Espanha: Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, 1991. (Monografias do Museo Nacional de Ciencias Naturales).

LU, X.; JAFFE, R. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy study. **Water Research**, New York, v. 35, p. 1793-1803, 2001.

MAITLAND, P. S. The conservation of freshwater fish: past and present experience. **Biological Conservation**, Barking, v. 72, p. 259-270, 1995.

MANAHAN, S. **Environmental chemistry**. 6. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 811 p.

MARGALEF, R. **Limnologia**. Barcelona: Omega, 1983. 100 p.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; de CARVALHO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 144 p.

MARTINEZ, C. B. R.; SOUZA, M. M. Acute effects of nitrite on ion regulation in two neotropical fish species. **Comparative Biochemistry and Physiology A**, London, v. 133, p. 151–160, 2002.

MASCARENHAS, A. F. S.; BRABO, E. S.; SILVA, A. P.; FAYAL, K. F.; JESUS, I. M.; SANTOS, E. C. de O. Avaliação da concentração de mercúrio em sedimentos e material particulado no rio Acre, estado do Acre, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 34, n. 1, p. 61–68, 2004.

MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 40, p. 273, 1999.

MOUNIER, S.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; BENAÏM, J. Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 67, p. 519-525, 2001.

MOZETO, A. A.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, São Paulo, Brazil). **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 266, n. 1-3, p. 135-142, 2001.

MUSCUTT, A.D.; WHEATHER, H.S.; REYNOLDS, B. Storm flow hidrogeochemistry of a small upland catchment. **Journal of Hydrology**, v. 116, p. 239-249, 1990.

OLIVEIRA, M. L. J.; TORRADO, P. V.; OTERO, X. L.; FERREIRA J. F. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 519-524, 2007.

OLIVEIRA, M. W.; TRIVELIN, P. C. O.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; MORTALI, J. Leaching of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in a sandy soil cultivated with sugarcane. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 6, p. 861-868, 2002.

OLIVEIRA-FILHO, A. T.; ALMEIDA, R. J. de; MELLO, J. M. de; GAVILANES, M. L. Estrutura fitossociológica e variáveis ambientais em um trecho de mata ciliar do córrego Vilas Boas, Reserva Biológica do Poço Bonito, Lavras (MG). **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 67-85, 1994.

OLIVERO, J.; SOLANO, B. Mercury in environmental samples from a waterbody contaminated by gold mining in Colombia, South America. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 217, n. 1-2, p. 83-89, 1998.

P S ANALYTICAL. **Application Note 013**. Mercury determinations in soil, sediment & sludge samples. Kent, 2010.

PORCAL, P.; KOPRIVNJAK, J. F.; MOLOT, L. A.; DILLON, P. J. Humic substances-part 7: the biogeochemistry of dissolved organic carbon and its interactions with climate change. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 16, n. 6, p. 714-726, 2009.

PORVARI, P. Mercury levels of fish in Tucuruí hidroelectric reservoir and in River Mojú in Amazonia, in the state of Pará, Brazil. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 175, n. 2, p. 109-117, 1995.

RANZINI, M.; LIMA, W. P. Comportamento hidrológico, balanço de nutrientes e perdas de solo em duas microbacias reflorestadas com Eucalyptus, no Vale do Paraíba, SP. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v. 61, p. 144-159, 2002.

REASH, R. J.; BERRA, T. M. Comparison of fish communities in a cleanwater stream and an adjacent polluted stream. **American Midland Naturalist**, Notre Dame, v. 118, n. 2, p. 301-322, 1987.

SANTOS, I.R.; SILVA-FILHO, E.V.; SCHAEFER, C.; SELLA, S.M.; SILVA, C.A.; GOMES, V.; de A.C.R, M.J.P & NGAN, P.V. Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organisms of Admiralty Bay, Antarctica. **Environmental Pollution**, n.140, n.2, p. 304-311, 2006.

SAVARD, M. M. Tree-ring stable isotopes and historical perspectives on pollution – An overview. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 6, p.2007-2013, 2010.

SCHROEDER, W. H.; ANLAUF, K. G.; BARRIE, L. A.; LU, J. Y.; STEFFEN, A.; SCHNEEBERGER, D. R.; BERG, T. Arctic springtime depletion of Mercury. **Nature**, London, v. 394, p. 331-332, 1998. doi: 10.1038/28530.

SILVA, A. G.; MARTINEZ, C B. R. Morphological changes in the kidney of a fish living in an urban stream. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 23, p. 185–192, 2007.

SILVA, D.S.; LUCOTTE, M.; PAQUET, S & DAVID, R. Influence of ecological factors and land use on Mercury levels in fish in the Tapajós River basin, Amazon. **Environmental Research**, n. 109, p. 432-446. 2009.

SILVÉRIO, P. F.; FONSECA, A. L.; BOTTA-PASCHOAL, C. M. R.; MOZETTO, A. A. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in SE Brazil. **Aquatic Ecosystems Health and Management**, London, v. 8, n. 3, p. 313-322, 2005.

SONESTEN, L. Fish Mercury levels in lakes-adjusting for Hg and fish size co-variation. **Environmental Pollution**, n.125. p.255-265. 2006.

STRAHLER, H. Quantitative analysis of watershed geomorphology. **Transactions of the American Geophysical Union**, Washington, v. 38, p. 913-920, 1957.

SUNG, W. Some observations on surface partitioning of Cd, Cu and Zn in estuarines. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 29, p. 1303-1312, 1995.

TAVARES, G. A.; FERREIRA, J. R.; MAGALHÃES, C. E.; DA SILVA, N. C.; TADDEI, M. H. Mercury in the Moji-Guaçú river basin (SP - Brasil): the link among marginal lagoons and river contribution assessed by 210Pb dating profile. **Ambio**, Stockholm, v. 32, p. 47-51, 2003.

TOMAZELLI, A. C.; MARTINELLI, L. A.; KRUG, F. J.; SANTOS, D.; RUFFINI, I.; DE CAMARGO, P. B.; HORVAT, M. Mercury distribution in medium-size rivers and reservoirs of the São Paulo state (Southeast Brazil). **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 36, p. 478-486, 2007.

ULRICH, S. M.; TANTON, T. W.; ABDRAHITOVA, S. A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 31, n. 3, p. 241-293, 2001.

URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. **Chemical speciation in the environment**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 408 p.

VAZZOLER, A. E. M.; DE MENEZES, M. N. A. Síntese de conhecimentos sobre o comportamento reprodutivo dos Characiformes da America do Sul (Teleostei, Ostariophysi). **Revista Brasileira de Biologia**, São Carlos, v. 52, n. 4, p. 627-640, 1992.

VITORELLO, V. A.; CERRI, C. C.; ANDREUX, F.; FELLER, C.; VICTORIA, R. L. Organic matter and natural carbon -13 distribution in forested and cultivated oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 773-778, 1989.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1217, 1995.

WESTOO, G. Determinations of methylmercury compounds in foodstuffs. **Acta Chemica Scandinavica**, Copenhagen, v. 22, p. 2131-2137, 1966.

WHO. **Environmental Health Criteria 101**: Methylmercury. Geneva: United Nations Environment Program; International Labour Organization, 1990.