

# Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?

Marcelo Pompeo<sup>1\*</sup>

Paula Regina Padial<sup>2</sup>

Carolina Fiorillo Mariani<sup>3</sup>

Sheila Cardoso-Silva<sup>3</sup>

Viviane Moschini-Carlos<sup>4</sup>

Daniel Clemente Vieira Rêgo Da Silva<sup>3</sup>

Teresa Cristina Brazil de Paiva<sup>5</sup>

Ana Lúcia Brandimarte<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ecologia do Instituto de Biociências (IB) da Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo (SP), Brasil.

<sup>2</sup>Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André (SEMASA) – Santo André (SP), Brasil.

<sup>3</sup>Programa de Pós-graduação em Ecologia do IB da USP – São Paulo (SP), Brasil.

<sup>4</sup>Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Sorocaba (SP), Brasil.

<sup>5</sup>USP – Lorena (SP), Brasil.

\*Autor correspondente: mpompeo@ib.usp.br

## Resumo

Os sedimentos têm grande importância na avaliação da contaminação e poluição dos ecossistemas aquáticos. Para avaliar a qualidade dos sedimentos da represa Guarapiranga aplicaram-se diferentes linhas de evidência: 1) Valores-Guia de Qualidade do Sedimento (VGQS) baseados na teoria do Equilíbrio e Partição; 2) VGQS empíricos (TEL-*Threshold Effect Level*; PEL-*Probable Effect Level*); 3) Valores de Referência Regionais (VRR) e 4) testes ecotoxicológicos (agudo/crônico) em água e sedimento. A relação  $\Sigma([MES]-[SVA])/fCOT$  (MES: metais extraídos simultaneamente; SVA: sulfetos volatilizáveis por acidificação; fCOT: fração carbono orgânico total) indicou toxicidade incerta nos pontos localizados à jusante na represa. Concentrações de SVA, matéria orgânica e frações silte/argila mostraram-se como potenciais fases complexadoras dos metais. Segundo VGQS empírico, a maioria dos pontos apresentou valor acima do intervalo com possíveis efeitos adversos à biota (PEL), em relação aos metais Cd, Cu, e Ni, e concentrações acima do VRR para Cd ( $9,7 \pm 7,2$  mg/kg<sup>-1</sup>), Cu ( $1157,2 \pm 1125,6$  mg/kg<sup>-1</sup>), Ni ( $38,3 \pm 28,4$  mg/kg<sup>-1</sup>) e Zn ( $223,7 \pm 118,3$  mg/kg<sup>-1</sup>). O reservatório foi dividido em dois compartimentos, que diferiram, de acordo com a PCA, quanto aos teores de Cd, Cu e profundidade, sendo que o compartimento com as maiores concentrações de metais englobou a captação de água para abastecimento público. Nos testes ecotoxicológicos, o sedimento apresentou maior potencial tóxico do que o observado em água, entretanto, esse maior potencial tóxico não pode ser atribuído apenas aos elevados teores de metais. Os resultados reforçam a necessidade do monitoramento da qualidade do sedimento e água, principalmente no que diz respeito à contaminação por Cu e Cd.

**Palavras-chave:** reservatório Guarapiranga, sedimento, metais, biodisponibilidade, heterogeneidade espacial.

## Abstract

*Sediments are of great importance in assessing contamination and pollution of aquatic ecosystems. To estimate Guarapiranga's sediments quality were applied different lines of evidence: 1) Sediments Quality Guidelines (SQG) based on the theory of the Equilibrium Partition; 2) Empirical SQG (TEL-Threshold Effect Level; PEL-Probable Effect Level); 3) Background Values (BG) and 4) ecotoxicological tests (acute/chronic) in water and sediment. The relation  $\Sigma([SEM]-[AVS])/TOC$  (SEM: simultaneously extracted metals;*

AVS: volatilizable sulphide by acidification; TOC: total organic carbon) indicated that toxicity was uncertain to occur at points located downstream of the reservoir. AVS concentrations, organic matter, and silt/clay fractions were considered potential metal binding phases. According to empirical SQG, most of the points presented values that indicated possible adverse effects on biota (PEL), in relation to Cd, Cu and Ni, and concentrations above BG for Cd ( $9.7 \pm 7.2 \text{ mg/kg}^{-1}$ ) Cu ( $1157.2 \pm 1125.6 \text{ mg/kg}^{-1}$ ), Ni ( $38.3 \pm 28.4 \text{ mg/kg}^{-1}$ ) and Zn ( $223.7 \pm 118.3 \text{ mg/kg}^{-1}$ ). The reservoir was divided into two compartments, which differ according to the PCA, for the levels of Cd, Cu and depth, the compartment with the highest concentrations of metals included the area of capture of public water supply. Ecotoxicological tests in the sediment showed higher toxic potential than observed in water, however, this greater toxic potential can not be attributed only to high levels of metals. Results reinforce the need for monitoring the quality of water and sediment, particularly with regard to contamination by Cu and Cd. **Keywords:** Guarapiranga reservoir, sediment, metals, bioavailability, space heterogeneity.

## 1. INTRODUÇÃO

O sedimento é relevante compartimento no metabolismo dos corpos hídricos e nele se depositam muitos compostos que, incorporados à fase sólida no sedimento, tornam-se menos biodisponíveis, pois na fase aquosa são mais passíveis de serem sequestrados pelos organismos (CCME 1999; Schriks *et al.* 2010). Contudo, é um compartimento ativo, não só acumula material oriundo da coluna d'água, mas também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível em solução (Mariani & Pompêo 2011). Assim, os contaminantes tóxicos presentes no sedimento são potencialmente prejudiciais, relacionando-se à continuidade da degradação ambiental mesmo quando presentes em baixos níveis na coluna d'água e ainda depois de cessada a descarga de poluentes no corpo d'água receptor (U.S.EPA 2005).

Como contaminantes não degradáveis, os metais podem acumular-se nos organismos (Baird 2002). Há mecanismos que controlam sua biodisponibilidade nos sedimentos, como a presença de matéria orgânica (MO) (U.S.EPA 2005), argilas, carbonatos e oxihidróxidos de ferro e manganês (Chapman *et al.* 1999). Em sedimentos anóxicos, os sulfetos atuam como uma das principais fases complexadoras de metais (Di Toro *et al.* 1991).

Os sulfetos são formados quando parte significativa da MO que chega ao sedimento é oxidada por bactérias que utilizam o sulfato como receptor de elétrons. Este processo gera sulfeto de hidrogênio e outros compostos reduzidos de enxofre. Em sedimentos não contaminados, os sulfetos estão em sua maioria complexados ao Fe (De Jonge *et al.* 2009). Quando um metal divalente ( $M^{2+}$ ) entra no meio aquático, ele provoca a dissolução do sulfeto de ferro (FeS) e passa a se associar com o sulfeto (ânion divalente) formando um complexo metálico pouco solúvel (Allen *et al.* 1993) de acordo com a reação:  $M^{2+} + FeS^{(s)} \rightarrow MS^{(s)} + Fe^{2+}$ . Assim, os teores de metais nas águas intersticiais mantêm-se reduzidos, permanecendo retidos na fase sólida.

Por meio da partição do sulfeto no controle da biodisponibilidade e toxicidade induzida por metais, processo investigado por Di Toro *et al.* (1990), concluiu-se que quando as

concentrações de sulfetos excedem a soma molar de metais, não se observa toxicidade em relação a estes contaminantes (Di Toro *et al.* 1991, Silvério *et al.* 2006), um processo denominado Teoria do Equilíbrio de Partição (EqP).

O conceito do EqP derivou valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS), com base em valores do sulfeto volatilizável por acidificação (SVA) e dos metais extraídos simultaneamente (MES), utilizados para determinar a biodisponibilidade de íons metálicos nos sedimentos (U.S.EPA, 2005). Estes VGQS são aplicáveis a uma variedade de ambientes de águas doces e marinhas e têm a intenção de promover a proteção dos organismos bentônicos da toxicidade provocada por estas substâncias (U.S.EPA 2005).

Os modelos de VGQS baseados na teoria do EqP podem ser expressos de diferentes maneiras (Tabela 1). Os valores para cada relação foram baseados em testes toxicológicos agudos e crônicos e variam entre estados onde os efeitos adversos à biota serão improváveis, incertos e prováveis. Uma vez que a MO é importante fase complexadora de metais, a última relação formulada foi normalizada e assim aperfeiçoada pela inserção dos valores da fração percentual de carbono orgânico total (fCOT) (U.S.EPA 2005).

Os MES incluem Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, embora Ag, Cr e Hg possam também ser avaliados (Allen 1991). O Cr, em particular, não forma complexos de sulfeto metálico, mas sua toxicidade é reduzida pela presença de SVA; nestas condições, o Cr(IV), altamente tóxico, é reduzido a Cr(III), uma forma menos instável (U.S.EPA 2005). Assim, sedimentos que apresentem concentrações significativas de SVA, cuja relação MES-SVA > 0, podem apresentar toxicidade devido à presença de Cu, Cd, Pb, Ni ou Zn, mas não serão tóxicos devido à presença de Cr. Por outro lado, sedimentos com altos teores de Cr, porém baixos teores de SVA, podem apresentar toxicidade em relação ao Cr. Portanto, a relação  $\Sigma[MES] - [SVA] / fCOT$  deve ser utilizada com cautela em relação à toxicidade do cromo (U.S.EPA 2005).

Outro grupo de VGQS, orientadores da toxicidade de um ambiente, são os VGQS empíricos, ou seja, valores

Toxicidade	$\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}]$ (mmol/kg <sup>-1</sup> )	$\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}]/f\text{COT}$ (mmol/kg <sup>-1</sup> )
Improvável	<1,7	<130
Incerta	1,7<x>120	130<x>3000
Provável	>120	>3000

MES: metais extraídos simultaneamente; SVA: sulfeto volatilizável por acidificação; fCOT: fração percentual de carbono orgânico total.

Tabela 1

Toxicidade esperada a partir das relações molares entre metais extraídos simultaneamente e sulfeto volatilizável por acidificação. (U.S.EPA., 2005).

de concentrações que fornecem base para a avaliação da qualidade do sedimento quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas à biota (CCME 1999; Chapman *et al.* 1999; WT-732 2003). Têm a intenção de proteger todas as formas de vida aquática, em todos os aspectos de seu ciclo de vida na água durante um indefinido período de exposição a substâncias associadas ao sedimento (CCME 1999). Os VGQS empíricos, desenvolvidos por CCME (1999), foram determinados com base em amplos bancos de dados de agências governamentais do Canadá e EUA, relacionando concentrações químicas de metais e outros compostos químicos a múltiplos testes de toxicidade, com o uso de sedimentos naturais e enriquecidos em laboratório (Silvério *et al.* 2006). Dentre eles estão os VGQS de efeitos limiares (*Threshold Effect Level*, TEL), que são valores, na fase sólida, abaixo dos quais efeitos tóxicos à biota são improváveis, e os VGQS de efeitos prováveis (*Probable Effect Level*, PEL), valores acima dos quais efei-

tos biológicos adversos são prováveis. Entre os valores de TEL e PEL existe uma zona de transição, na qual efeitos biológicos de toxicidade são incertos (CCME 1999).

Apesar dos modelos aqui apresentados serem relevantes e responderem importantes questões a respeito dos níveis de contaminação e biodisponibilidade de contaminantes, análises de toxicidade, embora não sejam essenciais, são recomendadas. Isto porque a biodisponibilidade de metais não é necessariamente indicativa de toxicidade, pois condições ecológicas e fisiológicas podem modificar a extensão em que os organismos são expostos aos metais (Lee *et al.* 2000).

Este trabalho objetiva avaliar a qualidade do sedimento de um reservatório urbano eutrófico, fundamental para as discussões do gerenciamento do reservatório, em especial do monitoramento e manejo, quanto ao teor de metais fracamente ligados ao sedimento, segundo VGQS do EqP, empíricos e valores de referência regional (VRR).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A represa Guarapiranga (São Paulo, Brasil), foi construída entre 1906 a 1908, mediante o barramento do rio Guarapiranga e seus afluentes, a fim de regularizar as vazões contribuintes e ampliar a produção de energia elétrica em Santana do Parnaíba (CETESB 1991). Sua bacia abrange 631 km<sup>2</sup> e está localizada a 23°43'S e 46°32'W a uma altitude de 742 m, com uma profundidade máxima de 13 m e média de 6 m. Os usos antrópicos na bacia da Guarapiranga incluem atividades de: mineração (areia e caulim), lazer (esportes náuticos), agrícolas e alguns “polos industriais” nas regiões leste, norte e noroeste da represa (Schunk 2013). A diminuição da qualidade da água dessa represa, decorrente do esgoto e da poluição difusa (Whately & Cunha 2006), evidenciou-se na década de 1970. No início da década de 1980, florações de algas passaram a influenciar o processo de tratamento da água, causando entupimento de filtros, demora na filtração e sabor e odor desagradáveis (Beyruth 1996). No presente, a represa se mantém eutrófizada, e desde 1976 (Caleffi 2000) tem na aplicação do algicida sulfato de cobre e, mais recentemente, de peróxido de hidrogênio, o principal procedimento de manejo no controle do crescimento fitoplanctônico, especialmente de cianobactérias (Caleffi 2000; CETESB 2008). Atualmente é responsável pelo abastecimento de 3,7 milhões de habitantes (Whately & Cunha 2006).

Amostras de sedimento da represa Guarapiranga foram coletadas em 05/10/2006, em onze pontos ao longo do eixo

principal do reservatório, na região mais profunda da linha central (Figura 1), coordenadas geográficas dos pontos georreferenciados com sistema de coordenadas planas UTM, Datum Sad69 e meridiano central W45°00 – GPS Garmin, modelo 72.

Em campo, o sedimento foi coletado com coletor tipo Ambhül e Bühner (Ambhül & Bühner 1975), com tubo de acrílico de 7,2 cm de diâmetro, sendo lançado duas vezes em cada ponto, e os 3 cm superficiais transferidos para bolsas plásticas Ziplock™ previamente lavadas com HNO<sub>3</sub> 10%. Após retirar o ar e selar, as amostras foram mantidas em gelo (Allen *et al.* 1993; Mozeto 2004). No primeiro tubo coletado, mediram-se pH e temperatura (HI 9210 N), oxigênio dissolvido (OD) (HI 9142) e E<sup>H</sup> (eletrodo Digimed DMP-CP1, Gehaka PG 1400, com padronização segundo <http://www.consultrsr.com/resources/ref/refpotls3.htm>), antes da retirada da amostra do tubo de acrílico. Os potenciômetros foram inseridos no primeiro centímetro do sedimento. O OD foi medido nos cinco centímetros de água presentes na interface água/sedimento. Esta primeira amostragem foi reservada para as análises de SVA e MES, e a segunda para as análises granulométricas (Piper 1947 modificado por Meguro 2000) e de carbono orgânico total (COT).

O COT foi calculado com base na fórmula: %COT=%MO/1,7 (Meguro 2000). Avaliou-se a porcentagem de umidade (amostras secas em estufa a 55°C – cerca de 20 g de sedimento fresco) para o cálculo da concentração

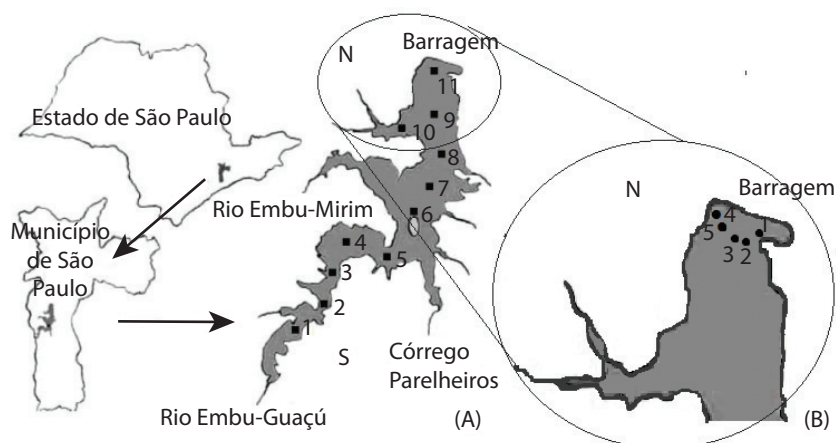


Figura 1

Local de estudo e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem no reservatório Guarapiranga, SP. (A) Coleta efetuada em 05/10/2006 e (B) Coletas efetuadas em maio/2011 e janeiro/2012. Modificado de Indicatti *et al.* (2005).

Ponto	Amostragem em Outubro 2006
1	W 0318065 / S 7369785
2	W 0319324 / S 7370646
3	W 0319919 / S 7371984
4	W 0320005 / S 7373479
5	W 0321919 / S 7373377
6	W 0322928 / S 7374462
7	W 0323525 / S 7375836
8	W 0323969 / S 7377273
9	W 0323968 / S 7378748
10	W 0322554 / S 7378199
11	W 0323957 / S 7380333
Ponto	Amostragem em Maio de 2011 e Janeiro de 2012
1	W 324634 / S 7380288
2	W 324492 / S 7380317
3	W 324350 / S 7380377
4	W 323980 / S 7380527
5	W 323469 / S 7380613

dos teores de metais e sulfetos em peso seco ( $\text{mg}/\text{kg}^{-1}$ ). Os valores obtidos em  $\text{mg}/\text{kg}^{-1}$  foram posteriormente convertidos em  $\text{mmol}/\text{kg}^{-1}$  para cálculo dos modelos do EqP. As análises de SVA e MES foram realizadas até uma semana após a coleta (Allen *et al.* 1993) e processadas em réplicas para obtenção das concentrações de sulfeto (Allen *et al.* 1991; 1993); reagentes Hach: sulfide 1 cat. n° 1816-32 e sulfide 2 cat n° 1817-32, leitura em espectrofotômetro Micronal, mod. B572 e quantificação dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Espectrômetro de Emissão Atômica, ICP-AES, Spectro Co).

Todo material utilizado foi previamente lavado com  $\text{HNO}_3$  10% e enxaguado com água ultrapura (Elga-Purelab Option Q) (Delvalls *et al.* 2004). Foram empregados reagentes Merck P.A.

Os resultados obtidos na análise do sedimento foram comparados aos critérios de qualidade estabelecidos pela U.S.EPA (2005), VGQS empíricos (CCME 1999) e VRR, para a Bacia do Alto Tietê (Nascimento 2003).

O processamento estatístico foi feito por análise de correlação de Spearman (Statística 7.0) e Análise de Componentes Principais (PCA) de correlação (programa PAST) (Legendre & Legendre 1998). Para elaboração da matriz original de dados foram utilizadas as medianas das réplicas das concentrações de metais e de sulfeto em cada ponto de coleta.

Também se realizaram testes de toxicidade (agudo e crônico) com água e sedimento da represa Guarapiranga, coletados em duas épocas do ano: período seco (maio/2011) e chuvoso (janeiro/2012). Foram amostrados cinco pontos localizados próximo à barragem, na zona de captação de

água bruta pela SABESP (Figura 1). A água foi coletada com garrafas descontaminadas em  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , e o sedimento, em réplicas, com um pegador Ekman ( $625 \text{ cm}^2$ ). Após a coleta, as amostras foram preservadas segundo ABNT/NBR 15469/2007. Para os testes com água, utilizaram-se os organismos *Daphnia similis* (teste agudo) e *Ceriodaphnia dubia* (teste crônico) (ABNT/NBR 12713 2009, NBR 13373 2010). Para os testes com sedimento utilizaram-se os organismos *Daphnia similis* (teste agudo) e *Chironomus xanthus* (teste crônico) (ABNT/NBR 12713 2009, Fonseca 1997). Foi medido nos sedimentos, em campo, pH (sonda YSI 63/100 FT) e em laboratório teores de MO (Meguro 2000).

Não houve área controle para os testes de toxicidade. Os testes possuíam controles durante a realização de cada um deles, com o mesmo número de réplicas das amostras, utilizando-se as águas de cultivo em que os organismos testes eram mantidos em laboratório. Nos ensaios ecotoxicológicos utilizaram-se amostras ambientais (ABNT/NBR 12713 2009; ABNT/NBR 13373 2010). Os resultados das amostras submetidas aos diferentes ensaios ecotoxicológicos para verificar a existência de diferenças estatisticamente significativas entre as estações de coleta, utilizando como controle a água de cultivo do laboratório, foram realizados utilizando o software TOXSTAT versão 3.4<sup>®</sup>. No teste crônico do sedimento, os tratamentos foram comparados ao controle, utilizando o teste  $\chi^2$  (teste de normalidade) e Dunnett's ANOVA  $p < 0,05$  ou teste Steel's Many-One Hank e Kruskal-Wallis, quando normalidade e homogeneidade não eram observadas. Para o teste agudo do sedimento utilizou-se o teste Fisher Exact  $p < 0,05$ .

### 3. RESULTADOS

Na Tabela 2 são apresentados dados de: profundidade,  $E^H$ , pH, temperatura e teores de OD, na interface água/sedimento e de %COT dos sedimentos coletados. Traçando linhas de tendência lineares entre cada uma destas variáveis em relação aos pontos de amostragem observou-se que apenas para o pH a linha de tendência ( $R^2=0,60$ ;  $p<0,01$ ) indicou aumento no sentido montante-barragem. Os teores COT, inferidos pela MO, indicam que os sedimentos analisados são orgânicos (Tabela 2; Figura 2). As concentrações de OD não excederam  $5,5 \text{ mg/L}^{-1}$  (ponto 4 – Tabela 2).

Com relação à análise granulométrica, ocorreu predominância das frações silte/argila, exceto nas estações quatro e oito que apresentaram predominância de areia fina. Não foi encontrada areia grossa em nenhum ponto amostrado (Figura 3).

Observou-se incremento na concentração de metais no sentido montante-barragem (Figura 4A). As maiores

concentrações foram registradas a partir do ponto sete, com os maiores valores nos pontos oito e dez (médias de  $52,00$  e  $53,00 \text{ mmol/kg}^{-1}$ , respectivamente). A média encontrada entre as réplicas de todos os pontos foi  $23,50 \text{ mmol/kg}^{-1}$ . Para Pb as concentrações encontraram-se abaixo do limite de detecção do método ( $<1,50 \text{ mg/kg}^{-1}$ ). A maior concentração de SVA (Figura 4B) foi observada no ponto dez ( $15,75 \text{ mmol/kg}^{-1}$ ) e a menor no ponto seis ( $0,20 \text{ mmol/kg}^{-1}$ ) com média de  $4,52 \text{ mmol/kg}^{-1}$ .

A relação  $\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}]$  (Figura 4C) indicou toxicidade incerta em todos os pontos amostrados, aumentando os valores desta relação no sentido montante-jusante. A amplitude de variação foi de  $3,33$  e  $43,69 \text{ mmol/kg}^{-1}$ . Já a relação  $(\Sigma[\text{MES}]-[\text{SVA}])/f\text{COT}$  (Figura 4D) apresentou valores inferiores a  $130,0 \text{ mmol/kg}^{-1}$  nos pontos um a sete. As maiores concentrações de metais (somatória em milimols) foram obtidas na região da barragem, próximo à captação de água para abastecimento público. O metal Cr foi incluído

Estação	Profundidade (m)	$E^H$ (mV)	pH	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Oxigênio dissolvido ( $\text{mg/L}^{-1}$ )	Carbono orgânico total (%)
Média	5,41	-67,20	6,84	20,81	3,14	15,11
Desvio padrão	2,89	34,28	0,19	0,45	1,44	5,78
Coefficiente de variação	53,39	51,01	2,74	2,19	45,99	0,38
Máximo	9,40	-6,00	7,21	21,70	5,50	25,65
Mínimo	1,70	-118,00	6,61	20,30	1,30	7,66
n	11	10	11	11	11	11

n: número de estações amostradas;  $E^H$ : potencial de oxi-redução.

Tabela 2

Síntese de dados físicos e químicos da água e do sedimento nas estações de coletas, em 05/10/2006.

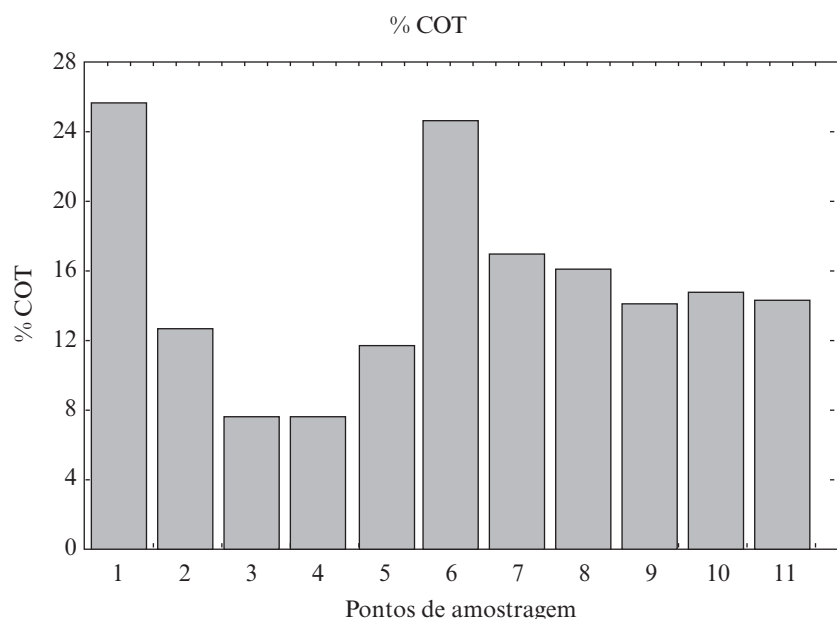


Figura 2

Porcentagem de carbono orgânico total nas 11 estações de coleta no reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006.

COT: carbono orgânico total.

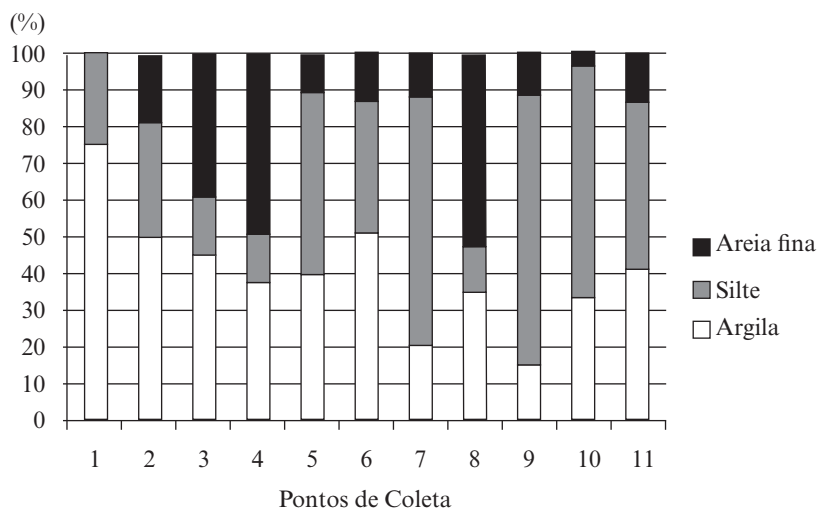


Figura 3  
Porcentagem granulométrica no sedimento dos 11 pontos de coleta no reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006.

na somatória de MES, pois o ambiente apresentou características sulfídricas.

As linhas de tendência lineares para Cd ( $R^2=0,71$ ;  $p<0,05$ ), Cu ( $R^2=0,77$ ;  $p<0,05$ ) e Cr ( $R^2=0,44$ ;  $p<0,05$ ) (Figuras 5A – C), respectivamente, indicaram aumento das concentrações destes metais no sentido montante-barragem. Não foi observada tendência linear significativa no sentido montante-barragem para Ni (Figura 5D) e Zn (Figura 5E). Valores acima de PEL foram encontrados para: Cd, Cu, Cr, Ni e Zn (Figuras 5A–D).

A PCA (Figura 6) mostra que o primeiro eixo explica 35,40% da relação entre as variáveis na análise, e somado ao segundo eixo, 53,60%. Pelos autovalores extraídos da PCA (Tabela 3), as variáveis que mais influenciaram o primeiro eixo positivamente, foram: Cd, Cu, profundidade, pH e SVA; argila foi a variável que mais influenciou o primeiro eixo negativamente. O segundo eixo teve maior influência, positivamente, das concentrações de Ni, COT e argila; areia fina foi a variável que mais influenciou o segundo eixo negativamente.

A PCA mostra também que o primeiro eixo promove uma divisão dos pontos: os pontos um a seis, a montante, estão negativos, e os pontos sete a onze, na região da barragem, estão positivos em relação ao eixo 1, sugerindo heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento (Figura 6).

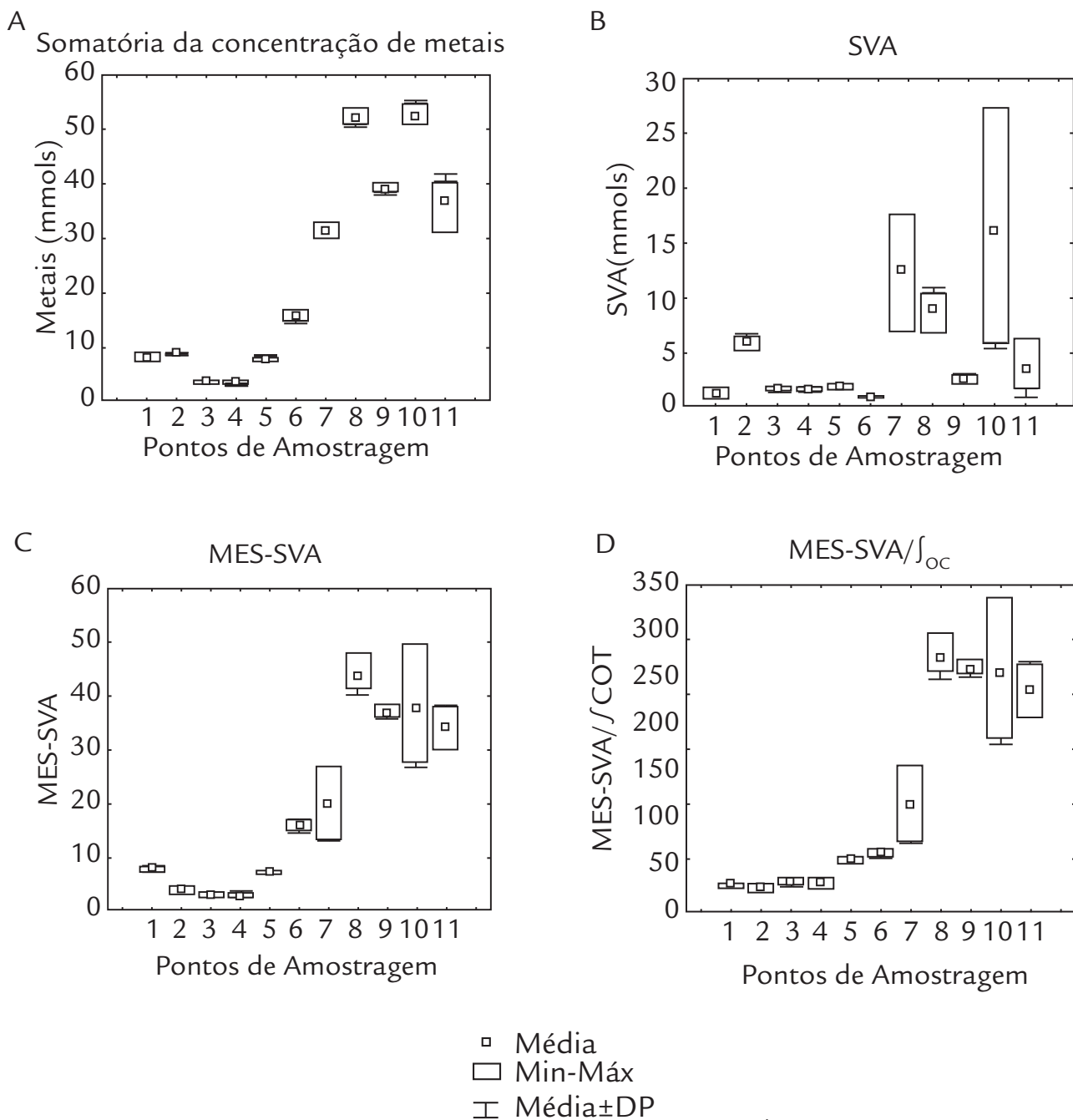
Registraram-se correlações significativas ( $p<0,05$ ) de Spearman (Tabela 4) entre os metais Cr, Cu, Zn, Cd e SVA, provavelmente pelo fato dos sulfetos serem importantes complexadores de metais. As correlações entre os metais Cd e Cu e pH podem estar associadas ao fato de que em pH superior a 6, como registrado, a adsorção de cátions metálicos é favorecida (Araújo et al. 2006).

A Tabela 5 mostra os valores de TEL, PEL e VRR para cada metal analisado, as médias entre as réplicas dos onze pontos amostrados e as razões dos valores obtidos em relação ao VRR e a PEL. Com base na PCA, o reservatório pode ser dividido em duas regiões, uma compreendendo os pontos um a seis e outra porção entre os pontos sete e onze (Tabela 6). Da mesma forma que na Tabela 5, na Tabela 6 podemos observar que o Cu discrimina dos demais elementos, no VRR e no PEL, particularmente na porção compreendida entre os pontos sete e onze.

As análises das Tabelas 5 e 6 reforçam a existência de heterogeneidade espacial no reservatório, sendo caracterizadas as duas regiões, principalmente em relação às concentrações de Cd e Cu: região dos pontos um a seis e região dos pontos sete a onze.

O ponto onze, situado na região de captação de água para abastecimento público, apresentou concentrações para metais acima do VRR e de PEL. Exceto Zn, que apresentou teores acima de TEL e VRR, porém abaixo de PEL.

Os resultados do teste de toxicidade (agudo) sugerem não toxicidade da água para *Daphnia similis* nos dois períodos do ano (Tabela 7). Já o teste crônico com *Ceriodaphnia dubia* sugere toxicidade potencial para o ponto quatro no período chuvoso (natalidade). Para o sedimento, observou-se efeito tóxico em 60% dos pontos em ambos os períodos analisados (agudo) (Tabela 8). No sedimento (crônico) foram observados resultados tóxicos em 40% dos pontos nas duas estações (Tabela 8). Estes resultados para o sedimento (agudo e crônico) são mais preocupantes do que os observados para a água, sugerindo toxicidade potencial. O pH maior que 6 em todos os pontos amostrados ( $6,65\pm 0,19$ -seca;  $9,12\pm 0,56$ -chuva) e os teores de MO (valor médio  $19,1\%$ -seca e  $19,2\%$ -chuva), foram dados favoráveis à imobilização dos metais no sedimento.



Min-Máx: valor mínimo e máximo; DP: desvio-padrão; MES: metais extraídos simultaneamente; SVA: sulfeto volatilizável por acidificação; fCOT: fração percentual de carbono orgânico total.

Figura 4  
 Box Plot da somatória da concentração dos metais (A), da concentração de SVA (B), da relação  $\Sigma[MES]-[SVA]$  (C) e da relação  $(\Sigma[MES]-[SVA])/fCOT$  (D) nas 11 estações de coleta no reservatório Guarapiranga, em 05/10/2006.

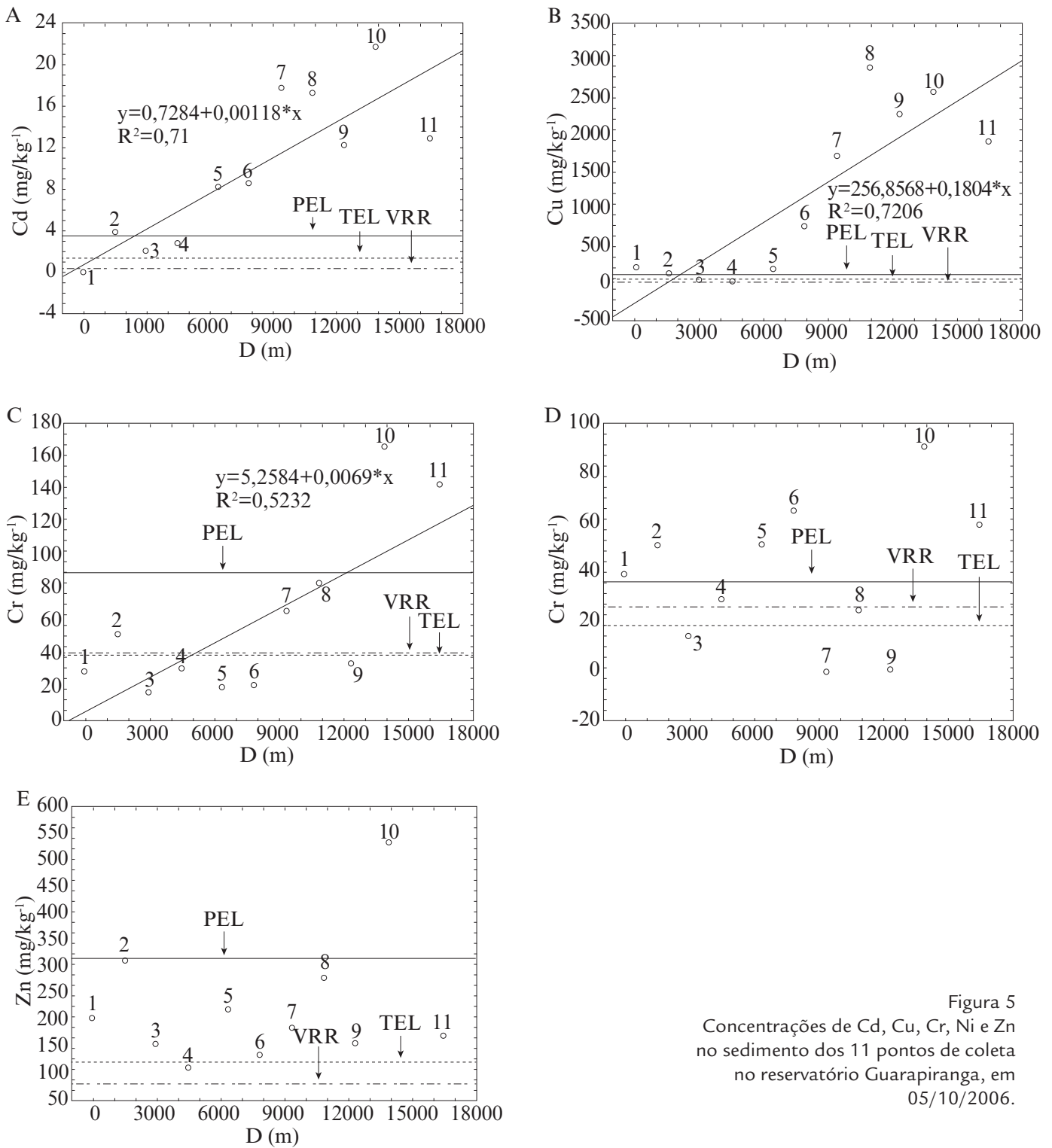


Figura 5  
Concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Zn  
no sedimento dos 11 pontos de coleta  
no reservatório Guarapiranga, em  
05/10/2006.

PEL: Probable Effect Level (efeito provável); VRR: valores de referência regionais; TEL: Threshold Effect Level (efeito limiar); D: distância em relação ao ponto de origem (ponto 1).



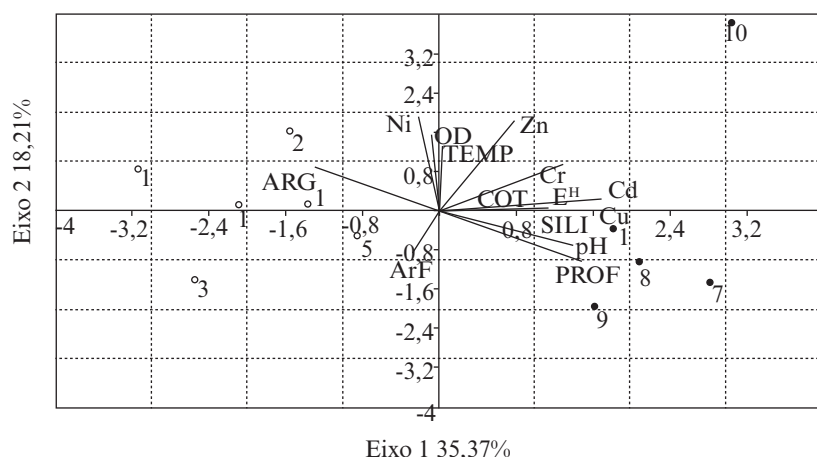


Figura 6  
Ordenação com base em Análise de Componentes Principais de correlação para variáveis analisadas em 11 pontos de coleta de sedimento do reservatório Guarapiranga.

PROF: profundidade (m); TEMP: temperatura (°C); COT: carbono orgânico total; SVA: sulfeto volatilizável por acidificação; ARG: argila (%); SILT: silte (%); ArF: areia fina.

Variáveis	Eixo 1	Eixo 2
PROF	0,853	-0,420
OD	-0,048	0,651
E <sup>H</sup>	0,223	0,035
pH	0,802	-0,282
TEMP	0,019	0,552
COT	-0,013	0,152
Cr	0,568	0,303
Ni	-0,118	0,793
Cu	0,919	-0,028
Zn	0,451	0,763
Cd	0,972	0,107
SVA	0,745	0,387
ARG	-0,737	0,361
SILT	0,654	0,030
ArF	-0,162	-0,354

PROF: profundidade (m); OD: oxigênio dissolvido; TEMP: temperatura (°C); COT: carbono orgânico total; SVA: sulfeto volatilizável por acidificação; ARG: argila (%); SILT: silte (%); ArF: areia fina.

Tabela 3  
Autovalores dos 11 pontos de coleta de sedimento do reservatório Guarapiranga, associados aos eixos resultantes da Análise de Componentes Principais.

Par de Variáveis	Correlação	Valor p
Profundidade/pH	0,902	0,0001
Profundidade/cobre	0,800	0,0031
Profundidade/cádmio	0,782	0,0045
Profundidade/argila	- 0,755	0,0073
pH/cobre	0,884	0,0003
pH/cádmio	0,893	0,0002
pH /SVA	0,610	0,0461
pH/argila	- 0,638	0,0347
Cromo/SVA	0,782	0,0045
Cobre/cádmio	0,873	0,0005
Cobre/SVA	0,609	0,0467
Zinco/SVA	0,627	0,0388
Cádmio/SVA	0,782	0,0045
Cádmio/argila	- 0,691	0,0186
SVA/argila	- 0,727	0,0112
Silte/areia fina	- 0,645	0,0320

SVA: sulfeto volatilizável por acidificação.

Tabela 4  
Valor de correlação e valor de p dos pares de variáveis obtidos na Análise de Correlação de Spearman para as variáveis analisadas no reservatório Guarapiranga em 05/10/2006.

Metal	TEL * (mg/kg <sup>-1</sup> )	PEL * (mg/kg <sup>-1</sup> )	VRR ** (mg/kg <sup>-1</sup> )	Média e desvio entre os pontos de coleta (mg/kg <sup>-1</sup> )	Razão em relação à VRR	Razão em relação à PEL	Valor máximo (mg/kg <sup>-1</sup> )	Ponto	Valor mínimo (mg/kg <sup>-1</sup> )	Ponto
Cd	0,6	3,5	0,22	9,7±7,2	48,6	3,0	21,7	10	<0,03	1
Cu	35,7	197	18	1157,2±1125,6	64,3	5,9	2902,4	8	29,2	3
Cr	37,3	90	38	59,6±50,8	1,6	0,6	165,3	10	16,3	3
Ni	18	35,9	26	38,3±28,4	2,2	1,6	137,1	10	<0,25	7 a 9
Zn	123	315	82	223,7±118,3	2,7	0,7	531,2	10	109,8	4

Tabela 5

Valores de *Threshold Effect Level* (efeito limiar) e *Probable Effect Level* (efeito provável) e valores de referência regional dos metais Cd, Cu, Cr, Ni e Zn; médias e desvios das concentrações de metais obtidas entre os 11 pontos amostrados no reservatório Guarapiranga; e razões das médias encontradas em relação ao valor de referência regional e *Probable Effect level* (efeito provável), em 05/10/2006.

\*CCME (1999); \*\*Nascimento (2003).

PEL: *Probable Effect Level* (efeito provável); TEL: *Threshold Effect Level* (efeito limiar); VRR: valores de referência regionais.

Metal	Médias dos pontos 1 a 6 (mg/kg <sup>-1</sup> )	Médias dos pontos 7 a 11 (mg/kg <sup>-1</sup> )	Razão região 1 a 6 em relação a VRR **	Razão região 7 a 11 em relação a VRR **	Razão região 1 a 6 em relação a PEL *	Razão região 7 a 11 em relação a PEL *
Cd	5,1	16,4	23,2	75,4	1,4	4,7
Cu	227,3	2273,2	12,6	126,3	1,1	11,5
Cr	28,2	97,4	0,7	2,6	0,3	1,1
Ni	41,1	89,7	1,6	3,4	1,1	2,5
Zn	190,0	264,2	2,3	3,2	0,6	0,8

Tabela 6

Médias das concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Zn, entre os pontos 1 e 6 e entre os pontos 7 e 11, no reservatório Guarapiranga; e razão das médias obtidas nas duas regiões em relação à *Probable Effect Level* (efeito provável) e valores de referência regionais em 05/10/2006.

\*CCME (1999); \*\*Nascimento (2003).

PEL: *Probable Effect Level* (efeito provável); VRR: valores de referência regionais.

Tabela 7  
Teste de toxicidade (agudo-*Daphnia similis* e crônico-*Ceriodaphnia dubia*) em amostras de água da zona da barragem da Guarapiranga.

Ponto	Agudo		Crônico			
	Mortalidade		Natalidade		Mortalidade	
	Seca	chuvosa	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
P1	NT	NT	NT	NT	NT	NT
P2	NT	NT	NT	NT	NT	NT
P3	NT	NT	NT	NT	NT	NT
P4	NT	NT	NT	T	NT	NT
P5	NT	NT	NT	NT	NT	NT

NT: não tóxico; T: tóxico.

Tabela 8  
Teste de toxicidade (agudo-*Daphnia similis* e crônico-*Chironomus xanthus*) em amostras de água do sedimento da zona da barragem da Guarapiranga.

Ponto	Agudo		Crônico	
	Mortalidade		Mortalidade	
	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
P1	NT	T	NT	T
P2	T	T	T	NT
P3	NT	T	NT	NT
P4	T	NT	T	NT
P5	T	NT	NT	T

NT: não tóxico; T: tóxico.

#### 4. DISCUSSÃO

Apesar da relação  $(\Sigma[MES]-[SVA])/fCOT$  ter indicado toxicidade improvável em alguns dos pontos amostrados, a simples ocorrência de locais com toxicidade incerta alerta para a provável contaminação do sedimento da represa Guarapiranga. Contudo, mesmo que a soma de metais supere a de SVA, o sedimento pode não apresentar toxicidade, pois outros componentes podem ser fases complexadoras dos metais, como a MO (U.S.EPA 2005; Mariani & Pompêo 2011), que afeta a especiação química dos íons metálicos, controlando a biodisponibilidade e toxicidade dos metais.  $Cr^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , por exemplo, apresentam alta afinidade pela MO (Lombardi *et al.* 2005). A correlação positiva entre o vetor relativo à concentração de MO e os vetores dos metais Ni e Zn, obtida pela PCA do presente trabalho, corrobora esta afirmação. O teor de MO superior a 10% de peso seco ( $25,69 \pm 9,82\%$ ), classificou os sedimentos da Guarapiranga como orgânicos (Esteves 2011), reforçando a importância da fração orgânica como fase complexadora de metais nos sedimentos deste reservatório.

Além dos sulfetos e da MO, correlações positivas entre silte e os metais Cd, Cu, Cr e Zn e argila com o Ni, indicam que estas frações granulométricas foram uma fase ligante dos metais, pois possuem maior superfície de adsorção (Nascimento 2003; Luoma & Rainbow 2008).

A composição siltico-argilosa, a riqueza de MO acumulada em ambiente redutor, a ausência de oxigênio livre e abundância de  $H_2S$  no sedimento (Suguió 1992) e a baixa circulação de água no fundo caracterizam os sedimentos anaeróbios. O sedimento do reservatório Guarapiranga apresentou tais características, principalmente entre os pontos seis e onze, sentido montante-jusante. Esta condição deve estar relacionada às profundidades altas, que provavelmente reduz a circulação de água na porção inferior da coluna d'água e, conseqüentemente, o aporte de oxigênio. Os valores baixos de OD encontrados são característicos de ambientes anaeróbios. Águas com elevados teores de MO e, conseqüentemente, reduzidos teores de OD, são ambientes propícios à formação de sulfetos (Luoma & Rainbow 2008), colaborando para a complexação dos metais e bioindisponibilidade.

Vale ressaltar que apenas níveis reduzidos de OD não são necessariamente indicativos da complexação de metais por sulfetos. A extensão do período de estratificação térmica também pode reduzir os teores de OD nas regiões mais profundas do corpo hídrico (Esteves 2011) sem haver necessariamente quantidades elevadas de MO e sulfetos.

Em condições anóxicas ou de baixa concentração de OD no hipolimnion e próximo ao sedimento, os valores de  $E^H$  também diminuem consideravelmente (Wetzel 2001). Neste trabalho, o sedimento apresentou condições de ambiente redutor, e em condições extremamente redutoras, com valores de  $E^H$  abaixo de 100 mV, como registrado, o sulfato é reduzido a sulfeto de hidrogênio por decomposição bacteriana de compostos orgânicos que contêm enxofre (Wetzel 2001).

Assim, o aumento das concentrações de sulfeto de hidrogênio favorece a formação de sulfetos metálicos.

Os valores de pH encontrados no sedimento estiveram acima de 6, fato que pode auxiliar no aprisionamento de metais. Foi encontrada correlação positiva, pela PCA e pela análise de Spearman, entre pH e os metais Cd e Cu. Valores de pH acima de 6 mostram que a superfície do sedimento encontra-se com carga residual negativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos (Araújo *et al.* 2006), com potencial de reduzir sua biodisponibilidade.

Assim, são diversos os fatores que atuam na redução da disponibilidade de metais do sedimento da Guarapiranga para a coluna de água, como: complexação com sulfetos, MO, frações granulométricas finas; concentrações de OD, valores de  $E^H$ , pH e profundidade. Mas as altas concentrações de metais encontradas no sedimento tornam preocupante um possível panorama de reversão desta biodisponibilidade.

Zagatto e Aragão (1995) encontraram resultados que apontaram níveis de contaminação acima de PEL para o Cu, na região central e na zona da barragem desta represa; e entre TEL e PEL para o Ni (na região da barragem), para o Pb (na região central e na barragem) e para o Zn (próximo à entrada do rio Embu-Guaçú, na região central e na barragem da represa). Apesar das elevadas concentrações de Cu, os autores não observaram efeito agudo para *Hyallela* sp. As amostras de sedimento dos três pontos de amostragem citados foram classificadas como orgânicas e anóxicas, o que permitiu aos autores considerar que no local ocorre atenuação da disponibilidade de metais e outras espécies de contaminantes à biota, como sugerido neste trabalho.

Araújo (1998) encontrou no sedimento da porção central da represa Guarapiranga e na região da barragem concentrações de Cu acima de PEL, no entanto não observou efeito agudo para *Hyallela* sp. Na comunidade bentônica, a autora observou dominância de organismos resistentes à poluição por esgoto doméstico e metais.

Amostras de sedimento coletadas no reservatório Guarapiranga, em junho de 2006, na região da barragem (CETESB 2007), apresentaram valores entre TEL e PEL para Pb, Ni e Zn; e acima de PEL para o Cu. Neste trabalho, na região da barragem registraram-se concentrações entre TEL e PEL para o Zn, e acima de PEL para Cd, Cu, Cr e Ni. Quando observada a média entre todos os pontos amostrados, foram mensuradas concentrações entre TEL e PEL para Cr e Zn; e acima de PEL para Cd, Cu e Ni.

As concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Zn estiveram, na maioria dos pontos, acima do PEL e muito acima do VRR. Os teores de Cu em particular, na região da barragem (pontos sete a onze), em média estiveram 11,5 vezes acima do valor do PEL para esse elemento. Para Cd e Cu, nessa porção do reservatório, os valores estão acima do VRR 75 e 126 vezes, respectivamente. Esses altos valores demonstram o enriquecimento da concentração de metais no sedimento da represa, de provável origem antrópica, e reforça a neces-

sidade na redução do aporte de metais ao qual a represa está há anos submetida. Vale ressaltar que o método de extração de metais utilizado neste trabalho (Allen *et al.* 1991) é mais brando do que o utilizado por Nascimento e Mozeto (2003) na determinação do VRR, sugerindo, portanto, que a contaminação pode ser ainda mais significativa.

A presença de Cu em altas concentrações pode ser atribuída à aplicação do sulfato de cobre para controle do crescimento fitoplanctônico desde 1976 (Caleffi 2000). Do grupo químico inorgânico, o sulfato de cobre é classificado como fungicida e bactericida, com classificação toxicológica Classe IV (Pouco Tóxico) (ANVISA s/d a, b). Entre março e abril de 2007 foram aplicadas 30 toneladas de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) na represa Guarapiranga, representando praticamente 10 ton de Cu (CETESB 2008). Esses elevados teores de Cu já exercem efeitos deletérios sobre a biota (Caleffi 2000). Esta autora estudou durante os anos de 1991 e 1992 o impacto do uso de sulfato de cobre sobre a estrutura da comunidade zooplânctônica na represa Guarapiranga. Seus estudos mostraram que o controle da biomassa algal, aplicado na região próxima à região de captação de água bruta empregada no abastecimento público, foi deletério ao zooplâncton, especialmente aos cladóceros.

Araújo (2005) resalta a importância de monitorar o aumento dos teores de Cu na represa, principalmente na região da captação de água bruta, que foi cerca de três vezes superior ao PEL em 1993 (Araújo 1998), 13 vezes superior em 2003 (CETESB 2004 *apud* Araújo 2005), e entre os pontos sete e onze (este trabalho) 11 vezes superior a PEL.

Ao comparar os teores de Cu e outros metais em ambientes com distintos graus de interferência antrópica fica evidente o excesso de Cu encontrado na represa Guarapiranga (Tabela 9). Nessa tabela pode ser observada a elevada concentração de cobre no sedimento do braço Rio Grande na represa Billings (Mariani & Pompêo 2008), que há décadas também recebe aplicações de sulfato de cobre para o controle do crescimento algal.

Em relação ao Cd na área da barragem, valores acima de PEL para este contaminante também foram encontrados por CETESB (2010), e valores entre TEL e PEL foram re-

gistrados por CETESB (2007), Silva (2013) e Lage (2013). O fato de os maiores teores deste contaminante serem encontrados na área da barragem pode estar associada ao fato das regiões noroeste e norte da represa serem ocupadas por atividades industriais (Schunk 2013). Há presença de indústrias de pigmentos e plásticas que poderiam ser possíveis fontes de contaminação.

Constata-se heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento no reservatório Guarapiranga (Figura 7). Há gradiente no sentido montante-jusante, separando os pontos um a seis (compartimento I) dos pontos sete a onze (compartimento II). O compartimento I apresenta menor profundidade e menores concentrações de metais no sedimento; o compartimento II é mais profundo, com elevadas concentrações de metais e com alguns de seus braços laterais comprometidos com elevados teores de nutrientes (Rodrigues 2011). Os maiores teores de metais na área da barragem podem estar associados ao fato desta área apresentar menores fluxos de água com predominância de processos de sedimentação e de partículas de pequeno tamanho que apresentam mais sítios de adsorção para os metais (Luoma & Rainbow 2008). Além disso, as concentrações de Cu no compartimento II são muito superiores em virtude das regulares aplicações de sulfato de cobre nesse compartimento.

Os resultados ecotoxicológicos sugerem que a água da Guarapiranga atende aos padrões estipulados pela CONAMA n° 357/2005. Todos os pontos analisados não apresentaram toxicidade, exceto por uma amostra (parâmetro natalidade) que apresentou resultado crônico. O sedimento apresentou maior potencial tóxico do que o observado em água. Contudo, esse maior potencial tóxico observado no sedimento não pode ser atribuído unicamente aos elevados teores de metais, pois o sedimento da Guarapiranga possui significativo potencial de sorção de disruptores endócrinos (Cunha *et al.* 2011) que também podem causar efeitos adversos aos organismos. Além disso, altos teores de amônio, altamente tóxico à biota, podem ser encontrados em sedimentos com baixos teores de OD, como o registrado, devido ao processo de nitrificação ser pouco eficiente (Esteves 2011).

Referência	Elementos (mg/kg)						Impacto	Tipo	Local
	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn			
1	9,7	1157,2(b)	59,6	57,3	48	223,74	A	Reservatório	Brasil
2	9,7	1644,1(b)	56,7	74,4	765,9	128,6	A	Reservatório	Brasil
3	0,43	26,23	-	33,08	49,82	153,68	M	Lago	China
4	3	179	-	50	92	982	A	Reservatório	Brasil
5	<0,5	58,5	85,7	34,6	34,5	144	M	Reservatório	Brasil

Tabela 9  
Comparação nas concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em distintos ambientes e contribuição antrópica (Extração de metais segundo Allen, 1993).

1 – Este trabalho; 2 – Mariani & Pompêo (2008), represa Billings, braço Rio Grande; 3 – Yin *et al.* (2011); 4 – Araújo (2006), represa Rasgão; 5 – CETESB (2007), represa Salto Grande.

A: alto impacto antrópico; M: médio impacto antrópico.



Figura 7  
Heterogeneidade espacial no reservatório Guarapiranga relativa aos teores de metais no sedimento, com a distinção dos compartimentos I e II.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como visto, são diversos os fatores que atuam na disposição, dinâmica, biodisponibilidade e toxicidade dos metais no sedimento da represa Guarapiranga, como: complexação com sulfetos, MO, frações granulométricas finas, concentrações de OD e valores de  $E^H$  e pH. Esses fatores sugerem que os metais encontrados não estão biodisponíveis na maior parte da represa Guarapiranga, porém há indícios de contaminação antrópica na região. Registraram-se valores de metais acima do VRR, a aplicação do modelo do EqP indicou toxicidade incerta em alguns pontos amostrados e os testes de toxicidade revelaram o efeito potencial tóxico do sedimento. Contudo, em relação aos testes ecotoxicológicos, deve ser enfatizado que não é possível afirmar que os elevados teores de metais são os principais responsáveis por essa toxicidade potencial.

São preocupantes os extremos valores de Cu nos sedimentos do compartimento II, que desde 2003 se mantêm muito acima de PEL e do VRR. Estes dados revelam que as aplicações de sulfato de cobre, apesar de controlarem o crescimento de

algas, contaminam o sedimento. Desta forma, é conveniente reavaliar a viabilidade da continuidade do emprego de sulfato de cobre como principal procedimento de manejo. Neste sentido, devem ser evitados procedimentos de manejo que impliquem ressuspensão e forte oxigenação do sedimento. Se executados, somente à luz de estudos que subsidiem a tomada de decisão, evitando o risco de disponibilizar metais dissolvidos para a coluna de água, particularmente o Cu, o contaminante analisado mais abundante no sedimento da represa.

Também foi constatada heterogeneidade espacial horizontal na qualidade do sedimento, definindo uma porção de melhor qualidade (pontos um a seis, parte alta da represa), e outra com elevados teores de metais (pontos sete a onze, representado a zona da barragem), resultado de fatores como profundidade e fluxo preferencial da água em direção à barragem, principalmente, reflete também os usos e ocupação do solo no entorno da represa e a intensa aplicação de sulfato de cobre.

## 6. AGRADECIMENTOS

A FAPESP, processos 2002/13376-4, 2006/51705-0, 2009/16652-1; à Capes e ao Departamento de Ecologia (IB-USP). Aos Profs. Drs. Elisabeth Oliveira e Jorge

Masini (IQ-USP), pelo auxílio na leitura e cálculo dos teores de metais no ICP e sobre a determinação de SVA, respectivamente.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABNT. Normas técnicas – Ensaio de toxicidade com microcrustáceos – NBR 12713 (2009) e NBR 13373 (2010).
- Allen H.E., Boothman W., DiToro D.M., Mahony J.D. 1991. *Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment*. U.S.EPA, Office of Water, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria. Washington. (EPA 821-R-91-100).
- Allen H., Fu G., Deng B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12:1441-1453.

- Ambhül H. & Bühler H. 1975. Zur Technik der Entnahme ungestörter grossproben von Seesedimenten: ein verbessertes Bohrlot. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie*, **37**:75-186.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária a. *Critérios para a classificação toxicológica*, ANEXO III. Disponível em: <http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/5T>. Acessado em maio 2010.
- ANVISA–Agência Nacional de Vigilância Sanitária b., *C55 – Compostos à base de cobre*. 6 p. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/0015870047458d939705d73fbc4c6735/Microsoft+Word++C55++Compostos+a+Base+de+Cobre.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em nov 2012.
- Araújo R.P.A. 1998. *Avaliação da toxicidade de sedimentos ao anfípodo de água doce Hyalella meinerti Stebbing, 1899 (Crustacea, Amphipoda)*. Dissertação Mestrado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 184 p.
- Araújo R.P.A. 2005. *Testes de toxicidade como instrumento na avaliação dos sedimentos de água doce do estado de São Paulo*. Tese Doutorado. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 209 p.
- Araújo R.P.A., Shimizu G.Y., Bohrer M.B.C., Jardim W. 2006. Avaliação da qualidade de sedimentos. In: Zagatto P.A. & Bertoletti E. (eds). *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. São Carlos, RiMa. 464 p.
- Baird C. 2002. *Química ambiental*. 2ª ed, Bookman. 622 p.
- Brasil. Resolução CONAMA 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. Brasília (DF): Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Poder Executivo, Seção 1:58 p.
- Beyruth Z. 1996. *Comunidade fitoplanctônica da represa de Guarapiranga: 1991-92*. Aspectos ecológicos, sanitários e subsídios para reabilitação ambiental. Tese Doutorado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo. 191 p.
- Caleffi S. 2000. Impacto do uso de sulfato de cobre sobre o zooplâncton na represa Guarapiranga. In: Espíndola E.L.G., Paschoal C.M.R.B., Rocha O., Bohrer M.B.C., Oliveira Neto A.L. (eds). *Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI*. São Carlos, RiMa. 573 p.
- CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (CCME EPC-98E)*. 35 p.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1991. *Avaliação da qualidade das águas para consumo humano no estado de São Paulo – 1990*. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*, referente aos anos de 2003, 2006, 2007, 2008 e 2009. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, Série/Relatórios Técnicos, publicados respectivamente nos anos 2004, 2007, 2008, 2009 e 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>
- Chapman P.M., Wang F., Adams W.J., Green A. 1999. Appropriate applications of Sediment Quality Values for metals and metalloids. *Environmental Science and Technology*, **33**(22):3937- 3941.
- Cunha B.B., Botero W.G., Oliveira L.C., Moschini-Carlos V., Pompêo M., Fraceto L.F., Rosa A.H. 2011. Kinetics and adsorption isotherms of Bisphenol A, Estrone, 17β-Estradiol, and 17α-Ethinylestradiol in tropical sediment samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**(1):329-336.
- De Jonge M., Dreesen F., Paepe J., Blust R. & Bervoets L. 2009. Do Acid Volatile Sulfides (AVS) Influence the accumulation of sediment-bound metals to benthic invertebrates under natural field conditions? *Environmental Science & Technology*, **43**:4510-4516.

- Delvalls T.A., Andres A., Belzunce M.J., Buceta J.L., Casado-Martinez M.C., Castro R., Riba I., Viguri J.R., Blasco J. 2004. Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11):819-828.
- Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(12):1541-1583.
- Esteves F.A. 2011. *Fundamentos de Limnologia*. 3ª ed. Rio de Janeiro, Interciência. 790 p.
- Fonseca A. C. *Avaliação da qualidade da água na Bacia do Rio Piracicaba/SP através de testes de toxicidade com invertebrados*. Tese de Doutorado. São Carlos. 1997.
- Indicatti R.P., Candiani D.F., Brescovit A.D., Japyassú H.F. 2005. Diversidade de aranhas (Arachnida, Araneae) de solo na Bacia do Reservatório do Guarapiranga, São Paulo, Brasil. *Biota Neotropica*, 5(1a):1-12.
- Lage F. Aplicação da tríade de qualidade do sedimento em análise espacial no reservatório do Guarapiranga (SP, Brasil). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 91 p.
- Legendre P. & Legendre L. 1998. *Numerical ecology*. 2ª ed. Elsevier Science B.V., 853 p.
- Lombardi A.T., Hidalgo T.M.R., Vieira A.A.H. 2005. Cooper complexing properties of dissolved organic materials exuded by the freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae). *Chemosphere*, 60(4):453-459.
- Lee B.G., Lee J.S., Luoma S. N., Choi H. J. & Koh C.H. 2000. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, 34:4517-4523.
- Luoma S.N. & Rainbow P.S. 2008. *Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management*, New York, Cambridge, 573 p.
- Mariani C.F. & Pompêo M. 2008. Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment, Rio Grande Reservoir, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, 8:284-288.
- Mariani C.F. & Pompêo M. 2011. Sedimento: como avaliar sua contaminação por metais. *Saneas*, 12(40):10-13.
- Meguro M. 2000. *Métodos em Ecologia* (Apostila de metodologias para a disciplina BIE - 321 Ecologia Vegetal – Instituto de Biociências, USP). São Paulo, 117 p.
- Mozeto A.A. 2004. Sedimentos e particulados lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M. & Bicudo D.C. (eds.). *Amostragem em Limnologia*. São Carlos, RiMa, p. 295-320.
- Nascimento R.L.D. 2003. *Proposição de valores de referência para concentração de metais e metaloides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP*. Tese Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 142 p.
- Rodrigues M.E.F. 2011. Levantamento florístico e distribuição de macrófitas aquáticas na represa Guarapiranga, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 203 p.
- Silva D.C.V.R. *Avaliação temporal da toxicidade da água e sedimento dos reservatórios Guarapiranga, Billings e Paiva Castro, na Região Metropolitana de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- Silvério P.F., Nascimento M.R.L., Mozeto A.A. 2006. Valores-guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metaloides em sedimentos. In: Mozeto A.A., Umbuzeiro G.A., Jardim W.F. (eds.) *Projeto Qualised: Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios*

- biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos, Cubo Multimídia, 224 p.
- Schriks M., Heringa M.B., Van der Kooi M.M., De Voogt P., Van Wezel A.P. 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, **44**(2):461-476.
- Schunk F. Bacia hidrográfica do reservatório Guarapiranga. Disponível em: [http://www.conservation.org.br/publicacoes/files/avesmigratorias/sudeste/AVESSE\\_guarapiranga.pdf](http://www.conservation.org.br/publicacoes/files/avesmigratorias/sudeste/AVESSE_guarapiranga.pdf). Acessado em ago 2013.
- Suguio K. 1992. *Dicionário de geologia marinha: com termos correspondentes em inglês, francês e espanhol* / Kenitiro Suguio, São Paulo, 171 p.
- U.S.EPA, United States Environmental Protection Agency. 2005. *Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc)*. Office of Research and Development. Washington, D.C., January, 2005 (EPA-600-R-02-011), 121 p.
- Wetzel R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. 3<sup>rd</sup> ed. California, USA, Academic Press, 1006 p.
- Whately M. & Cunha P.M. 2006. *Guarapiranga 2005: Como e por que São Paulo está perdendo este manancial: Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo da Bacia Hidrográfica da Guarapiranga*. Instituto Socioambiental, São Paulo, 48 p.
- WT-732 – Wisconsin Department of Natural Resources, 2003. *Consensus-Based Sediment Quality – Guidelines Recommendations for Use & Application: Interim Guidance*, Developed by the Contaminated Sediment Standing Team, 40 p.
- Yin H., Deng J., Shao S., Gao F., Gao J. & Fan C. 2011. Distribution characteristics and toxicity assessment of heavy metals in the sediments of Lake Chaohu, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, **179**:431-442.
- Zagatto P.A. & Aragão M.A. 1995. *Avaliação ecotoxicológica do reservatório Guarapiranga, SP, com ênfase ao problema de algas tóxicas*. São Paulo, CETESB, 78 p.