

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E DESENVOLVIMENTO NA
REGIÃO CENTRO-OESTE**

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS, ÁGUA E PEIXES
DE RIOS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL: AVALIAÇÃO DE RISCO
ECOLÓGICO E IMPLICAÇÕES PARA A SAÚDE HUMANA**

MELINA RIBEIRO FERNANDES

**Campo Grande – MS
2024**

MELINA RIBEIRO FERNANDES

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS, ÁGUA E PEIXES
DE RIOS DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL: AVALIAÇÃO DE RISCO
ECOLÓGICO E IMPLICAÇÕES PARA A SAÚDE HUMANA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste, da Faculdade de Medicina da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste, sob orientação do Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento. Linha de pesquisa: Metabolismo e Nutrição. Área de concentração: Tecnologia em Saúde.

**Campo Grande -MS
2024**

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus pelo seu amor que sempre me guiou! Ao mestre Jesus, por sua presença forte e especial em minha vida!

A minha família pelo incentivo incondicional nos meus objetivos!

A meu orientador Prof. Valter, eu agradeço imensamente pela oportunidade, ensinamentos, apoio, confiança e seu constante encorajamento e presença em todos os momentos!

A todos os colegas do Grupo de Pesquisa GEBABS (grupo de espectroscopia e bioinformática aplicados a biodiversidade e à saúde), meu agradecimento por me apoiarem durante essa trajetória.

Agradeço o Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste, da UFMS, pelo respaldo ao desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo metais potencialmente tóxicos em água, sedimento e músculo de músculo de *Prochilodus lineatus* (curimba) e *Pimelodus maculatus* (bagre), coletados nos rios Anhanduí (L1), Anhanduí – Gameleira (L2), Anhanduí – BR-040 (L3), Pardo (L4) e ribeirão da Lontra (L5) em Mato Grosso do Sul, Brasil, e avaliar os riscos ecológicos e à saúde humana devido a contaminação por metais pesado. Os elementos determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), após a digestão em micro-ondas. A distribuição espacial dos metais pesados na água foi realizada por análise de componentes principais (PCA). A contaminação dos sedimentos foi avaliada com base no índice de geoacumulação (Igeo), fator de contaminação (FC), índice de carga de poluição (PLI) e no fator de enriquecimento (FE). A estimativa de risco carcinogênico e não carcinogênico foi investigada para adultos com base na ingestão de 450 g de peixe por semana. A análise de PCA com base na concentração de metais pesados em amostras de água mostrou um padrão de distribuição espacial com maior tendência dos elementos Cu, Ni, Cu, N, Co, As, Hg, Al e Al e Co em L1 e Cr, Pb em L2. Com base na classificação do Igeo, podemos inferir que os cinco locais de coleta apresentam sedimentos praticamente não poluídos por Co, Cr e Cu. Já L1, L2 e L3 são não poluídos a moderadamente poluídos para Cu. Alguns sedimentos de rio apresentaram com classificação Igeo entre 4-5, ou seja, são fortemente a extremamente poluídos, entre eles L1, L2, L3, L4 e L5 por Mo e L1, L2, L4 e L5 por Cd na primeira coleta. Um ano após a primeira coleta L1, L2, L3, L4 e L5 apresentaram classificação Igeo como extremamente poluídos por Cd, podendo indicar a influência antrópica sobre a qualidade dos rios. Os resultados de FC demonstram que os pontos de coleta nos rios apresentam características variáveis, onde apresentaram baixo fator de contaminação por Co e Cr, contaminação moderada por Cu, As, Co, Ni e Pb. Cd e Mo por sua vez, apresentaram uma contaminação muito alta no sedimento de todos os rios analisados. No que diz respeito ao nível de contaminação multielementar do sedimento (PLI) todos os rios amostrados apresentaram declínio da qualidade do local e os valores de FE indicaram que Cd foi o elemento que mais contribuiu para o enriquecimento entre os metais pesados analisados. O As se mostrou acima da Rfd, quando consumidos por adultos nos locais L2 (C2), L3 e L5 (C1). O Cd apresentou ADD maior que a Rfd em todos os locais de coleta. O consumo *P. lineatus* (curimba) e *P. maculatus* pode oferecer risco não carcinogênico para adultos principalmente em relação à exposição a As e Cd, sendo que Cd representa a maior parte do potencial risco cumulativo com $HI > 1$ em todos os locais dos rios amostrados. As, Cd e Cr apresentaram risco carcinogênico (CR) para adultos com valores superiores a 1×10^{-4} , enquanto Cu e Pb apresentaram valores dentro do risco aceitável. Este estudo revelou que os rios estudados vêm sofrendo ação antrópica pois a concentração de metais pesados oferece risco ecológico, não carcinogênico e carcinogênico.

Palavras-chaves: Macro elementos, Microelementos. Metal pesado. Toxicidade.

ABSTRACT

This study aimed to quantify the concentration of macro and microelements in water, sediments, muscle of curimba fish (*Prochilodus lineatus*) and catfish (*Pimelodus maculatus*) from the rivers Anhanduí, Rio Pardo and Ribeirão da Lontra in MS/Brazil, as well as assess the ecological and human health risks due to contamination by heavy metals. Digestion of the samples was performed using microwaves. Chemical elements were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The spatial distribution of heavy metals in water was performed using principal component analysis (PCA). Sediment contamination was evaluated based on the geoaccumulation index (Igeo), contamination factor (FC), pollution load index (PLI) and enrichment factor (EF). Estimation of carcinogenic and non-cancerous risk was investigated for adults based on eating 450 g of fish per week. The PCA analysis based on the concentration of heavy metals in water samples showed a spatial distribution pattern with a greater tendency for the elements Cu, Ni, Cu, N, Co, As, Hg, Al and Al and Co in L1 and Cr, Pb in L2. According to the Igeo classification, the five collection sites have sediments practically unpolluted by Co, Cr and Cu. On the other hand, sites like L1, L2 and L3 are classified as unpolluted to moderately polluted for Cu. For river sediments, the Igeo varied between 4-5, that is, they are heavily to extremely polluted, including L1, L2, L3, L4 and L5 by Mo and L1, L2, L4 and L5 by Cd in the first collection. One year after the first collection, locations such as L1, L2, L3, L4 and L5 were classified by Igeo as extremely polluted by Cd, which may indicate the anthropic influence on the quality of the rivers. The FC results demonstrate that the collection points in the rivers have variable characteristics, where they presented a low contamination factor by Co and Cr, however, moderate contamination by Cu, As, Co, Ni and Pb. However, elements such as Cd and Mo showed a very high contamination in the sediment of all analyzed rivers. The level of pollution load index (PLI) of the sediment in the studied rivers showed a local deterioration and the EF values indicated that Cd was the

element that most contributed to the enrichment among the analyzed heavy metals. With the exception of the data found at the L4 site, the values of As are above the *Rfd* when consumed by children, however, they are also above the *Rfd* when consumed by adults at the L2 (C2), L3 and L5 (C1) sites. The Average Daily Dose (ADD) of Cr was higher than the *Rfd* for both adults in all collection sites. The ADD of metals was above the *Rfd* for As, Cr and Cd in all collection sites when curimba fish is consumed by children, representing a threat to health. Consumption of catfish and curimba fish may pose a non-carcinogenic risk to adults, mainly in relation to exposure to As and Cd, with Cd representing most of the potential cumulative risk with $HI > 1$ in all locations of the sampled rivers. The elements As, Cd and Cr presented carcinogenic risk (CR) for adults with values greater than 1×10^{-4} , while Cu and Pb presented values within the acceptable risk. This study revealed that the studied rivers must suffer anthropic action because the concentration of heavy metals pose an ecological, non-carcinogenic and carcinogenic risk.

Keywords: Macro and Microelements. Heavy metal. Toxicity. Ecological risk.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 Poluição no solo por metais pesados	14
2.2 Poluição em sedimentos por metais pesados	17
2.3. Poluição em águas de rios e contaminação em peixes por metais pesados.....	19
3. OBJETIVOS	25
3.1 Objetivo Geral	25
3.2 Objetivos Específicos	25
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1 Área experimental	26
4.2 Coleta de sedimento	27
4.3 Coleta de água.....	27
4.4 Coleta de peixe	28
4.5 Preparo de digestão ácida dos sedimentos e tecidos de peixes	28
4.6 Quantificação de macro e microelementos por ICP OES	29
4.7 Avaliação da poluição	31
4.7.1 Índice de geoacumulação (I_{geo}).....	31
4.7.2 Fator de contaminação (FC).....	32
4.7.3 Índice de carga de poluição (PLI).....	32
4.7.4. Fator de enriquecimento.....	33
4.8 Avaliação de risco à saúde humana	33
4.8.1. Avaliação de risco não carcinogênico	34
4.8.2 Análise de Risco Carcinogênico (RC).....	34
4.9 Análise estatística	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Concentração de macro e microelementos quantificados na água dos rios.....	36
5.2 Concentração de macro e microelementos quantificados no sedimento dos rios	40
5.3 Poluição do sedimento dos rios	46
5.3.1 Índice de geoacumulação (I_{geo}).....	46
5.3.2 Fator de contaminação (FC) e Índice de carga de poluição (PLI).....	47
5.3.3 Fator de enriquecimento (FE).....	48
5.4 Concentração de macro e microelementos quantificados nos peixes <i>Prochilodus lineatus</i> e <i>Pimelodus maculatus</i>	50
5.5 Avaliação de risco à saúde humana	55
5.5.1 Ingestão diária de metais pesados devido ao consumo de peixe	55

5.5.2 Quociente de risco (<i>HQ</i>) e Índice de risco (<i>HI</i>) devido ao consumo de peixe	58
5.5.3 Risco carcinogênico (CR) devido ao consumo de peixe.....	62
6. CONCLUSÃO	64
7. REFERÊNCIAS.....	65
ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. L1 – Locais de coleta de sedimentos, água e peixes nos rios do estado de Mato Grosso do Sul (MS).....	27
Figura 2. Sistema de coleta de amostra de água para análise de mineral. Fonte: Manual Ministério da Saúde (BRASIL, 2006).	28
Figura 3. Gráfico bidimensional da matriz de dados para os locais de coletas em função da concentração de águas analisadas nos períodos de coletas 1 e 2 (Tabela 5).	36
Figura 4. Gráficos de carga para PC2 versus PC1 obtidos pelo tratamento de dados da determinação de metais em amostras de águas nos cinco locais amostrados na coleta 1 e 2...	38
Figura 5. Loading plot: Al, As, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb em água são variáveis utilizadas na a) PC1 e b) PC2.	40
Figura 6. Gráfico bidimensional da matriz de dados para os locais de coletas em função da concentração de sedimentos analisados nos períodos de coletas 1 e 2 (Tabela 7)	43
Figura 7. Gráficos de carga para PC2 versus PC1 obtidos pelo tratamento de dados da determinação de metais em amostras de sedimentos em diferentes locais. Os pontos representam os locais de coletas de sedimentos.	44
Figura 8. Loading plot: Al, As, Co, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni e Pg sedimentos são variáveis utilizadas na a) PC1 e b) PC2.	46
Figura 7. Quociente de risco (HQ) dos elementos que apresentaram HQ >1, considerando o consumo dos peixes curimba e bagre (coleta 1 - C1 e coleta 2 - C2) coletados em diferentes rios de Mato Grosso do Sul (L1, L2, L3, L4 e L5).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos rios estudados e os respectivos locais de coleta.	26
Tabela 2. Número de amostras coletadas na coleta 1 (C1) em 2020 e na coleta 2 (C2) 2021.	28
Tabela 3. Parâmetros utilizados no equipamento de micro-ondas para digestão.....	29
Tabela 4. Condições operacionais consideradas para a análise em ICP OES.....	30
Tabela 5. Concentração de metais pesados em amostras de águas coletadas em diferentes rios de Mato Grosso do Sul.	37
Tabela 6. Autovalores e variâncias obtidos a partir dos indicadores químicos da água coletados.	39
Tabela 7. Concentração de metais pesados em amostras de sedimentos coletados em diferentes rios de Mato Grosso do Sul.	42
Tabela 8. Autovalores e variâncias obtidos a partir dos indicadores químicos dos sedimentos coletados.	44
Tabela 9. Índice de geoacumulação de metal pesado no sedimento dos rios.	47
Tabela 10. Fator de contaminação e Índice de carga de poluição do sedimento dos rios.....	48
Tabela 11. Fator de enriquecimento do sedimento dos rios.....	49
Tabela 12. Concentração de metais pesados em músculo de curimba.....	53
Tabela 13. Concentração de metais pesados em músculo de peixes bagre.....	54
Tabela 14. Dose média diária (mg/Kg dia) de metais pesados para a rota de exposição oral para adultos ao consumirem o peixe curimba.	56
Tabela 15. Dose média diária (mg/Kg dia) de metais pesados para a rota de exposição oral para adultos ao consumirem o peixe bagre.	57
Tabela 16. Quociente de risco (HQ) e índice de risco crônico (HI) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb considerando o consumo do peixe curimba:	59
Tabela 17. Quociente de risco (HQ) e índice de risco crônico (HI) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb considerando o consumo do peixe bagre:.....	60
Tabela 18. Risco carcinogênico para consumo dos peixes curimba e bagre:	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADD – *Average Daily Dose colocar em portugues*

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AT – *Tempo Médio*

BW – Massa Corporal de Referência

C - Conteúdo de Metais Pesados

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRI – *Dietary Reference Intake*

ED – Duração da Exposição

EDI – Ingestão Diária Estimada

EF – Frequência de Exposição

EUA - Estados Unidos da América FDA - *Food and Drug Administration*

HI – Índice de risco

HQ – Quociente de Risco

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma - Optic Emission Spectrometry*

IR – Taxa de Ingestão

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

PCA – Análise de componentes principais

TF – Fator de Transferência

UL – Nível Superior de Ingestão Tolerável

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

WHO - *World Health Organization*

RFd - *Reference dose.*

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos em várias partes do mundo, o índice de contaminação do solo e água tem aumentado em decorrência da urbanização e uso de defensivos agrícolas. Estima-se que a população mundial seja de 9 a 10 bilhões até o ano de 2050 (FAO, 2020). Portanto, existe uma necessidade do aumento da quantidade de alimentos. Neste sentido, destaca-se a indústria agrícola que é a maior usuária de água limpa, usada principalmente para fins de irrigação, e que pode por sua vez utilizar pesticidas em grandes quantidades. A utilização de pesticidas no Brasil cresceu substancialmente a partir do início da década de 1990 e quando comparado às dez maiores economias do mundo, o Brasil está entre os três que mais utilizam pesticidas, juntamente com a China e os Estados Unidos (MORAES, 2019).

Os herbicidas são produtos químicos fototóxicos que são identificados como poluentes orgânicos devido à sua influência onipresente no meio ambiente e à sua capacidade de permanecer não degradáveis por muito tempo (YOUSSEF; YOUNES 2019). Por outro lado, resíduos municipais, industriais e até mesmo os agrícolas são descarregados diretamente nos corpos d'água em muitos países. De uma forma geral podemos afirmar que o descarte industrial ou doméstico, é uma das principais fontes de poluição de rios (WHO, 2022).

Vale destacar que além da irrigação, a chuva também facilita o transporte de pesticidas para as águas subterrâneas, especialmente aqueles que são solúveis em água (SHARMA *et al.*, 2019). A poluição da água está concentrada principalmente nas áreas de atividades industriais que compreendem destilaria, curtumes, papel e celulose, têxtil, alimentos, ferro e aço. Vários produtos químicos tóxicos, substâncias orgânicas e inorgânicas, solventes tóxicos e produtos químicos orgânicos voláteis podem ser liberados nas atividades industriais (TIMM *et al.*, 2022).

Diante deste cenário de exposição, os ecossistemas podem ser significativamente afetados pela presença de elementos químicos na água. Neste sentido, além do solo ser contaminado, animais e plantas podem ser afetados de forma a comprometer a sua capacidade de integrar com o meio e tornar-se tóxicos para os seres humanos, comprometendo toda a sustentabilidade.

De acordo com Rodrigues e Smith (2022), a água dos rios brasileiros, solo e principalmente animais como peixes estão contaminados por metais pesados como Cd (cadmio), Cr (cromo), Cu (cobre), Hg (mercúrio), Pb (chumbo) e Zn (zinco). Além disso, de acordo com resultados avaliativos sobre os potenciais riscos toxicológicos à saúde causados pelo consumo

de peixes contaminados com Hg (mercúrio) em cinco regiões do Estado do Amapá, Brasil, é sugerido a redução do consumo do pescado (HACON *et al.*, 2020). Estudos sobre a bioacumulação dos metais pesados Cd (cádmio) e Pb em peixes do rio Araguari envolvendo o bioma Amazônico, assim como avaliações de riscos à saúde humana decorrentes do consumo de peixes também têm sido realizadas (VIANA *et al.*, 2022). Segundo um estudo realizado em estuários brasileiros, as maiores concentrações de metais nos sedimentos do estuário de Santos, devem-se à maior intensidade de atividades antrópicas, onde existe bioacumulação de As (arsênio), Cu, Ni (níquel) e Pb em invertebrados bentônicos, As em peixes e Se (selênio) e Zn em todos os grupos tróficos estudados (TREVIZANI *et al.*, 2023).

Portanto, em vários países a concentração de metais pesados em sedimentos (ZAREI; POURKHABBAZ; KHUZESTANI, 2014; CHAKRABORTY *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2022), e principalmente nos solos brasileiros (ALMEIDA JÚNIOR *et al.*, 2016; PAYE *et al.*, 2010), assim como águas de rios podem apresentar concentrações de elementos tóxicos, como Hg, As, Ag (prata), Ba (bário), Co (cobalto), Cu, Cr, Mo (molibdenio) Ni, Pb, Sb (antimônio) e Zn, metais estes provenientes principalmente da atividades antrópicas. Portanto, o solo, a água e até mesmo órgãos de peixes podem ser utilizados para o biomonitoramento de rios e alimentos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2021).

Um local ainda carente de informações sobre o perfil mineral do solo, assim como a qualidade da água e sedimentos provenientes de rios, é a Cidade de Campo Grande, Mato Grosso do Sul/MS, Brasil, e seus entornos como as cidades Anhandui e Ribas do Rio Pardo, Mato Grosso do Sul, Brasil. Vale enfatizar que a mesma possui vários córregos e rios. Dentre eles podemos citar o rio Anhanduí, o rio Pardo e o rio da Lontra. Todos de média extensão e que atravessam ou estão localizados próximos a cidade de Campo Grande/MS. E tais rios também atravessam grandes propriedades agrícolas. Entretanto, são escassos estudos sobre o monitoramento da concentração de metais pesados no solo, água e principalmente em algumas espécies de peixes que neles habitam. Os peixes mais comuns nas águas dos rios estudados e que são frequentemente consumidos pela população ribeirinha são a *Prochilodus lineatus* (curimba) que tem hábito alimentar iliofago/betonico (restos orgânicos, sedimentos) e o e *Pimelodus maculatus* (bagre) que é um peixe de hábito onívoro e fica no fundo dos rios.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo quantificar os elementos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb em água e sedimento dos rios Anhanduí, Rio Pardo e Rio da Lontra, no Estado do Mato Grosso do Sul, estimar o risco ecológico nesses ambientes e quantificar

esses elementos no músculo de duas espécies de peixes, o bagre e curimba avaliando o risco de exposição à saúde humana.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Na última década, a contaminação de metais pesados nas águas de rios e nos sedimentos tem se tornado o foco principal de pesquisas, inclusive ambiental e na saúde pública devido à sua profusão, persistência e toxicidade (ISLAM *et al.*, 2015). Conforme constatado em vários estudos, a contaminação por metais pesados da água do rio e dos sedimentos superficiais torna-se o principal problema de qualidade de vida daqueles que vivem próximos ou nas cidades em rápido desenvolvimento, no entanto, suas recomendações dietéticas ou diretrizes de manejo clínico não recebem a atenção que merecem (SALVADÓ *et al.*, 2020; SAHA *et al.*, 2017; SHAKOOR *et al.*, 2017). Uma vez que a manutenção da qualidade da água e dos sedimentos e principalmente a estrutura higiênica não crescem junto com a população e a urbanização, vários problemas surgem quanto a saúde da população, neste sentido, tanto as atividades naturais quanto as antropogênicas são amplamente responsáveis pela abundância de metais pesados no meio ambiente (WASANA *et al.*, 2017).

2.1 Poluição no solo por metais pesados

A contaminação do solo por metais pesados emerge como um desafio ambiental global, apresentando-se como uma séria ameaça à saúde humana (DAN, 2021; SHAHAB *et al.*, 2023). De acordo com os padrões chineses de contaminação em solo, o Cd é o poluente mais comum, seguido por Ni, As, Cu, Hg e Pb (MEPC, 2014).

Segundo estudos, as concentrações de metais tóxicos de depósitos secos e úmidos variaram com a natureza do metal tóxico e a distância das fontes pontuais. Por exemplo, um aumento na concentração de Pb, Cd, Fe e Zn no solo ao longo de rodovias foi atribuído à emissão de automóveis que usam gasolina enriquecida principalmente com Pb. Para compreender o impacto do tráfego nos solos, metais (Pb, Cu e Zn) foram determinados em 225 amostras de solo de um parque urbano com alto índice de tráfego de veículos há 40m do seu entorno (HE; YANG, STOFFELLA, 2005; DAO *et al.*, 2014). Altas concentrações de Pb, Cu e Zn foram quantificadas em solos ao longo da estrada e o acúmulo em solos distantes da estrada se encaixou em um modelo exponencial, indicando a forte influência da poluição do tráfego.

Nos últimos anos, o uso de gasolina com chumbo em veículos pessoais foi banido nos países desenvolvidos e em alguns países em desenvolvimento, portanto, a poluição por Pb no solo à beira da estrada deve ser gradualmente controlada (EL-FADEL; MASSOUD, 2000). Entretanto, no Brasil, combustíveis para aeronaves ainda possuem uma quantidade significativa de Pb. Em alguns países, agentes antidetonantes (trata-se de um aditivo de gasolina usado para reduzir a detonação do motor e aumentar a octanagem do combustível) à base de manganês (Mn), estão sendo usados na gasolina (HENLEY; BERGER, 2013), neste caso, o valor de Mn no solo é maior em comparação com Pb e, portanto, a influência de agentes antidetonantes à base de manganês no acúmulo de Mn no solo à beira da estrada é mínima, ou seja, em termos de toxicidade o Mn apresenta menor potencial de danos (YAN *et al.*, 2018).

Entretanto, outros elementos podem ser quantificados em combustíveis brasileiros como S, Fe, Si, Ca, Zn, P, Ni, Cr, Ti, Mn e Cu, onde o uso de combustíveis fósseis aumentou nos últimos anos, devido em grande parte ao desenvolvimento populacional e transportes, assim como a implantação de indústrias em vários estados brasileiros. Responsáveis por aproximadamente 80% da geração de energia, e que produz gases poluentes em excesso, os combustíveis agregados ao setor de transporte são uma das principais fontes de poluição do ar em todo o mundo. Esse problema causa sérios danos ao meio ambiente por meio de fenômenos como chuva ácida, aquecimento global e smog fotoquímico que é o efeito visível da poluição do ar na atmosfera. Além disso, a emissão de poluentes também está relacionada a danos à saúde humana (MOTHÉ *et al.*, 2014).

No Brasil, estudo envolvendo a concentração de metais no solo também tem sido desenvolvido nos últimos anos, como por exemplo o trabalho de Almeida Júnior *et al.* (2016), no qual determinou as concentrações naturais e valores de referência de qualidade para os metais como Ag, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn em solos do estado da Paraíba, nordeste do Brasil. Neste estudo, os autores utilizaram amostras de solo coletadas em 94 localidades do estado em áreas de vegetação nativa ou com mínima interferência antrópica. Neste estudo, os valores obtidos foram considerados como valores de referências para o estado.

O Brasil possui uma grande extensão territorial, neste sentido, existem locais com grande diversidade de fauna e flora, assim também existem aqueles com grandes populações, desenvolvimentos industriais e agricultura, o que dificulta uma padronização geral do solo. Contudo outros trabalhos também foram desenvolvidos em estados brasileiros, como o realizado por Paye *et al.* (2010), avaliaram os teores totais extraídos para os elementos como

As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn nos solos das bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória, no estado do Espírito Santo, Brasil.

Ainda em outro estudo brasileiro, para autores como Fadigas *et al.* (2006), para avaliar a extensão da poluição de uma área, é necessário comparar os teores totais de metais pesados quantificados num dado solo com aqueles defrontados em condições naturais (não poluídos) ou com valores de referência (padrões), segundo os autores, em sua pesquisa foi proposto estudar os valores de referência (VR) e limites de tolerância (LT) para solos brasileiros, além de propor um modelo para obtenção das concentrações naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em um solo, a partir dos teores de silte, argila, Mn, Fe e capacidade de troca catiônica (CTC). Portanto, é possível avaliar solos sob atividade antrópica e saber se há motivo para suspeitar que a área esteja poluída. Além disso, vale destacar que valores padrões para comparações entre solos podem ser realizados através de leis regulamentos, ou seja, valores também podem ser comparados com aqueles estabelecidos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que dispõem sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas (CONAMA, 2009).

A poluição do solo por metais pesados tem se tornado grave e generalizada em países como a China, no qual estudaram e avaliaram a poluição do solo por metais pesados, induzida por atividades industriais e agrícolas. As avaliações das concentrações de metais pesados em solos de 402 locais industriais e 1041 locais agrícolas na China, revelaram que existem riscos ecológicos e de saúde, ou seja, os resultados revelaram que a poluição por metais pesados e os riscos associados representados por cádmio (Cd), chumbo (Pb) e arsênico (As) são mais graves. Além disso, a poluição por metais pesados e os riscos associados nas regiões industriais são mais graves do que nas regiões agrícolas, enquanto isso, os do sudeste da China são mais graves do que os do noroeste da China. Portanto, observa-se que existe uma necessidade urgente de políticas públicas e monitoramento contínuo da presença de metais em locais poluídos, uma vez que existem riscos ecológicos e de saúde (YANG *et al.*, 2018).

Os metais tóxicos são elementos não degradáveis e, consequentemente, persistentes no meio ambiente e possuem as características de ductilidade, condutividade e especificidade de ligante com número atômico. Os contaminantes mais comuns de metais tóxicos são cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), arsênico (As), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb). A presença desses contaminantes no solo pode resultar em sua transferência (e toxicidade) para plantas, animais e humanos. A poluição do solo pode ser invisível, afeta os seres humanos

lentamente durante um longo período de tempo e torna-se tóxica para os organismos dentro de um curto período sob certas circunstâncias (AZIZ *et al.*, 2023, SHARAFI *et al.*, 2023).

A crosta formada por rochas, minerais e solo, inclui rochas ígneas (95%) e rochas sedimentares (5%); rochas sedimentares são constituídas por 80% de folhelhos, 15% de arenitos e 5% de calcário (THORNTON, 1981; HE; ZHOU; XIE, 1998). Durante o desenvolvimento do solo, elementos como Cu, Zn e Cd tendem a se concentrar em óxidos de Mn, enquanto o Pb tende a ser enriquecido em óxidos e hidróxidos de Fe. No entanto, Cu, Zn, Cd frequentemente coexistem com o enxofre, que pode ser rapidamente oxidado e liberado sob condições ambientais superficiais durante o intemperismo mineral. Os óxidos de ferro e Mn são lentamente dissolvidos sob condições redutoras e os sulfitos dos elementos são formados quando o enxofre suficiente está disponível (XIN *et al.*, 2022). Portanto, compreender o nível de metais tóxicos em solos é essencial para a avaliação da contaminação e desenvolvimento do solo.

2.2 Poluição em sedimentos por metais pesados

Uma vez que estradas e os solos são contaminados devido à presença de metais pesados, os sedimentos de rios também. De fato, os metais pesados (HMs) em ambientes aquáticos estão presentes como resultado de processos naturais da decomposição de rochas e provenientes de fontes antropogênicas. Ou seja, os sedimentos com altas concentração de metais pesados e metalóides podem ser devido ao armazenamento de longos períodos, devido ao próprio ambiente, ou também podem ser remobilizados durante inundações, descargas, dragagens ou obras de restauração e transportados rio abaixo como partículas suspensas (YANG *et al.*, 2018; SILVA *et al.* 2019; XIN *et al.*, 2022).

De acordo com Redwan e Elhaddad (2020), em seu estudo considerando a avaliação da variabilidade sazonal e enriquecimento da poluição por elementos metais tóxicos em sedimentos no rio Nilo, Egito, o ciclo biogeoquímico natural dos metais pesados tem sido perturbado principalmente por atividades antrópicas, onde a concentração de Fe, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisados em sedimentos de seis locais durante as estações de verão e inverno. Segundo resultados, a sequência média sazonal (verão e inverno) de metais tóxicos foi: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > Co > Cd, sendo que, os valores médios de Cd, Pb e Zn

excederam as diretrizes de qualidade do sedimento e folhelho médio e representam toxicidade potencial severa para organismos aquáticos. Além disso, as concentrações de elementos como Cu e Co tiveram um aumento durante o inverno, e o índice de geoacumulação estipulou o grau de poluição por metais na sequência: $Pb > Zn > Cd > Co > Cu > Mn > Ni > Fe$.

No Brasil, estudo envolvendo análises das concentrações de metais em sedimentos suspensos do rio Ipojuca, constatou a partir das concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn que este rio está moderadamente contaminado, principalmente com Mn e As. Por outro lado, os sedimentos do trecho a jusante estão altamente contaminados, principalmente com Zn, Pb e As. Além disso, existe um potencial risco ecológico devido aos valores de Pb e As na seção transversal a jusante (SILVA *et al.*, 2019). Os trechos dos rios, especialmente aqueles localizados a jusante dos principais centros industriais urbanos da Europa, ainda são afetados por sedimentos altamente poluídos (DENDIEVEL *et al.*, 2022). Vale destacar que, os sedimentos ribeirinhos são altamente propensos à contaminação por metais pesados, por lançamento de efluentes de estação de tratamento de esgoto (SILVA *et al.*, 2022).

A identificação de fontes de metais pesados é crítica e em muitos casos não é simples quando envolve fatores ambientais. Embora os sedimentos tornaram-se indicadores eficazes de contaminação em ecossistemas aquáticos (LIBER *et al.*, 2019), os metais pesados podem se preservar nos sedimentos como uma forma livre ou variedade de formas químicas nos sedimentos, que podem estar relacionadas às substâncias ativas que combinam com a matéria orgânica, sulfeto, carbonato e oxi-hidróxido. Além disso, os sedimentos podem herdar metais tóxicos de materiais de origem, como rochas enriquecidas com metais. Conforme estudos, rios como o Reno-Volga-Danúbio na Romênia (WINKELS *et al.*, 1998), rio Sena na França (LE CLOAREC *et al.*, 2011 ; LE GALL *et al.*, 2018), França e rio Tejo em Portugal (MIL-HOMENS *et al.*, 2009), e alguns dos rios do Reino Unido (WALLING *et al.*, 2003), herdaram ao longo dos anos grandes quantidade de materiais químicos como metais pesados.

A identificação e a descrição quantitativa e qualitativa das fontes de poluição são necessárias para determinar a carga de metais pesados e metalóides nos solos. Ou seja, a identificação de fontes de metais no ambiente aquático é muito desafiadora devido aos seus impactos sobrepostos (GONZÁLEZ-MACÍAS *et al.*, 2014). Durante décadas, pesquisas comprovaram que o sedimento suspenso desempenha um papel importante no transporte de nutrientes, metais pesados e outros contaminantes hidrofóbicos através dos sistemas fluviais, ou seja, para a maioria dos elementos químicos como metais pesados ou metalóides, o fluxo através de um sistema fluvial ocorre em associação com sedimentos suspensos. A transferência,

dispersão e destino de nutrientes e contaminantes associados a sedimentos em sistemas fluviais é, portanto, fortemente controlada pelo transporte, deposição e remobilização de sedimentos suspensos e, portanto, pela entrega de sedimentos ou sistema de transporte (WALLING *et al.*, 2003).

Em vários países os processos de entrega ou transporte de sedimentos que operam dentro do sistema de canais de uma bacia hidrográfica, assim como todo o sistema de canalização de esgotos tornam-se canais de contaminação ou armazenamento de curto e longo prazo de sedimentos de granulação fina, tanto dentro do canal e nas planícies de inundação que margeiam o canal. Os estudos existentes mostraram que tipicamente entre 10% e 60% dos sedimentos entregues ao sistema de canal principal podem ser depositados e armazenados dentro do canal ou nas planícies de inundação e, portanto, não conseguem alcançar a saída de captação (ALLISON; KUEHL, MARTIN, 1998; GOODBRED; KUEHL, 1998)

2.3. Poluição em águas de rios e contaminação em peixes por metais pesados

Assim como no solo e sedimentos, a presença de metais pesados no ambiente aquático está associada principalmente a fontes antrópicas. A rápida urbanização levou a um aumento do estresse nos rios, incluindo impactos na qualidade da água, processos de eutrofização e supercrescimento, inundações (DYSARZ *et al.*, 2019) e poluição de sedimentos com metais pesados. Além disso, a intensificação agrícola pode ser um problema sério do ponto de vista da poluição aquática por metais pesados e metalóides (NAWROT *et al.*, 2021). Em geral, os resultados de muitos estudos mostram que as concentrações de metais pesados podem ser classificadas com base nas características de uso da terra da seguinte forma: região industrial, região urbana, região agrícola e campos naturais (ARFAEINIA *et al.*, 2019).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é um órgão do governo responsável pela fiscalização de contaminantes em alimentos que estabelece os Limites Máximos de Tolerância por meio da Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013 (ANVISA, 2013). Embora existam tais limites estabelecidos pelo órgão regulamentário, são necessários um monitoramento constante de alimentos para garantir a segurança alimentar da população.

A presença de elementos químicos nas águas de rios, é um fator de extrema preocupação uma vez que alguns deles são potencialmente tóxicos e distribuídos para diferentes áreas através

de diferentes caminhos. Assim como ocorre na contaminação do solo e sedimentos, devido ao aumento da população na terra, ou seja, com o desenvolvimento e a industrialização ocorrendo rapidamente, estas são as principais fontes de contaminação da água (GIRI; SINGH, 2014). Tanto as atividades antrópicas quanto os processos geoquímicos são responsáveis pela contaminação por metais pesados nos ecossistemas (LI *et al.*, 2007). Altas concentrações de metais pesados em lagos, rios e águas subterrâneas, as várias fontes de água tornaram-se poluídas devido ao aumento da concentração de metais pesados e metalóides através da liberação repentina de rejeitos de minas, disposição de resíduos com alto teor de metais, crescimento de áreas industriais, gasolina com chumbo e tintas, uso de fertilizantes, esterco animal, lixo eletrônico contendo As, Cr, Cd, Cu e Hg (ANKIT *et al.*, 2021), lodo de esgoto, pesticidas, irrigação de águas residuais e carvão, etc (SHARMA; DUBEY, 2005).

Silva Junior *et al.* (2022), mostra que os riscos ecológicos causados por elementos potencialmente tóxicos em sedimentos superficiais do rio Paraguaçu, Bahia, Brasil, são iminentes. No total, oito metais pesados como Pb, Zn Ni, Cr, V, Cu e Mn apresentaram concentrações significativas sendo, portanto de origem antropogênica. Além disso, em relação ao índice de poluição (PI), os elementos V, Ni, Zn, Mn, Co e Cu foram fortemente poluídos. Em geral, o índice de poluição (PI), índice de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (EF) e índices de risco ecológico potencial (PERI) mostram que os sedimentos contaminados têm efeitos adversos nos ambientes aquáticos, especialmente para o Mn, Ni, Pb, V e Zn (SILVA JUNIOR *et al.*, 2022).

Setia *et al.* (2020), em Punjab, Índia, revela que alguns rios estão sendo contaminados por resíduos industriais, esgoto e escoamento agrícola. Ainda, existe uma probabilidade de risco de câncer, estimadas por meio da avaliação de risco à saúde humana. Os metais analisados na água foram Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Cd, Pb, Co, Cr e As. Segundo resultados apresentados pelos autores, a concentração de metais na água foi maior ao longo da fronteira do rio Sutlej no Punjab indiano durante as duas estações, ou seja, a concentração de metais na água foi maior na pré-monsoão do que na pós-monsoão. Além disso, as análises realizadas próximas à fronteira do país revelaram que o índice de poluição por metais pesados foi elevado. Ou seja, existe uma probabilidade de risco de câncer devido à ingestão de metais através da água foi na ordem: Cd > Ni > Cr > As e o risco é maior nas áreas ao longo da fronteira (SETIA *et al.*, 2020).

De fato, até a época sazonal influencia significativamente na concentração de metais pesados no leito de um rio e na água, o trabalho publicado por Bhuyan e Bakar (2017), no qual estudou e avaliou os níveis de contaminação de metais pesados (Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Al, Ni,

Co, Zn, Mn) em águas superficiais e sedimentos do rio Halda, Chittagong, Bangladesh, considerando a variação sazonal de metais pesados na água e sedimentos deste rio, e mostrou que existe variações da concentrações de elementos. A ordem observada de concentração de metais pesados na água para $Al > Ni > Zn > Mn > Cu > Cd > Pb > Cr > Co > Hg$ e para sedimentos $Al > Mn > Zn > Ni > Cr > Pb > Cu > Co > Cd > Hg$, respectivamente.

A avaliação da poluição de metais, incluindo As, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos fluviais na China entre janeiro de 2008 e julho de 2020, revelou que o índice de geoacumulação (Igeo) e o índice de risco ecológico potencial (PERI) utilizados para a avaliação da poluição dos metais apresentaram os valores medianos desses metais foram decrescentes na ordem: $Mn > Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Co > As > Cd > Hg$ respectivamente. Os metais dos sedimentos fluviais manifestaram uma variação espacial significativa entre diferentes regiões, o que pode ser atribuído ao intemperismo natural e à atividade antropogênica. Além disso, os valores médios de Igeo dos metais apresentaram as tendências de Cd e Hg com maiores proporções em locais contaminados e que mais contribuíram para o índice de risco (LIAN; LEE, 2021). Neste caso, este tipo de estudo pode fornecer uma compreensão abrangente da poluição por metais em sedimentos fluviais na China e também em outros países, uma vez que tais valores obtidos podem ser utilizados como referência no controle de descarga de poluentes nas bacias hidrográficas.

Alguns metais são vitais para os seres vivos, pois possuem seus papéis no metabolismo humano, assim como nas plantas e na sua biossíntese, juntamente como cofatores para enzimas e como rendimentos metabólicos. Neste caso, elementos como o Zn, Fe, Cu, Cr e Co são nutrientes importantes, entretanto, quando suas quantidades aumentam, eles podem se tornar tóxicos. Assim, uma vez presentes na água, vários metais pesados podem causar danos à saúde de animais e também a humanos. A exposição a metais pesados tem sido associada à toxicidade crônica e aguda, que desenvolve retardo; a neurotoxicidade pode danificar os rins, levar ao desenvolvimento de diferentes tipos de câncer, danificar o fígado e os pulmões; os ossos podem se tornar frágeis; e há até chances de morte em caso de grande quantidade de exposição. Portanto, existe uma relação direta da poluição por metais pesados na água e seu efeito tóxico nos organismos vivos (AZIZ et al, 2023).

Peixes expostos a metais pesados tendem a acumular metais em vários órgãos, como brânquias, músculo e fígado. As concentrações de metais pesados (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe e Mn) foram medidas no fígado, brânquias e músculos de quatorze espécies de peixes bentônicos ou seja peixes que vivem no fundo de rios e em áreas de sedimentação e peixes pelágicos que

vivem na área da coluna d'água acima do fundo, foram coletados em três áreas principais de desembarque no Egito Mar Vermelho. De acordo com os resultados, os níveis de metais pesados variaram significativamente entre as espécies e órgãos dos peixes. Como esperado, os músculos sempre possuíam as menores concentrações de todos os metais. Na maioria dos peixes estudados, os autores constataram que o fígado foi o órgão alvo com o acúmulo de Cu, Zn e Fe. Pb e Mn, com maiores concentrações que nas brânquias (EL-MOSELHY *et al.*, 2014).

Diferentes espécies de peixes apresentaram variação interespecífica de metais, bem como variações entre peixes da mesma espécie (MUSTAFA; GULLAR, 2003). Segundo Elnabris et al (2013), tais diferenças foram discutidas pela contribuição de fatores potenciais que afetam a absorção de metais, como idade, distribuição geográfica e fatores específicos da espécie. Geralmente, as concentrações de metais registradas estavam dentro da faixa ou abaixo dos níveis em espécies semelhantes de estudos globais. Neste trabalho, embora exista a concentração de metais pesados, estes mesmos acumulados nos músculos dos peixes, possuem concentrações aceitas pelos limites da legislação internacional e são seguros para consumo humano (ELNABRIS *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, as concentrações de metais pesados em peixes têm sido extensivamente estudadas em diferentes partes do mundo. A maioria desses estudos concentrou-se principalmente nos metais pesados na parte comestível (músculos de peixe). No entanto, outros estudos relataram a distribuição de metais em diferentes órgãos como fígado, rins, coração, gônadas, ossos, trato digestivo e cérebro (ELNABRIS *et al.*, 2013; EL-MOSELHY *et al.*, 2014; TEIXEIRA *et al.*, 2020; AZAD *et al.*, 2019). E a localização geográfica é um fator que deve ser levado em conta quando estudos envolvem a quantificação de metais pesados em órgão de peixes pois pode estar relacionada com atividades urbanas e industriais (ZHAO *et al.*, 2012).

A influência do homem na natureza atinge grandes limites, como por exemplo, estudos comprovam que várias espécies marinhas que estão contaminados com metais pesados (EL-MOSELHY *et al.*, 2014; TEIXEIRA *et al.*, 2020; AZAD *et al.*, 2019; KEHRIG *et al.*, 2013). Conforme constatado foram determinados elementos como Hg, Zn, Cu, Fe, Cr, Ni, Cd, Pb nos tecidos moles do mexilhão (*Perna perna*) e tecido muscular dos peixes (*Micropogonias furnieri* e *Mugil liza*) da Baía da Guanabara, Brasil. Vale destacar que a baía é impactada por lançamento de esgotos sanitários, principalmente óleo e metais pesados. Como resultado, os autores observaram que o peixe carnívoro, *M. furnieri*, apresentou a maior concentração média de Hg, em relação a outras espécies consideradas neste estudo, além disso, o molusco *P. perna*,

apresentou maiores concentrações médias de metais essenciais como Cu, Fe e Zn (KEHRIG; COSTA, MALM, 2007).

O acúmulo de metais pesados nos tecidos dos peixes é um fator importante no monitoramento da saúde e segurança dos ecossistemas aquáticos. Além disso, os peixes são partes importantes das cadeias alimentares aquáticas e desempenham um papel significativo na saúde humana. Considerando o papel significativo dos peixes na dieta humana e sua capacidade de transferir e biomagnificar metais potencialmente tóxicos que se caracteriza na bioacumulação de metais entre os diferentes níveis da cadeia alimentar, é necessário determinar e estudar esses contaminantes nos tecidos dos peixes, especialmente nas partes comestíveis dos peixes. Além dos outros serviços ecológicos e econômicos dos ecossistemas aquáticos, os corpos d'água são as principais fontes de frutos do mar para as pessoas nas áreas próximas, bem como para as pessoas que vivem mais distantes que obtiveram acesso a frutos do mar devido ao amplo comércio de organismos aquáticos (SHEIKHZADEH; HAMIDIAN, 2021). Entretanto, a crescente ingestão de peixes predadores por seres humanos aumentou sua exposição a produtos químicos tóxicos. O mercúrio (Hg) é um oligoelemento exógeno e nocivo que se acumula em todos os organismos marinhos. O selênio (Se) é nutricionalmente importante como um micronutriente, mas é potencialmente prejudicial em doses acima de 1 mg por dia. Pensa-se que as razões molares de Se:Hg superiores a 1:1 neutralizam os efeitos adversos do Hg, protegendo contra a toxicidade do Hg. A avaliação do risco à saúde representado pela exposição ao Hg proveniente do consumo de frutos do mar requer a consideração concomitante do teor de Se no mesmo indivíduo (KEHRIG *et al.*, 2013).

De acordo com Kaneko e Ralston (2007), os efeitos protetores do selênio contra a toxicidade aquática do mercúrio foram estudados sobre as interações entre selênio e mercúrio e suas proporções molares em frutos do mar são fatores essenciais na avaliação dos riscos associados à exposição alimentar ao mercúrio, considerar apenas o teor de mercúrio é inadequado. Ou seja, as concentrações absolutas e molares de mercúrio e selênio em porções comestíveis de 420 peixes individuais representando 15 espécies de peixes pelágicos coletados no Oceano Pacífico Norte central, perto do Havaí, mostrou que o selênio está em excesso molar em quase todas as espécies de peixes avaliadas.

Metais pesados, como As, Cd, Cu, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn e Sn (estanho), são os principais contaminantes em peixes de água doce, causam toxicidade grave e alterações nas funções fisiológicas e bioquímicas, tanto nos tecidos quanto no sangue. A queda dos parâmetros

hematológicos (hemoglobina, eritrócitos e ferro) indica que os peixes expostos ao Cr se tornaram anêmicos (VELMA; VUTUKURU; TCHOUNWOU, 2009).

Esses metais pesados são tão perigosos que não podem ser degradados ou decompostos, pois têm a capacidade de bioacumular. Eles entram no ecossistema pelo ar, pela água ou por vários produtos químicos e produtos fabricados pelo homem. A via de administração desses metais pesados é por inalação, ingestão e absorção cutânea. Esses metais pesados entram na biosfera por meio de atividades humanas, que incluem produção industrial, mineração, agricultura e transporte (BABY *et al.*, 2010).

A China é um grande produtor e consumidor de peixes de água doce, que podem fornecer nutrientes ao corpo humano, mas também é motivo de grande preocupação devido à bioacumulação e amplificação de metais pesados como chumbo (Pb), arsênio (As), mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e cromo (Cr) que estão diretamente relacionados à saúde humana (AI *et al.*, 2022). Segundo uma pesquisa, os efeitos adversos de diferentes órgãos expostos a metais em água poluída em três espécies de peixes comestíveis (*Wallago attu*, *Catla catla* e *Oreochromis niloticus*), estudados em amostras do rio Sutlej em Head Islam (Hasilpur), Paquistão, a concentração de diferentes elementos como o Ni, Fe, Cd, Cr e Pb em diversas partes do corpo dos peixes retirados de uma piscicultura e comparados com outros estudados, revelaram que altos níveis de assimilação de minério em órgãos de peixes apontaram riscos potenciais à saúde dos peixes, assim como de outros organismos aquáticos e principalmente risco à saúde de seres humanos (NAEEM *et al.*, 2021).

Embora existam vários estudos em muitos países, inclusive no Brasil, ainda existem muitos rios nos quais não foram estudados, avaliados a concentração de metais pesados no solo, sedimentos e inclusive considerando algumas espécies de peixes. Segundo Lima *et al.* (2015), ao conduzirem seu estudo sobre a avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil, existe a presença de metais como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), mercúrio (Hg) no tecido muscular de peixes e na água no principal curso d'água poluído pelos rejeitos de garimpos na bacia do rio Cassiporé, apresentaram valores que ultrapassam os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

A contaminação de ecossistemas de água doce, como rios, com metais pesados perigosos é um problema ambiental de interesse para a saúde pública. O acúmulo de metais pesados potencialmente tóxicos em peixes de água doce causa uma ameaça potencial à saúde de seus

consumidores. Portanto, é necessário pesquisas com o objetivo de investigar o acúmulo de metais pesados potencialmente tóxicos no tecido muscular do peixe de água doce comercializado em vários países. Além disso, são necessárias pesquisas para comparar o acúmulo bruto de metal nas amostras de peixe calculando o índice de poluição por metais (MPI) e avaliar o risco potencial à saúde dos consumidores de pescado (ALI; KHAN, 2019).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Quantificar a concentração de macro e microelementos em água, sedimento e músculo de duas espécies de peixes, o bagre e curimba no período de 2020 e 2021 ao longo dos rios Anhanduí, Rio Pardo e Ribeirão da Lontra em Mato Grosso do Sul, avaliando os riscos ecológicos e à saúde humana.

3.2 Objetivos Específicos

Determinar a concentração de metais pesados em amostras de sedimento, água e músculo de *Prochilodus lineatus* (curimba) e *Pimelodus maculatus* (bagre) dos rios Anhanduí, rio Pardo e ribeirão da Lontra.

Comparar os resultados obtidos para solo e água com aqueles regulamentados e de outros países;

Avaliar a distribuição espacial dos metais pesados nos rios estudados;

Avaliar os potenciais riscos ecológicos com base na presença de metais pesados nos rios estudados;

Avaliar o risco para a saúde humana devido a exposição oral de metais pesados presentes nos peixes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área experimental

As coletas de sedimento, água e exemplares de peixes foram realizadas nos rios Anhanduí, Rio Pardo e Ribeirão da Lontra, Tabela 1. Foram realizadas duas coletas em cada local, a coleta 1 (C1) foi realizada no mês de julho de 2020 e a coleta 2 (C2) foi realizada em julho de 2021, a fim de verificar as mudanças ocorridas no decorrer de 12 meses.

Tabela 1. Descrição dos rios estudados e os respectivos locais de coleta.

Coordenadas	Local	Sigla	Rio	Localização
-20.994448, -54.506925	Local 1	L1	Rio Anhandui	Anhandui - MS
-20.892400, -54.610168).	Local 2	L2	Rio Anhandui	Campo Grande - MS (Gameleira)
-21.12116, -54.33748	Local 3	L3	Rio Anhandui	Campo Grande - MS (Ponte de madeira)
-21.139447, -53.141336	Local 4	L4	Rio Pardo	Ribas do Rio Pardo - MS (divisa com Santa Rita do Pardo - MS)
-21.105822, -53.738130	Local 5	L5	Ribeirão da Lontra	Anhandui - MS (divisa com Ribas do Rio Pardo - MS)

Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

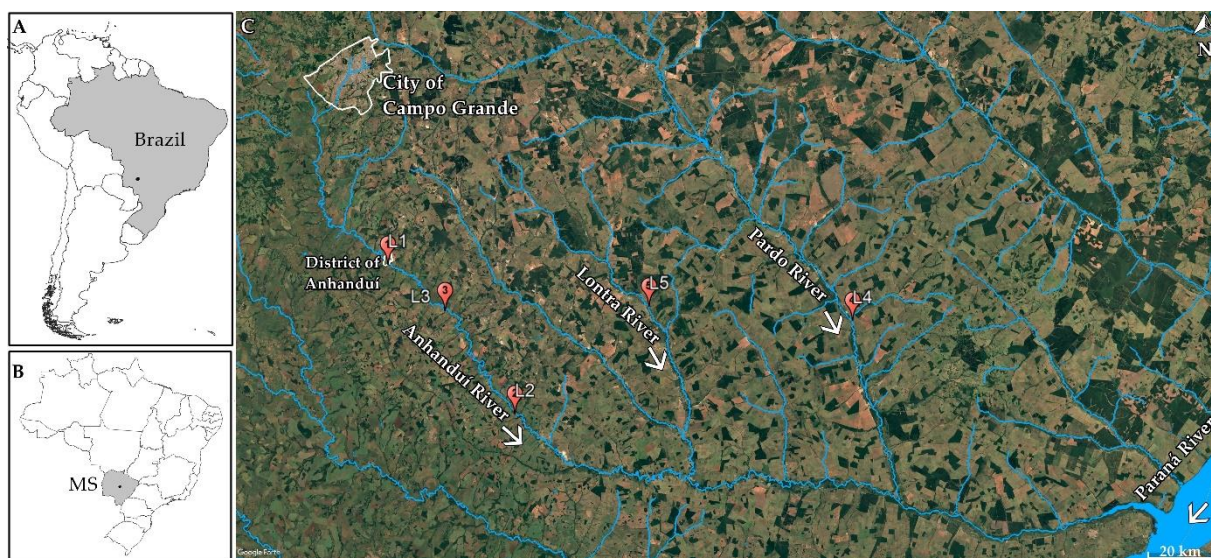


Figura 1. Locais de coleta de sedimentos, água e peixes nos rios do estado de Mato Grosso do Sul (MS), Centro-Oeste do Brasil (A). Território brasileiro (B). Estado de Mato Grosso do Sul (C). Locais de coleta: L1. rio Anhanduí-1; L2. rio Anhanduí-2; L3. rio Anhanduí-3; L4. rio Pardo; L5. rio Lontra. As setas indicam o fluxo dos rios.

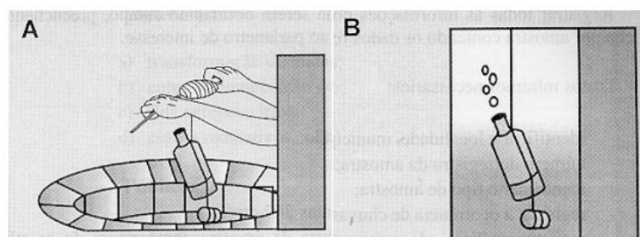
4.2 Coleta de sedimento

Para a análise quantitativa de metais pesados em sedimentos, foi utilizado um coletor de sedimento manual e as coletas foram realizadas em áreas rasas até 50cm. O coletor de sedimento trata-se de um tubo de PVC chamado core. Foram coletadas três amostras de sedimentos em cada local e distantes aproximadamente 0,70 m – 1 m. O tubo de PVC possui 50 mm de diâmetro e 2 m de comprimento. Optou-se pelo sistema de coleta utilizando um tubo de PVC em decorrência do baixo risco de contaminação da amostra por metais pesados que possam compor a estrutura do coletor devido ao uso do material inerte utilizado nas confecções dos tubos. Entretanto, foi tomado o cuidado para evitar perdas de sedimentos/materiais conforme manuseio do tubo.

Em cada ponto foi coletado em torno de 350 g de sedimentos, os quais foram colocados em sacos plásticos zip lock limpos e levados para o laboratório em caixas térmicas. As amostras foram então sub amostradas em 3 e congeladas a - 20° C por 24 h. Um total de 15 amostras de sedimentos foram coletadas dos 5 locais. Todo o procedimento de coleta de sedimentos foi realizado conforme CETESB (2011).

4.3 Coleta de água

As amostras de água foram coletadas manualmente pela submersão direta da garrafa na água (Figura 2). Para evitar a contaminação atmosférica, a garrafa foi aberta no local e fechada somente quando houve a coleta da água. No ato da coleta *in loco*, uma quantidade de 1000 ml coletada e em seguida adicionou-se 0,5 ml de ácido nítrico 65% (Merck). As coletas de amostras de águas também foram realizadas nos meses de julho/2020 e julho/2021.



A) Introdução do frasco. B) Frasco submerso.

Figura 2. Sistema de coleta de amostra de água para análise de mineral. Fonte: Manual Ministério da Saúde (BRASIL, 2006).

4.4 Coleta de peixe

Os peixes foram adquiridos através da doação de pescadores amadores. Duas espécies de peixes foram utilizadas neste estudo, o bagre (*Pimelodus maculatus*) de hábito alimentar carnívoro e o Curimba (*Prochilodus lineatus*) de hábito alimentar iliofágos. A quantidade de amostra está presente na Tabela 2, totalizando 72 peixes Curimba e 130 Bagres, foi realizado um pool com os tecidos, e analisados em triplicata. O período no qual foram adquiridos os animais compreendeu o mesmo período das coletas de sedimentos e águas. Os locais de coleta foram apresentados na subseção 4.1.

Tabela 2. Número de amostras coletadas na coleta 1 (C1) em 2020 e na coleta 2 (C2) 2021.

Coleta		Número de espécimes coletados				
		L1	L2	L3	L4	L5
Curimba	C1	6	7	9	6	8
	C2	9	6	8	7	6
Bagre	C1	11	13	14	18	12
	C2	12	16	9	15	10

Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

4.5 Preparo de digestão ácida dos sedimentos e tecidos de peixes

As amostras de sedimentos coletados foram secas em temperatura ambiente até obter peso constante, em seguida foram peneiradas em peneira de polietileno para retirada de

partículas muito grandes e para obter uma amostra homogênea. Após peneiração, as amostras de sedimentos foram moídas e peneiradas em peneira de 2 mm. Uma quantidade de 0,5 g de amostras de solo foi pesada diretamente em recipientes de Teflon DAP60® e 9 ml de HCl (35%, Merck - Darmstadt, Alemanha) e 3 mL de H₂O₂ (30%, Merck - Darmstadt, Alemanha) foram adicionados e deixando em repouso para pré-digestão por 20 h com o vaso DAP60®.

Uma quantidade de 5 mL das amostras de água filtradas através de membrana filtrante (MF-Millipore® Membrane Filter, 0,45 µm) foram transferidas para tubos de teflon DAP60. Na sequência foram adicionados 0,5 ml de solução ácido nítrico 65% e 0,100 ml de ácido clorídrico 37%. As amostras foram conduzidas ao forno de micro-ondas (Speedwave four, Berghof, Eningen, BW, Alemanha) no qual foi programado para atingir e manter temperatura igual a 180° C por 15 min, passando antes por rampa linear de aquecimento de 10 min, totalizando 25 min de digestão.

Para a digestão das amostras de músculos das duas espécies, pesou-se uma quantidade de 300 mg de cada e foram adicionados 8 mL de HNO₃ concentrado (65%, Merck - Darmstadt, Germany), 1,0 ml de água de alta pureza (18 MΩ cm, Milli-Q, Millipore, Bedford, MA, EUA) e 1,5 ml de H₂O₂ (30%, Merck - Darmstadt, Alemanha). As amostras foram transferidas para um Tubo de digestão de Teflon DAP60 e então conduzidas para a digestão utilizando um micro-ondas de alto desempenho (Speedwave four, Berghof, Eningen, BW, Alemanha) programado conforme a Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Parâmetros utilizados no equipamento de micro-ondas para digestão de sedimento e peixes:

Programação	Temperatura (° C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Potência (%)
1	170	30	5	80
2	200	30	20	90
3	50	25	10	0
Resultado	Solução límpida			

4.6 Quantificação de macro e microelementos por ICP OES

A quantificação do conteúdo elementar nas amostras de sedimentos, águas e tecidos (músculos) após digeridas foram realizadas utilizando espectrometria de emissão óptica de

plasma acoplado indutivamente (ICP – OES, iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). As condições de operação e principalmente as linhas de emissões selecionadas para a determinação de elementos utilizando o ICP OES estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais consideradas para a análise em ICP OES.

Parâmetro	Valor
Potência de radiofrequência	1250 W
Vazão da amostra	0,35 L min ⁻¹
Vazão do gás do plasma	12 L min ⁻¹
Tempo de integração	5 s
Tempo de estabilização	20 s
Pressão de nebulização	30 psi
Modo de visão	Axial
Analitos / λ	Al 308,215 nm; As 193,759 nm; Cd 228,802 nm; Co 228,616 nm; Cr 267,716 nm; Cu 324,754 nm; Mo 202,030 nm; Ni 231,604 nm; Pb 192,30 nm; Hg 253,652 nm

λ – comprimento de onda.

Curvas de calibração (equação linear) foram obtidas a partir de soluções padrões multielementares (VHG, EUA) e diluições contendo os elementos de interesse. A calibração realizada foi do tipo externa, e o modelo estatístico de regressão linear através do método dos mínimos quadrados foi do tipo $y = ax$. Limites de detecção (LOD = 0,0001 mg/kg) e quantificação (LOQ = 0,0003 mg/kg) foram obtidos para cada elemento e um coeficiente de correlação (R^2), com base na leitura de 10 brancos foi obtido.

Da mesma forma, a acurácia foi definida adicionando uma dose conhecida (0,5 mg/l) de cada analito, realizando a leitura da quantidade detectada. Quantidades foram consideradas aceitáveis quando a recuperação esteve dentro da faixa de 79-100%.

4.7 Avaliação da poluição

Os índices de poluição atuam como um papel potencial na avaliação abrangente do grau de poluição do solo. Portanto, alguns índices principais como o índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de contaminação (CF), índice de carga de poluição (PLI), fatores de enriquecimento (EFs), Índice de risco ecológico potencial (PERI) e Índice de risco tóxico e grau de contaminação foram aplicados neste estudo para avaliar a poluição com base na concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos ou águas.

4.7.1 Índice de geoacumulação (I_{geo})

O índice de geoacumulação (I_{geo}) foi apresentado por Muller (1969) para avaliar o nível de metais pesados e metalóides no sedimento comparando o estado da concentração atual com o nível pré-industrial. Desde então, esse índice tem sido usado com sucesso por muitos pesquisadores em todo o mundo para avaliar o status do sedimento, pois é fácil de calcular e o resultado pode ser interpretado diretamente pelo público e pelos órgãos reguladores. Ou seja, este índice é aplicado para quantificar a poluição por metais nos solos e sedimentos aquáticos. Em nosso estudo, o índice de geoacumulação (I_{geo}) para amostras de sedimentos foi calculado usando a Equação 1 (MULLER, 1969):

$$I_{geo} = \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, C_n é a concentração de metal máxima medida em amostras de sedimentos na área de estudo (mg/kg), ou seja, em nosso estudo corresponde a concentração de elementos quantificados no sedimento utilizando ICP OES, B_n é o valor de referência do metal estabelecido para solos não contaminados. Neste trabalho, utilizamos os valores de referência de qualidade (VQRs) para solos do estado de Mato Grosso do Sul (PEREZ *et al.*, 2022) em mg.kg^{-1} : As (3,17), Cd (0,07), Co (11,68), Cu (28,49), Cr (30,30), Mo (0,13), Ni (8,61) e Pb (11,05) e 1,5 para o fator de correção de referência devido a efeitos litológicos. Não foram calculados os valores de I_{geo} para Al e Hg, por não haver VQRs estabelecidos para esses elementos.

Em alguns trabalhos, este fator é usado para refletir a possível flutuação do elemento no valor de referência, bem como influências ou insumos antropogênicos mínimos. Segundo proposições de Muller (1969), o índice de geoacumulação possui sete graus ou classes:

- i) $I_{geo} > 5$ = extremamente poluído;

- ii) $I_{geo} = 4-5$ = fortemente a extremamente poluído;
- iii) $I_{geo} = 3-4$ = fortemente poluído;
- iv) $I_{geo} = 2-3$ = moderadamente a fortemente poluído;
- v) $I_{geo} = 1-2$ = moderadamente poluído;
- vi) $I_{geo} = 0-1$ = não poluído a moderadamente poluído;
- vii) $I_{geo} < 0$ = praticamente não poluído.

4.7.2 Fator de contaminação (FC)

Fator de Contaminação (FC) é uma quantificação do grau de contaminação em relação à composição média de um respectivo metal ou aos valores de referência medidos de áreas geologicamente semelhantes e não contaminadas. Ou seja, o fator de contaminação é obtido a partir de uma razão entre a concentração medida dos metais pesados no sedimento do corpo d'água e o valor de referência pré-industrial para o mesmo metal (HAKANSON, 1980). O grau de contaminação é definido como a soma de todos os fatores de contaminação. A equação (Eq. 2) de cálculo para o fator de contaminação (FC) é a seguinte:

$$CF_f^i = \frac{C^i}{C_n^i} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde; C^i é a concentração média quantificada nos metais pesados no sedimento e C_n^i é o nível de referência estabelecido para solos do estado de Mato Grosso do Sul (PEREZ *et al.*, 2022). Não foram calculados os valores de FC para Al e Hg, por não haver VQRs estabelecidos para esses elementos. O FC neste estudo foi considerada como: $FC < 1$ - baixo fator de contaminação; $1 < FC < 3$ - fator de contaminação moderado; $3 < FC < 6$ - fator de contaminação considerável; $6 > FC$ - fator de contaminação muito alto (URIAH; SHEHU, 2014).

4.7.3 Índice de carga de poluição (PLI)

O índice de carga de poluição (PLI) é obtido a partir dos fatores de contaminação (C_f^i). Este C_f^i é o quociente obtido pela divisão da concentração de cada um dos metais. Os PLI do local são calculados obtendo a raiz n dos n- C_f s que foram obtidos para todos os metais. O índice de carga de poluição (PLI) desenvolvido por Tomlinson *et al.* (1980) é mostrado a seguir (Eq. 3):

$$(PLI)^{1/n} = (C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \times \dots C_{fn}) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde, C_f é o fator de contaminação e n é a quantidade de metais em estudo, os quais são referidos na condição anterior (Equação 3). O PLI fornece objetivos despretensiosos, mas

sensatos, para avaliar a qualidade de um local, onde uma estimativa $PLI < 1$ significa perfeição; $PLI = 1$ indica que apenas os níveis de linha de base do contaminante estão disponíveis; e $PLI > 1$ indicaria declínio da qualidade do local.

4.7.4. Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (ou “Enrichment Factor” - EF) é outro índice útil para a avaliação do nível de enriquecimento de metais e metalóides em sedimentos. Inicialmente, esse índice foi desenvolvido para avaliar a origem dos elementos na atmosfera, na água do mar e na precipitação. Atualmente, este índice tem sido aplicado com sucesso para o estudo de solos, sedimentos marinhos e de água doce (GOHER *et al.*, 2014; SHAFIE *et al.* 2013). Para avaliar o grau de contaminação por metais pesados, utilizamos a seguinte equação (Eq. 4) baseada em Mokhtarzadeh *et al.* (2020) para medir fatores de enriquecimento (EFs).

$$EF = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{ref}} \right)_{\text{Amostras}}}{\left(\frac{C_i}{C_{ref}} \right)_{\text{background}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde C_i é a concentração do elemento alvo e C_{ref} é a concentração do elemento de referência. O arsênio foi escolhido como elemento de referência devido ao baixo coeficiente de variação (CV) nas amostras (MOKHTARZADEH *et al.* (2020). As concentrações de metal de fundo para cálculo de EF foram baseadas no CONAMA (2009). A classificação de EF: $EF < 1$ indica nenhum enriquecimento, $EF < 3$ é enriquecimento menor, $EF = 3-5$ é enriquecimento moderado, $EF = 5-10$ é enriquecimento moderadamente grave, $EF = 10-25$ é enriquecimento grave, $EF = 25-50$ é um enriquecimento muito grave e $EF > 50$ é um enriquecimento extremamente grave.

4.8 Avaliação de risco à saúde humana

A partir da quantificação dos macro e microelementos é possível realizar uma estimativa de riscos carcinogênicos e não carcinogênicos à saúde humana. A avaliação da exposição pela ingestão média diária (*Average Daily Dose- ADD*), ou seja, dose *ADD* (mg/kg/dia) foi utilizada para quantificar os efeitos deletérios por ação à dose de exposição oral. O *ADD* devido ao consumo de alimentos pode ser calculado usando a seguinte equação (Eq. 5):

$$ADD = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{Bw \times AT} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, C representa o conteúdo de metais pesados presentes no músculo *in natura* quantificados por ICP OES em unidade de mg/kg ou mg/L, IR é a taxa de ingestão que corresponde a quantidade de peixe, ED é a duração da exposição, Bw é a massa corporal de referência, EF equivale a frequência de exposição (EF) e AT o tempo médio, respectivamente (USEPA, 1993). A média de peso e idade do adulto brasileiro é de $47,8 \pm 14,36$ anos e $73,49 \pm 16,93$ kg de acordo com Ramos-Silva *et al.* (2017), entretanto, para os nossos cálculos consideramos 50 anos e 70 kg para adultos (IBGE, 2010). Para determinação de dose de ingestão, foi considerada a quantidade de $IR = 150$ g/dia de peixe, consumido três vezes por semana (OLIVEIRA et al, 2010).

4.8.1. Avaliação de risco não carcinogênico

O risco não carcinogênico para a saúde humana em decorrência da ingestão de peixes contaminados devido à presença de metais foi caracterizado usando o quociente de risco (USEPA, 1989). O quociente de risco (HQ), trata-se de uma razão entre a dose de ingestão diária média (ADD) e a dose de referência (RfD) e caracteriza o risco à saúde de efeitos adversos não cancerígenos devido à exposição a elementos tóxicos, sendo, portanto, determinado pela seguinte equação (Eq. 6):

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde, RfD é a dose oral crônica de referência. Neste trabalho consideramos os seguintes valores de dose oral crônica de referência: As 0,0003 mg/kg/dia; Cd 0,0001 mg/kg/dia; Co 0,0003 mg/kg/dia; Cr 3 mg/kg/dia; Cu 0,04 mg/kg/dia; Mo 0,005 mg/kg/dia; Ni 0,011 mg/kg/dia (USEPA, 2023); Pb 0,0035 mg/kg/dia (USEPA, 2011). Para os elementos Al e Hg até a presente data não existem valores de RfD estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency-USEPA). Portanto, um valor de índice < 1 é considerado seguro ao longo da vida.

4.8.2 Análise de Risco Carcinogênico (RC)

O risco carcinogênico foi estimado pela equação 7, onde ADI é a ingestão diária estimada e SF é o fator sloop. Os fatores de sloop (SF) mg/kg/dia, estabelecidos foram: As (1,5),

Cd ($3,8 \times 10^{-1}$), Cr (5×10^{-1}), Pb ($8,5 \times 10^{-3}$) e Cu ($8,4 \times 10^{-1}$) (USEPA, 2022; KORTEI, 2020). Segundo USEPA (1989), o valor de risco carcinogênico aceitável varia de 10^{-6} a 10^{-4} , considerando o número de diferentes vias de exposição. Contudo, a soma dos valores com concentrações superiores a 10^{-4} é considerada inaceitável, pois indica um risco significativo de desenvolvimento de câncer e abaixo de 10^{-6} representa um risco insignificante à saúde. Faixa de risco $> 1 \times 10^{-6}$ a $< 1 \times 10^{-4}$ não há preocupação com aumento do risco de câncer.

$$RC = ADI \times SF$$

$$RC_{\tau} = \sum RC$$

4.9 Análise estatística

Os resultados foram analisados usando o software Origin 9.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). As concentrações foram expressas como média $\pm$ desvio padrão. Para os dados que não apresentaram distribuição normal, mas apresentaram diferença significativa no teste de Kruskal-Wallis, foram avaliados por meio de análise de componente principal (PCA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Concentração de macro e microelementos quantificados na água dos rios

A contaminação por metais pesados nos rios representa um motivo de grande preocupação, devido principalmente à ameaça para o abastecimento público de água e aos riscos de toxicidade para o consumo humano proveniente da cadeia alimentar (TERRA *et al.*, 2007).

Os valores de concentrações de metais pesados nas amostras de água dos rios avaliados, na Tabela 5, não possuem uma distribuição normal, assim, o teste de Kruskal-Wallis não paramétrico foi utilizado com o intuito de avaliar se existe ou não diferenças entre as concentrações de metais pesados nos respectivos locais. Segundo resultados do teste de Kruskal-Wallis existem diferenças significativas, na Figura 3, entre as medianas dos valores das concentrações de elementos nos respectivos locais ($p = 1,5 \times 10^{-7}$).

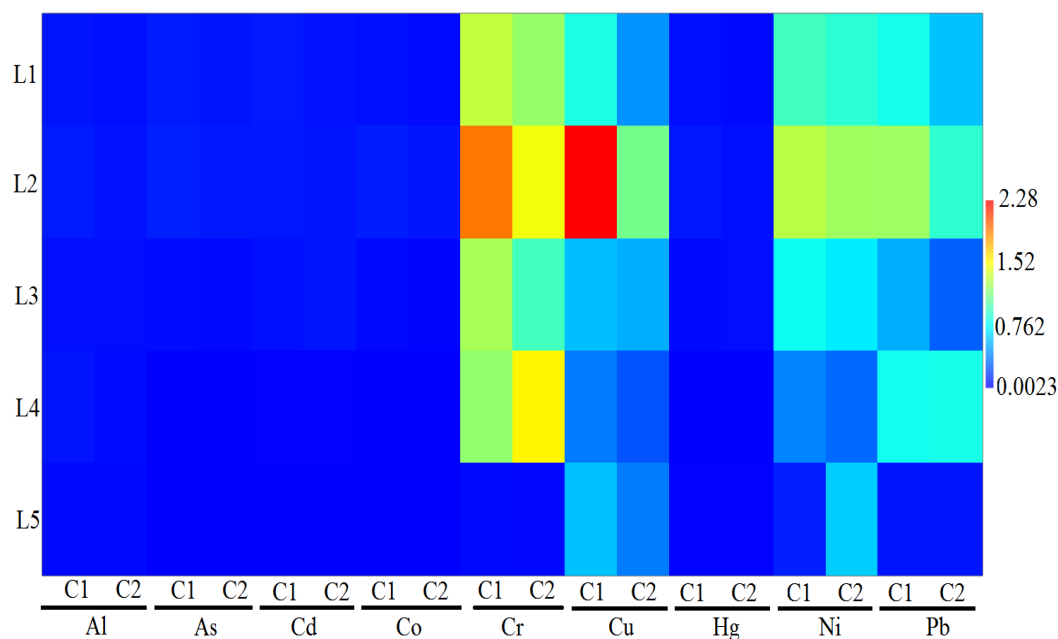


Figura 3. Gráfico bidimensional da matriz de dados para os locais de coletas em função da concentração de águas analisadas nos períodos de coletas 1 e 2 (Tabela 5). Azul para o valor mais baixo e vermelho para o valor mais alto. C1= período de coleta 1 (2020) - 2020; C2 = período de coleta 2 (2022) - 2021.

Tabela 5. Concentração de metais pesados em amostras de águas coletadas em diferentes rios de Mato Grosso do Sul.

Elemento	Coleta	Metais pesados em água de rio (mg/Kg)				
		L1	L2	L3	L4	L5
Al	C1	0,059 ± 0,012	0,081±0,021	0,042 ± 0,003	0,064 ± 0,0045	0,028 ± 0,0026
	C2	0,0443 ± 0,016	0,056±0,0079	0,041 ± 0,002	0,033 ± 0,004	0,030 ± 0,0092
As	C1	0,081 ± 0,010	0,095±0,006	0,036 ± 0,005	0,0051 ± 0,0003	0,0023 ± 0,0009
	C2	0,060 ± 0,017	0,073 ± 0,0026	0,024 ± 0,008	0,00384 ± 0,0005	0,0042 ± 0,00072
Cd	C1	0,079 ± 0,020	0,068 ± 0,020	0,048 ± 0,01	0,0057 ± 0,001	0,0048 ± 0,0015
	C2	0,057 ± 0,016	0,063 ± 0,017	0,066 ± 0,02	0,0054 ± 0,002	0,0035 ± 0,0012
Co	C1	0,051 ± 0,03	0,090±0,009	0,028 ± 0,005	0,0046 ± 0,0006	0,0029 ± 0,00009
	C2	0,033 ± 0,003	0,064 ± 0,004	0,018 ± 0,009	0,003 ± 0,007	0,0023 ± 0,0005
Cr	C1	1,342 ± 0,43	1,92 ± 0,70	1,26 ± 0,52	1,20 ± 0,46	0,024± 0,001
	C2	1,21 ± 0,67	1,48 ± 0,45	0,96 ± 0,11	1,55 ± 0,48	0,023 ±0,008
Cu	C1	0,84 ± 0,16	2,28 ± 0,59	0,57 ± 0,10	0,369 ± 0,085	0,576 ± 0,084
	C2	0,44 ± 0,09	1,105 ± 0,71	0,52 ± 0,035	0,251 ± 0,046	0,374 ± 0,125
Hg	C1	0,046 ± 0,01	0,074 ± 0,002	0,031 ± 0,005	0,0037±0,0005	0,0078 ± 0,0009
	C2	0,027 ± 0,02	0,049 ± 0,007	0,043 ± 0,004	0,0031 ± 0,00072	0,0078 ± 0,0010
Mo	C1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	C2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	C1	0,957 ± 0,05	1,319 ± 0,54	0,80 ± 0,06	0,397 ± 0,04	0,092 ± 0,006
	C2	0,891 ± 0,05	1,239 ± 0,16	0,71 ± 0,05	0,314 ± 0,06	0,616 ± 0,13
Pb	C1	0,819 ± 0,06	1,23 ± 0,56	0,52 ±0,05	0,81 ± 0,15	0,0653 ± 0,046
	C2	0,58 ± 0,09	0,90 ± 0,07	0,29 ±0,009	0,83± 0,13	0,064 ± 0,015

Nota: Valores expressos em média ± desvio padrão. Kruskal-Wallis não paramétrico. Valor-p ($p = 1,5 \times 10^{-7}$). Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2),

Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

Na Figura 4, a análise de PCA mostrou um padrão de distribuição espacial com maior tendência de elementos nos locais L1 e L2. A partir da representação gráfica obtida nos componentes principais é permitido caracterizar as variáveis que mais se destacaram nos locais 1, 2, 3, 4 e 5. De acordo com resultados PCA, os dois primeiros componentes principais (PC) explicam 95,68% da variância total, com PC1 contribuindo com 75,47% e PC2 contribuindo com 20,21% (Figura 5). Como podemos observar na Figura 5, existe uma maior tendência das concentrações de metais como Cu1, Ni2, Cu2, Ni1, Co1, As1, Hg1, Al1 e Al2 e Co2 em local L2, por outro lado, maior tendência foi contada para elementos como Cr1 e Cr2, Pb1 e Pb2 no local L1. Neste caso, a maior tendência de concentração de elementos é observada no local 2.

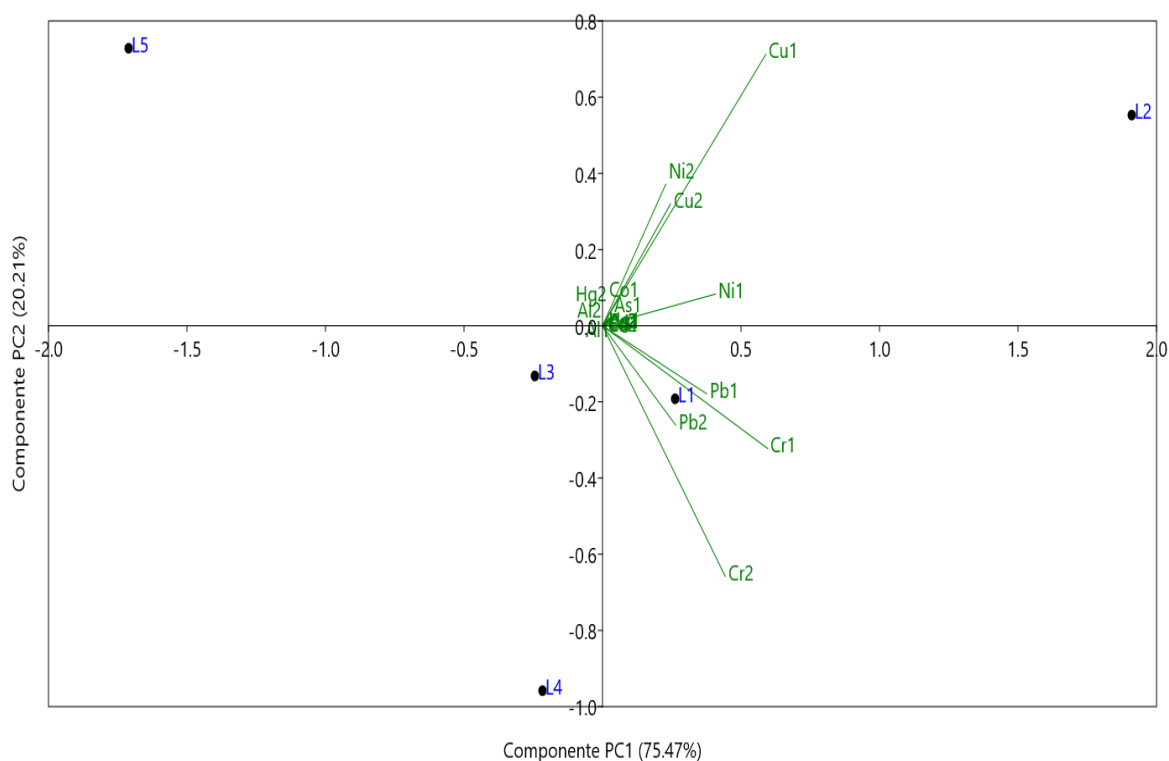


Figura 4. Gráficos de carga para PC2 versus PC1 obtidos pelo tratamento de dados da determinação de metais em amostras de águas nos cinco locais amostrados nas coletas 1 e 2. Os pontos representam os locais de coletas de água.

A Tabela 6 mostra o sumário contendo os autovalores e as variâncias obtidas a partir da análise de cada componente, nota-se que as componentes PC1 e PC2 possuem maiores autovalores quando comparadas às componentes PC3 e PC4.

Tabela 6. Autovalores e variâncias obtidos a partir dos indicadores químicos da água coletados.

Sumário	Autovalor	Variância (%)
PC		
1	1,688	75,478
2	0,452	20,214
3	0,0836	3,7409
4	0,0126	0,5670

Na Figura 5, as concentrações de As, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb na água contribuíram positivamente para a componente PC1, enquanto a concentração de Cr e Pb contribui negativamente para a componente PC2.

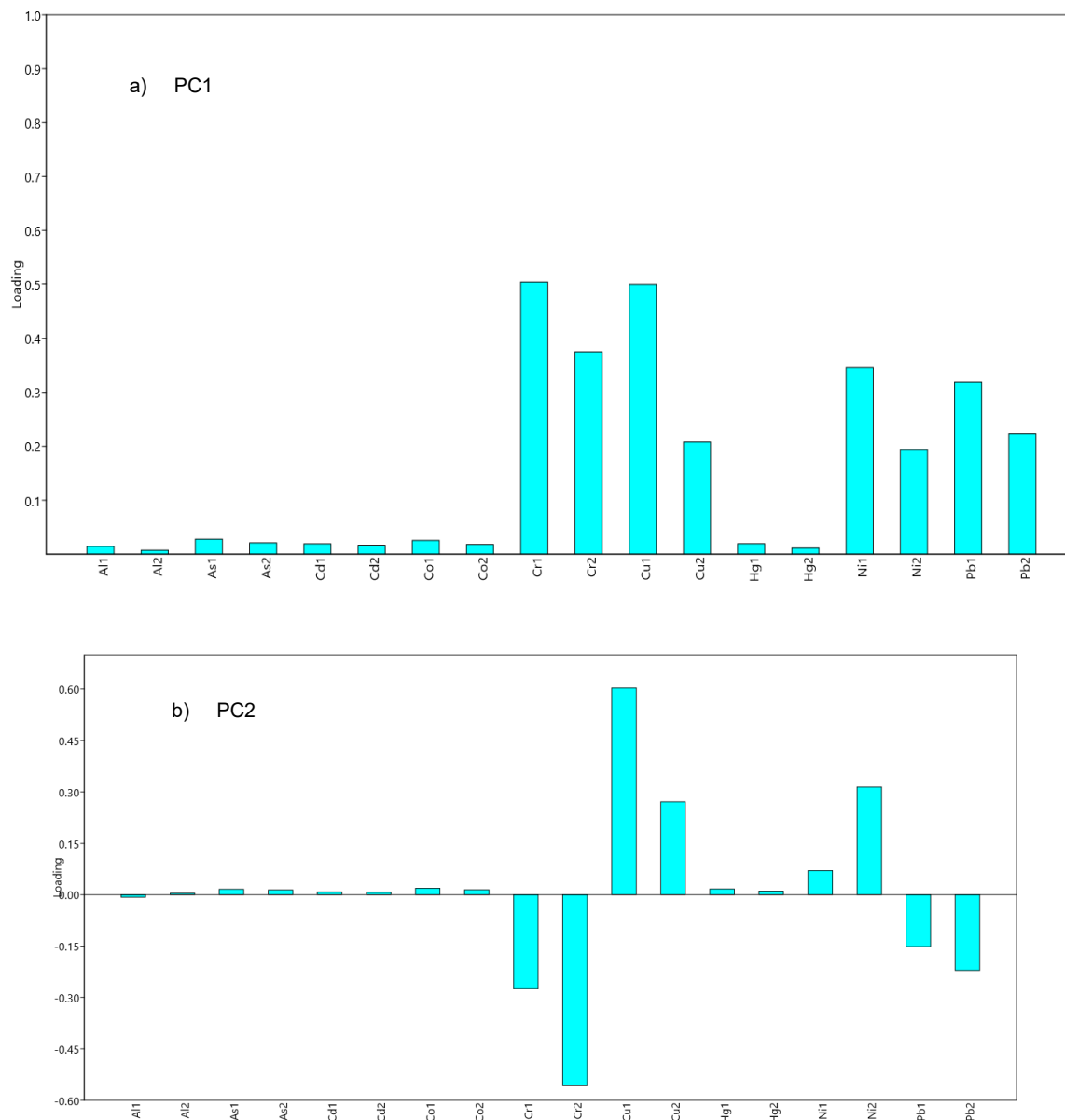


Figura 5. Loading plot: Al, As, Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb em água são variáveis utilizadas na a) PC1 e b) PC2.

5.2 Concentração de macro e microelementos quantificados no sedimento dos rios

Os dados da concentração de sedimentos (Tabela 7) não apresentam uma distribuição normal, assim o teste de Kruskal-Wallis não paramétrico foi utilizado para avaliar se a concentração de elementos nos locais é igual ou diferente. A partir do valor-p ($7,7 \times 10^{-5}$),

podemos concluir que existem diferenças significativas entre as medianas dos valores das concentrações de elementos nos respectivos locais (Figura 6).

Para sabermos quais locais possuem um maior acúmulo de metais pesados, análise de componentes principais foi utilizada.

Tabela 7. Concentração de metais pesados em amostras de sedimentos coletados em diferentes rios de Mato Grosso do Sul.

Elemento	Coleta	Metais pesados em sedimento (mg/kg)				
		L1	L 2	L 3	L 4	L 5
Al	C1	6,445 ± 0,52	7,3245 ± 0,152	5,657 ± 0,232	4,045 ± 0,986	4,447 ± 0,732
	C2	7,28 ± 0,036	8,985 ± 0,947	6,754 ± 0,813	5,9578 ± 0,852	5,458 ± 0,452
As	C1	7,202 ± 0,62	8,1245 ± 0,852	6,657 ± 0,232	5,045 ± 0,986	6,447 ± 0,232
	C2	7,964 ± 0,768	9,985 ± 0,643	7,754 ± 0,513	6,9578 ± 0,456	5,458 ± 0,634
Ni	C1	22,384 ± 1,154	25,348 ± 1,120	20,654 ± 0,195	21,236 ± 0,188	20,654 ± 0,542
	C2	23,065 ± 1,050	26,265 ± 1,238	23,145 ± 0,736	24,765 ± 0,452	22,345 ± 0,236
Pb	C1	35,12 ± 2,065	38,02 ± 1,365	37,34 ± 1,205	24,978 ± 1,065	25,02 ± 0,78
	C2	37,09 ± 3,913	40,54 ± 2,265	39,98 ± 2,081	30,232 ± 1,065	22,12 ± 0,56
Hg	C1	0,652 ± 0,57	0,97 ± 0,12	0,673 ± 0,680	0,562 ± 0,74	0,254 ± 0,078
	C2	0,349 ± 0,73	0,563 ± 0,461	0,395 ± 0,89	0,463 ± 0,24	0,120 ± 0,019
Co	C1	10,057 ± 1,054	14,548 ± 1,26	13,234 ± 1,05	9,659 ± 0,180	8,057 ± 1,26
	C2	10,236 ± 1,893	17,987 ± 1,04	14,825 ± 1,00	10,112 ± 1,09	9,532 ± 0,185
Cu	C1	40,485 ± 2,381	50,978 ± 3,08	45,105 ± 1,85	30,352 ± 2,205	33,289 ± 2,45
	C2	43,234 ± 1,98	53,873 ± 1,48	48,894 ± 1,95	35,456 ± 2,89	34,476 ± 1,76
Cr	C1	20,022 ± 1,298	20,02 ± 0,665	19,058 ± 0,401	18,54 ± 0,586	16,845 ± 0,435
	C2	23,234 ± 0,532	24,02 ± 0,325	21,527 ± 0,982	20,02 ± 1,096	21,653 ± 0,102
Cd	C1	2,218 ± 0,065	2,52 ± 0,07	2,432 ± 1,05	2,32 ± 0,85	2,257 ± 0,916
	C2	2,899 ± 0,784	3,0521 ± 0,86	3,904 ± 0,74	3,50 ± 0,94	3,309 ± 0,107
Mo	C1	2,943 ± 0,257	3,320 ± 0,754	2,710 ± 0,264	2,910 ± 0,157	2,910 ± 0,741
	C2	3,042 ± 0,724	4,610 ± 0,402	3,560 ± 0,756	3,710 ± 0,687	3,585 ± 0,321

Nota: Valores expressos em média ± desvio padrão. Kruskal-Wallis não paramétrico. Valor-p ($7,7 \times 10^{-5}$). Coleta 1 2020 (C1), Coleta 2 2021 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

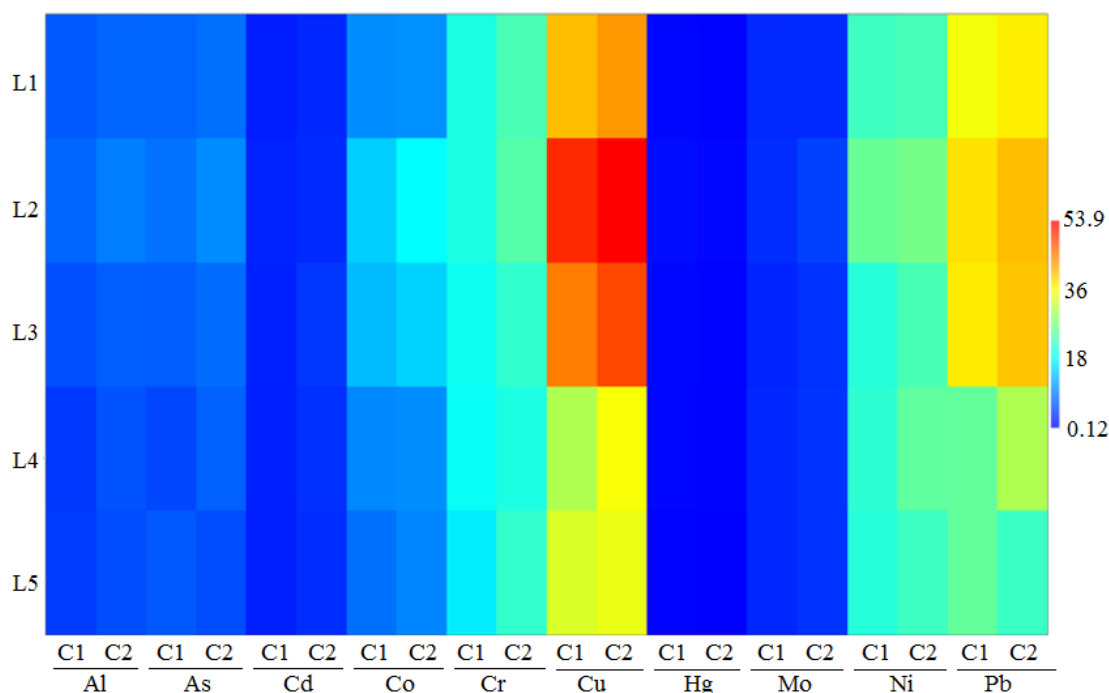


Figura 6. Gráfico bidimensional da matriz de dados para os locais de coletas em função da concentração de sedimentos analisados nos períodos de coletas 1 e 2 (Tabela 7), usando azul para o valor mais baixo e vermelho para o valor mais alto. C1= período de coleta 1, - 2020; C2 = período de coleta 2 - 2021.

A análise dos componentes principais foi realizada a partir de uma matriz de dados composta por 20 variáveis e 5 variáveis (18×5), e os dados foram auto escalados como forma de pré-processamento. Os dois primeiros componentes principais (PC) explicam 95,90% da variância total, com PC1 contribuindo com 91,02% e PC2 contribuindo com 4,88% (Figura 7). Como podemos observar na Figura 7, existe uma tendência das concentrações de metais se aproximarem dos locais L1, L2 e L3. Neste caso, a maior tendência de concentração de elementos é observada em L2.

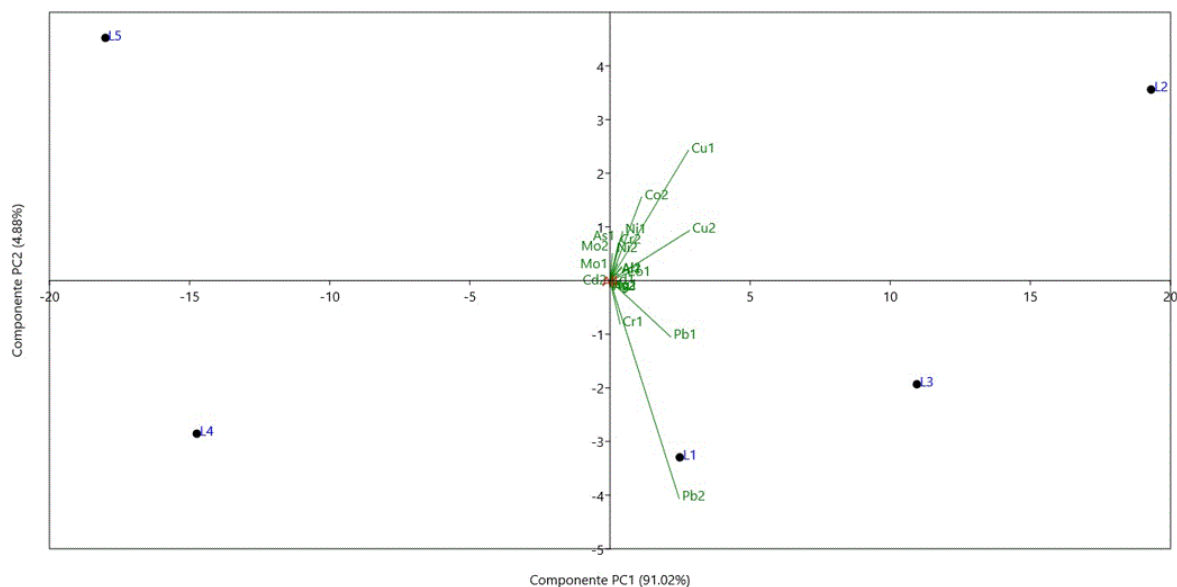


Figura 7. Gráficos de carga para PC2 versus PC1 obtidos pelo tratamento de dados da determinação de metais em amostras de sedimentos em diferentes locais. Os pontos representam os locais de coletas de sedimentos.

Na Tabela 8 é apresentado um sumário dos autovalores e as variâncias obtidas para cada componente, nota-se que as componentes PC1 e PC2 possuem maiores autovalores quando comparadas às componentes PC3 e PC4.

Tabela 8. Autovalores e variâncias obtidos a partir dos indicadores químicos dos sedimentos coletados.

Sumário	Autovalor	Variância (%)
PC		
1	260,072	91,02
2	13,9646	4,887
3	7,4083	2,592
4	4,2845	1,499

Pela melhor visualização, na Figura 8 (PC1 $\times$ PC2) é possível verificar que as amostras se separaram em dois grandes grupos. No primeiro grupo (positivo) são as concentrações de Al, As, Co, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb em sedimentos coletados PC1, e no segundo grupo (valores negativos) estão as amostras de metais As (C2), Cd (C2), Cr (C1), Hg (C1), Hg (C2), Pb (C1) e Pb (C2) pertencentes a PC2.

De acordo com loading plot (ou carregamento) (Figura 8a), os valores das concentrações de Al, As, Co, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb em sedimentos contribuem positivamente para PC1, além disso Pb, Co e Cu são os elementos que maior contribuem para a PC1. Por outro lado, na Figura 8b, os valores de As (C2), Cd (C2), Cr (C1), Hg (C1), Hg (C2), Pb1 e Pb (C2) contribuem negativamente para valores de PC2.

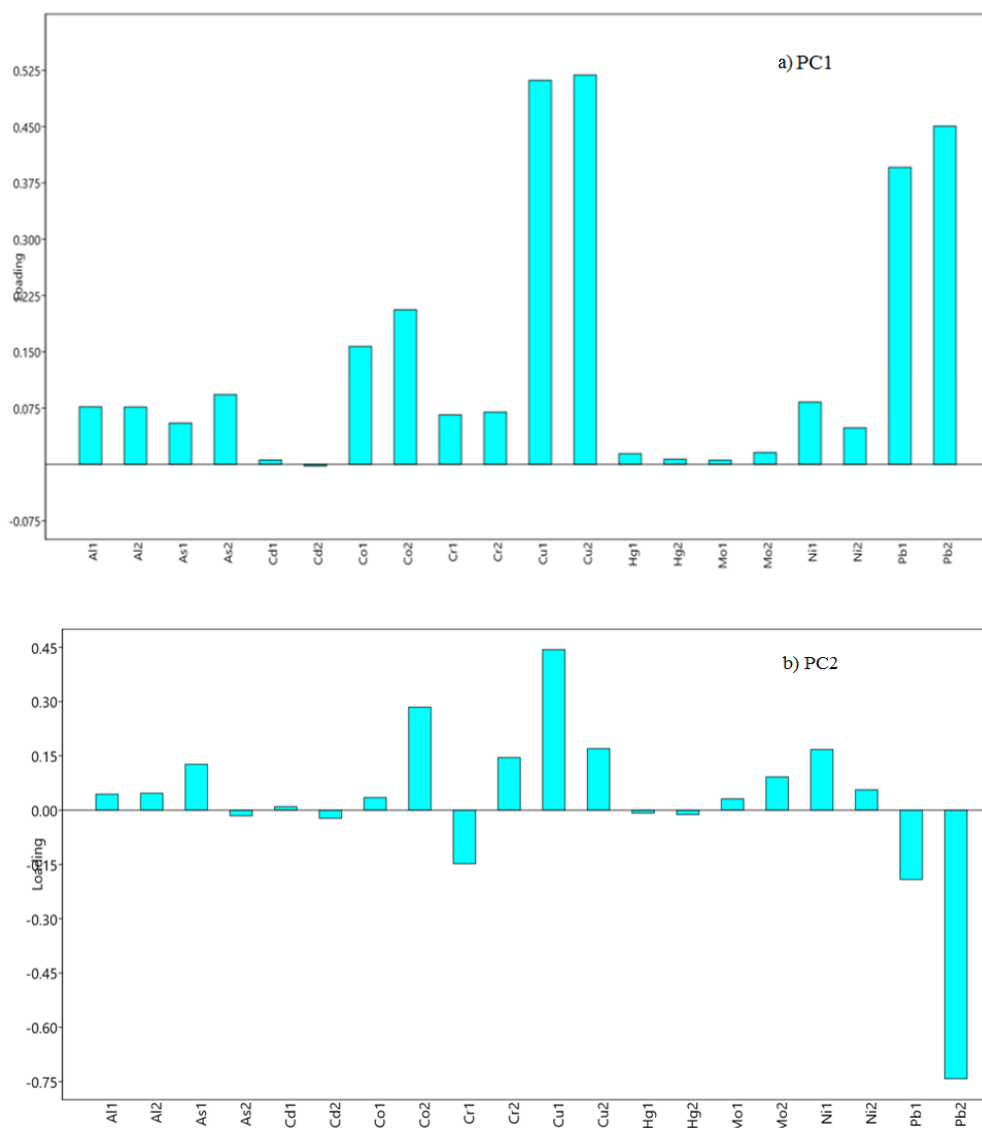


Figura 8. Loading plot: Al, As, Co, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni e Pb sedimentos são variáveis utilizadas na a) PC1 e b) PC2.

5.3 Poluição do sedimento dos rios

5.3.1 Índice de geoacumulação (I_{geo})

Os dados de I_{geo} relativos a cada local de amostragem e a cada metal podem ser consultados na Tabela 9. Não foram calculados os valores de I_{geo} para Al e Hg, pois não há valores de referência desses metais estabelecidos pelo CONAMA (2009) para sedimento. Com base na classificação do I_{geo} , podemos inferir que L1, L2, L3, L4 e L5 apresentam sedimentos praticamente não poluídos por Co e Cr, assim como L4 e L5 por Cu. Já L1, L2 e L3 apresentaram I_{geo} entre 0 e 1 para Cu o que representa que os sedimentos dos rios são não poluídos a moderadamente poluídos para esse elemento. A mesma classificação pode ser observada em relação à qualidade do sedimento para As, Ni e Pb para os rios analisados, com exceção de L2 para As e Ni e L1, L2, L3 para Pb, em ambos os momentos de coleta.

É importante destacarmos que encontramos alguns sedimentos de rio com classificação I_{geo} entre 4-5, ou seja, são fortemente a extremamente poluídos, entre eles L1, L2, L3, L4 e L5 por Mo e L1, L2, L4 e L5 por Cd na primeira coleta. Um ano após a primeira coleta L1, L2, L3, L4 e L5 apresentaram $I_{geo} > 5$, o que significa que os sedimentos são extremamente poluídos por Cd, com I_{geo} variando entre 5,024 e 5,467. Os valores de I_{geo} obtidos a partir do sedimento, principalmente relativos ao Cd podem indicar a influência antrópica sobre a qualidade dos rios (WILLIAMS; ANTOINE, 2020). Um estudo em uma mina Nui Phao no distrito de Dai Tu no Vietnam, de solo em região próxima de atividade de mineração o FC e I_{geo} indicaram que o As no solo é derivado das atividades de mineração, enquanto o Cd poderia ter outras fontes geogênicas ou antrópicas, como a área de cultivo de arroz que também se encontrava contaminado com As e Cd (KO; MYOUNG-SOO, 2020). Além de relatos da presença de Cd em fertilizantes inorgânicos (GIMENO-GARCÍA, et al, 1996).

Os metais pesados são os principais poluentes presentes nos sedimentos e apresentam longo tempo residual, o que pode funcionar como sumidouro ou fonte potencial de metais pesados para a água e para os peixes. O tamanho das partículas do sedimento e a matéria orgânica são principais fatores que influenciaram a distribuição de metais pesados. Isso claramente prejudica os ecossistemas e representa uma via de entrada na cadeia alimentar (WANG; LIN, LIU, 2022).

Tabela 9. Índice de geoacumulação de metal pesado no sedimento dos rios.

Elemento	Coleta	Índice de geoacumulação (Igeo)				
		L1	L2	L3	L4	L5
As	C1	0,718	0,917	0,535	0,343	0,490
	C2	0,877	1,160	0,798	0,641	0,357
Cd	C1	4,442	4,624	5,051	4,916	4,917
	C2	5,132	5,219	5,467	5,402	5,024
Co	C1	-0,657	-0,148	-0,295	-0,832	-0,911
	C2	-0,531	0,119	-0,147	-0,645	-0,850
Cr	C1	-1,092	-1,136	-1,224	-1,249	-1,395
	C2	-0,935	-0,901	-1,014	-1,106	-1,063
Cu	C1	0,004	0,339	0,136	-0,392	-0,258
	C2	0,081	0,373	0,251	-0,156	-0,238
Mo	C1	4,037	4,385	3,931	3,975	4,227
	C2	4,271	4,684	4,468	4,495	4,324
Ni	C1	0,866	1,035	0,691	0,730	0,715
	C2	0,901	1,091	0,887	0,965	0,806
Pb	C1	1,166	1,249	1,218	0,652	0,638
	C2	1,307	1,369	1,343	0,917	0,452

Nota: Índice de geoacumulação (Igeo), rio Anhanduí (L1), rio Anhanduí – Gameleira (L2), rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

5.3.2 Fator de contaminação (FC) e Índice de carga de poluição (PLI)

Na Tabela 10 estão apresentados os dados referentes ao fator de contaminação (FC) dos sedimentos dos rios por metal pesado. O FC é um índice individual usado para determinar o estado de contaminação de um determinado elemento no sedimento (WILLIAMS; ANTOINE, 2020). Dessa forma, os resultados obtidos para FC em nosso estudo demonstram que os pontos de coleta nos rios apresentam características variáveis, onde Co e Cr apresentaram baixo fator de contaminação, com exceção de Co no L1 (C2), L2 e L3. O Cu apresentou uma contaminação moderada em todos os locais amostrados. A mesma classificação $1 < FC < 3$, também foi apresentada por As em L1(C2), L2 e L3, Ni em L1, L3, L4 e L5 e Pb em L4 e L5. Enquanto que uma contaminação considerável foi encontrada para As em L2 (C2), Ni em L2 e Pb em L1, L2 e L3. Cd e Mo por sua vez, apresentaram uma contaminação muito alta no sedimento de todos os rios analisados. No que diz respeito ao nível de contaminação multielementar do

sedimento com base no cálculo do índice de carga de poluição (PLI) todos os rios amostrados apresentaram declínio da qualidade do local com $PLI > 1$.

Tabela 10. Fator de contaminação e Índice de carga de poluição do sedimento dos rios.

Elemento	Coleta	Fator de contaminação (FC)				
		L1	L2	L3	L4	L5
As	C1	2,468	2,832	2,173	1,903	2,107
	C2	2,755	3,353	2,608	2,339	1,922
Cd	C1	32,614	37,000	49,743	45,286	45,329
	C2	52,614	55,887	66,343	63,429	48,800
Co	C1	0,951	1,353	1,223	0,842	0,798
	C2	1,038	1,629	1,355	0,959	0,832
Cr	C1	0,704	0,683	0,642	0,631	0,570
	C2	0,784	0,803	0,743	0,697	0,718
Cu	C1	1,505	1,897	1,648	1,143	1,254
	C2	1,587	1,943	1,785	1,346	1,272
Mo	C1	24,615	31,338	22,877	23,592	28,085
	C2	28,969	38,554	33,200	33,823	30,046
Ni	C1	2,734	3,074	2,421	2,488	2,462
	C2	2,801	3,194	2,774	2,929	2,623
Pb	C1	3,365	3,564	3,488	2,357	2,335
	C2	3,711	3,874	3,806	2,832	2,052
PLI	C1	3,412	3,981	3,581	3,037	3,112
	C2	3,926	4,673	4,262	3,730	3,219

Nota: Fator de contaminação (FC) e Índice de carga de poluição (PLI), Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

5.3.3 Fator de enriquecimento (FE)

Os resultados de FE para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo e Pb, utilizando os valores de Ni para normalização são mostrados na Tabela 11. Os FEs de As, Co, Cr, Cu e Pb (L4 e L5) foram <1 , indicando que seus teores atuais nos sedimentos das áreas de estudo foram insuficientes para causar contaminação. O Pb em L1, L2 e L3 apresentou um enriquecimento menor de acordo com a classificação $EF < 3$.

O enriquecimento de Cd em todos os locais foi considerado grave, com exceção da primeira coleta no L2, com FE variando entre 11,11 a 18,79. Os valores de FE indicaram que Cd foi o elemento que mais contribuiu para o enriquecimento entre os metais pesados analisados para L1, L2, L3, L4 e L5. Assim como encontrado por Wang; Lin e Liu (2022) ao

avaliar o FE em sedimento superficial nas zonas entre marés do estuário do rio Amarelo na China, em duas estações do ano no verão e outono. No entanto, obtiveram seis de FE máximo, ou seja, valores menores do que os encontrados em nosso estudo.

O Mo também foi classificado como enriquecimento grave, mas com um intervalo de FE menor (10,19 a 12,07). O Mo ainda foi classificado em L1, L3 e L4 (primeira coleta) como sendo moderadamente grave por apresentar FE entre 5 e 10.

Tabela 11. Fator de enriquecimento do sedimento dos rios.

Elemento	Coleta	Fator de enriquecimento (FE)				
		L1	L2	L3	L4	L5
As	C1	0,90	0,92	0,90	0,76	0,86
	C2	0,98	1,05	0,94	0,80	0,73
Cd	C1	11,93	8,09	11,11	14,97	15,13
	C2	18,79	11,24	13,58	17,45	18,53
Co	C1	0,35	0,44	0,51	0,34	0,32
	C2	0,37	0,51	0,49	0,33	0,32
Cr	C1	0,26	0,22	0,27	0,25	0,23
	C2	0,28	0,25	0,27	0,24	0,27
Cu	C1	0,55	0,62	0,68	0,46	0,51
	C2	0,57	0,61	0,64	0,46	0,48
Mo	C1	9,00	10,19	9,45	9,48	11,41
	C2	10,34	12,07	11,97	11,55	11,46
Pb	C1	1,23	1,16	1,44	0,95	0,95
	C2	1,32	1,21	1,37	0,97	0,78

Nota: Fator de enriquecimento (FE), Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

A análise de FE permite determinar a possível origem dos metais presentes no sedimento dos rios (WANG; LIN, LIU, 2022). Dessa forma, os achados sugerem que uma porção significativa dos elementos Cd e Mo encontrados nos sedimentos dos rios de Mato Grosso do Sul sejam oriundos de fatores antropogênicos, por apresentarem $FE > 1,5$. Por outro lado, As, Co, Cr, Cu e Pb são mais provavelmente provenientes de processos naturais de intemperismo das rochas presentes no fundo dos rios por apresentarem $FE < 1,5$.

5.4 Concentração de macro e microelementos quantificados nos peixes *Prochilodus lineatus* e *Pimelodus maculatus*

A concentração de metais pesados nos tecidos dos peixes reflete a exposição desses animais e é considerada como um bom bioindicador para a estimativa da poluição por metais em sistemas de água doce, uma vez que o monitoramento da contaminação por metais pesados em sistemas fluviais usando tecidos de peixes ajudam a avaliar a qualidade dos ecossistemas aquáticos, além de permitir investigar a transferência direta de metais pesados para a população humana através do consumo de peixe (TERRA *et al.*, 2008).

Nesse sentido, as concentrações dos metais pesados quantificados nos músculos do *P. lineatus* (mg/Kg) encontram-se dispostos na Tabela 12 do *P. maculatus* na Tabela 13. Conforme podemos observar na Tabela 12, a concentração dos elementos no peixe curimba *P. lineatus* decrescem na seguinte ordem: L1 – Al > Cr > Cu > Cd > Hg > Mo > Ni > Pb > As > Co; L2 – Al > Cr > Cu > Cd > Hg > Ni > As > Pb > Mo > Co; L3 – Al > Cr > Cd > Cu > Hg > Ni > As > Pb > Co > Mo; L4 – Al > Cr > Hg > Cd > Ni > Pb > Cu > Mo > As > Co; L5 – Al > Cr > Cd > Hg > Ni > Pb > As > Cu > Co > Mo. Enquanto no *P. maculatus* a concentração decresceu da seguinte forma: L1 – Al > Cr > Cd > Cu > Hg > Pb > Ni > Mo > As > Co; L2 – Al > Cr > Cu > Cd > Hg > Pb > Ni > As > Co > Mo; L3 – Al > Cr > Cd > Cu > Hg > Ni > Pb > As > Mo > Co; L4 – Al > Cr > Cd > Hg > Cu > Ni > Mo > Pb > Co > As; L5 – Al > Cd > Cr > Cu > Hg > Ni > As > Pb > Co > Mo.

O Al apresentou a maior concentração no músculo do *P. lineatus* e *P. maculatus* em relação aos outros elementos analisados neste estudo. Além disso, em ambos os peixes houve um aumento na concentração encontrada na segunda coleta quando comparada com a primeira de até 3,5 mg/kg, com valores mínimos de $4,05 \pm 0,86$ e $3,88 \pm 0,73$ mg/kg na primeira coleta e máximos de $12,763 \pm 2,50$ e $9,98 \pm 1,0$ mg/kg na segunda coleta dos peixes *P. lineatus* e *P. maculatus*, respectivamente.

Relato semelhante foi realizado por Meche *et al.* (2010) ao analisar 16 espécies de peixes no rio Piracicaba, a montante do reservatório hidrelétrico de Barra Bonita, em São Paulo, Brasil em que observaram níveis extremamente elevados de Al, com as concentrações médias entre todas as amostras de 8,38 mg/kg e concentração máxima de 24,9 mg/kg encontrada na espécie *Geophagus brasiliensis*. De acordo com os autores, o solo da região é rico em Al e esse elemento pode ser liberado do solo pelas chuvas ácidas, além disso, a alta concentração de Al é atribuída a queima de cana-de-açúcar que são comuns naquela região.

Se considerarmos a concentração máxima de Al encontrado nos peixes *P. lineatus* e *P. maculatus* em uma porção de 130 g consumida por um adulto de 70 kg, veremos que os peixes de todos os rios estudados apresentam concentração abaixo da ingestão semanal tolerável provisória de 2 mg/kg por peso corpóreo semanal (FAO, 2001). Ademais, cerca de 0,1% do alumínio consumido através dos alimentos estão biodisponíveis para absorção pelo trato gastrointestinal e esse percentual pode aumentar conforme a diminuição do pH (HARDISSON *et al.*, 2017). Porém, vale ressaltar que o Al não é um elemento essencial e pode ser considerado tóxico para o consumo humano dependendo da rota de exposição (LIMA *et al.*, 2021). Podendo causar danos ao fígado, rim, sistema reprodutivo e ossos (ANVISA, 2019), além de ser neurotóxico (HARDISSON *et al.*, 2017).

Os níveis médios de As encontrados nos peixes *P. lineatus* e *P. maculatus* nos cinco locais de coleta, foram inferiores ao estabelecido na Resolução RDC nº 42/2013, que dispõe sobre o Regulamento Técnico Mercosul sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos (ANVISA, 2013). Por outro lado, a concentração de Cd foi superior a esse limite (0,05 mg/kg), com valores mínimos de $0,66 \pm 0,074$ e $0,59 \pm 0,14$ mg/kg e máximos de $1,56 \pm 0,31$ e $2,24 \pm 0,69$ mg/kg nos peixes *P. lineatus* e *P. maculatus*, respectivamente.

A concentração máxima encontrada para Cd representa 45 vezes o valor recomendado pela Anvisa (2013) para o consumo humano. As concentrações de Cd encontradas em nosso estudo também foram superiores à média encontrada (0,014 mg/kg) para peixes de água doce provenientes do Rio Doce quatro anos após o rompimento da Barragem Fundão de rejeitos provenientes da extração do minério de ferro em Mariana/MG (ANVISA, 2019). Além disso, a concentração de As, Cd e Cr quantificados nos peixes *P. lineatus* dos rios de Mato Grosso do Sul foram superiores ao encontrado por Meche *et al.* (2010) em *P. lineatus* do Rio Piracicada em São Paulo-SP, Brasil e a concentração de Cr, Cu e Pb foram maiores do que a encontrada por Reis *et al.* (2017) ao avaliarem o peixe *P. lineatus* proveniente do Rio Mogi-Guaçu em Pirassununga-SP, Brasil.

Todas as amostras analisadas para Hg apresentaram concentração média superior ao limite máximo (0,5 mg/kg) estabelecido para peixe não predador, como é o caso do peixe curimba *P. lineatus* e superior ao limite máximo (1,0 mg/kg) estabelecido para peixe predador como o bagre *P. maculatus*. O Hg tende a ser mais absorvido pela via inalatória, sendo que a taxa de absorção por via oral varia de 2 a 10%, é armazenado principalmente no cérebro e rins e podem causar lesão renal, convulsões, tremores, vômito, diarreia, perda de memória, coma e até a morte (ANVISA, 2019).

O Pb também foi superior ao limite máximo de 0,3 mg/kg na primeira coleta em L2 e L4 e na segunda coleta em L1 e L4 quando analisado no músculo do peixe curimba *P. lineatus*. O peixe bagre *P. maculatus* por sua vez apresentou concentração de Pb superior ao máximo em L1, L2 e L3 em ambas as coletas.

Tabela 12. Concentração de metais pesados em músculo de curimba *P. lineatus*.

Elemento	Coleta	Metais pesados em peixes curimba <i>P. lineatus</i> (mg/kg)					Limite máximo*
		L1	L2	L3	L4	L5	
Al	C1	7,494 ± 0,66	9,26 ± 1,78	6,78 ± 0,62	4,05 ± 0,86	5,44 ± 0,50	NE
	C2	9,344 ± 1,20	12,763 ± 2,50	8,359 ± 0,90	5,312 ± 1,12	6,256 ± 1,07	
As	C1	0,155 ± 0,048	0,601 ± 0,12	0,346 ± 0,051	0,155 ± 0,032	0,167 ± 0,054	1,00
	C2	0,224 ± 0,042	0,66 ± 0,058	0,39 ± 0,05	0,204 ± 0,047	0,134 ± 0,050	
Cd	C1	1,04 ± 0,06	1,32 ± 0,36	1,07 ± 0,15	0,68 ± 0,096	1,05 ± 0,06	0,05
	C2	1,10 ± 0,06	1,56 ± 0,31	1,17 ± 0,30	0,66 ± 0,074	0,856 ± 0,096	
Co	C1	0,049 ± 0,018	0,071 ± 0,016	0,083 ± 0,010	0,055 ± 0,011	0,067 ± 0,010	NE
	C2	0,0501 ± 0,010	0,086 ± 0,050	0,124 ± 0,056	0,053 ± 0,011	0,080 ± 0,015	
Cr	C1	2,75 ± 0,46	2,87 ± 0,70	2,36 ± 0,55	1,22 ± 0,29	1,52 ± 0,43	NE
	C2	3,12 ± 0,47	3,47 ± 0,78	2,41 ± 0,31	1,37 ± 0,27	1,65 ± 0,37	
Cu	C1	1,37 ± 0,14	2,14 ± 0,18	1,09 ± 0,16	0,450 ± 0,09	0,134 ± 0,05	NE
	C2	1,29 ± 0,30	3,13 ± 0,55	0,991 ± 0,11	0,201 ± 0,06	0,122 ± 0,02	
Hg	C1	0,956 ± 0,036	1,13 ± 0,12	0,801 ± 0,01	0,722 ± 0,016	0,652 ± 0,042	0,5**
	C2	1,004 ± 0,017	1,27 ± 0,27	1,319 ± 0,55	0,913 ± 0,065	0,882 ± 0,102	
Mo	C1	0,394 ± 0,091	0,046 ± 0,009	0,040 ± 0,017	0,123 ± 0,024	0,035 ± 0,008	NE
	C2	0,615 ± 0,11	0,272 ± 0,074	0,081 ± 0,013	0,272 ± 0,074	0,060 ± 0,02	
Ni	C1	0,427 ± 0,045	0,836 ± 0,044	0,730 ± 0,033	0,230 ± 0,32	0,503 ± 0,047	NE
	C2	0,495 ± 0,10	0,90 ± 0,18	1,04 ± 0,16	0,467 ± 0,138	0,659 ± 0,05	
Pb	C1	0,209 ± 0,06	0,318 ± 0,064	0,212 ± 0,028	0,310 ± 0,069	0,198 ± 0,040	0,30
	C2	0,317 ± 0,011	0,392 ± 0,034	0,238 ± 0,035	0,403 ± 0,047	0,248 ± 0,039	

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5). *Limite máximo de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos, peixes (ANVISA, 2013). **Valor estabelecido para peixe não predador. NE – Não estabelecido.

Tabela 13. Concentração de metais pesados em músculo de peixes bagre *P. maculatus*.

Elemento	Coleta	Metais pesados em peixes bagre <i>P. maculatus</i> (mg/kg)					Limite máximo*
		L1	L2	L3	L4	L5	
Al	C1	5,40 ± 0,54	6,36 ± 1,15	4,58 ± 0,85	3,88 ± 0,73	4,01 ± 0,51	NE
	C2	7,11 ± 0,17	9,98 ± 1,0	5,04 ± 0,96	4,91 ± 0,22	4,63 ± 0,55	
As	C1	0,105 ± 0,017	0,230 ± 0,05	0,132 ± 0,20	0,011 ± 0,018	0,119 ± 0,30	1,00
	C2	0,239 ± 0,011	0,367 ± 0,074	0,191 ± 0,011	0,032 ± 0,012	0,119 ± 0,020	
Cd	C1	1,66 ± 0,51	1,52 ± 0,60	1,46 ± 0,38	0,59 ± 0,14	1,20 ± 0,45	0,05
	C2	2,24 ± 0,69	1,86 ± 0,70	1,59 ± 0,58	0,628 ± 0,14	1,30 ± 0,47	
Co	C1	0,034 ± 0,012	0,054 ± 0,012	0,015 ± 0,004	0,033 ± 0,010	0,050 ± 0,004	NE
	C2	0,048 ± 0,005	0,06 ± 0,008	0,022 ± 0,010	0,040 ± 0,013	0,048 ± 0,019	
Cr	C1	2,55 ± 0,58	3,02 ± 0,46	2,32 ± 0,57	1,37 ± 0,23	1,02 ± 0,1	NE
	C2	2,97 ± 0,30	2,95 ± 0,50	2,81 ± 0,47	1,20 ± 0,26	1,10 ± 0,30	
Cu	C1	1,08 ± 0,28	1,95 ± 0,70	0,99 ± 0,12	0,215 ± 0,056	0,081 ± 0,025	NE
	C2	1,9 ± 0,12	2,20 ± 0,95	1,0 ± 0,13	0,42 ± 0,072	1,04 ± 0,05	
Hg	C1	0,742 ± 0,13	1,05 ± 0,08	0,599 ± 0,013	0,493 ± 0,030	0,50 ± 0,11	1,00**
	C2	0,96 ± 0,06	1,50 ± 0,46	0,56 ± 0,23	0,60 ± 0,30	0,46 ± 0,20	
Mo	C1	0,17 ± 0,06	0,027 ± 0,011	0,027 ± 0,09	0,12 ± 0,024	0,016 ± 0,03	NE
	C2	0,290 ± 0,02	0,12 ± 0,03	0,034 ± 0,06	0,32 ± 0,09	0,031 ± 0,09	
Ni	C1	0,216 ± 0,073	0,437 ± 0,028	0,459 ± 0,038	0,187 ± 0,054	0,197 ± 0,039	NE
	C2	0,201 ± 0,052	0,56 ± 0,049	0,45 ± 0,046	0,236 ± 0,03	0,303 ± 0,043	
Pb	C1	0,457 ± 0,053	0,56 ± 0,054	0,413 ± 0,069	0,11 ± 0,013	0,13 ± 0,007	0,3
	C2	0,590 ± 0,031	0,742 ± 0,084	0,449 ± 0,063	0,140 ± 0,078	0,169 ± 0,038	

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5). *Limite máximo de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos, peixes (ANVISA, 2013). **Valor estabelecido para peixe predador. NE – Não estabelecido.

5.5 Avaliação de risco à saúde humana

5.5.1 Ingestão diária de metais pesados devido ao consumo de peixe

Com base na concentração máxima de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb, as doses médias diárias (ADD) foram calculadas considerando a exposição oral de adultos de 50 anos de idade e podem ser observadas na Tabela 14 para o consumo *P. lineatus*, Tabela 15 para o consumo de *P. maculatus*.

Ao compararmos as ADDs encontradas devido o consumo de *P. lineatus* com o valor da dose oral máxima diária (Rd) recomendada pela USEPA, podemos verificar que Cu, Mo, Ni e Pb apresentaram valores menores que suas respectivas RfDs (4×10^{-2} mg kg d; 5×10^{-3} mg kg d; $1,1 \times 10^{-2}$ mg kg d; $3,5 \times 10^{-3}$ mg kg d), estando assim dentro de um limite seguro para o consumo.

O consumo do peixe de *P. maculatus*, por sua vez, apresenta ADD de Co, Cu, Mo, Ni e Pb < Rfd. Por outro lado, a ADD de As se mostrou acima da Rfd, quando consumidos por adultos nos locais L2 (C2), L3 e L5 (C1). O Cd (5×10^{-4}) apresentou ADD maior que a Rfd nos locais de coleta L4 e L5 em ambos períodos.

Esses resultados demonstram que o consumo tanto do peixe *P. lineatus* como do peixe *P. maculatus* oriundos dos rios estudados, pode oferecer riscos à saúde quando expostos a uma frequência de exposição de 156 dias/ano a esses elementos, ou seja, uma porção de 150 g consumida três vezes por semana. Como consequência de uma exposição a longo prazo, os metais podem se acumular nos órgãos vitais do corpo humano representando sérios riscos à saúde humana como câncer, distúrbios ósseos, efeitos neurológicos, renais, hematopoiéticos e reprodutivos (BALALI-MOOD et al., 2021).

Tabela 14. Dose média diária (mg/Kg dia) de metais pesados para a rota de exposição oral para adultos ao consumirem o *Prochilodus lineatus*.

ADD (<i>Prochilodus lineatus</i>)						
Elemento	Coleta	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
		adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	C1	$1,86 \times 10^{-4}$	$6,60 \times 10^{-4}$	$3,64 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$
	C2	$2,44 \times 10^{-4}$	$6,58 \times 10^{-4}$	$4,03 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$
Ni	C1	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$	$7,11 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-3}$
	C2	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-3}$	$6,72 \times 10^{-4}$	$8,72 \times 10^{-4}$
Co	C1	$6,14 \times 10^{-5}$	$7,97 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-5}$
	C2	$5,50 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$5,86 \times 10^{-5}$	$8,70 \times 10^{-5}$
Cr	C1	$2,94 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$
	C2	$3,29 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-3}$
Cu	C1	$1,38 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$4,95 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$
	C2	$1,46 \times 10^{-3}$	$3,37 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$
Mo	C1	$4,44 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-5}$	$5,22 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$3,94 \times 10^{-5}$
	C2	$6,64 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-4}$	$8,61 \times 10^{-5}$	$3,17 \times 10^{-4}$	$7,33 \times 10^{-5}$
Cd	C1	$4,32 \times 10^{-4}$	$8,06 \times 10^{-4}$	$6,99 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-4}$
	C2	$5,45 \times 10^{-4}$	$9,89 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$5,54 \times 10^{-4}$	$6,49 \times 10^{-4}$
Pb	C1	$2,46 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-4}$	$3,47 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$
	C2	$3,00 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

Tabela 15. Dose média diária (mg/Kg dia) de metais pesados para a rota de exposição oral para adultos ao consumirem o *Pimelodus maculatus*.

ADD (<i>Pimelodus maculatus</i>)						
Elemento	Coleta	Local 1	Local 2	Local 3	Local 4	Local 5
		adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	1	$1,12 \times 10^{-04}$	$2,56 \times 10^{-04}$	$3,04 \times 10^{-04}$	$2,66 \times 10^{-05}$	$3,84 \times 10^{-04}$
	2	$2,29 \times 10^{-04}$	$4,04 \times 10^{-04}$	$1,85 \times 10^{-04}$	$4,03 \times 10^{-05}$	$1,27 \times 10^{-04}$
Ni	1	$2,65 \times 10^{-04}$	$4,26 \times 10^{-04}$	$4,55 \times 10^{-04}$	$2,21 \times 10^{-04}$	$2,16 \times 10^{-04}$
	2	$2,32 \times 10^{-04}$	$5,58 \times 10^{-04}$	$4,54 \times 10^{-04}$	$2,44 \times 10^{-04}$	$3,17 \times 10^{-04}$
Pb	1	$4,67 \times 10^{-04}$	$5,62 \times 10^{-04}$	$4,41 \times 10^{-04}$	$1,13 \times 10^{-04}$	$1,25 \times 10^{-04}$
	2	$5,69 \times 10^{-04}$	$7,56 \times 10^{-04}$	$4,69 \times 10^{-04}$	$2,00 \times 10^{-04}$	$1,90 \times 10^{-04}$
Co	1	$4,21 \times 10^{-05}$	$6,04 \times 10^{-05}$	$1,74 \times 10^{-05}$	$3,94 \times 10^{-05}$	$4,95 \times 10^{-05}$
	2	$4,85 \times 10^{-05}$	$6,23 \times 10^{-05}$	$2,93 \times 10^{-05}$	$4,85 \times 10^{-05}$	$6,14 \times 10^{-05}$
Cu	1	$1,25 \times 10^{-03}$	$2,43 \times 10^{-03}$	$1,02 \times 10^{-03}$	$2,48 \times 10^{-04}$	$9,71 \times 10^{-05}$
	2	$1,85 \times 10^{-03}$	$2,88 \times 10^{-03}$	$1,03 \times 10^{-03}$	$4,51 \times 10^{-04}$	$9,98 \times 10^{-04}$
Cr	1	$2,87 \times 10^{-03}$	$3,19 \times 10^{-03}$	$2,65 \times 10^{-03}$	$1,47 \times 10^{-03}$	$1,03 \times 10^{-03}$
	2	$2,99 \times 10^{-03}$	$3,16 \times 10^{-03}$	$3,00 \times 10^{-03}$	$1,34 \times 10^{-03}$	$1,28 \times 10^{-03}$
Cd	1	$1,99 \times 10^{-03}$	$1,94 \times 10^{-03}$	$1,69 \times 10^{-03}$	$6,69 \times 10^{-04}$	$1,51 \times 10^{-03}$
	2	$2,68 \times 10^{-03}$	$2,34 \times 10^{-03}$	$1,99 \times 10^{-03}$	$7,03 \times 10^{-04}$	$1,62 \times 10^{-03}$
Mo	1	$2,11 \times 10^{-04}$	$3,48 \times 10^{-05}$	$1,07 \times 10^{-04}$	$1,32 \times 10^{-04}$	$4,21 \times 10^{-05}$
	2	$2,84 \times 10^{-04}$	$1,37 \times 10^{-04}$	$8,61 \times 10^{-05}$	$3,75 \times 10^{-04}$	$1,11 \times 10^{-04}$

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

5.5.2 Quociente de risco (HQ) e Índice de risco (HI) devido ao consumo de peixe

Os valores do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) de metais pesados, considerando o consumo do peixe *P. lineatus* como do peixe *P. maculatus* dos rios de Mato Grosso do Sul são apresentados nas Tabelas 16 e 17. Com relação a exposição aos metais pesados devido ao consumo de curimba, podemos destacar o As apresentou HQ > 1 em L2 e L3, com HQ máximo de 2,201 em L2 na primeira coleta.

E a maior contribuição para HI foi o HQ de Cd que apresentou 100% dos valores encontrados superiores a 1, nos rios avaliados, como pode ser observado na Figura 9.

Quando se trata do risco não carcinogênico inerente ao consumo do peixe *P. maculatus* podemos destacar que Co, Cu, Mo, Ni e Pb apresentaram HQ < 1. Enquanto As apresentou HQ > 1 em L2, L3 e L5 na primeira coleta e na segunda coleta L3 e L5 tiveram HQ < 1. Os valores encontrados para HQ de Cd foram superiores a 1 em todos os locais estudados, assim como observado para o peixe *P. lineatus*. O Cr apresentou HQ valores superiores a 1 em L2, e na segunda coleta em L3.

Os valores de HI calculados com base no somatório dos HQs de todos os elementos avaliados foram maiores que 1 em ambas as coletas de todos os locais estudados. Deve-se ressaltar que Cd representa a maior parte do potencial risco cumulativo (81-82%) para *P. lineatus* em L3 na primeira e segunda coleta respectivamente e (92%) para *P. maculatus* em L1 em ambas as coletas. Esses resultados indicam que há alto risco de efeitos adversos não cancerígenos para a saúde humana (USEPA, 2001) ao consumirem os peixes *P. lineatus* *P. maculatus* provenientes dos rios de Mato Grosso do Sul avaliados. Principalmente se considerarmos que esses metais não têm função fisiológica e podem se bioacumular, causando doenças crônicas e danos potenciais à saúde da população (MARRUGO-MADRID et al., 2022). Diante desse fato, torna-se ainda mais relevante a importância do monitoramento de metais pesados em pescados, proporcionando subsídios para a orientação da população quanto a taxa de ingestão, a origem e a qualidade do pescado.

Tabela 16. Quociente de risco (HQ) e índice de risco crônico (HI) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb considerando o consumo do peixe*Prochilodus lineatus*:

		HQ (<i>Prochilodus lineatus</i>)				
Elemento	Coleta	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
		Adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	C1	<1	2,201	1,212	<1	<1
	C2	<1	2,192	1,343	<1	<1
Cd	C1	10,074	15,386	11,173	7,107	10,166
	C2	10,624	17,126	13,463	6,722	8,719
Co	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	C1	<1	1,09	<1	<1	<1
	C2	<1	1,29	<1	<1	<1
Cu	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
HI	C1	12,112	19,179	13,723	8,5246	11,791
HI	C2	13,02	21,38	16,4	8,4221	10,339

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

Tabela 17. Quociente de risco (HQ) e índice de risco crônico (HI) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Pb considerando o consumo do peixe*Pimelodus maculatus*:

Elemento	Coleta	HQ (<i>Pimelodus maculatus</i>)				
		L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
		Adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	C1	<1	0,855	1,014	<1	1,279
	C2	<1	1,346	<1	<1	<1
Cd	C1	19,874	19,416	16,852	6,686	15,112
	C2	26,834	23,446	19,874	7,034	16,211
Co	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	C1	<1	1,062	<1	<1	<1
	C2	<1	1,053	1,001	<1	<1
Cu	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	C1	<1	<1	<1	<1	<1
	C2	<1	<1	<1	<1	<1
HI	C1	21,573	21,802	19,02	7,4788	16,964
HI	C2	29,044	26,419	21,808	7,9411	17,397

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

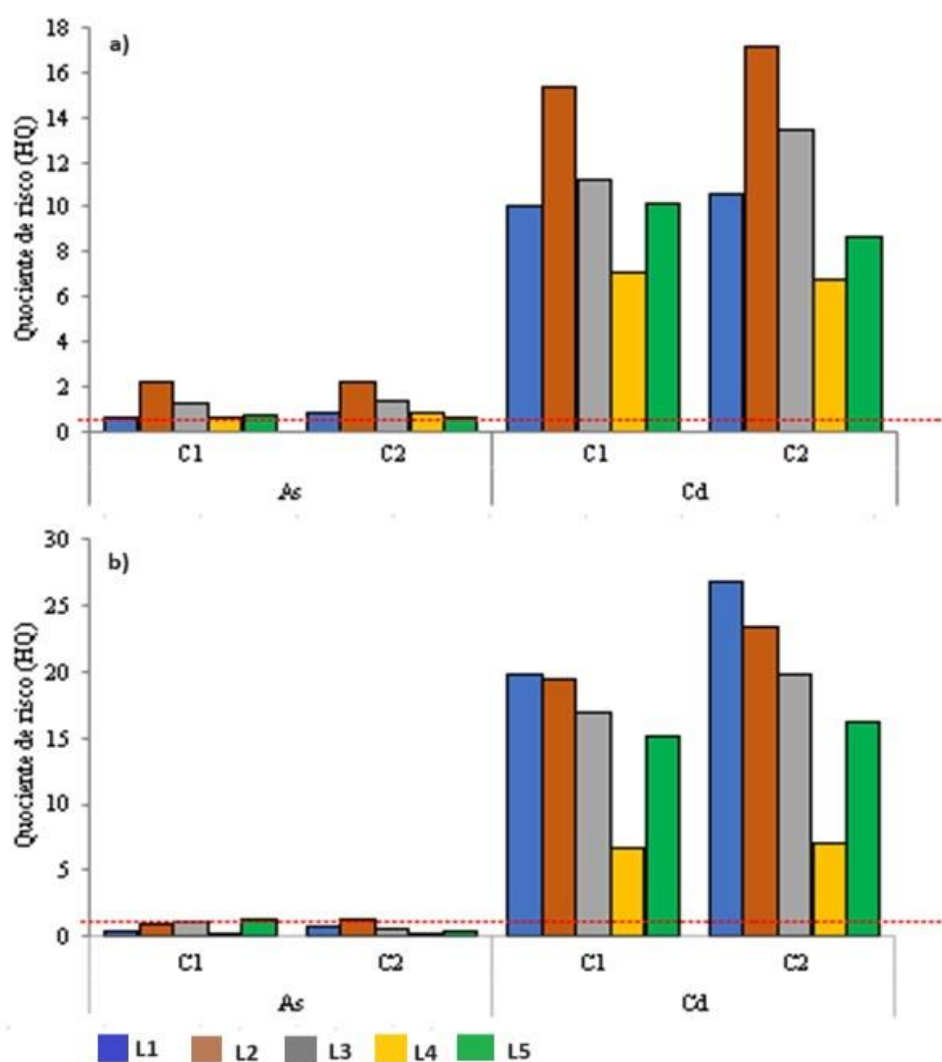


Figura 9. Quociente de risco (HQ) dos elementos que apresentaram $HQ > 1$, considerando o consumo dos peixes *P. lineatus* e *P. maculatus* (coleta 1 - C1 e coleta 2 - C2) coletados em diferentes rios de Mato Grosso do Sul (L1, L2, L3, L4 e L5). a) HQ para adultos ao ingerir *P. lineatus*; b) HQ para adultos ao ingerir *P. maculatus*. HQ acima da linha pontilhada representam valores > 1 e indicam riscos não carcinogênicos para a saúde humana.

5.5.3 Risco carcinogênico (CR) devido ao consumo de peixe

O risco carcinogênico (CR) estimado ao longo da vida, devido a exposição a metais pesados inerente ao consumo de 450g de peixes por semana, são apresentados na Tabela 18. Os valores encontrados neste estudo para a exposição para Cu e Pb apresentaram valor de CR entre os valores aceitáveis de risco de 1×10^{-4} e 1×10^{-6} , já As, Cd e Cr foram todos superiores a 1×10^{-4} . Considerando os resultados de curimba, o As apresentou valores máximos de $9,90 \times 10^{-4}$. O Cr apresentou $1,95 \times 10^{-3}$. Enquanto Cd exibiu valor máximo de $6,51 \times 10^{-4}$. Todos esses valores máximos encontrados foram na C2 realizada em L2.

Tabela 18. Risco carcinogênico para consumo dos *Prochilodus lineatus* e *Pimelodus maculatus*:

Elemento	Coleta	Risco carcinogênico (<i>Prochilodus lineatus</i>)				
		L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
		adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	C1	$2,79 \times 10^{-4}$	$9,90 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-4}$
	C2	$3,65 \times 10^{-4}$	$9,86 \times 10^{-4}$	$6,04 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-4}$
Pb	C1	$2,09 \times 10^{-6}$	$2,97 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,95 \times 10^{-6}$	$1,85 \times 10^{-6}$
	C2	$2,55 \times 10^{-6}$	$3,32 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-6}$
Cu	C1	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-5}$	$9,73 \times 10^{-6}$	$4,20 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-6}$
	C2	$1,24 \times 10^{-5}$	$2,86 \times 10^{-5}$	$8,57 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-6}$
Cr	C1	$1,47 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$6,91 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$
	C2	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$7,51 \times 10^{-4}$	$9,25 \times 10^{-4}$
Cd	C1	$3,83 \times 10^{-4}$	$5,85 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	$3,86 \times 10^{-4}$
	C2	$4,04 \times 10^{-4}$	$6,51 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$
Elemento	Coleta	Risco carcinogênico (<i>Pimelodus maculatus</i>)				
		L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
		adulto	adulto	adulto	adulto	adulto
As	C1	$1,68 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-5}$	$5,76 \times 10^{-4}$
	C2	$3,43 \times 10^{-4}$	$6,06 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$6,04 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-4}$
Pb	C1	$3,97 \times 10^{-6}$	$4,78 \times 10^{-6}$	$3,75 \times 10^{-6}$	$9,58 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-6}$
	C2	$4,83 \times 10^{-6}$	$6,43 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-6}$	$1,61 \times 10^{-6}$
Cu	C1	$1,06 \times 10^{-5}$	$2,06 \times 10^{-5}$	$8,64 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^{-6}$	$8,25 \times 10^{-7}$
	C2	$1,57 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$8,80 \times 10^{-6}$	$3,83 \times 10^{-6}$	$8,49 \times 10^{-6}$
Cr	C1	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$7,33 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-4}$
	C2	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$6,69 \times 10^{-4}$	$6,41 \times 10^{-4}$
Cd	C1	$7,55 \times 10^{-4}$	$7,38 \times 10^{-4}$	$6,40 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-4}$
	C2	$1,02 \times 10^{-3}$	$8,91 \times 10^{-4}$	$7,55 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-4}$	$6,16 \times 10^{-4}$

Nota: Coleta 1 (C1), Coleta 2 (C2), Rio Anhanduí (L1), Rio Anhanduí – Gameleira (L2), Rio Anhanduí – BR-040 (L3), Rio Pardo - Nova Alvorada (L4) e Rio da Lontra – BR-040 (L5).

Nos resultados registrados para *P. maculatus*, observa-se que os valores máximos de CR são inferiores aos encontrados para curimba, onde As apresentou um valor de $6,06 \times 10^{-4}$ para adultos na C2 em L2. Ao passo que Cr apresentou $1,59 \times 10^{-3}$ na C1 realizada em L2. Já Cd registrou valores de $1,02 \times 10^{-3}$ na C2 realizada em L1. O cromo em excesso em peixes pode causar danos às brânquias, ao fígado, aos rins, ao intestino, ao sangue e ao DNA dos peixes, além de reduzir a taxa de sobrevivênciaAl, o crescimento e a reprodução (ASLAM et al., 2017).

De acordo com Paschoalini e Bazzoli (2021) a introdução dos metais pesados em ambientes aquáticos pode ocorrer naturalmente por meio de deposição atmosférica e intemperismo geológico ou pela descarga de efluentes industriais, rurais ou urbanos sem tratamento adequado.

A contaminação por metais pesados nos rios de Mato Grosso do Sul representa um motivo de grande preocupação, pois são rios com grande extensão em área urbana, de fácil acesso e frequentemente utilizados para a pesca, o que leva a crer que um monitoramento periódico deva ser estabelecido por órgãos de controle com o intuito de minimizar os impactos à saúde humana. Além disso, deve-se garantir a segurança da saúde para a população que depende muitas vezes dos recursos aquáticos e podem consumir porções superiores e com maior frequência do que a estimada neste estudo, bem como da população em geral devido à comercialização desses peixes (MARRUGO-MADRID et al., 2022). Pois os peixes representam uma fonte importante de proteína na dieta humana.

6. CONCLUSÃO

A avaliação de risco ecológico com base na classificação Igeo revelou que os rios são de não poluídos a moderadamente poluídos por Cu, As, Ni e Pb. Por outro lado, eles são fortemente a extremamente poluídos por Cd. De acordo com o PLI, todos os rios apresentaram declínio na qualidade ambiental.

A concentração de Al foi maior em *P. lineatus* e *P. maculatus* em relação aos outros elementos analisados. Além disso, as concentrações médias de Cd, Hg e Pb são maiores que o limite máximo estabelecido pela Anvisa para peixes não predadores como *P. lineatus* e maiores que o limite máximo estabelecido para peixes predadores como *P. maculatus*. Os teores de As, Cd, Cu, Pb e Cr em *P. lineatus* e *P. maculatus* foram maiores que a média encontrada em outros estudos brasileiros. Os valores de concentração de Co, Cu e Ni em *P. lineatus* e *P. maculatus* estão abaixo dos valores de limites permissíveis de metais pesados em peixes recomendados pela FAO. Nos dois anos de coleta de amostras como sedimento, água e tecidos de peixes, houve variação nas concentrações de metais analisadas. Além disso, a estimativa do risco carcinogênico devido à exposição crônica de adultos a metais pesados com base na ingestão desses peixes três vezes por semana demonstrou que o risco está relacionado principalmente ao As e ao Cd.

A contaminação por metais pesados nos rios de Mato Grosso do Sul representa um motivo de grande preocupação, pois são rios de grande extensão em área urbana, de fácil acesso e frequentemente utilizados para a pesca, o que leva a crer que um monitoramento periódico deva ser realizado por órgãos de controle com o intuito de minimizar os impactos à saúde humana.

7. REFERÊNCIAS

- AI, L.; et al. Heavy metals in Chinese freshwater fish: Levels, regional distribution, sources and health risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 853, p.158455, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158455>.
- ALBUQUERQUE, F. E. A.; et al. Fish tissues for biomonitoring toxic and essential trace elements in the Lower Amazon. **Environmental Pollution**, v. 283, p. 117024, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117024>.
- ALI, H. KHAN, E. Bioaccumulation of Cr, Ni, Cd and Pb in the economically important freshwater fish *Schizothorax plagiostomus* from three rivers of Malakand Division, Pakistan: Risk assessment for human health. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, p. 77-83, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2500-8>.
- ALLISON, M. A.; KUEHL, S. A; MARTIN, S. C. A hassan importance of flood-plain sedimentation for river sediment budgets and terrigenous input to the oceans: insights from the Brahmaputra-Jamuna River. **Geology**, v. 26 p. 175-178, 1998. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0175:IOFPSF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0175:IOFPSF>2.3.CO;2).
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; et al. Background and reference values of metals in soils from paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20150122>.
- ANKIT; et al. Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management, **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 102049, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102049>.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Nota Técnica Nº 8/2019. Avaliação de Risco: Consumo de pescado proveniente de regiões afetadas pelo rompimento da Barragem do Fundão/MG.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução - RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.
- ARFAEINIA, H.; et al. The effect of land use configurations on concentration, spatial distribution, and ecological risk of heavy metals in coastal sediments of northern part along the Persian Gulf. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 783-791, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.009>.
- AZAD, A. M.; et al. Effects of geography and species variation on selenium and mercury molar ratios in Northeast Atlantic marine fish communities. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 1482-1496, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.405>.
- AZIZ, Kosar Hikmat Hama et al. Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. **RSC advances**, v. 13, n. 26, p. 17595-17610, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RA00723E>.
- BABY, J. et al. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. **International Journal of Biological and Chemical Science**, v. 4, n. 4, p.1-39, 2010.
- BALALI-MOOD, Mahdi et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. **Frontiers in pharmacology**, v. 12, p. 227, 2021. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>.

BHUYAN, M. S.; BAKAR, M. A. Seasonal variation of heavy metals in water and sediments in the Halda River, Chittagong, Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 35, p. 27587-27600, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0204-y>.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Portaria Nº. 43, de 21 de Fevereiro de 2020, a Technical Report in 4 pages. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso em: 15 jan. 2023.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia nacional de coleta e preservação de amostras de água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Brasília-DF 2011. Superintendência de Implementação de Programas e Projetos - SIP/ANA.

CHAKRABORTY, P.; et al.; Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India--an assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, n. 1-2, p. 15-25, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.044>.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acrs.pdf> . Acesso em: 2 fev. 2023.

CZARNOWSKA, Krystyna et al. Total content of heavy metals in parent rocks as reference background levels of soils. **Soil Science Annual**, v. 43-50. 47 ISSN 0080-3642. 1996.

DAO, L.; et al. Influences of traffic on Pb, Cu and Zn concentrations in roadside soils of an urban park in Dublin, Ireland. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, p. 333-343, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9553-8>.

DAN, Wu. Research status and trends of soil pollution from 1999 to 2018. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **IOP Publishing**, 2021. p. 032040.

DENDIEVEL, A. M.; et al. Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945-2020). **Science of The Total Environment**, v. 805, p. 149778, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>.

DYSARZ, T.; et al. Analysis of extreme flow uncertainty impact on size of flood hazard zones for the Wronki gauge station in the Warta River. **Acta Geophysica**, v. 67, p. 661-676, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11600-019-00264-8>.

EL-FADEL, M.; MASSOUD, M. Particulate matter in urban areas: health-based economic assessment. **Science of The Total Environment**, v. 257, n. 2-3, p. 133-146, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00503-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00503-9).

EL-MOSELHY, K. M.; et al. Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 1, n. 2, p. 97-105, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2014.06.001>.

ELNABRIS, K. J.; MUZYED, S. K.; EL-ASHGAR, N. M. Heavy metal concentrations in some commercially important fishes and their contribution to heavy metals exposure in Palestinian people of Gaza Strip (Palestine). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 13, p. 44-51, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2012.06.001>.

FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N., DO AMARAL, M. B., MAZUR, N., DOS ANJOS, L. H., FREIXO, A. A. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in

Brazilian soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, 2006. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662006000300024>.

FAO/WHO. WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. 2011. Available online: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/committees/committee/en/?committee=CCCF>

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Trends in Global Aquaculture and Aquafeed Production: 2000–2017. 2019. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23308249.2019.1649634>. Acesso em: 02 jan de 2023.

GIRI, S.; SINGH, A. K. Risk assessment, statistical source identification and seasonal fluctuation of dissolved metals in the Subarnarekha River, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 305-314, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.067>.

GIMENO-GARCÍA, Eugenia; ANDREU, Vicente; BOLUDA, Rafael. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00090-9).

GOHER, M. E.; et al. Metal pollution assessment in the surface sediment of Lake Nasser, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 40, n. 3, p. 213-224, 2014. doi: 10.1016/j.ejar.2014.09.004.

GONZÁLEZ-MACÍAS, C.; et al. Application of the positive matrix factorization approach to identify heavy metal sources in sediments. A case study on the Mexican Pacific Coast. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 307-324, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3375-0>.

GOODBRED, S. L.; KUEHL, S. A. Floodplain processes in the Bengal Basin and storage of Ganges-Brahmaputra river sediment: an accretion study using ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb geochronologies. **Sedimentary Geology**, v. 121, p. 239-258, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00082-7).

HACON, S. S.; et al. Mercury exposure through fish consumption in traditional communities in the Brazilian Northern Amazon. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 15, p. 5269, 2020. doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph17155269>.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975-1001, 1980. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8).

HARDISSON, A.; et al. Aluminium exposure through the diet. **Journal of Food Science & Nutrition**, v. 3, p. 20, 2017. 10.24966/FSN-1076/100020. <https://doi.org/10.24966/FSN-0176/100020>.

HAO, Zhe et al. Heavy metal distribution and bioaccumulation ability in marine organisms from coastal regions of Hainan and Zhoushan, China. **Chemosphere**, v. 226, p. 340-350, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.132>.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 19, p. 125-140, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>.

HE, Z.; ZHOU, Q.; XIE, Z. Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil; **Chinese Environmental Science Press**. Beijing, China, 1998.

HENLEY, R.; BERGER, B. R. Nature's refineries - Metals and metalloids in arc volcanoes. **Earth-Science Reviews**, v. 125, p. 146-170, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.07.007>.

ISLAM, M. S.; et al. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, p. 1837-1848, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3538-5>.

KANEKO, J. J.; RALSTON, N. V. Selenium and mercury in pelagic fish in the central north pacific near Hawaii. **Biological Trace Element Research**, v. 119, n. 3, p. 242-54, 2007. <https://doi.org/10.1007/s12011-007-8004-8>.

KEHRIG, H. A.; COSTA, M.; MALM, O. Estudo da contaminação por metais pesados em peixes e mexilhão da Baía de Guanabara - Rio de Janeiro. **Tropical Oceanography**, v. 35, n. 1, p. 32-50, 2007. <https://doi.org/10.5914/tropocean.v35i1-2.5081>.

KEHRIG, H. A.; et al. Selenium and mercury in widely consumed seafood from South Atlantic Ocean. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 93, p. 156-62, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.034>.

KO, Myoung-Soo et al. Assessment and source identification of As and Cd contamination in soil and plants in the vicinity of the Nui Phao Mine, Vietnam. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, p. 4193-4201, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00631-1>.

KORTEI, Nii Korley et al. Health risk assessment and levels of toxic metals in fishes (*Oreochromis niloticus* and *Clarias anguillaris*) from Ankobrah and Pra basins: Impact of illegal mining activities on food safety. **Toxicology Reports**, v. 7, p. 360-369, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2020.02.011>.

LE CLOAREC, M.F.; et al. Ayrault Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 36, p. 515-529, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>.

LE GALL, M.; et al. Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). **Environmental Pollution**, v. 240, p. 125- 139, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.082>.

LI, G. H.; et al. Spatial variations in grain size distribution and selected metal contents in the Xiamen Bay China. **Environmental Geology**, v. 52, n. 8, p. 1559-1567, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0600-y>.

LIAN, G.; LEE, X. Concentrations, Distribution, and Pollution Assessment of Metals in River Sediments in China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 13, p. 6908, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18136908>.

LIBER, Y.; et al. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1037-1046, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.340>.

LIMA, D. P.; et al. Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 45, n. 4, p. 405-414, 2015. <https://doi.org/10.1590/1809-4392201403995>.

LIMA, N. V.; et al. Assessment of trace elements supply in canned tuna fish commercialized for human consumption in Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 22, p. 12002, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph182212002>.

MARRUGO-MADRID, S.; et al. Health risk assessment for human exposure to mercury species and arsenic via consumption of local food in a gold mining area in Colombia. **Environmental Research**, v. 215, n. 3, p. 113950, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113950>.

MECHE, A.; et al. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil, **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 171-174, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.10.018>.

MEPC. **Marine Environment Protection Committee**. The Bulletin of soil pollution status in China. MEPC: 2014. Disponível em: <https://www.imo.org/en/MediaCentre/MeetingSummaries/Pages/MEPC-Default.aspx>. Acesso em: 10 jan. 2023.

MIL-HOMENS, M.; et al. Sedimentary record of anthropogenic metal inputs in the Tagus prodelta (Portugal). **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 2, p. 381-392, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.10.002>.

MOKHTARZADEH, Z.; et al. Potentially toxic elements in the Middle East oldest oil refinery zone soils: source apportionment, speciation, bioaccessibility and human health risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 32, p. 40573-40591, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09895-7>.

MORAES, R. F. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. Texto para Discussão. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA. 2019. Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf. Acesso em: 20 mar. 2023.

MOTHÉ, G. A.; et al. Air Pollution in the brazilian road transport and its environmental and social consequences. **Journal of Environmental Protection**, v. 5 n. 15, 2014. <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.515139>.

MULLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. **Geojournal**, v. 2, p. 108-118, 1969.

MUSTAFA, C.; GULUZAR, A. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 129-136, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X).

NAEEM, S.; et al. The effects of some heavy metals on some fish species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 20, p. 25566-25578, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12385-z>.

NAWROT, N.; et al. Trace metal contamination of bottom sediments: a review of assessment measures and geochemical background determination methods. **Minerals**, v. 11, p. 872, 2021. <https://doi.org/10.3390/min11080872>.

OLIVEIRA, R. C.; BERNARDI, J. V. E; WANDERLEY, R.; ALMEIDA, R. MANZATTO, A. G. Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): impact on hair mercury. **Annals of Human Biology**, n. 37, p. 629-642, 2010. <https://doi.org/10.3109/03014460903525177>.

PASCHOALINI, A. L. BAZZOLI, N. Heavy metals affecting Neotropical freshwater fish: A review of the last 10 years of research. **Aquatic Toxicology**, v. 237, p. 105906, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105906>.

PAYE, H. S.; et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, 2041-2051 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>.

PEREZ, D. V.; et al. Determinação de valores de referência de qualidade para solos do estado do Mato Grosso do Sul. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento**, p. 283, 2022. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1149795>.

RAHMAN, M. S. et al. Assessment of heavy metal contamination in sediment at the newly established tannery industrial Estate in Bangladesh: A case study, **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 4, 2022, p. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.10.001>.

REDWAN, M.; ELHADDAD, E. Assessment the seasonal variability and enrichment of toxic trace metals pollution in sediments of damietta branch, Nile River, Egypt. **Water**, v. 12 , p. 3359, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12123359>.

REIS, C. M. R.; et al. Evaluation of Trace Elements in *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1837) (Characiformes, Prochilodontidae) from the Mogi Guaçu River Infected for Acanthocephala *Neoechinorhynchus Curemai* Noronha, 1973 (Acanthocephala). **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 7, p. 458, 2017. doi: 10.4172/2161-0525.1000458.

RODRIGUES, K. F. S.; SMITH, W. S. Assessment of potentially toxic metals in water, sediment, and the tissues of seven important fish species from neotropical brazilian river. **Neotropical Ichthyology**, v. 20, n. 4, 2022. <https://doi.org/10.1590/1982-0224-2021-0155>.

SAHA, Narottam et al. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. **Journal of environmental management**, v. 185, p. 70-78, 2017.

SHAKOOR, Muhammad Bilal et al. Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: a critical review. **Science of the Total Environment**, v. 601, p. 756-769, 2017.

SALVADÓ, J. S.; et al. The importance of water consumption in health and disease prevention: the current situation. **Nutricion Hospitalaria**, v. 37, n. 5, p. 1072-1086, 2020. <https://doi.org/10.20960/nh.03160>.

SETIA, R.; et al. Impact assessment of metal contamination in surface water of Sutlej River (India) on human health risks. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114907, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114907>.

SHAFIE, N. A.; et al. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 48, n. 2, p. 182-190, 2013. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.717810>.

SHAHAB, Asfandiyar et al. A comprehensive review on pollution status and associated health risk assessment of human exposure to selected heavy metals in road dust across different cities of the world. **Environmental geochemistry and health**, v. 45, n. 3, p. 585-606, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01255-3>.

SHARAFI, Kiomars et al. Human health risk assessment of potentially toxic elements in the breast milk consumed by infants in Western Iran. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 6656, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-33919-0>.

SHARMA, A.; et al. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. **SN Applied Sciences**, v. 10, p. 1446, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.

SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 35-52, 2005. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100004>.

SHEIKHZADEH, H.; HAMIDIAN, A. H. Bioaccumulation of heavy metals in fish species of Iran: a review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 10, p. 3749-3869, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00883-5>.

SILVA JUNIOR, J. B.; et al. A risk assessment by metal contamination in a river used for public water supply. **Marine Pollution Bull**, v. 179, p. 113730, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113730>.

SILVA, C.; et al. Chemical characterization of riverine sediments affected by wastewater treatment plant effluent discharge. **Science of The Total Environment**, v. 839, p. 15630, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156305>.

SILVA, Y. J.A. B. et al. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 41, p. e42620, 2019. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620>.

TEIXEIRA, G.; et al. Hg and Se composition in demersal deep-sea fish from the North-East Atlantic. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 33649-33657, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08970-3>.

TERRA, B. F.; et al Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. **Water Air Soil Pollut**, v. 187, p. 275-284, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9515-9>.

THORNTON, I. Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils. In Effect of Heavy Metal Pollution on Plants. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981. p. 1-33.

TIMM, H.; et al. Chapter 20 - Baltic and Eastern Continental Rivers, Editor(s): TOCKNER, K.; ZARFL, C.; ROBINSON, C. T. Rivers of Europe (Second Edition), **Elsevier**, 2022. p. 813-852. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102612-0.00020-1>.

TOMLINSON, D. L.; et al. Problemas na avaliação dos níveis de metais pesados em estuários e na formação de um índice de poluição Helgol. **Meeresunters**, v. 33, p. 566-575, 1980. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.

TREVIZANI, T. H.; DOMIT, C.; SANTOS, M. C. O.; FIGUEIRA, R. C. L. Bioaccumulation of heavy metals in estuaries in the southwest Atlantic Ocean. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 26703-26717, 2023. doi: 10.1007/s11356-022-23974-x.

URIAH, L. A.; SHEHU, U. Environmental risk assessment of heavy metals content of municipal solid waste used as organic fertilizer in vegetable gardens on the Jos Plateau, Nigeria. **American Journal of Environmental Protection**, v. 3, p. 1-13, 2014.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Assessing human health risks from chemically contaminated fish and shellfish. Guidance Manual; **USEPA: Washington**, DC, USA, 1989.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency**. Integrated Risk Information System (IRIS). Chemical Search. Oral Slope Factor. USEPA. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm>. Acesso em: 12 jan. 2022.

USEPA IRIS. **United States Environmental Protection Agency**. ASSESSMENT, Mid-Atlantic Risk (2023). Regional Screening Table. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Acesso em: 12 dez. 2021.

USEPA IRIS. **United States Environmental Protection Agency**. Integrated Risk Information System (2011). Environmental Protection Agency Region I, Washington DC 20460. Disponível em: <https://www.epa.gov/iris/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

VELMA, V.; VUTUKURU, S. S.; TCHOUNWOU, P. B. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. **Reviews on Environmental Health**, v. 24, n. 2, p. 129-45, 2009. doi: 10.1515/reveh.2009.24.2.12.

VIANA, L. F.; et al. Metal bioaccumulation in fish from the Araguari River (Amazon biome) and human health risks from fish consumption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 2, p. 4111-4122, 2022. doi: 10.1007/s11356-022-22457-3.

WALLING, D.E.; et al. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 2, p. 195-220, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00121-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00121-X).

WANG, Z.; LIN, K.; LIU, X. Distribution and pollution risk assessment of heavy metals in the surface sediment of the intertidal zones of the Yellow River Estuary, China, **Marine Pollution Bulletin**, v. 174, p. 113286, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113286>.

WASANA, H. M.; et al. WHO water quality standards Vs Synergic effect(s) of fluoride, heavy metals and hardness in drinking water on kidney tissues. **Scientific Reports**, v. 7, p. 4251, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep42516>.

WHO. Household air pollution. World Health Organization, 2023. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>. Acesso em: 15 jan. 2024.

WILLIAMS, J. A.; ANTOINE, J. Evaluation of the elemental pollution status of Jamaican surface sediments using enrichment factor, geoaccumulation index. ecological risk and potential ecological risk index, **Marine Pollution Bulletin**, v. 157, p. 111288, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111288>.

WINKELS, H. J.; et al. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. **Applied Geochemistry**, v. 13, p. 581-591, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00002-X).

XIN, X.; et al. Sources, indicators, and assessment of soil contamination by potentially toxic metals. **Sustainability**, v. 14, n. 23 p. 15878, 2022. <https://doi.org/10.3390/su142315878>.

YAN, G.; et al. Enrichment and sources of trace metals in roadside soils in Shanghai, China: A case study of two urban/rural roads. **Science of the Total Environment**, v. 63-632, p. 942-950, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.340>.

YANG; et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 690-700, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>.

YOUSSEF, G.; YOUNES, R. A. O. Photocatalytic degradation of atrazine by heteropolyoxotungstates. **Journal of Taibah University for Science**, v. 13, p. 274-279, 2019. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1563368>.

ZAREI, I.; POURKHABBAZ, A.; KHUZESTANI, R. B. An assessment of metal contamination risk in sediments of Hara Biosphere Reserve, southern Iran with a focus on application of pollution indicators. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 10, p. 6047, 2014.

ZHANG, H.; et al. Distribution and assessment of heavy metal in sediments of Malacca Strait. **Marine Pollution Bulletin**, v. 178, p. 113575, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113575>.

ZHAO, S.; et al. Role of living environments in the accumulation characteristics of heavy metals in fishes and crabs in the Yangtze River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1163-1171, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.023>.

ZENG, Fanfu et al. Heavy metal contamination in rice-producing soils of Hunan province, China and potential health risks. **International journal of environmental research and public health**, v. 12, n. 12, p. 15584-15593, 2015. <https://doi.org/10.3390/ijerph121215005>.

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO



Article

Assessment of the Risk to Human Health and Pollution Levels Due to the Presence of Metal(loid)s in Sediments, Water, and Fishes in Urban Rivers in the State of Mato Grosso Do Sul, Brazil

Melina Ribeiro Fernandes ¹, Elaine Silva de Pádua Melo ^{1,2}, Marta Aratuza Pereira Ancel ¹, Rita de Cássia Avellaneda Guimarães ¹, Priscila Aiko Hiane ¹, Karine de Cássia Freitas Geilow ¹, Danielle Bogo ¹, Paula Fabiana Saldanha Tschinkel ¹, Ana Carla Gomes Rosa ¹, Cláudia Stela de Araújo Medeiros ¹, Rodrigo Juliano Oliveira ¹, Marcelo Luiz Brandão Vilela ¹, Diego Azevedo Zoccal Garcia ¹ and Valter Aragão do Nascimento ^{1,*}

- ¹ Group of Spectroscopy and Bioinformatics Applied to Biodiversity and Health (GEBABS), Faculty of Medicine, Federal University of Mato Grosso do Sul (UFMS), Cidade Universitária, Campo Grande 79079-900, MS, Brazil; femandesmelina@gmail.com (M.R.F.); elaine.melo@ufms.br (E.S.d.P.M.); martaancel@gmail.com (M.A.P.A.); rita.guimaraes@ufms.br (R.d.C.A.G.); priscila.hiane@ufms.br (P.A.H.); karine.freitas@ufms.br (K.d.C.F.G.); danielle.bogo@ufms.br (D.B.); paulasaldanha@gmail.com (P.F.S.T.); anacarlagomesrosa76@gmail.com (A.C.G.R.); claudiastela2@gmail.com (C.S.d.A.M.); marcelo.vilela@ufms.br (M.L.B.V.); diego.zoccal@ufms.br (D.A.Z.G.)
² Faculty of Medicine, State University of Mato Grosso do Sul, Dourados 79804-970, MS, Brazil
³ Stem Cell, Cell Therapy and Toxicological Genetics Research Centre (CeTroGen), Medical School, Federal University of Mato Grosso do Sul (UFMS), Cidade Universitária, Campo Grande 79079-900, MS, Brazil; rodrigo.oliveira@ufms.br
 * Correspondence: valter.aragao@ufms.br

Citation: Fernandes, M.R.; Melo, E.S.d.P.; Ancel, M.A.P.; Guimarães, R.d.C.A.; Hiane, P.A.; Geilow, K.d.C.F.; Bogo, D.; Tschinkel, P.F.S.; Rosa, A.C.G.; Medeiros, C.S.d.A.; et al. Assessment of the Risk to Human Health and Pollution Levels Due to the Presence of Metal(loid)s in Sediments, Water, and Fishes in Urban Rivers in the State of Mato Grosso Do Sul, Brazil. *Urban Sci.* **2024**, *8*, x.
<https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor: Luis Hernández-Callejo

Received: 21 September 2024

Revised: 5 November 2024

Accepted: 6 November 2024

Published: date



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: This study aimed to assess the pollution levels, sources, ecological risk, and human health risks of metal(loid)s in water, sediment, and muscle tissue of *Prochilodus lineatus* and *Pimelodus maculatus* from rivers in the state of Mato Grosso do Sul, Brazil. The metal(loid)s content in river sediment, water, and fish tissue were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Sediment pollution assessment was carried out by geo-accumulation index, contamination factor, enrichment factor, and pollution load index. There were significant differences in concentration values for Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, and Hg. There was greater tendency for the elements Cu, Ni, Cu, Ni, Co, As, Hg, Al, and Co in the waters of the Anhandui River in 2020 and Cr and Pb in 2021. The concentrations of As, Cd, Co, Cr, and Hg in the waters of the Anhandui River are above the permitted limit values for heavy metal ions in drinking water established by the WHO. The concentrations of heavy metals in the sediments of rivers are above the limit set by Conama/Brazil and other countries. The sediments were very highly contaminated by Cd and Mo, and with moderate contamination of Pb. All sediments of rivers showed a decline in site quality, which indicates that it is polluted. Sediments were classified with severe enrichment by Cd and Mo. The content of Al was the highest in *P. lineatus* and *P. maculatus* in relation to other elements analyzed. There was also the presence of elements such as Cr, Cu, Cd, Hg, Ni, As, Pb, Mo, and Co in the tissues of the fish species. Therefore, the contamination of these rivers is a concern due to human consumption of fish, since there is a carcinogenic risk related mainly to As and Cd.

Keywords: urban rivers; biomonitoring; ecological risk; freshwater; heavy metal; metal; metalloid; pollution; toxicity

1. Introduction