



ISSN:1984-2295

Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe>



Especação de metais em sedimentos de superfície de uma unidade de conservação: Refúgio Biológico de Santa Helena - Paraná

Andreine Aline Roos¹, Sueli Pércio Quináia², Adelmo Lowe Pletsch³, Ketty Priscila Maiara Gadelha dos Santos⁴.

¹Doutoranda pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Departamento de Química, Câmpus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil e Técnica de Laboratório, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Santa Helena, Prolongamento da Rua Cerejeira, s/n°, São Luiz, CEP 85892-000, Santa Helena-PR, Brasil - andreinealineross@gmail.com (autor correspondente), ²Doutora em Química, Docente na Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Câmpus CEDETEG, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil - spquinaia@gmail.com, ³Doutor em Química, Docente na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Santa Helena, Prolongamento da Rua Cerejeira, s/n°, São Luiz, CEP 85892-000, Santa Helena-PR, Brasil - adelmo@utfpr.edu.br, ⁴Mestranda pelo Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais e Sustentabilidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Santa Helena, Prolongamento da Rua Cerejeira, s/n°, São Luiz, CEP 85892-000, Santa Helena-PR, Brasil - kettygadelha@gmail.com

Artigo recebido em 14/12/2020 e aceito em 26/05/2021

RESUMO

O Refúgio Biológico de Santa Helena (RBSH) é uma unidade de conservação banhada pelo reservatório de Itaipu, no oeste do Paraná, Brasil. Apesar de ser uma área protegida, seu entorno é passível de contaminação por diversas fontes antropogênicas, principalmente ligadas a agropecuária. Objetivo principal desse estudo foi determinar os teores e a biodisponibilidade dos íons metálicos (Cr, Cu, Pb, Zn, Fe e Cd) nos sedimentos do entorno do RBSH, por meio da extração sequencial de Tessier, no verão e outono de 2019, estações climáticas que apresentaram diferentes níveis de água do reservatório. As diferenças hidrológicas entre o verão e o outono promoveram um acúmulo de alguns íons metálicos nos sedimentos e a liberação de outros para a coluna da água de uma estação para a outra. Os maiores teores de íons metálicos nos sedimentos foram detectados na fração ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, independente da estação climática, provavelmente devido à origem basáltica dos solos da região. No entanto, nenhum dos íons metálicos ultrapassou o valor do PEL (nível de efeitos prováveis), indicando que apenas ocasionalmente são esperados efeitos adversos à biota. Os indicadores de qualidade dos sedimentos mostraram uma contaminação moderada por Cr e Pb, em virtude de contribuições antropogênicas.

Palavras-chave: sedimentos, íons metálicos, especação, extração sequencial.

Metal speciation in surface sediments of a conservation unit: Biological Refuge of Santa Helena – Paraná

ABSTRACT

The Santa Helena Biological Refuge (RBSH) is a conservation unit bathed by the Itaipu reservoir, in western Paraná, Brazil. Despite being a protected area, its surroundings are susceptible to contamination by several anthropogenic sources, mainly linked to agriculture and livestock. The main objective of the study was to determine the levels and bioavailability of metal ions (Cr, Cu, Pb, Zn, Fe and Cd) in the sediments surrounding the RBSH, through the sequential Tessier extraction, in the summer and autumn of 2019, which different levels of water in the reservoir. The hydrological differences between summer and autumn promoted the accumulation of some metal ions in the sediments and the release of others to a column of water from one season to the next. The highest levels of metal ions in the sediments were detected in the fraction linked to the oxides and hydroxides of Fe and Mn, regardless of the climatic season, probably due to the basaltic origin of the soils in the region. However, none of the metal ions exceeded the PEL value (level of probable effects), indicating that only occasionally adverse effects to biota are expected. The differentiated sediment quality indicators show moderate contamination by Cr and Pb, due to anthropogenic contributions.

Keyword: sediments, metal ions, speciation, sequential extraction

Introdução

Os sedimentos são constituídos por partículas com diferentes tamanhos, formas e

composição química, depositados no fundo dos corpos hídricos. É um importante compartimento

ambiental para estudos de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido a sua capacidade de transportar e acumular poluentes, apresentando geralmente concentrações acima daquelas encontradas na água, mesmo após o cessamento da fonte de contaminação, sendo possível traçar um perfil histórico do corpo hídrico através da análise dos seus estratos (Liu et al., 2019; Aghalari et al., 2020). No entanto, o sedimento também atua como fonte de contaminação para a coluna de água, podendo liberar as espécies contaminantes e consequentemente, ocasionar danos à biota (Lécrivain, Frossard e Clément, 2019; Christophoridis et al., 2020; Oliveira et al., 2020; Silva et al., 2020).

Dentre as espécies contaminantes que têm sido relatadas nos sedimentos nos últimos anos destacam-se os metais, devido a sua persistência, bioacumulação e biomagnificação (Li et al., 2017; Pobi et al., 2019; Namngam et al., 2021). Além disso, alguns íons metálicos são tóxicos à biota, enquanto outros são essenciais, e há aqueles que podem ser essenciais e tóxicos dependendo da concentração em que estiverem presentes (Seiler e Sigel, 1988; Vareda, Valente e Durães, 2019).

Os metais são encontrados naturalmente nos sedimentos devido aos processos de intemperismo e lixiviação, porém as atividades antropogênicas (lançamento de efluentes e dejetos de animais, deposição atmosférica, mineração, agrotóxicos e fertilizantes) vêm provocando alterações no perfil dessas espécies nos sedimentos (Jia et al., 2016; Rodríguez-Blanco et al., 2018; Zhang et al., 2020).

A dinâmica dos íons metálicos nos sedimentos depende fundamentalmente da sua forma química, que influencia na sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade aos organismos, não sendo suficiente conhecer apenas a sua concentração (Botwe et al., 2017; Hahn et al., 2018; Alan e Kara, 2019). A especiação química pode ser realizada por extrações com reagentes específicos, que podem ser simples ou sequenciais, que simulam alterações possíveis ocorrer no meio (Miguel et al., 2005). Um dos métodos de extração sequencial amplamente utilizado é o de Tessier, o qual permite extrair íons metálicos nas frações: (1) trocáveis (metais lábeis), (2) ligados a carbonatos, (3) ligados aos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe, (4) ligados a matéria orgânica e (5) residual (Tessier, Campbell e Bisson, 1979; Najamuddin et al., 2016).

A contaminação dos sedimentos por metais pode ser avaliada por diversos índices, como os Valores – Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS), fator de contaminação (FC),

fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (IGEO), que têm sido utilizados com sucesso em diversos estudos (Birch e Lee, 2020; Gopal et al., 2020; Nour e Nouh, 2020).

Entre os corpos hídricos que sofrem com impacto eutrófico na região oeste do Paraná, destaca-se o reservatório de Itaipu, formado pela construção da Usina Hidrelétrica Binacional de Itaipu na fronteira entre o Brasil e o Paraguai no rio Paraná. Na região ao longo do reservatório há uma intensa atividade agropecuária, com a produção de grãos, suínos, aves e peixes, e industrial, principalmente agroindústrias. Tais atividades, contribuem para a contaminação dos corpos hídricos com íons metálicos através da utilização de fertilizantes (Cd, Cr, Pb, Zn), pesticidas (Cu, Pb, Mn, Zn), dejetos de animais (Cu, Mn e Zn), efluentes industriais e domésticos. O Refúgio Biológico de Santa Helena (RBSH) é banhado por esse reservatório sofrendo influência de tais atividades.

O RBSH é uma unidade de conservação com importância ambiental e econômica para o município de Santa Helena e região oeste Paraná. No entanto, não há dados sobre a qualidade ambiental do seu entorno, que é um importante local para a desova de peixes. Dessa forma, além da determinação dos parâmetros físico-químicos, o objetivo principal deste trabalho foi realizar a especiação química dos metais nos sedimentos, investigar sua biodisponibilidade, determinar o nível de contaminação e os riscos para a biota do ecossistema no entorno do RBSH.

Material e métodos

Equipamentos e reagentes

A quantificação dos teores de íons metálicos nos sedimentos foi realizada por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) ar-acetileno (Varian, modelo Spectra AA-220), equipado com lâmpadas de cátodo oco e lâmpada de deutério como corretor de fundo. Os parâmetros instrumentais são apresentados na Tabela 1. As medidas de absorbância foram realizadas no modo integração de área, através do método da curva de calibração com os padrões dos íons metálicos avaliados, as amostras foram preparadas em triplicata e o sinal do branco foi descontado em todas as medidas. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações $LD=3.3s/b_1$ e $LQ=10s/b_1$. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções dos metais foram diluídas a partir da solução estoque padrão de 1000 mg L^{-1} (Biotec, pureza de 99,9%) em água ultrapura (Gehaka OS 10LX). Todas as vidrarias e recipientes utilizados foram

previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 5% (v/v) por 24h e, posteriormente, enxaguados com água ultrapura.

Tabela 1- Parâmetros instrumentais para análise de íons metálicos em sedimentos por FAAS

Metal	Comprimento de onda (nm)	Corrente		Chama
		da lâmpada (mA)	Fenda (nm)	
Cd	228,8	4	0,5	Ar/acetileno
Cr	357,9	7	0,5	Ar/acetileno
Zn	213,9	5	1	Ar/acetileno
Fe	248,3	5	0,2	Ar/acetileno
Cu	324,7	4	0,5	Ar/acetileno
Pb	217,0	5	1	Ar/acetileno

Área de estudo

O RBSH é uma Unidade de Conservação classificada como Área de Relevante Interesse Ecológico com 1.479,79 ha, criada em 1984, com o intuito de produzir mudas de árvores para o reflorestamento do entorno do reservatório de Itaipu e abrigar a fauna e a flora local (Kliver et al., 2010). Está localizado em Santa Helena, município do oeste do estado do Paraná, no sul do Brasil (Figura 1).

O RBSH é banhado pelo reservatório de Itaipu, formado a partir da construção da Usina Hidrelétrica Binacional de Itaipu, e sofre influência do Rio Paraná devido a sua proximidade, gerando forte escoamento superficial. A barragem deu origem ao sétimo maior lago artificial do Brasil, com 1.350 km² de área inundada. A área de drenagem do Rio Paraná até a usina hidrelétrica de Itaipu é de 820.000 km², abrangendo os municípios da costa oeste do estado do Paraná, de Foz do Iguaçu a Guaíra (Itaipu, n.d.a). A geologia da área de estudo caracteriza-se por ser notadamente uniforme, de espessos derrames basálticos horizontais intercalados uniformemente por camadas de brecha (Pavan et al., 1992). O clima é subtropical úmido, com tendência de concentração das chuvas no verão, contudo sem estação seca definida (Caviglione et al., 2000).

Amostragem dos sedimentos

A seleção dos pontos de amostragem dos sedimentos foi realizada a partir da sobreposição de Mapas dos Solos do RBSH, provenientes da

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, e do Plano de Manejo do RBSH de 2010 (Kliver et al., 2010), por meio de ferramentas de geoprocessamento, com o intuito de contemplar o maior número de classes de solo no entorno do RBSH, o que totalizou em nove pontos (Figura 2). A amostragem dos sedimentos foi realizada em duas estações climáticas de 2019, verão e outono, com o nível de água do reservatório em 216,51 m e 220,30 m, respectivamente (ANA, 2020).

As amostras de sedimentos foram coletadas com auxílio de uma draga de Eckman de aço inox, acondicionadas em sacos plásticos do tipo *zip lock* e armazenadas em caixas térmicas até serem transportadas ao laboratório, onde posteriormente foram refrigeradas. As amostras de sedimentos foram secas ao ar por aproximadamente 40 dias, homogeneizadas/desagregadas manualmente em almofariz de porcelana, passadas por peneira de aço inoxidável com abertura de malha de 2 mm e acondicionadas em frascos plásticos.

Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros pH, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) da água do entorno do RBSH foram determinados *in situ* nos pontos de amostragem dos sedimentos, com o auxílio de uma sonda multiparâmetros (Hanna, modelo HI9829), em uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície da água do reservatório.

Os parâmetros físico-químicos dos sedimentos seguiram as metodologias descritas pela EMBRAPA (2017). O pH foi determinado por potenciômetro na suspensão solo:água na proporção 1:2,5 (m/v). A análise granulométrica (textura) foi determinada pelo método da pipeta, utilizando-se o NaOH como agente dispersante. O fósforo disponível foi extraído pela solução de Mehlich-1 (mistura de ácido clorídrico a 0,05 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico a 0,0125 mol L⁻¹) e sua concentração determinada por espectrofotometria UV-Vis em 660 nm pela leitura da intensidade de cor do complexo fosfomolibdico, pela redução do molibdato com ácido ascórbico. A matéria orgânica foi determinada por gravimetria, pela perda de massa da amostra em forno mufla a 550°C. O carbono orgânico foi determinado pela fórmula empírica do fator de Van Bemmelen.

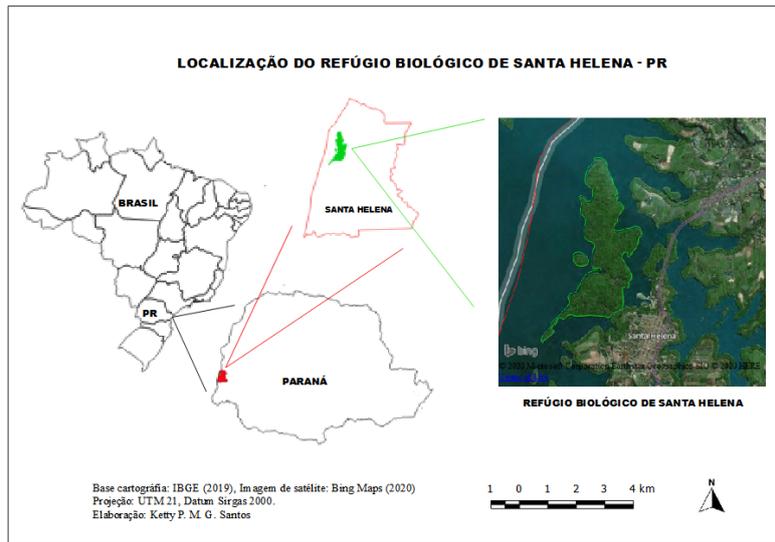


Figura 1- Localização da área de estudo, Refúgio Biológico de Santa Helena – PR

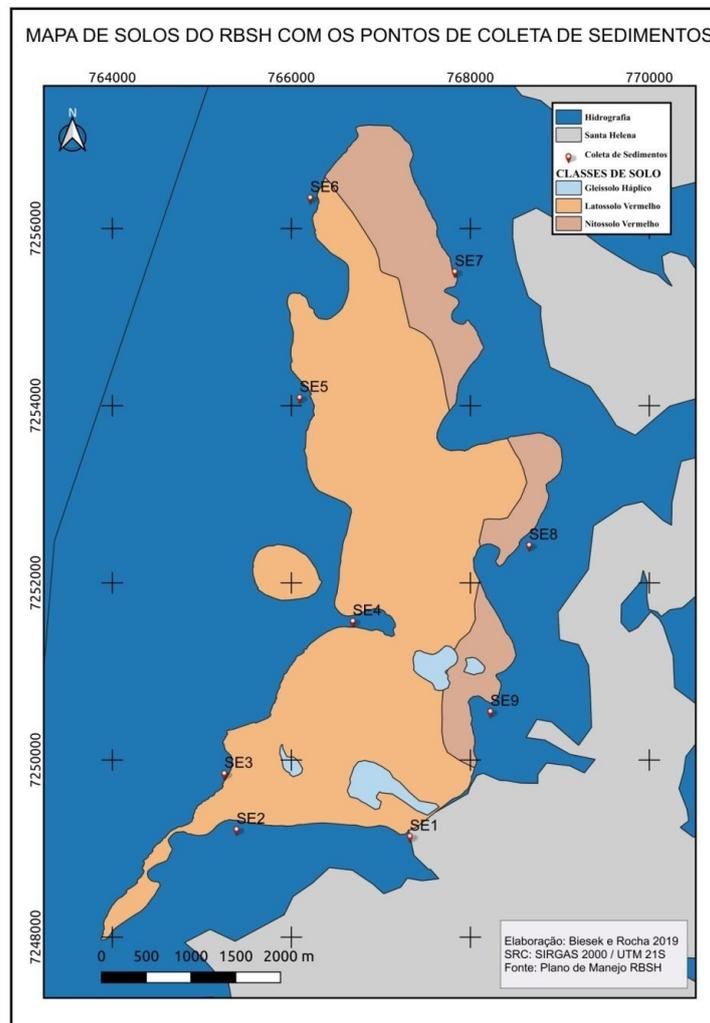


Figura 2- Classe dos solos e pontos de coleta de sedimentos no RBSH

Determinação de íons metálicos

Para a especiação de íons metálicos nos sedimentos foi utilizado o procedimento proposto

por Tessier e colaboradores, e adaptado por Gómez-Ariza e colaboradores (2000), que consiste na obtenção sequencial de cinco frações de íons metálicos. No entanto, neste trabalho

foram utilizadas somente as quatro primeiras frações, pois a última representa os teores de íons metálicos residuais que não são biodisponíveis.

A extração sequencial seguiu as seguintes etapas:

- Fração 1 (F1): Pesou-se em triplicata 1 g de cada amostra de sedimento e adicionou-se 8 mL de $MgCl_2$ 1 mol L^{-1} , agitou-se por 1 h em agitador orbital horizontal e centrifugou-se por 30 min. Do sobrenadante retirou-se 6 mL de amostra e completou-se o volume para 10 mL com água ultrapura.
- F2: ao sólido remanescente do procedimento anterior, adicionou-se 8 mL de NaOAc 1 mol L^{-1} (o pH da solução foi ajustado para 5 com HOAc), agitou-se por 5 h e centrifugou-se por 30 min. Do sobrenadante retirou-se 7 mL da amostra e completou-se o volume para 10 mL com água ultrapura.
- F3: ao sólido remanescente foi adicionado 20 mL de $NH_2OH.Cl$ 0,04 mol L^{-1} em 25% de HOAc, sendo posteriormente aquecido a $96^\circ C$ por 6 h e centrifugado por 30 min. Retirou-se 10 mL de amostra do sobrenadante.
- F4: ao sólido remanescente adicionou-se 3 mL de HNO_3 0,02 mol L^{-1} e 5 mL de H_2O_2 30%, com pH ajustado para 2 com HNO_3 , aqueceu-se por 2 h a $85^\circ C$. Em seguida, adicionou-se mais 3 mL de H_2O_2 30% e a extração continuou por mais 3 h a $85^\circ C$. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e adicionou-se 5 mL de NH_4OAc em 20% de HNO_3 (v/v). As amostras foram diluídas para 20 mL com água ultrapura, agitadas por 30 min e então centrifugadas por 30 min. Retirou-se do sobrenadante 15 mL de amostra.

Indicadores de qualidade

O FC permite avaliar o nível de contaminação dos sedimentos, pela Equação 1.

$$FC = \frac{M_{am}}{M_{NBN}} \quad (1)$$

Onde:

M_{am} – concentração do íon metálico na amostra de sedimento;

M_{NBN} – concentração do nível de base natural do íon metálico na área de estudo.

Para avaliar o FC foi utilizado a classificação de Hakanson (1980): < 1 baixa contaminação, 1-3 contaminação moderada, 3-6 Tabela 2- Parâmetros físicos e químicos da água nos pontos de amostragem dos sedimentos no entorno do RBSH no verão e outono de 2019

contaminação considerável e > 6 alta contaminação.

O FE avalia o grau de influência antrópica no ambiente, utilizando como elemento de referência o Fe ou Al, devido à abundância na crosta terrestre (Magesh et al., 2017).

$$FE = \left(\frac{M_{am}/Fe_{am}}{M_{NBN}/Fe_{NBN}} \right) \quad (2)$$

Onde:

M_{am} - concentração do íon metálico na amostra de sedimento;

Fe_{am} - concentração de Fe na amostra de sedimento;

M_{NBN} - concentração do nível de base natural do íon metálico na área de estudo;

Fe_{NBN} - concentração do nível de base natural do Fe na área de estudo

Gresens (1967) classificou o FE em: <2 = deficiência de enriquecimento, 2-5 = enriquecimento moderado, 5-20 = enriquecimento significativo, 20-40 = enriquecimento muito alto e > 40 = enriquecimento extremamente alto.

O IGEO permite avaliar a contaminação do ambiente.

$$IGEO = \log_2 \left(\frac{M_{am}}{1,5M_{NBN}} \right) \quad (3)$$

M_{am} – concentração do íon metálico na amostra de sedimento;

M_{NBN} – concentração do nível de base natural do íon metálico na área de estudo.

O IGEO é classificado como: não poluído se < 0, não poluído a poluído entre 0 e 1, moderadamente poluído entre 1 e 2, moderadamente a fortemente poluído entre 2 e 3, fortemente poluído entre 3 e 4, fortemente a extremamente poluído entre 4 e 5 e extremamente poluído se > 5 (Müller, 1969).

Resultados e discussão

Parâmetros físicos e químicos

No Brasil, a qualidade da água dos corpos hídricos é regulamentada pela Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2011). No entorno do RBSH, a água é classificada como classe 1 em todos os pontos

Amostras	Temperatura (°C)		pH		OD (ppm)	
	Verão	Outono	Verão	Outono	Verão	Outono
SE1	28,21	22,35	6,17	7,30	4,71	7,90
SE2	31,35	21,97	6,37	7,44	5,22	8,13
SE3	32,48	21,84	6,18	7,42	5,48	8,30
SE4	32,67	22,00	6,00	7,33	5,09	8,31
SE5	33,34	22,17	6,28	7,37	5,43	8,30
SE6	32,49	22,43	6,08	7,30	5,46	8,33
SE7	30,83	22,76	5,53	7,41	5,67	8,48
SE8	29,29	22,59	5,64	7,41	4,85	8,12
SE9	30,27	23,18	5,90	7,43	5,39	8,47

de amostragem no outono, como classe 2 nos pontos de SE2 a SE6, classe 3 no ponto SE1 e abaixo dos padrões estipulados pela legislação brasileira nos pontos de SE7 a SE9 no verão (Tabela 2). As menores concentrações de OD no verão são esperadas em razão das maiores temperaturas, que contribuem para a menor solubilização do oxigênio. Além disso, no verão o nível de água do reservatório estava baixo, e foi possível constatar uma grande quantidade de macrófitas e mexilhões dourado na margem do reservatório em estado de decomposição, processo no qual há consumo de oxigênio.

Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros físicos e químicos dos sedimentos no entorno do RBSH no verão e no outono.

A mobilidade dos íons metálicos é influenciada pelo pH, com menor disponibilidade na faixa de pH de 6,5 a 7. Em pH mais baixo, a associação dos íons metálicos com o sedimento é menor devido maior competição com íons H^+ , Fe^{3+} e Al^{3+} por locais de sorção negativos nos sedimentos (Zhang et al., 2014). Em pH alto o mecanismo de adsorção é favorecido, e a mobilidade é reduzida devido a precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (Pobi et al., 2019). O pH nos sedimentos do entorno do RBSH foi de neutro a levemente ácido, variando de 5,00 a 6,91, com maior acidez no verão do que no outono, indicando os íons metálicos podem ser facilmente disponibilizados para a coluna de água.

Os sedimentos são considerados de natureza orgânica, quando o teor de matéria orgânica foi maior do que 10%, sendo que os pontos que se enquadram nessa categoria são SE1, SE4 e SE6 no verão, e SE2, SE3, SE4, SE7 e SE8 no outono (Esteves, 2011). O conteúdo orgânico é proveniente principalmente da decomposição de macrófitas, especialmente no ponto SE4 que apresentou sedimentos dessa natureza em ambas as estações climáticas.

O carbono orgânico está relacionado com a matéria orgânica pela relação de Van Bemmelen, exibindo comportamento similar. A Resolução n° 454 da CONAMA (2012) estabelece parâmetros para material dragado, definindo um valor de alerta de 10% para o carbono orgânico. No entorno do RBSH, todos os pontos de amostragem apresentaram teores abaixo da legislação brasileira e de outras regiões do mundo, como em reservatórios na Polônia (Tytła e Kostecki, 2019). Alguns estudos têm mostrado que o carbono orgânico nos sedimentos tem uma correlação positiva com os metais, logo, quanto maior o carbono orgânico maior a capacidade de absorver essas espécies (Hassan et al., 2018).

O teor de fósforo disponível foi maior no outono do que no verão, o que pode estar relacionado com o escoamento superficial devido às intensas precipitações pluviométricas nas semanas que antecederam a coleta no outono. O ponto SE9 no outono apresentou concentração duas vezes maior do que nos demais pontos, indicando que nesse local há uma maior tendência de ocorrer processos de eutrofização da água.

Quanto à textura, 55% dos sedimentos são classificados como argilosos e 45% como médio, de acordo com a classificação da Embrapa (2006). O outono exibiu um aumento das frações mais finas em comparação com verão, o que pode estar associado com a dinâmica do nível de água no reservatório e a precipitação pluviométrica, que provocaram uma movimentação na água. As partículas menores têm uma tendência para ressuspensão e mover a longas distâncias. A predominância de frações mais finas contribui para um maior acúmulo de íons metálicos, devido a maior área superficial das partículas e, conseqüentemente, a maior capacidade de adsorção (Sodrzeieski et al., 2019; Gopal et al., 2020).

Tabela 3- Parâmetros físicos e químicos dos sedimentos no entorno do RBSH no verão e no outono de 2019.

Pontos de amostragem		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	SE8	SE9
Matéria orgânica (%)	Ver	15,06±0,00	7,94±0,90	9,37±0,40	12,63±0,50	8,65±0,80	10,88±4,10	6,55±0,03	9,81±0,50	8,38±1,00
	Out	9,88±0,20	14,57±0,10	10,42±0,30	11,42±0,10	5,89±0,30	8,17±0,20	10,97±0,40	13,18±0,10	6,31±0,10
Carbono orgânico (%)	Ver	8,74±0,00	4,60±0,50	5,43±0,20	7,33±0,30	5,02±0,50	6,31±2,40	3,80±0,02	5,69±0,30	4,86±0,60
	Out	5,73±0,10	8,45±0,10	6,04±0,20	6,62±0,01	3,42±0,20	4,74±0,10	6,37±0,20	7,65±0,10	3,66±0,10
Fósforo disponível (mg kg ⁻¹)	Ver	11,18±0,20	6,80±0,10	7,19±0,20	8,10±0,50	4,37±3,60	3,23±0,50	4,18±0,10	5,46±0,40	5,33±1,60
	Out	10,44±0,80	12,84±0,10	11,34±0,80	9,26±0,50	2,67±0,70	4,40±0,80	6,76±1,30	5,79±0,60	21,07±0,60
pH em H ₂ O	Ver	5,44±0,30	5,05±0,00	4,89±0,10	4,87±0,03	5,95±0,02	4,90±0,00	4,95±0,10	6,47±0,10	4,77±0,10
	Out	5,90±0,20	5,38±0,03	5,44±0,20	5,36±0,10	6,62±0,10	5,56±0,20	5,55±0,30	6,81±0,10	5,29±0,10
Granulometria (g kg ⁻¹)	Silte	334,15±58,00	246,31±14,20	311,93±31,20	262,68±19,50	182,87±12,00	187,14±5,30	185,48±15,50	305,75±30,10	272,15±11,70
	Arg	283,73±96,90	258,31±11,50	519,40±28,50	291,01±6,80	492,37±12,00	463,51±10,70	197,22±18,40	499,56±25,40	317,66±8,20
	Areia	382,12±154,86	495,37±2,80	168,66±2,60	446,31±26,40	324,75±0,05	349,34±16,00	617,30±33,90	194,68±4,70	410,19±19,90
	Silte	366,74±9,40	192,75±22,00	401,11±16,40	432,92±8,90	143,92±16,20	321,10±4,40	381,71±5,10	221,71±11,70	481,07±68,0
	Arg	317,18±12,00	368,60±25,20	424,31±6,40	443,29±10,80	371,97±12,9	538,00±4,40	472,96±6,70	341,58±23,40	142,16±14,20
Areia	316,08±2,50	438,65±3,30	174,58±10,00	123,79±1,90	484,10±29,10	140,89±8,80	145,33±11,80	436,71±35,00	376,77±53,70	

fósforo disponível (n=3), demais parâmetros (n=2)

Ver=versão, Out=outono, Arg=argila

Extração sequencial de íons metálicos

A extração sequencial de íons metálicos é utilizada para identificar e avaliar a mobilidade e a disponibilidade de íons metálicos em amostras ambientais (Tessier et al., 1979). A facilidade do íon metálico ser liberado para a coluna de água decresce da F1 para a F4.

O somatório dos íons metálicos das frações da extração sequencial nos sedimentos do entorno do RBSH mostraram um aumento na concentração de Cr e Cu do verão para o outono e uma diminuição da concentração de Pb, Zn e Fe (Tabela 4). Tal fato diverge de Algül e Beyhan (2020), que identificaram maiores concentração de metais no outono na Turquia, e de Silva et al. (2020) no estado da Bahia no Brasil, que não identificaram variações entre a estação seca e chuvosa, apontando uma dependência das características naturais do local de estudo. O Cr foi detectado em todos os pontos no outono, enquanto no verão apenas em SE5, indicando uma incorporação do íon metálico ao sedimento, ocasionado possivelmente pelas precipitações pluviométricas, que contribuíram com o carreamento de nutrientes pelo Rio Paraná, e pelo escoamento superficial de áreas agrícolas. Situação similar pode ter ocorrido com o Cu, que apresentou maiores concentrações em todos os pontos no outono em relação ao verão, com exceção de SE9. O Pb foi detectado em todos os pontos apenas no verão, enquanto o Zn e o Fe apresentaram concentrações menores no outono, indicando que esses íons metálicos podem ter sido liberados para a coluna de água. O Cd apresentou concentrações abaixo do limite de detecção ($0,48 \text{ mg L}^{-1}$) do método analítico em todas as frações da extração sequencial nos pontos de amostragem.

Os sedimentos do RBSH apresentaram concentrações similares de Pb e Cr, Fe e Zn e Fe aos sedimentos do Rio Jequezinho na Bahia (Silva et al., 2020), do Lago Bafa na Turquia (Algül e Beyhan, 2020) e do reservatório Dzierżno Duże na Polônia (Tytła e Kostecki, 2019), respectivamente. A concentração de Cu nos sedimentos do RBSH foi maior do que nos rios Paraíba do Sul e Guandu no Rio de Janeiro (Tonhá et al., 2021), do que nos lagos no norte da Grécia (Christophoridis et al., 2020) e no Lago Qinggeda na China (Hou, Lv, e Teng, 2020), neste último, além do Cu, os valores de Pb também estavam acima no RBSH. As concentrações dos íons metálicos nos sedimentos do RBSH foram menores do que nos sedimentos dos rios Erren e Sanye em Taiwan (Wang et al., 2021) e do rio Pearl na China (Wu et al., 2021).

Os VGQS, no Brasil, seguem a Resolução nº 454 da CONAMA (2012), que adotou os VGQS do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME). A legislação brasileira estabeleceu como valores –guia o Nível-1 e Nível-2 que correspondem ao TEL (valor abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados) e PEL (nível de efeitos prováveis) da agência canadense, respectivamente. Os valores de Cr de SE4 a SE9 no outono; Cu em SE3, SE4, SE6, SE7 e SE9 no verão e de SE1 a SE4 e de SE6 a SE8 no outono; e Pb em SE9 no verão, estão acima do TEL e abaixo do PEL, indicando que ocasionalmente podem ocorrer efeitos adversos à biota. O Zn foi o único íon metálico que apresentou concentrações abaixo do TEL em todos os pontos, sendo o elemento com os níveis mais seguros para os organismos vivos. No entanto, nenhum íon metálico apresentou valores acima do PEL, indicando que o entorno do RBSH é um local relativamente seguro para a biota, ocorrendo ocasionalmente efeitos adversos. A CONAMA não prevê valores guias de Fe para os sedimentos.

Os VGQS de outros países, como de Taiwan (EPA-Taiwan, 2012) e dos Estados Unidos (Long et al., 1995) toleram níveis maiores de íons metálicos nos sedimentos do que aqueles regulados pela agência canadense. Com base nessas legislações, apenas o Cu no entorno do RBSH representaria riscos ocasionais para a biota.

Em relação à especiação química, todos os íons metálicos estão preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (F3) (Figura 3, 4 e 5). Os maiores teores de íons metálicos nessa fração podem ser atribuídos aos solos de origem basáltica do oeste do Paraná, ricos em óxidos de Fe e Al, e conseqüentemente enriquecidos em elementos de metais de transição como, Cr, Ni, Mn e Zn (Mikkonen et al., 2018). Os íons metálicos nessa fração podem ser remobilizados por meio da redução e dissolução dos oxihidróxidos de Fe e Mn, durante eventos anóxicos em processos pós-deposicionais, levando à liberação do metal e conseqüentemente riscos à biota. Esses processos têm maior tendência de ocorrer em sedimentos de ecossistemas lênticos (Gao et al., 2018).

Tabela 4- Somatório das concentrações das quatro frações dos íons metálicos da extração sequencial pelo método de Tessier no entorno do RBSH (mg kg⁻¹) no verão e outono de 2019

Metais	Cr		Cu		Pb		Zn		Fe	
	Verão	Outono	Verão	Outono	Verão	Outono	Verão	Outono	Verão	Outono
SE1	< LD	21,35	33,56	42,57	17,01	< LD	30,62	22,40	32891,51	9984,08
SE2	< LD	22,24	18,25	42,43	17,85	< LD	16,55	24,78	29325,19	12805,50
SE3	< LD	28,71	37,28	47,89	18,50	< LD	18,52	22,41	31624,67	13949,75
SE4	< LD	38,32	46,93	62,20	34,02	< LD	36,12	29,26	41984,67	13353,74
SE5	12,58	48,90	30,33	31,92	23,65	< LD	17,29	15,45	30158,96	12152,74
SE6	< LD	39,62	44,58	58,25	26,10	< LD	18,32	22,38	34969,52	16026,98
SE7	< LD	41,64	60,39	74,43	24,83	< LD	34,78	25,14	34958,70	14021,03
SE8	< LD	45,02	33,74	59,68	31,73	< LD	21,14	29,21	40595,86	13060,10
SE9	< LD	43,81	42,92	28,88	38,48	< LD	31,67	9,46	34805,25	6770,21
LD		7,05		0,75		2,22		0,65		3,40
LQ		23,50		2,51		7,40		2,18		11,33
TEL ou Nível-1 ¹		37,30		35,70		35,00		123,00		
PEL ou Nível-2 ¹		90,00		197,00		91,30		315,00		
SQG-baixo ²		76		50		48		140		
SQG-alto ²		233		157		161		384		
ERL ³		80		65		50		200		
ERM ³		370		270		220		410		

LD – Limite de detecção;

LQ – Limite de quantificação;

¹TEL ou Nível-1 - Valor abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados; PEL ou Nível-2 - Nível de efeitos prováveis (CONAMA, 2012);²SQG – Guia de Qualidade de Sedimento (EPA-Taiwan, 2012)³ERL - nível de efeitos baixo ou ERM – nível de efeitos médio (Long et al., 1995)

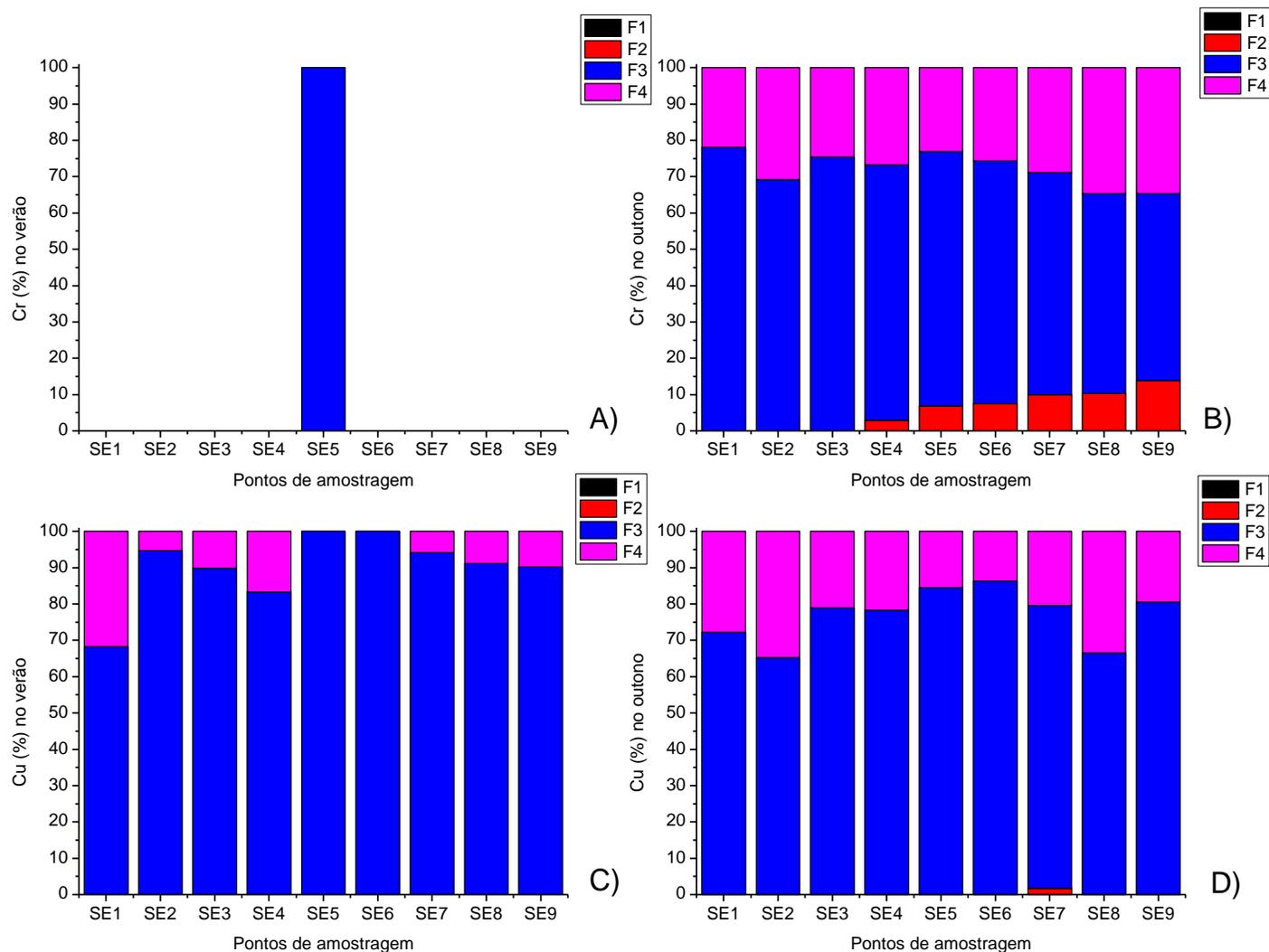


Figura 3- Teor de Cr A) verão B) outono e Cu C) verão e D) outono nas frações da extração sequencial pelo método de Tessier nos sedimentos no entorno do RBSH em 2019

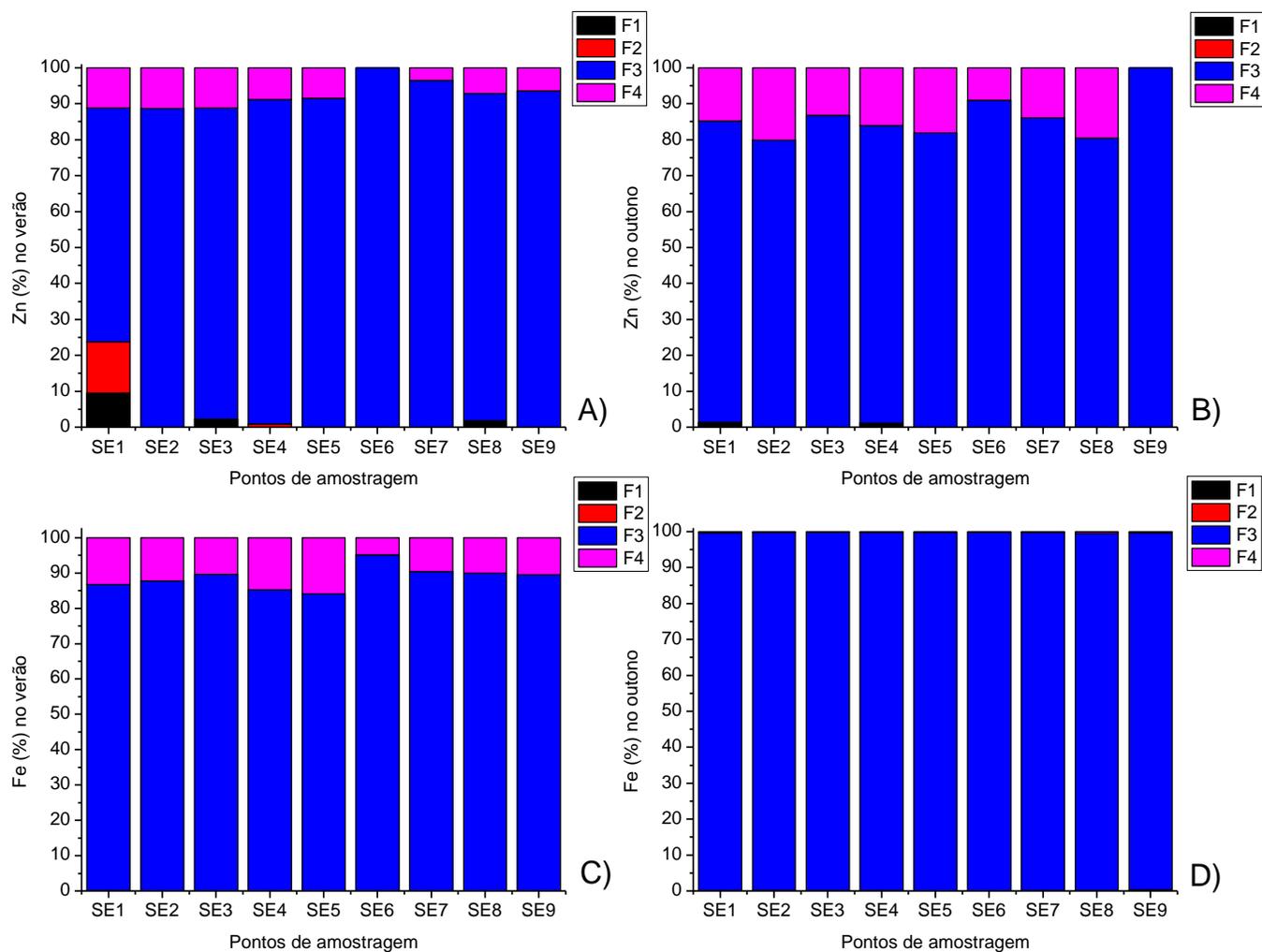


Figura 4- Teor de Zn A) verão B) outono e Fe C) verão e D) outono nas frações da extração sequencial pelo método de Tessier nos sedimentos no entorno do RBSH em 2019

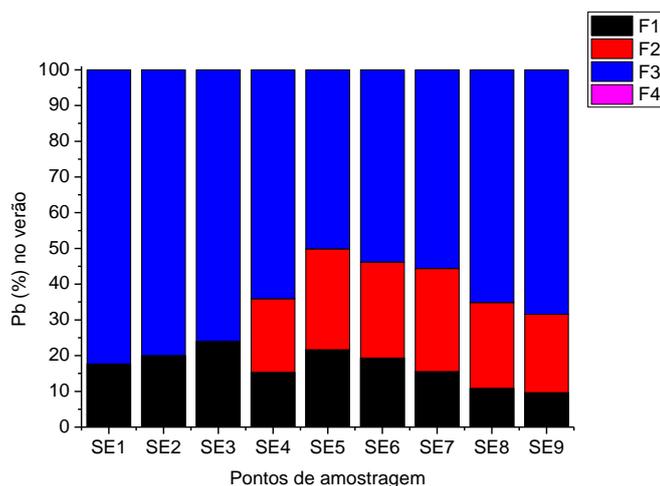


Figura 5- Teor de Pb no verão nas diferentes frações da extração sequencial pelo método de Tessier nos sedimentos no entorno do RBSH em 2019

água, em razão da turbulência ocasionada pelas precipitações pluviométricas que antecederam a coleta do outono. Entre esses íons metálicos, o Pb é o que representa maiores riscos à biota, devido a sua toxicidade.

A F2 é a segunda fração na qual os íons metálicos são mais biodisponíveis. Nessa fração, todos os íons metálicos foram detectados em ao menos um ponto de amostragem em uma das duas estações climáticas, com predominância de SE4 a SE9. Na Figura 4 não é possível observar a presença de Fe na F1, F2 e F4, em função dos teores serem praticamente insignificantes em comparação com a F3.

O Fe foi o íon metálico com maior concentração nos sedimentos do entorno do RBSH. Sua presença é atribuída a processos naturais, pois é um elemento abundante na crosta terrestre e um aumento na sua concentração pode estar relacionado com o transporte de partículas do solo (Zhang et al., 2014; Silva et al., 2020).

Indicadores de qualidade de sedimentos

Os indicadores de qualidade permitem identificar o nível de contaminação e a influência antrópica de um determinado local.

O FC permite avaliar o enriquecimento ou empobrecimento de íons metálicos em relação aos níveis de base natural (NBN) ou *background* (Belo, Quináia e Pletsch, 2010). Os valores de NBN utilizados foram os da Agência de Proteção Ambiental - EPA apud Rodrigues (1997) e os de solos áreas de proteção ambiental da Bacia do Paraná 3 (BP3) (Bocardi et al. 2020), na qual está situado o RBSH (Figura 6). O FC dos sedimentos indicou uma contaminação moderada, ou seja, um enriquecimento acima dos níveis naturais de Cu em SE4, SE6, SE7, SE9 no verão e SE1-SE4 e

SE6-SE8 no outono e Pb de SE4-SE9 no verão em relação a EPA; e de Cr em SE5 e de SE7-SE9 no outono e de Pb em todos os pontos no verão em relação aos solos da BP3. Essa diferença no FC demonstra a necessidade de utilizar valores de NBN locais ou mais similares possíveis ao local de estudo, devido às diferenças geomorfológicas de cada região.

O FE avalia o grau de influência antrópica no ambiente, sendo uma estimativa para diferenciação entre íons metálicos provenientes de processos naturais e aqueles originários da ação humana (Gresens, 1967). O FE foi determinado utilizando o Fe como elemento de referência e o NBN da BP3. Apenas o Cr em SE9 no verão foi considerado com enriquecimento moderado, ou seja, o teor de íon metálico nesse ponto tem origem antropogênica. Esse local praticamente não apresenta turbulência da água, contribuindo para ocorra a deposição de substâncias.

O IGEO permite avaliar a contaminação do ambiente (Müller, 1969). O RBSH foi, segundo esse indicador, considerado de não poluído a poluído por Pb no verão de SE4 a SE9.

De maneira geral, os FC, FE e IGEO apontaram uma contaminação moderada por Pb no verão e Cr no outono nos sedimentos do entorno do RBSH. É interessante pontuar a diferença na espécie contaminante entre as estações climáticas analisadas, demonstrando a necessidade de um monitoramento frequente. O Cr é um elemento essencial, porém, dependendo da concentração, pode ser considerado tóxico a organismos vivos, causando desordens no metabolismo hepático, câncer de pele e outras doenças (Hossain et al., 2019). O Pb é não

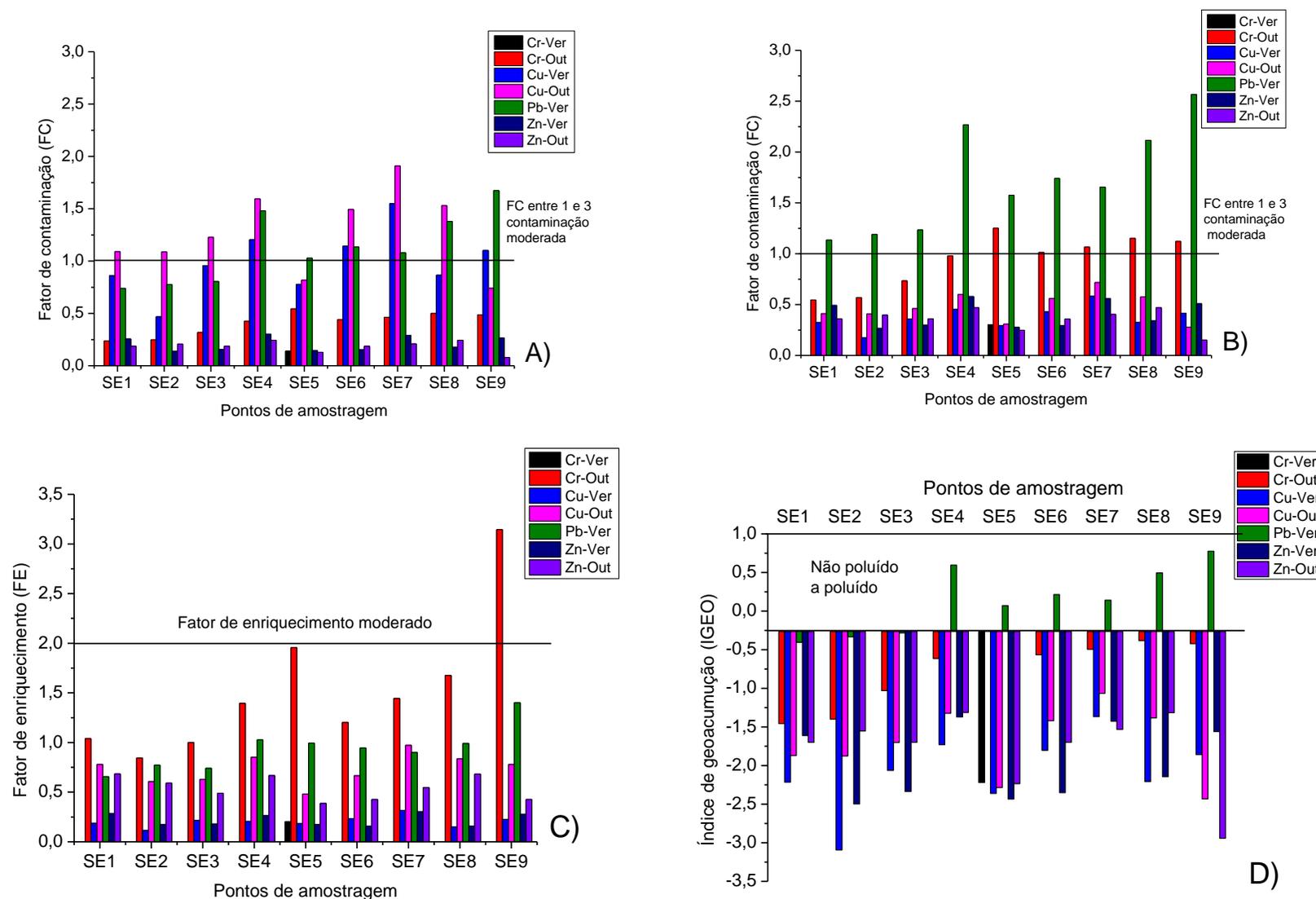


Figura 6- Indicadores de qualidade dos sedimentos do entorno do RBSH no verão (Ver) e outono (Out) de 2019: A) FC utilizando o NBN da EPA (apud Rodrigues, 1997), B) FC utilizando o NBN da BP3 (Bocardi et al. 2020), C) FE utilizando o NBN da BP3 e o Fe como elemento de referência (Bocardi et al. 2020) e D) IGEO utilizando o NBN da BP3

essencial e tem efeito tóxico, podendo causar falência de órgãos internos, danos neurológicos e doenças respiratórias (Taylor, Isley e Glover, 2019).

O local mais contaminado no entorno do RBSH foi SE9, seguido de SE4, provavelmente devido à menor turbulência da água. Ambos os pontos são locais propícios para a desova de peixes; além disso, a região de SE9 é amplamente utilizado pela comunidade local para pesca, navegação e recreação, uma vez que há uma praia artificial nas proximidades, e SE4 pode sofrer efeitos das atividades do Porto Internacional de Santa Helena, que realiza o transporte de grãos entre o Brasil e o Paraguai.

Os teores de metais, em todos os pontos, podem ser sofrer contribuições das atividades agropecuárias, como fertilizantes, pesticidas e dejetos de animais, por ser um município com sua economia baseada na área rural.

Conclusão

Os níveis dos íons metálicos nos sedimentos do entorno do RBSH foram diferentes entre as estações climáticas, com diminuição dos teores de Zn, Fe e Pb do verão para o outono e aumento de Cr e Cu, provavelmente devido a precipitação pluviométrica e as diferenças no nível de água do reservatório, ocasionando uma movimentação dos sedimentos. Porém, em ambas as estações climáticas houve o predomínio dos íons metálicos na F3, fração ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Os íons metálicos apresentaram uma mobilidade intermediária, sendo que somente alguns foram detectados em alguns pontos nas frações mais biodisponíveis.

Os indicadores de qualidade dos sedimentos sugerem uma contaminação moderada de Pb e Cr, sendo que os pontos com menor turbulência foram os que apresentaram piores indicadores. Apesar disso, a concentração dos íons metálicos indica que apenas ocasionalmente efeitos adversos à biota são observados.

Dessa forma, é necessário um monitoramento frequente dos íons metálicos no entorno do RBSH, devido às alterações hídricas no reservatório, e a adoção de políticas de conservação, com o intuito de garantir a preservação do ecossistema local.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001/Capes, CNPQ,

Fundação Araucária, Unioeste-Câmpus Cascavel e a UTFPR-Câmpus Santa Helena.

Referências

- ANA, Agência Nacional de Águas. 2020. Bacia do Rio Paraná: Reservatórios. Disponível: https://www.ana.gov.br/sar/sin/b_parana/#. Acesso: 24 fev 2020.
- Aghalari, Z., Dahms, H.U., Sillanpää, M., Sosa-Hernandez, J.E., Parra-Saldívar, R., 2020. Effectiveness of wastewater treatment systems in removing microbial agents: a systematic review. *Globalization and Health* 16, 1–11.
- Alan, M., Kara, D., 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around Boron Mines in Turkey. *Talanta* 194, 189–198.
- Algül, F., Beyhan, M., 2020. Concentrations and sources of heavy metals in shallow sediments in Lake Bafa, Turkey. *Scientific Reports* 10, 1–12.
- Belo, A.; Quináia, S. P.; Pletsch, A. L., 2010. Avaliação da concentração de metais em sedimentos do superficiais das praias do Lago de Itaipu. *Química Nova* 33, 79–82.
- Birch, G., Lee, J-H., 2020. The use of sedimentary metal data in predictive modelling of estuarine contamination, assessment of environmental condition and pollutant source identification (Narrabeen Lagoon, Sydney, Australia). *Environmental Science and Pollution Research* 27, 43685–43699.
- Bocardi, J.M.B., Pletsch, A.L., Melo, V.F., Quinaia, S.P., 2020. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. *Journal of Geochemical Exploration* 217.
- Botwe, B.O., Alfonso, L., Nyarko, E., Lens, P.N.L., 2017. Metal distribution and fractionation in surface sediments of Coastal Tema Harbour (Ghana) and Its ecological implications. *Environmental Earth Sciences* 76, 1-17.
- Caviglione, J.H., Kiihl, L.R.B., Caramori, P.H., Oliveira, D., 2000. Cartas climáticas do Paraná. IAPAR, Londrina.
- Christophoridis, C., Evgenakis, E., Bourliva, A., Papadopoulou, N., Fytianos, K., 2020. Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. *Environmental Geochemistry and Health* 42, 2747–2769.
- CONAMA, 2011. Resolução nº 430, de 13 de maio.

- CONAMA, 2012. Resolução n° 454, de 1 de novembro.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2006. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017. Manual de métodos de análise de solo. Brasília.
- EPA - Taiwan. Administração de Proteção Ambiental de Taiwan. 2012. Projeto de Controle de Qualidade de Sedimentos de 2010 a 2012, Administração de Proteção Ambiental, Executado Por Yuan, R.O.C (Taiwan). Disponível: <https://www.epa.gov.tw/eng/>. Acesso: 5 de dez.
- Esteves, F.A., 2011. Fundamentos de limnologia, 3 ed. Interciência, Rio de Janeiro.
- Gao, L., Wang, Z., Li, S., Chen, J., 2018. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China. *Chemosphere* 192, 31–42.
- Gómez Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 2000. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from South-West Spain. *Science of the Total Environment* 246, 271–283.
- Gopal, V., Krishnamurthy, R.R., Kiran, D.R.S., Magesh, N.S., Jayaprakash, M., 2020. Trace metal contamination in the marine sediments off point Calimere, Southeast Coast of India. *Marine Pollution Bulletin* 161, 1-9.
- Gresens, R.L. 1967. Compositions-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology* 2, 47–65.
- Hahn, J., Opp, C., Evgrafova, A., Groll, M., Zitzer, N., Laufenberg, G., 2018. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. *Science of the Total Environment* 640–641, 1072–1081.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. *Water Research* 14, 975–1001.
- Hassan, H.M., Castillo, A.B., Yigiterhan, O., Elobaid, E.A., Al-Obaidly, A., Al-Ansari, E., Obbard, J.P., 2018. Baseline concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Qatar Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin* 126, 58–62.
- Hossain, M.M.A.A., Yajima, I., Tazaki, A., Xu, H., Saheduzzaman, M., Ohgami, N., Ahsan, N., Akhand, A.A., Kato, M., 2019. Chromium-mediated hyperpigmentation of skin in male tannery workers in Bangladesh. *Chemosphere* 229, 611–617.
- Hou, F.L., Lv, G.H., Teng, D.X., 2020. Spatial variability characteristics and environmental effects of heavy metals in surface riparian soils and surface sediments of Qinggeda Lake. *Human and Ecological Risk Assessment* 26, 2027–2043.
- Itaipu. n.d. Disponível: <http://www.itaipu.gov.br>. Acesso 03 mar. 2020.
- Jia, Y., Kong, Q., Yang, Z., Wang, L., 2016. Accumulation behavior and risk assessment of heavy metals and arsenic in tissues of white bream (*Parabramis Pekinensis*) from the Xiang River, Southern China. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 25056–25064.
- Kliver, S.M., Pavan, J.J., Gonçalves, M., Longo, E.S., Demenighi, E., Sen, S., Gonçalves, B S., 2010. Plano de Manejo – Área de Relevante Interesse Ecológico – Santa Helena. Revisão 2010. Disponível:<http://santahelena.pr.gov.br/paginas/nuadir.php?id=104&setor=4>. Acesso: 25 mai. 2019.
- Lécrivain, N., Frossard, V., Clément, B., 2019. Changes in mobility of trace metals at the sediment-water-biota interfaces following laboratory drying and reimmersion of a lacustrine sediment. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Li, H., Ye, S., Ye, J., Fan, J., Gao, M., Guo, H., 2017. Baseline survey of sediments and marine organisms in Liaohe Estuary: heavy metals, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Marine Pollution Bulletin* 114, 555–563.
- Liu, J., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N., Duan, L., 2019. Trace metal comparative analysis of sinking particles and sediments from a coastal environment of the Jiaozhou Bay, North China: Influence from sediment resuspension. *Chemosphere* 232, 315–326.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81–97.
- Magesh, N.S., Chandrasekar, N., Krishnakumar, S., Peter, T.S., 2017. trace element contamination in the nearshore sediments of the Tamiraparani Estuary, Southeast Coast of India. *Marine Pollution Bulletin* 116, 508–516.
- Miguel, E. de, Charlesworth, S., Ordóñez, A., Seijas, E., 2005. Geochemical fingerprints and

- controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* 340, 137–148.
- Mikkonen, H.G., Graaff, R.V., Clarke, B.O., Dasika, R., Wallis, C.J., Reichman, S.M., 2018. Geochemical indices and regression tree models for estimation of ambient background concentrations of copper, chromium, nickel and zinc in soil. *Chemosphere* 210, 193–203.
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108–118.
- Najamuddin, Prartono, T., Sanusi, H.S., Nurjaya, I.W., 2016. Seasonal Distribution and Geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin* 111, 456–462.
- Namngam, N., Xue, W., Liu, X., Kootattep, T., Shrestha, R.P., Wattayakorn, G., Tabucanon, A.S., Yu, S., 2021. Sedimentary metals in developing tropical watersheds in relation to their urbanization intensities. *Journal of Environmental Management* 278.
- Nour, H.E.S., Nouh, E.S., 2020. Comprehensive pollution monitoring of the Egyptian Red Sea Coast by using the environmental indicators. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 28813–28828.
- Pavan, M.A., Bloch, M.F., Zempulski, H.C., Miyazawa, M., Zocoler, D.C., 1992. Manual de análise química de solo e controle de qualidade. IAPAR, Londrina.
- Pobi, K.K., Satpati, S., Dutta, S., Nayek, S., Saha, R.N., Gupta, S., 2019. Sources evaluation and ecological risk assessment of heavy metals accumulated within a natural Stream of Durgapur industrial zone, India, by using multivariate analysis and pollution indices. *Applied Water Science* 9, 1–16.
- Oliveira, P.C. dos R., Kraak, M.H.S., Pena-Ortiz, M., Geest, H.G. van der, Verdonschot, P.F.M., 2020. Responses of macroinvertebrate communities to land use specific sediment food and habitat characteristics in lowland streams. *Science of the Total Environment* 703, 1–9.
- Rodrigues, M.L.K. 1997. Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da Bacia Hidrográfica o Rio Caí. Dissertação (Mestrado), Rio Grande do Sul, UFRGS.
- Rodríguez-Blanco, M.L., Soto-Varela, F.M., Taboada-Castro, M., Taboada-Castro, M.T., 2018. Using hysteresis analysis to infer controls on sediment-associated and dissolved metals transport in a small humid temperate catchment. *Journal of Hydrology* 565, 49–60.
- Seiler, H.G.; Sigel, H. 1988. Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds.
- Silva, D.S., Cerqueira, U.M.F.M., Aguiar, R.M., Carneiro, P.L.S., Bezerra, M.A., 2020. Characterization, fractionation and mobility of trace elements in surface sediments of the Jequezinho River, Bahia, Brazil. *An Acad Bras Cienc* 92, 1–20.
- Sodrzeieski, P.A., Andrade, L.C., Tiecher, T., Camargo, F.A.O., 2019. Physico-chemical variability and heavy metal pollution of surface sediment in a non-channeled section of Dilúvio Stream (Southern Brazil) and the influence of channeled section in sediment pollution. *Revista Ambiente e Água* 14, 1–13.
- Taylor, M.P., Isley, C.F., Glover, J., 2019. Prevalence of childhood lead poisoning and respiratory disease associated with lead smelter emissions. *Environment International* 127, 340–352.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.
- Tonh a, M.S., Ara ujo, D.F., Ara ujo, R., Cunha, B.C.A., Machado, W., Portela, J.F, Souza, J.P., Carvalho, H.K., Dantas, E.L., Roig, H.L., Seyler, P., Garnier, J., 2021. Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian River: a combined application of zn isotopes, geochemical partitioning, and multivariate statistics. *Journal of Environmental Sciences (China)* 101, 313–325.
- Tytl a, M., Kostecki, M., 2019. Ecological risk assessment of metals and metalloid in bottom sediments of water reservoir located in the key anthropogenic ‘hot spot’ area (Poland). *Environmental Earth Sciences* 78, 1–17.
- Varela, J.P., Valente, A.J.M., Dur es, L., 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: a review. *Journal of Environmental Management* 246, 101–118.
- Wang, B.R., Dahms, H.U., Wu, M.C., Jhuo, N.J., Hsieh, C.Y., 2021. After remediation – using toxicity identification evaluation of sediment contamination in the subtropical Erren River Basin. *Chemosphere* 262, 1–10.
- Wu, W., Qu, S., Nel, W., Ji, J., 2021. The influence of natural weathering on the behavior of heavy metals in small basaltic watersheds: a comparative study from different regions in China. *Chemosphere* 262, 1–11.
- Zhang, C., Yu, Z.G., Zeng, G.M., Jiang, M., Yang, Z.Z., Cui, F., Zhu, M.Y., Shen, L.Q.,

Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73, 270–281.

Zhang, L., McKinley, J., Cooper, M., Peng, M., Wang, Q., Song, Y., Cheng, H., 2020. a regional soil and river sediment geochemical study in Baoshan Area, Yunnan Province, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration* 217.