

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE MARIA VIEIRA DO COUTO

**DIAGNÓSTICO DAS ALTERAÇÕES AMBIENTAIS NOS ÚLTIMOS
100 ANOS DE UM LAGO URBANO DA CIDADE DE LONDRINA, PR.**

CURITIBA
2016

LUCIANE MARIA VIEIRA DO COUTO

**DIAGNÓSTICO DAS ALTERAÇÕES AMBIENTAIS NOS ÚLTIMOS 100
ANOS DE UM LAGO URBANO DA CIDADE DE LONDRINA, PR.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Hídricos e Ambiental da Universidade Federal
do Paraná, como requisito na obtenção do
Título de Doutor em:
Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner
Supervisora no exterior: Dra. Cinta Porte.

CURITIBA

2016

C871d Couto, Luciane Maria Vieira do

Diagnóstico das alterações ambientais nos últimos 100 anos de um lago urbano da cidade de Londrina, PR / Luciane Maria Vieira do Couto.--. 2016.

139 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner.

Supervisora no exterior: Profª. Drª. Cíntia Porte.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Curitiba, 2016.

Inclui bibliografias.

1. Geoquímica. 2. Geocronologia. 3. Lagos urbanos. 4. Sedimentos (Geologia). I. Froehner, Sandro José, orient. II. Porte, Cíntia, superv. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. IV. Título.

CDD: 551.482098162



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E
AMBIENTAL
Código CAPES: 40001016021P0

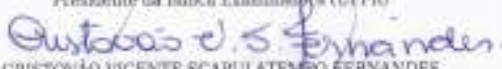
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de LUCIANE MARIA VIEIRA DO COUTO, intitulada: " **DIAGNÓSTICO DAS ALTERAÇÕES AMBIENTAIS NOS ÚLTIMOS 100 ANOS DE UM LAGO URBANO DA CIDADE DE LONDRINA, PR** ", após terem inspecionado a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

Curitiba, 05 de Outubro de 2016.


SANDRO JOSÉ FROEHNER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATIEMPO FERNANDES

Avaliador Interno (UFPR)


JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO

Avaliador Interno (UFPR)


EDSON VALMIR CORDOVA DA ROSA


LUCIA FELICIDADE DIAS
Avaliador Externo (UFPR)

*Dedico a minha filha Maria Luíza e ao meu marido Edivando por todo amor
que há em nossa família.*

*Dedico também aos meus alunos que sem perceber semearam em mim a
vontade de retornar aos estudos e a pesquisa.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar minha gratidão a Deus que me guiou e abriu as portas deste caminho e me levou ao encontro das pessoas certas e me fortaleceu em frente aos desafios encontrados nestes quatro anos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sandro Froehner, por ter aceito minha proposta de estudo na cidade de Londrina, por esta oportunidade, por sua confiança, incentivo ao doutorado sanduíche, por todas as correções durante o doutorado e apoio nas decisões desta tese. Admiro muito sua dedicação, competência e compromisso com a pesquisa.

Obrigada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, pela infraestrutura, secretaria, pelas disciplinas, professores, técnica de laboratório e alunos, por me permitirem aprender e crescer profissionalmente.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina pelo afastamento de minhas atividades docentes para capacitação doutorado em período integral, o que foi imprescindível para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Agradeço à FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-PR e à Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa concedida (Edital 11/2013) durante os anos de trabalho, e a CAPES pelo suporte financeiro durante o estágio sanduíche no período de maio a outubro de 2014 (PDSE/Processo nº 14699/13-3).

Obrigada aos membros da banca de defesa, Prof. Dr Edson Valmir Cordova da Rosa, Profa. Dra. Lucia Felicidade Dias, Prof. Dr. Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes e Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo pela disponibilidade e aceite em participar da avaliação final da tese.

Agradeço imensamente aos Professores Profa Dra. Lucia Felicidade Dias, Prof. Dr. Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes e Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo, Dr. Juan Sáñez, Prof. Dr. Miguel Mansur e Prof. Dr. André Bittencourt pelas correções e sugestões durante as avaliações de qualificação deste trabalho, auxiliando no direcionamento da tese.

Obrigada aos colegas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Prof. Dr. Edivando Vitor do Couto e Prof. Dr. Marcelo Anami, a UTFPR campus Londrina e ao Corpo de Bombeiros da cidade de Londrina por todo auxílio na coleta das amostras. Agradeço à Professora da UTFPR, Dra. Débora Cristina de Souza pelo auxílio com a estatística final do trabalho.

Agradeço a Secretaria do Meio Ambiente de Londrina por permitir a coleta de amostras no Lago do Parque Arthur Thomas, agradeço também aos órgãos e instituições: Prefeitura Municipal de Londrina, Associação Comercial e Industrial de Londrina, Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Londrina, Museu de Londrina, Departamento de Estradas e Rodagem e Sistema de Informação Geográfica de Londrina por fornecerem informações recentes e passadas da construção e desenvolvimento da cidade de Londrina, assim como fotografias e fotos aéreas.

Muchas gracias a Dra. Cinta Porte (IDAEA/CSIC), por recibirme y dar soporte a mí y a mi pesquisa. Muchas gracias a Elisabet Pérez-Albaladejo por enseñanza en el cultivo celular. Estoy muy feliz por la experiencia de vivir en Barcelona, toda la experiencia y aprendizaje del trabajo en un instituto de investigación europea y el crecimiento personal. Gracias a las chicas del lab Denise, María y Marta.

Agradeço aos colegas de laboratório Dra Juliane Rizzi por toda ajuda durante o doutorado em especial em minha chegada em Barcelona, seu apoio foi essencial nesta fase. Agradeço também aos colegas Dr. Fernando Bortolozzo, Paola e Mayara pela ajuda no preparo de amostras.

Agradeço ao amigo Engenheiro Ambiental Tiago Vieira pela ajuda na busca de informações históricas de Londrina, auxílio na elaboração de mapas e na arte do infográfico.

Por fim, tenho uma dívida de gratidão com meus familiares, primeiro com meu marido Edivando Vitor do Couto que antes de tudo, quando eu após algumas buscas frustrantes, já estava quase desistindo do doutoramento, ele encontrou este Programa de Pós-Graduação e a pessoa do Professor Sandro me indicando como uma possibilidade de desenvolvimento de tese. Edi, agradeço por seu companheirismo, lealdade, amor, carinho, paciência, incentivo e todo apoio, e também pelas horas que abriu mão de suas atividades profissionais para cuidar de nossa filha para que eu pudesse concluir esta tese.

Não tenho palavras para expressar minha gratidão e todo o meu amor. Agradeço também a sua mãe pelos dias que cuidou de nossa filha, nos dias finais da entrega da tese.

Agradeço a meus pais e meus irmãos pelo amor incondicional e por sempre me incentivarem aos estudos, agradeço ainda aos meus pais pelos dois meses de companhia na cidade de Barcelona e a minha irmã por seu incessante carinho e e por cuidar da minha companheira Nina e seus filhotes durante os seis meses que estive morando fora do país.

Agradeço aos meus avós Irene e Sebastião (*in memorian*) por me receberem em sua casa em Curitiba durante este período, foi muito bom estar mais perto de vocês. Sinto muitas saudades.

RESUMO

Ambientes aquáticos são o destino de uma grande variedade de poluentes. Compostos orgânicos e a maioria dos metais necessitam ser estudados devido a sua característica hidrofílica com a tendência de acumulação no ambiente, por serem transportados à longas distâncias e ainda pela capacidade de provocar efeitos tóxicos em organismos aquáticos. Diagnósticos da qualidade ambiental devem ser capazes de abranger o máximo de parâmetros possíveis e integrarem informações de longa data. A idade de sedimentos recentes pode ser medida pelo ^{210}Pb e associada a análise de marcadores químicos facilita o entendimento da contaminação por longos períodos de tempo, podendo ser correlacionadas as atividades antrópicas ocorridas no entorno do ambiente aquático. Enquanto que a toxicidade das concentrações de marcadores químicos pode ser medida em organismos a nível celular, citando respostas enzimáticas do hepatoma de peixes, a enzima CYP1-A, um organismo teste já conhecido é *Poeciliopsis lucida*. Além dos marcadores químicos, a análise de metais por longos períodos, resulta em respostas de geoacumulação ocasionadas por fatores externos ao ambiente e atividades antrópicas. Este trabalho avaliou os níveis de contaminação pela ocupação urbana na cidade de Londrina desde o seu estabelecimento, através da análise cronológica por ^{210}Pb , análise geoquímica, análise da geoacumulação e bioensaios *in vitro* com linhas celulares de fígado de *Poeciliopsis lucida* (PLHC-1) em extratos de sedimentos de um lago urbano. A datação dos sedimentos de testemunho identificou o período de 1914 a 2012. Para os 16 HPAs prioritários de acordo com a USEPA para monitoramento ambiental o somatório da concentração variou de 242,6 ng.g⁻¹ a 40.775,3 ng.g⁻¹. Os valores das razões entre os compostos identificaram HPAs de origem pirogênica com intervalos intercalados de HPAs de origem petrogênica em baixa intensidade ao longo dos anos de análises. Os testes de bioensaios com amostras que continham HPAs de alto peso molecular identificaram uma indução da Atividade EROD da enzima CYP1-A em PLHC-1, sugerindo conteúdo de poluentes nestes extratos. A concentração dos metais de fonte antropogênica no perfil segue a ordem: Mn>Zn>Cu>Pb>Cr>Ni. Encontrou-se altos índices de geoacumulação pelos metais Pb, Zn, Hg e Mg após a década de 50, enquanto que o Fe, V e Ti possuem origem natural, típico dos solos da região: Latossolos vermelhos com alto teor de argila. Em uma análise holística dos parâmetros, nos primeiros anos de amostragem (de 1914 a 1932) tem-se sedimentos com qualidade não afetada por atividades antropogênicas, na década de 30, as amostras se correlacionam uma vez que este é um período da construção do lago, represado no Ribeirão Cambé, e as demais amostras referentes as datas de 1940 a 2012 com HPAs e metais gerando contaminação nos sedimentos, referente as atividades do desenvolvimentos urbano, como tráfego urbano, atividades agrícolas e atividades industriais.

Palavras-chave: geoquímica, geoacumulação, PLHC-1, poluição antropogênica, testemunho, geocronologia.

ABSTRACT

Aquatic environments are the final destination of many pollutants. Organic and inorganic compounds accumulate in sediments, thus it is important to understand their transport over long distances in environment and the ability to exert toxic effects on aquatic organisms. In addition, environmental diagnostic should consider the integration of the maximum number of parameters. For example, geochronology of recent sediment cores, measured by ^{210}Pb decay. Presence of chemical markers in core sediments may be associated with human activities in the surrounding aquatic environment. While toxic effects of concentrations of chemical markers may be measured in the level cells, e.g. enzyme responses hepatoma fish, CYP1-A enzyme, a test organism is already known *Poeciliopsis lucida*. Also, metals distribution can reveal the geoaccumulation caused by factors external to the environment and human activities. This study aims to evaluate the levels of contamination by urban settlement in the city of Londrina since its establishment, through the chronological analysis ^{210}Pb , geochemical analysis, analysis of geoaccumulation and bioassays in vitro cell lines *Poeciliopsis lucida* (PLHC-1) in sediment extracts of an urban lake. The core sediment correspond to the period from 1914 to 2012. For the 16 priority PAHs USEPA, the total concentration ranged from 242.6 ng.g^{-1} to 40,775.3 ng.g^{-1} . The ratios between the compounds identified PAHs pyrogenic origin with intervals PAHs petrogenic source of low intensity over the years of analysis. The bioassay tests with samples containing high molecular weight PAHs identified a CYP1-A induction of EROD activity in the PLHC-1, suggesting content of pollutants in these extracts. The concentration of anthropogenic source of metals in the core follows the order: $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni}$. It was found high records of geoaccumulation of Pb, Zn, Hg and Mg after 1950, while the Fe, Ti and V have natural origin, typical of the region's soils: Latosols red with high clay content. In a holistic analysis of the parameters, in the years from 1914 to 1932 has sediment quality not affected by anthropogenic activities, in the 30s, the samples are correlated since this is a period the construction of the lake, in Cambé river, and other samples relating the 1940 to 2012 dates PAHs and metals contamination, concerning the activities of urban developments such as urban traffic, agricultural activities and industrial activities.

Keywords: geochemistry, geoaccumulation, PLHC-1, anthropogenic pollution, sediment core, geochronology.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1: Pilares da tese associados aos fatores do desenvolvimento socioeconômico da cidade de Londrina em um período de 100 anos, uso na avaliação da qualidade de sedimentos de testemunho. _____ 18

Figura 2: 16 Tipos prioritários de HPAs Fonte: USEPA (1996). _____ 27

Figura 3: Exemplo do destino de contaminantes dentro das células de vertebrados, as alterações podem traduzir-se em prejuízo ao organismo inteiro. _____ 33

Capítulo 2

Figura 1: Localização da área de estudo: lago do parque Arthur Thomas, Londrina, PR. _____ 41

Figura 2: Tipos de solo do município de Londrina Fonte: a autora (2015), segundo EMBRAPA, (1999). _____ 45

Figura 3: Imagens: à esquerda a entrada do parque Arthur Thomas e a direita o lago. Fonte: PML (2013). _____ 46

Figura 4: Londrina vista de cima, destaque para o Lago Arthur Thomas. Autor: Wilson Vieira (2015). _____ 47

Figura 5: Preparação das PLHC-1 a serem expostas aos extratos. Local: CSIC (2014). _____ 54

Capítulo 3

Figura 1: Valores de NT, COT, COT/NT nos sedimentos do testemunho do lago do Parque Arthur Thomas. _____ 62

Figura 2: Concentrações de COT *versus* NT nas subamostras. _____ 62

Figura 3: Granulometria das subamostras do testemunho do lago do Parque Arthur Thomas. _____ 63

Figura 4: Variação temporal da concentração de HPAS (ng.g^{-1}) no lago do Parque Arthur Thomas. _____ 64

Figura 5: Razões de HPAs usadas para identificar potenciais fontes de contaminação do lago do Parque Arthur Thomas de 1914-2012. _____ 70

Figura 6: Relação FLA/(FLA+PYR) *versus* ANT/(ANT + PHE) identifica fontes dos HPAs entre pirogênicas e petrogênicas. _____ 71

Figura 7: A via férrea chegando a Londrina, em 1935 (Fonte: José Juliani em <http://londrinahistorica.blogspot.com.br>). _____ 72

Figura 8: Construção da Usina Cambezinho (para o lago do Parque Arthur Thomas) e a barragem e casa de máquinas. Fonte: Zuliani em Museu de Londrina (2016). _____ 72

<i>Figura 9:</i> Londrina em 1949: Tabuleiro de xadrez. Fonte: Bortolotti (2007).	73
<i>Figura 10:</i> Vista panorâmica de Londrina em 1951, com o pátio ferroviário em primeiro plano com muitos vagões marca do desenvolvimento da época.	74
<i>Figura 11:</i> Fotografia aérea da cidade de Londrina, ano de 1970: Ocupação do solo na região do lago Arthur Thomas. Fonte: DER (2015).	75
<i>Figura 12:</i> Fotografia aérea da cidade de Londrina: Lago Arthur Thomas, ano: 1997.	77
<i>Figura 13:</i> Crescimento da população nos anos e aumento da frota veicular e número de indústrias no município de Londrina.	78
<i>Figura 14:</i> Relação entre a concentração de HPAs no sedimento o indicador socioeconômicos: população.	78
<i>Figura 15:</i> Mapas de evolução de arruamentos na área urbana de Londrina de 1950 a 2010, destaque a bacia hidrográfica do ribeirão Cambé. Fonte: SIGLON, a Autora (2016).	80
<i>Figura 16:</i> Uso e ocupação do solo da bacia do ribeirão Cambé.	81
<i>Figura 17:</i> Indução da CYP1-A em células de PLHC-1 expostas por 24 h a diferentes concentrações de extratos de sedimentos em diferentes datas.	85

Capítulo 4

<i>Figura 1:</i> Concentração de metais e valores de <i>Background</i> em testemunhos, exemplo: Concentração de Zn em 100 anos nos sedimentos do lago do Parque Arthur Thomas.	90
<i>Figura 2</i> Distribuição de Fe, Al, Ti e V no testemunho do lago do parque Arthur Thomas.	92
<i>Figura 3:</i> Concentrações de Cd, Cu, Hg, Pb e Zn (ppm) no testemunho do lago do parque Arthur Thomas.	93
<i>Figura 4:</i> Valores de mercúrio e carbono orgânico no testemunho.	94
<i>Figura 5:</i> Concentrações de Cr, Co, Mn, Mg e Ni no perfil do lago do parque Arthur Thomas.	96
<i>Figura 6:</i> Análise <i>Cluster</i> entre metais, dados granulométricos, COT e COT/NT.	101

Capítulo 5

<i>Figura 1:</i> Diagrama da Análise de Componentes Principais para todas as amostras e variáveis.	108
<i>Figura 2:</i> Infográfico: 100 anos de poluição antropogênica de Londrina: A histórica contada pelos sedimentos do Lago Arthur Thomas.	110

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1: HPAs prioritários segundo a USEPA e algumas propriedades físico-químicas	26
Tabela 1.2: Locais de estudos recentes dos marcadores moleculares HPA em sedimentos de testemunho no mundo	27
Tabela 1.3: Estudos da concentração e fontes de HPAs em ambientes aquáticos no Brasil.	31
Tabela 1.4: Estudos recentes de geoacumuação em sedimentos por cálculos de índices, em todo o mundo.	39

Capítulo 2

Tabela 2.1: Crescimento urbano de Londrina	44
Tabela 2.2: Escala granulométrica de Wentworth	50
Tabela 2.3: Concentração de extrato do sedimento por amostra utilizado nos testes <i>in vitro</i>	54
Tabela 2.4: Valores para os níveis de contaminação I_{geo}	55
Tabela 2.5: Fator de Enriquecimento e a qualidade dos sedimentos	56

Capítulo 3

Tabela 3.1: Amostras de picos nas concentrações no testemunho em determinada data.	66
Tabela 3.2: Matrix de correlação linear <i>Pearson</i> : HPAs e composição geoquímico	68
Tabela 3.3: Fontes de HPAs nos sedimentos do lago do parque Arthur Thomas.	82
Tabela 3.4. Indução máxima da atividade EROD (pmol/min/mg proteína) e a concentração de sedimentos requerida para induzir a resposta equivalente em 1 μm β -naphthoflavona (R_{BNF}).	86

Capítulo 4

Tabela 4.1: Valores dos metais na crosta terrestre, valores médios dos metais entre 1914 a 1930 e valores de <i>TEL</i> E <i>PEL</i> .	91
Tabela 4.2: Índice de Geoacumulação (I_{geo}) no perfil de sedimentos.	98
Tabela 4.3: Valores de Fator de Enriquecimento (FE) para os metais no perfil, utilizando o Fe como normalizador.	98
Tabela 4.4: Média dos índices de acumulação para todos os metais analisados no perfil.	99

Capítulo 5

Tabela 5.1: Extração de Componentes Principais e Variância Total Explicada.	107
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEN: Acenafteno	CRS: <i>Constant Rate of Supply</i>
AhR: <i>Ary hydrocarbon receptor</i>	Cs: Césio
Al: Alumínio	CSI: Índice de gravidade
Am: Amerício	CSIC: <i>Consejo Superior de Investigaciones Científicas</i>
ANP: Acenaftileno	Cu: Cobre
ANT: Antraceno	CWA: <i>Clean Water Act</i>
As: Arsênio	DahA: Dibenzo(a,h)Antraceno
ASTDR: <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>	DCM: Diclorometano
BaA: Benzo(a)Antraceno	DER: Departamento de Estradas e Rodagem
BaP: Benzo(a)Pireno	DMSO: Dimetilsulfóxid
BbF: Benzo(b)Fluoranteno	EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
BkF: Benzo(k)Fluoranteno	EPA: <i>Environmental Protection Agency</i>
Bghi: Benzo(g,h,i)Perileno	EROD: <i>7-ethoxyresorufin-0-deethylase</i>
BNF: Betanaftoflavona	eQsed.ml ⁻¹ : Extrato seco de sedimento por ml de solução estoque
BSA: Albumina de soro bovino	EUA: Estados Unidos da América
CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior	Fe: Ferro
Cd: Cádmio	FE: Fator de Enriquecimento
C _d : Grau de Contaminação	FLA: Fluoranteno
CF: Fator de contaminação	FLU: fluoreno
CHR: Criseno	Hg: Mercúrio
CIC: <i>Constant Initial Concentration</i>	HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Co: Cobalto	HPLC: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente	IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
COT: Carbono Orgânico Total	
Cr: Cromo	

IcP: indeno(1,2,3-cd)pireno
IND: Indeno
MDAs: Atividades Mínimas detectáveis
Mg: Magnésio
ML: Mililitro
MINEROPAR: Serviço Geológico do Paraná
MMA: Ministério do Meio Ambiente
Mn: Manganês
N: Nitrogênio
Ni: Níquel
NT: Nitrogênio Total
n.d.: Não detectável
NAP: Naftaleno
O: Oxigênio
Pb: Chumbo
PCA: Análise de Componentes Principais
PCBs: Bifenilas policloradas
PEL: *Probable Effect Level*
pH: Potencial hidrogeniônico
PHE: Fenantreno
PLHC-1: Hepatoma carcinoma de *Poeciliopsis lucida*
PML: Prefeitura Municipal de Londrina
PNIT: Parque Nacional de Itatiaia
PNJUB: Parque Nacional de Restinga de Jurubatiba
PNSB: Parque Nacional de Bocaiúva
PNSO: Parque Nacional da Serra dos Orgãos
Ppm: partes por milhão

PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
PVC: Policloreto de Vinila
PYR: Pireno
Ra: Rádio
RE: Erro Relativo
RSD: Desvio Padrão Relativo
S: Enxofre
SIGLON – Setor de Geoprocessamento de Londrina
TEL: *Threshold Effect Level*
Ti: Titânio
U: Urânio
UFPR: Universidade Federal do Paraná
UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
UTM: Universal Transverse Mercator
USEPA: *United States Environmental Protection Agency*.
VGQS: Valores Guia da Qualidade de Sedimentos
Zn: Zinco

Sumário

Capítulo 1	15
Introdução	15
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	16
1.2 HIPÓTESES	19
1.3 OBJETIVO GERAL.....	20
1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.4 ESTRUTURA DA TESE	21
1.5 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
1.5.1 PROCESSO DE SEDIMENTAÇÃO EM LAGOS E GEOCRONOLOGIA ...	22
1.5.2 MARCADORES QUÍMICOS AMBIENTAIS.....	24
1.5.3 AGENTES INDUTORES DA ENZIMA CYP1A – Indução da Atividade EROD	32
1.5.4 METAIS.....	34
1.5.4.1 Geoacumulação.....	38
Capítulo 2	40
Área de Estudo e Materiais e Métodos.....	40
2.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM.....	41
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DA ÁREA DE ESTUDO	42
2.2.1 OCUPAÇÃO DO NORTE DO PARANÁ	42
2.2.2 CIDADE DE LONDRINA	43
2.2.3 LAGO DO PARQUE ARTHUR THOMAS.....	45
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
2.3.1 MÉTODOS APLICADOS AOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	48
Capítulo 3	59
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Últimos 100 anos e a Presença de Agentes Indutores de CYP1A em Sedimentos.	59
3.1 INTRODUÇÃO	60
3.2 COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO.....	61
3.2.1 MATÉRIA ORGÂNICA.....	61

3.2.2 IDADE DOS SEDIMENTOS E COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA	62
3.3 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DE HPAs	64
3.3.1 FONTES DE HPAS	69
3.3.2 A HISTÓRIA DA CIDADE E A CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	71
3.4 PRESENÇA DE AGENTES INDUTORES DA CYP1A NOS EXTRATOS DE SEDIMENTOS	83
Indução da Atividade EROD em linhas celulares do hepatoma carcinoma do peixe <i>Poeciliopisis lucida</i> (PLHC-1).....	83
3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO	87
Capítulo 4	88
Geoacumulação e o Impacto das Atividades Antropogênicas	88
4.1 INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO	89
4.2 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DO METAIS	90
4.3 TOXICIDADE EMPÍRICA	96
4.4 IMPACTO DAS ATIVIDADES ANTROPOGÊNICAS	97
4.5.CORRELAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS E SUAS ORIGENS.....	101
4.6 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO	103
Capítulo 5	104
Integração dos Resultados	104
5.1 INTRODUÇÃO	105
5.2 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS.....	106
5.3 INFOGRÁFICO - HISTÓRIA NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTOS.....	109
Capítulo 6	113
Conclusões e Recomendações Finais	113
6.1 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS	114
REFERÊNCIAS	116

Capítulo 1

Introdução

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A qualidade dos recursos hídricos tem sido afetada ao longo dos anos por atividades antrópicas resultantes do desenvolvimento das cidades médias e grandes (VOLKMAN et al., 1992; YUNKER et al., 1993; BAUMARD et al., 1998). Por este motivo, a preocupação com a qualidade destes ambientes aumentou nas últimas décadas e práticas de monitoramento da qualidade das águas e sedimentos de rios, lagos e oceanos estão consolidadas em todo o mundo (KNAPIK et al., 2015; YAMAMOTO et al., 2016).

Todavia, monitoramentos constantes destes ambientes são dispendiosos, pois exigem sucessivas coletas, transporte, preparo e análise de amostras. A alguns anos, tem-se incluído como prática na verificação da qualidade de ambientes aquáticos a análise de sedimentos por testemunho (FOSTER et al., 1985; O'HARA et al., 1993; FOSTER e WALLING, 1994). A distribuição dos compostos de interesse pode estar relacionada aos eventos naturais e antrópicos ocorridos na bacia hidrográfica do local coletado. A geocronologia auxilia na identificação das datas de ocorrência de tais eventos. O ^{210}Pb é utilizado na datação de sedimentos recentes (APPLEBY e OLDFIELD, 1992; APPLEBY, 2000).

A análise e distribuição temporal de marcadores químicos em testemunhos pode ser usada para reconstruir fatos passados e identificar o impacto do crescimento populacional, uso do solo e o estabelecimento de cidades. (CHEN et al., 2004; VENTURINI et al., 2008; FROEHNER et al., 2010; SOUZA et al., 2011).

Um típico exemplo é a análise de compostos orgânicos persistentes, que mantém sua estrutura molecular por anos. Pode-se citar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que auxiliam na identificação de fontes potenciais da poluição ambiental causada pela emissão na queima de combustíveis fósseis, óleos e diesel, além de queimadas na vegetação para as atividades de agricultura (YUNKER et al., 1999; LEE et al., 2005; FROEHNER et al., 2012; LIU et al., 2012).

Recentemente, estudos têm avançado na integração entre a geoquímica, geocronologia e os índices do desenvolvimento urbano. Li et al. (2016), observaram que as concentrações dos HPAs nos sedimentos do Golfo Beibu, Sul da China, obtiveram correlação positiva com os indicadores socioeconômicos: consumo de energia, aumento da população e o desenvolvimento

de novos produtos. Machado et al., 2014 encontraram correlação entre a concentração dos HPAs em sedimentos de rio a evolução do número de ruas na cidade de Curitiba, PR.

Outro exemplo de análise em testemunhos está na geoacumulação por metais pesados, como o chumbo e o zinco advindos de lançamentos de efluentes industriais, chorume de resíduos domésticos, uso de pesticidas na agricultura e de emissões veiculares (FRANZ et al., 2013; CHENG et al., 2015). Índices de geoacumulação combinados a geocronologia dos testemunhos auxiliam na identificação do início e grau de contaminação do sedimento em determinada data facilitando o conhecimento da origem do contaminante (ABRAHIM e PARKER, 2008; FRANZ et al., 2013).

A geocumulação acompanhada da geocronologia também tem sido muito estudada nos últimos anos e associada as atividades do crescimento urbano, exemplos dos estudos desenvolvidos por Fugita et al., 2014, Cho et al., 2015 e Choi et al., 2015 na Ásia, que encontraram geoacumulação dos metais Zn, Pb, Cu e Cd, tendo como origem atividades industriais e o aumento do tráfego urbano em grandes cidades.

Apesar da facilidade de acesso as análises químicas de sedimentos, a resposta dos efeitos dos poluentes nos organismos aquáticos ainda é um desafio devido a complexidade da natureza dos sedimentos e a presença de diferentes classes de poluentes (FERNANDES et al., 2014). Além disso, a avaliação dos riscos por contaminação dos sedimentos não pode ser justificada apenas pela análise química, uma vez que a análise química por si só não fornece informações sobre os riscos potenciais para os organismos.

Por outro lado, bioensaios *in vitro* refletem uma estimativa da atividade biológica dos poluentes presentes nas amostras sedimentares trazendo uma resposta aos parâmetros como a toxicidade aguda, bioacumulação, efeitos endócrinos entre outros. Enquanto que, a interação de produtos químicos com a biota a nível celular faz das respostas celulares a primeira manifestação de toxicidade, sendo uma ferramenta adequada na detecção precoce e sensível as substâncias químicas (FENT, 2000).

Citando a linha de células do hepatoma carcinoma do peixe *Poeciliopsis lucida* - PLHC-1, utilizada para suportar a atividade metabólica por conter o receptor de hidrocarboneto (AhR), sendo capaz de induzir a expressão da enzima CYP1-A, quando exposta a poluentes ambientais. Teste de bioensaios em sedimentos superficiais é uma prática já consolidada (BABICH et al., 1991, THIBAUT e PORTE, 2008). Porém ensaios *in vitro* em sedimentos de testemunhos é uma inovação na avaliação da qualidade ambiental de recursos hídricos.

Este trabalho está fundamentado na integração dos seguintes procedimentos analíticos: análise geoquímica com respostas bioquímicas, análise geocronológica e índices de geoacumulação. Com a integração dos métodos, este trabalho tem como escopo a avaliação temporal da qualidade de sedimentos de um lago urbano e a agregação destes resultados com fatores do desenvolvimento socioeconômico de uma cidade recente por um período de 100 anos (Figura 1).

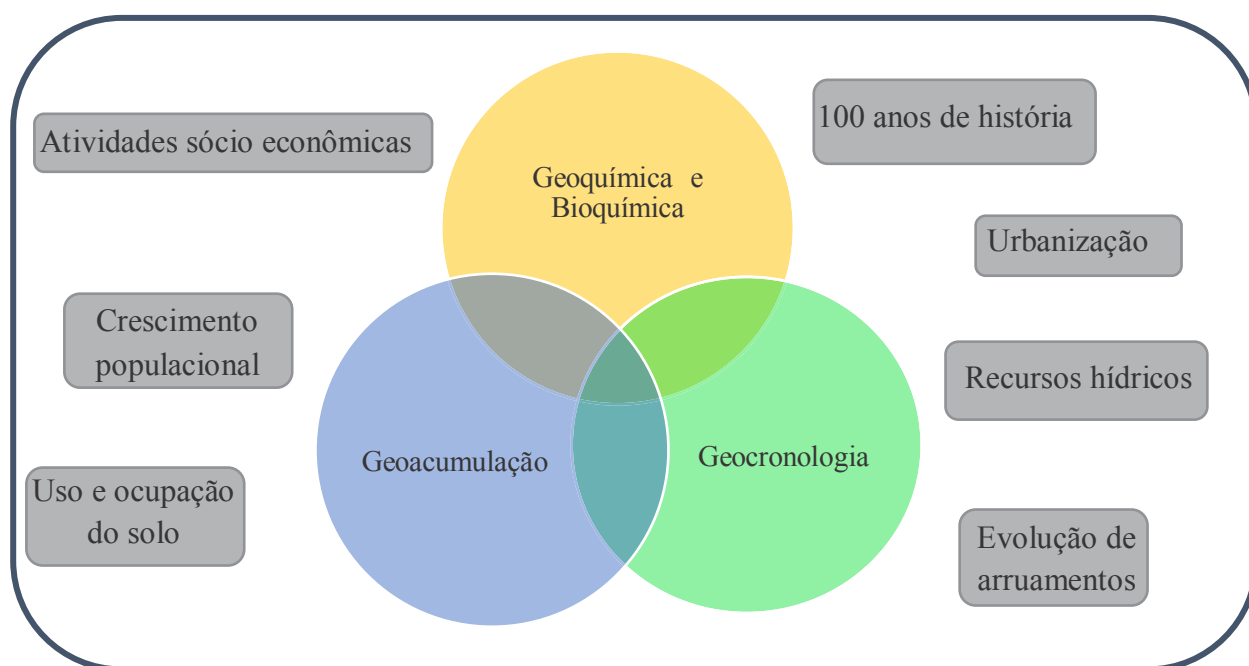


Figura 1: Pilares da tese associados aos fatores do desenvolvimento socioeconômico da cidade de Londrina em um período de 100 anos, uso na avaliação da qualidade de sedimentos de testemunho.

A cidade de Londrina é conceitualmente uma cidade média com aproximadamente 500 mil habitantes (IBGE, 2010) e 81 anos desde sua emancipação política, considerada uma boa área amostral dentro dos objetivos propostos, uma vez que até o presente momento não se tem conhecimento de estudos ambientais com tal magnitude desenvolvidos em lagos urbanos desta cidade. Desta forma este trabalho se faz relevante na função socioambiental de elucidar a poluição ambiental do lago urbano Arthur Thomas vinculada as consequências do rápido crescimento econômico da cidade nos últimos 100 anos.

1.2 HIPÓTESES

- 1) A poluição pode ser avaliada pela integração das análises: geoquímica, geocronologia e geoacumulação em sedimentos de testemunhos de lagos urbanos.
- 2) Episódios históricos do desenvolvimento sócioeconômico da cidade de Londrina podem ser relacionados com a presença de contaminantes orgânicos e metais nos sedimentos de um lago urbano entre os anos de 1914 a 2012.
- 3) Testes *in vitro* da indução da Atividade EROD em linhas celulares do hepatoma carcinoma do peixe *Poecilia latipinna* (PLHC-1) expostos a matrizes ambientais de sedimentos de testemunhos de lago urbano indicam a presença de contaminantes ambientais e consequente potencial de toxicidade do sedimento.

1.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a poluição ambiental gerada na área ocupada pelo município de Londrina desde o seu estabelecimento, pela análise cronológica da distribuição de marcadores químicos, metais e testes de bioensaios em extratos de sedimentos de um lago urbano.

1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Quantificar e avaliar a distribuição temporal e as origens de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- (ii) Quantificar e avaliar a distribuição temporal de metais e calcular índices de geoacumulação;
- (iii) Avaliar os efeitos na indução da Atividade *EROD* de linhas celulares de hepatoma carcinoma do peixe *Poeciliopsis lucida* PLHC-1 expostas a extratos de sedimentos do testemunho avaliado anteriormente;
- (iv) Integrar os resultados das análises de HPAs, metais, indução da Atividade *EROD* e a geocronologia;
- (v) Avaliar a correlação entre a distribuição dos contaminantes analisados e as atividades antrópicas desenvolvidas na cidade de Londrina entre os anos de 1914 a 2012.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Para um melhor entendimento das atividades realizadas, a tese está estruturada em 6 capítulos, descritos a seguir.

O **Capítulo 1** concentra-se na parte introdutória e revisão da literatura referente ao tema da tese. Descreve ainda a hipótese do trabalho e os objetivos propostos.

No **Capítulo 2** foi realizada uma caracterização da área de estudo, sua abrangência e os processos de coleta da amostra. Ainda neste capítulo encontra-se a exposição de todos os métodos utilizados para a conclusão dos objetivos.

O **Capítulo 3** expõe os resultados das características geoquímicas do sedimento, as concentrações dos grupos de compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), e suas origens e as respostas da Atividade EROD de linhas celulares do hepatoma carcinoma do peixe *Poeciliopsis lucida* - PLHC-1 que foram expostas aos extratos dos sedimentos contaminados por HPAs. Estes resultados foram gerados durante período de estágio sanduíche realizado no *Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC* em Barcelona, Espanha. O capítulo relata também discussões sobre resultados encontrados e sua relação com a evolução socioeconômica da cidade de Londrina, ao final apresenta conclusões parciais.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados temporais das concentrações de metais encontradas, o diagnóstico de geoacumulação no perfil de sedimentos e as correlações entre os elementos. A relação dos contaminantes encontrados com o crescimento populacional da cidade e conclusões parciais.

O **Capítulo 5** descreve uma integração holística dos resultados químicos e testes de bioensaios para os 100 anos de análise, relações estatísticas entre as décadas e a associação com acontecimentos históricos na cidade, esta integração é apresentada em forma de infográfico.

O **Capítulo 6** apresenta a conclusão da tese e aborda considerações finais.

1.5 REVISÃO DA LITERATURA

1.5.1 PROCESSO DE SEDIMENTAÇÃO EM LAGOS E GEOCRONOLOGIA

A dinâmica de um reservatório descreve que quando um rio flui através de um lago, um balanço de espécies químicas ocorre e um elemento químico introduzido a montante com determinada concentração pode ser perdido a jusante ou ficar retido nos sedimentos (Equação 1) (ALBARÈRE, 2011).

$$\frac{Mdc^i}{dt} = QC_{in}^i - QC^i - PC_{sedimento}^i \quad (\text{Equação 1})$$

Para a equação 1 tem-se: M a massa constante de água; Q a vazão com mesmo valor a montante e a jusante; C_{in}^i , a concentração do elemento i introduzido a montante e P a taxa de sedimentação.

Os processos de reatividade do elemento em relação a sedimentação, tempo de residência no lago, advecção e difusão, processos externos como a dragagem e ressuspensão definem os sedimentos lacustres como grandes armazenadores e transportadores de nutrientes e contaminantes ambientais (*CONTAMINATED SEDIMENTS IN EUROPEAN RIVER BASINS*, 2004).

Neste sentido os sedimentos são a memória da bacia de drenagem na qual o sistema aquático está inserido, constituem verdadeiros arquivos de informações geoquímicas (MOZETO, 2006) e são chamados de ecossistemas sentinelas (CARPENTER e COTTINGHAM, 1997). Para o conhecimento da idade de sedimentos recentes ou qual a época da deposição sedimentar, utiliza-se o ^{210}Pb .

O ^{210}Pb é parte intermediária do decaimento natural do ^{238}U em uma série que termina no ^{206}Pb estável. ^{222}Rn que reflete da superfície da terra é responsável pelo ^{210}Pb presente na atmosfera, cuja remoção ocorre principalmente por precipitação. O ^{210}Pb atmosférico retornando à superfície da terra tem sido chamado de excesso de ^{210}Pb , enquanto que ^{210}Pb resultante da decaimento do ^{238}U de rochas, solos, minerais e sedimentos tem sido denominado suportado (*in situ* produzido) (BONOTTO E VERGOTTI, 2015). O ^{210}Pb é um radionuclídeo

de partícula reativa rapidamente removido da coluna de água por meio de adsorção em partículas e superfície (matéria orgânica, ou óxidos Fe-Mn). Devido ao chumbo atmosférico, numerosos estudos têm utilizado o ^{210}Pb (com tempo de meia vida de 22,33 anos), como cronômetro para acumulação de sedimentos e mistura em lagos, estuários, pântanos, e zonas costeiras. O método é confiável, geralmente para intervalos de deposição até 150 anos (ver, por exemplo, APPLEBY E OLDFIELD, 1992; APPLEBY, 2000; SANTACHI et al., 2001; SAN MIGUEL et al, 2003, 2004; JWEDA E BASKARAN, 2011). No Brasil, a cronologia derivada pelo ^{210}Pb tem sido desenvolvida em lagos, rios e na área costeira (GODOY et al., 1998; SANDERS et al., 2006 e MACHADO et al., 2014).

A cronologia da sedimentação ou geocronologia e a determinação da massa de acumulação são importantes para a compreensão dos processos atuais e/ou a re-construção de cenários passados (APPLEBY e OLDFIELD, 1978,1992). Radionuclídeos são ferramentas poderosas que podem fornecer informações sobre as conexões entre processos físicos, químicos, sedimentológicos, biológicas e as interações antropogênicas (NOLLER et al., 2000, DELBONO et al., 2016).

Nos modelos de datação por ^{210}Pb , que acumula nos sedimentos e sofre decaimento, em uma situação ideal e sem perturbação, a concentração de ^{210}Pb na profundidade é entendida como descrito na Equação 2:

$$P(x) = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda x}{V}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde P_0 é a concentração de ^{210}Pb na superfície no tempo $t = 0$, λ é a constante de decaimento do ^{210}Pb ($0,03114 \text{ y}^{-1}$) e V é a velocidade da sedimentação baseada em uma medida exponencial de ^{210}Pb , $P(x)$ com profundidade x (CARROLL et al., 1995). Dois modelos da geocronologia por ^{210}Pb são tradicionalmente usados: O modelo *Constant Rate of Supply* (CRS) e o modelo *Constant Initial Concentration* (CIC) (GOLDBERG, 1963; APPLEBY e OLDFIELD, 1978).

O modelo CRS é baseado na suposição de que o ^{210}Pb não suportado é fornecido ao sedimento a uma taxa constante no tempo, a concentração inicial de ^{210}Pb no sedimento e a taxa de fluxo são variáveis. O modelo CIC é baseado na suposição de a constante de concentração inicial de ^{210}Pb não suportado na amostra de sedimento e na constante de taxa de influxo no sedimento e está comprometido com a taxa de sedimentação variável (GOLDBERG, 1963;

CROZAZ et al., 1964; APPLEBY e OLDFIELD, 1978). O modelo CIC geralmente é utilizado para dar suporte aos resultados do CRS (NOLLER et al., 2000).

A geoquímica utiliza da geocronologia por ^{210}Pb em estudos da história da sedimentação de amostras recentes, tornando-se possível observar os perfis de concentração de marcadores químicos os quais podem ser associados ao período de sedimentação (GALE et al., 1995; GATTI, 1997; GATTI et al., 1999; CAZOTTI, 2003).

1.5.2 MARCADORES QUÍMICOS AMBIENTAIS

A composição molecular da fração lipídica da matéria orgânica do sedimento fornece informações úteis sobre as fontes e as alterações diagenéticas da matéria orgânica. Os lipídios são a fração da matéria orgânica que podem ser isolados por solvente orgânico (MEYERS e ISHIWATARI, 1993). Marcadores químicos são moléculas orgânicas que não sofreram alterações significativas na sua estrutura química original apesar dos processos biológicos ou geoquímicos a que foram submetidas.

A investigação de testemunhos pela composição de marcadores químicos nas últimas décadas teve como objetivo não só a análise da evolução da poluição e degradação de um determinado local, mas também o entendimento das mudanças ocorridas a fim de reconstruir cenários e eventos geológicos ocorridos há muitos anos (FROEHNER et al., 2010; MACHADO et al., 2014).

Cita-se como exemplos: o entendimento e estudo da era Glacial e Interglacial que podem ser observados pela distribuição de n-alcenos, esteróis, ácidos orgânicos e álcoois de cadeia longa. Kawamura et al. (1987) e Holtvoeth et al. (2010) descobriram que as distribuições de n-alcenos de origem algal se esgotaram em relação aos hidrocarbonetos nos sedimentos do lago Haruna, Japão. A presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi associada a produtos do petróleo e queima de vegetação nos sedimentos do rio Barigui, Curitiba (FROEHNER et al., 2010).

Os grupos desses marcadores mais estudados podem ser divididos em acíclicos, cíclicos e aromáticos e são considerados como uma fonte de obtenção de informações sobre mudanças climáticas, poluição ou qualquer evento de relevância histórica (SOUZA, 2011). Por exemplo, os lipídios encontrados em amostras de sedimentos mostram mudanças ambientais ocorridas, como a composição carbônica, fitoplanctônica e zooplantônica. (VILLANUEVA et al., 1998;

ZIMMERMAN e CANUEL, 2002) e as concentrações elevadas de ácidos graxos em sedimentos são correlacionadas com a eutrofização na coluna de água (GRIMALT et al., 1991).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos que possuem dois ou mais anéis benzênicos condensados, podendo também apresentar anéis com menos de seis carbonos. Com exceção dos constituídos por dois anéis aromáticos, os HPAs são caracterizados pela baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$), variando de 3,37 a 6,84, caracterizando sua lipofilicidade, podendo ser utilizados como marcadores de exposição (MEADOR et al., 1995; PALETTO et al., 2008; EL NEMR et al., 2016). Os HPAs com alta massa molar podem estar mais fortemente adsorvidos nos sedimentos (PEDROZO et al., 2006).

Os HPAs de baixo peso molecular são degradados mais facilmente, com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) no sedimento de 9 a 32 dias para naftaleno e fluoreno, respectivamente, enquanto os de alto peso molecular são mais persistentes, com ($t_{1/2}$) de 1,3 anos até 9,6 anos para antraceno e benzo(g,h,i)perileno, respectivamente (NETTO et al., 2000; ALMEIDA et al., 2007). Do contrário, a volatilidade diminuiu com o aumento do peso molecular, podendo os compostos mais leves serem encontrados na atmosfera, tanto na fase gasosa quanto adsorvidos no material particulado e, dessa forma, serem transportados a longas distâncias.

Existem mais de cem diferentes HPAs, porém dezesseis tipos de HPAs são considerados poluentes prioritários para monitoramento ambiental segundo o CWA (do inglês, *Clean Water Act*) da EPA (do inglês, *Environmental Protection Agency*), são eles: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-c,d]pireno (Tabela 1.1, Figura 2) (ASTDR, 1995). Destes, sete são considerados pela USEPA como carcinogênicos ao homem: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e o indeno[1,2,3-c,d]pireno (BOJES e POPE, 2007). Os HPAs são os marcadores químicos mais utilizados em estudos de sedimento em testemunhos em todo o mundo, a Tabela 1.2 apresenta a relação de estudos recentes do HPAs no mundo (em ordem decrescente).

Tabela 1.1: HPAs prioritários segundo a USEPA e algumas propriedades físico-químicas.

COMPOSTO	NÚMERO DE ANÉIS	PESO MOLECULAR (g/mol)	SOLUBILIDADE (mg/L)
Naftaleno	2	128,17	31
Acenafteno	3	154,21	3,8
Acenaftaleno	3	152,20	16,1
Antraceno	3	178,23	0,045
Fenantreno	3	178,23	1,1
Fluoreno	3	166,22	1,9
Fluoranteno	4	202,26	0,26
Benzo(a)antraceno	4	228,29	0,011
Criseno	4	228,29	0,0015
Pireno	4	202,26	0,132
Benzo(a)Pireno	5	252,32	0,0038
Benzo(b)Fluoranteno	5	252,32	0,0015
Benzo(k)Fluoranteno	5	252,32	0,0008
Dibenzo(a,h)antraceno	6	278,35	0,0005
Benzo(g,h,i)Perileno	6	276,34	0,00026
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	6	276,34	0,062

Fonte: Adaptado de Azevedo, Araújo e Silva, 2013.

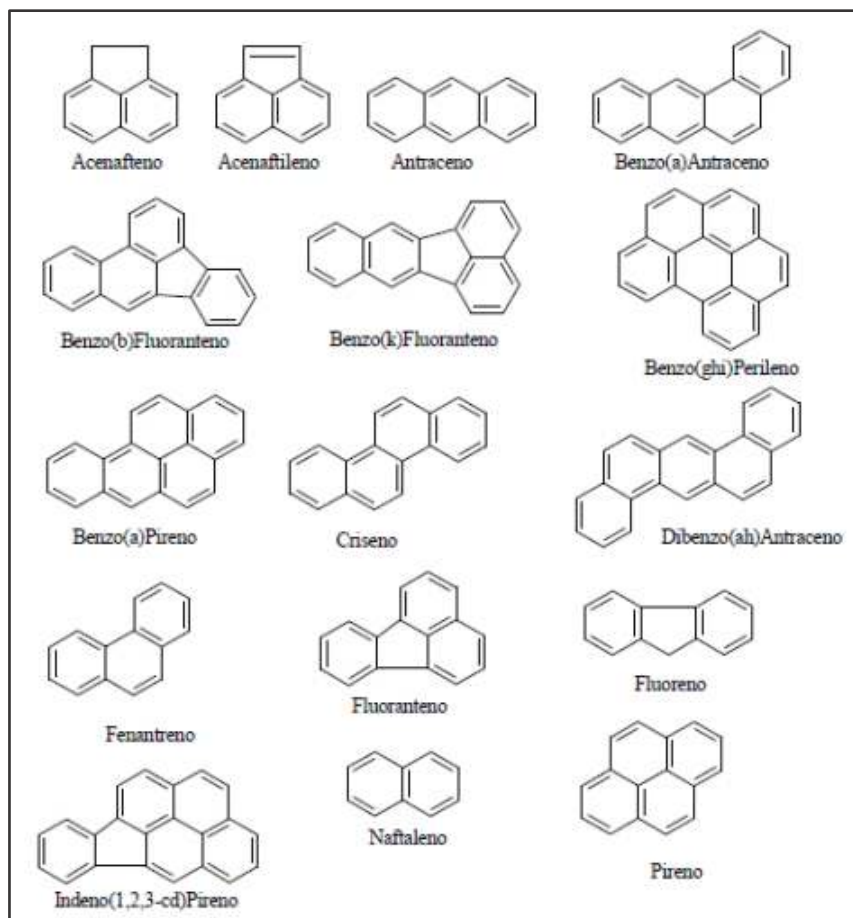


Figura 2: 16 Tipos prioritários de HPAs. Fonte: USEPA (1996).

Tabela 1.2: Locais de estudos recentes dos marcadores químicos: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos de testemunho no mundo.

Área de Estudo	Autores
Reservatório Shilianghe, leste da China	Zhang et al., 2016
Solos das florestas da Alemanha	Aichner <i>et al.</i> , 2015
Golfo de Beibu, Sul da China	Li et al., 2016
Lago urbano Lunegardsvannet, na Noruega ocidental	Andersson <i>et al.</i> , 2014
5 lagos do Oeste da China	Guo <i>et al.</i> , 2010, Xu <i>et al.</i> , 2014
Estuário Old Yellow, China	Yuan <i>et al.</i> , 2014
Lago Vossoroca, Brasil	Sáñez <i>et al.</i> , 2013
Lago Lianhuan, nordeste da China	Sun, 2013
Rio Liangtan, sudeste da China	Liu <i>et al.</i> , 2012
Lago tropical no Golfo do México	Ruiz-Fernández <i>et al.</i> , 2012
Oceano Ártico	Yunker <i>et al.</i> , 2011
Estuário de Santos, Brasil	Martins <i>et al.</i> , 2011

(continua) Área de Estudo	Autores
Mar Bohai, China	Hu <i>et al.</i> , 2011
Porto de Naples Itália.	Feo <i>et al.</i> , 2011
Lago Lianhuan, China	Sun <i>et al.</i> , 2011
Estuário de Guaratuba, Brasil	Pietzsch <i>et al.</i> , 2010.
Lago Qinghai, Plato Tibetano	Wang <i>et al.</i> , 2010
Reservatório Feitsui, Taiwan	Fan <i>et al.</i> , 2010
Baía Daya, Sul da China	Yan <i>et al.</i> , 2009
Lago Nansi, China	Li <i>et al.</i> , 2009
Manguezal de Fortaleza, Brasil.	Cavalcante <i>et al.</i> , 2009
Rio Morava, República Tcheca	Bábek <i>et al.</i> , 2008
Golfo da Tailândia	Boonyatumanond <i>et al.</i> , 2007
Lago montanhoso Andean no Sul do Chile.	Barra <i>et al.</i> , 2006
Mar da China – plataforma continental	Guo <i>et al.</i> , 2006
Lago Laja, Andes do Chile	Quiroz <i>et al.</i> , 2005.
Lago em Osaka, Japão	Moriwaki <i>et al.</i> , 2005
Lagos nos Pirineus, Europa	Grimalt <i>et al.</i> , 2004
Rio e estuário Pearl	Bixian <i>et al.</i> , 2001

Os estudos de monitoramento das concentrações de HPAs em ambientes aquáticos determinam a origem dos compostos pela estrutura molecular. Os HPAs constituídos por até três anéis aromáticos, alquilsubstituídos com ou sem heteroátomos (O, S, N), como naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, geralmente são associados do petróleo e derivados, sendo denominados petrogênicos (os de baixo peso molecular). Enquanto que, os HPAs com mais de três anéis em sua estrutura molecular e baixo grau de alquilação são principalmente originados por combustão e denominados pirogênicos (possuem alto peso molecular) (BOONYATUMANOND *et al.*, 2007).

Os HPAs estão presentes no ambiente por fontes domésticas, móveis, industriais, agrícolas e de origem natural (RAVINDRA *et al.*, 2008). Nas emissões domésticas estão a combustão da madeira, óleo ou carvão e são observadas em áreas urbanas. As fontes móveis incluem as emissões de todos os tipos de veículos, em áreas urbanas as emissões veiculares possuem grande contribuição. O processamento do alumínio, do cimento, a incineração de resíduos e as indústrias petroquímicas contribuem com grande parte das fontes industriais de HPAs. A atividade de queima de resíduos da agricultura e a queimada de vegetação são as

emissões de HPAs mais difíceis de quantificar. Como fontes naturais (são a minoria) estão as queimadas naturais, erupções vulcânicas e poeira cósmica (AZEVEDO et al., 2002; HAUGLAND et al., 2008; JENSEN et al., 2011; ANDERSSON et al., 2014; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2016).

Em relação as fontes móveis, os caminhões a diesel são as principais fontes de HPAs de baixo peso molecular e veículos a gasolina são as principais fontes de HPAs de maior peso molecular, tais como benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno (MIGUEL et al., 1998). A combustão de óleo está associada a concentrações elevadas de HPAs mais voláteis (120 ng/m^3), como fluoreno, fluoranteno e pireno, em conjunto com níveis moderados de compostos de maior peso molecular, como benzo(b)fluoranteno e indeno (1,2,3-cd)pireno (AZEVEDO, ARAÚJO e SILVA, 2013). Fenantreno, fluoranteno e pireno foram identificados por Azimi et al. (2005) como os compostos mais abundantes, confirmando a origem pirogênica de compostos aromáticos na deposição atmosférica.

Na investigação das fontes antropogênicas de HPAs diversos autores utilizam-se das razões entre os compostos para a identificação das origens pirogênicas e petrogênicas:

- $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$ (MACHADO et al., 2014, PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2016, LI et al., 2016).
- $\text{INDP}/(\text{INDP} + \text{Bghi})$ (YUNKER et al., 2002, PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2016, LI et al., 2016).
- $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{CHR})$ *versus* $\text{FLA}/(\text{FLA} + \text{PYR})$ (ANDERSSON et al., 2014, MACHADO et al., 2014, PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2016, LI et al., 2016).
- PHE/ANT (EL NEWRS et al., 2016).
- FLU/PYR (EL NEWRS et al., 2016);
- $\text{FLU}/(\text{FLU} + \text{PYR})$ (YUNKER et al., 2002, EL NEWRS et al., 2016, ANDERSSON et al., 2014; MACHADO et al., 2014).
- $\text{FLU}/(\text{FLU} + \text{FHE})$ (EL NEMRS et al., 2016).

➤ AN/178 e BaA/228 (YUNKER et al., 2002).

Em estudos da concentração de HPAs em sedimentos fatores como a granulometria e a concentração de carbono orgânico total devem ser considerados. Segundo Baumard et al. (1998); Kim et al. (1999); Medeiros & Bicego (2004) e Froehner et al. (2012) existem correlações positiva entre o aumento da concentração de HPAs e valores de carbono orgânico total, o mesmo é identificado em amostras com alta porcentagem de silte e argila, que por serem partículas menores, os compostos hidrofóbicos são adsorvidos com maior facilidade. Ainda, a análise de contaminantes orgânicos em testemunhos auxiliam na identificação da taxa de sedimentação, das mudanças de processos diagenéticos, além da poluição antropogênica em rios, nas construções de reservatórios e barragens (BIGUS et al., 2014).

Estudos de HPAs em testemunhos de sedimentos de lagos tem sido conduzido por: Jung et al. (2008); Guo et al. (2010), Itoh et al. (2010); Guo et al. (2011) e Yang et al. (2011). No Brasil tem-se estudos de HPAs em diferentes ambientes aquáticos por análise de sedimentos superficiais e de testemunhos, como exposto da Tabela 1.3.

Tabela 1. 3: Estudos da concentração e fontes de HPAs em ambientes aquáticos no Brasil.

ÁREA DE ESTUDO	DATA	FONTES DOS HPAS	AUTORES
Estuário da Costa de Santos, SP, Brasil.	<1963–2002	1960–1970: Aumento da concentração de HPAs, relacionado aos tempos de ouro da atividade industrial no Estuário de Santos. Década de 1970: Diminuição de HPAs relacionado ao baixo consumo do combustível fóssil e possível crise do petróleo no mundo. Década de 1980: Aumento de HPAs, relacionado ao aumento de indústrias na região. Década de 1990: Diminuição da poluição devido ao controle pela legislação.	Martins et al. 2011.
Rios Coco e Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.	50cm	HPAs de origem pirogênica, queima da madeira e petróleo.	Cavalcante et al., 2009.
Rio Barigui, Curitiba, PR, Brasil	1840-2011	1855-1920: Queima da vegetação 1920- 1940: Mistura de fontes de biomassa e combustão do petróleo. 1940-2011: Fontes de combustão e derivados de petróleo.	Machado et al., 2014
Canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil.	1999	HPAs de fontes petrogênicas e pirogênicas localizados na parte central e Norte do Canal.	Medeiros e Bicego, 2004
Canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil.	2009	Baixa <i>input</i> antropogênico e significativa contribuição de processos de combustão.	Silva & Bicego, 2010.
Lagoa dos Patos, RS, Brasil.	1997	HPAs advindos de descargas industriais (distribuidor de petróleo e refinaria), atividades de navegação e esgoto de emissários.	Medeiros et al., 2005
Parque Nacional de Bocaiúva, (PNSB), Serra dos Orgãos (PNSO) e Itatiaia (PNIT), Serra do Mar e Serra da Mantiqueira e Parque Nacional de Restinga de Jurubatiba (PNJUB), Brasil.	2002-2004	Altas concentrações de Fenantreno nos 4 Parques devido a síntese biogênica, fontes petrogênicas, (proximidade de rodovias e cidades próximas). Fontes pirogênicas de HPAs devido a queimadas na atividade agrícola e queima de resíduos.	Meire et al., 2008
Estuário da Baía de Guaratuba, PR, Brasil.	1935-2005	HPAs de petróleo de alto peso molecular	Pietzsch, et al., 2010
Reservatório Vossoroca, PR, Brasil.	50cm	HPAs de fontes pirogênicas	Sanchez et al., 2013
Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.	2002	HPAs de fontes petrogênicas e pirogênicas.	Silva et al., 2007

1.5.3 AGENTES INDUTORES DA ENZIMA CYP1A – Indução da Atividade EROD

Fígados de peixe são altamente sensíveis a exposição de poluentes, por isso a histopatologia do peixe é um indicativo da saúde geral do peixe e dos níveis de toxicidade a xenobióticos, carcinogênicos e a poluição urbana em ambientes aquáticos. A relação entre as histopatologias em fígados de peixes e a exposição a contaminantes persistentes ambientais é estudada em larga escala (SCHWAIGER et al., 1997; TEH, 1997; SCHMIDT-POSTHAUS et al., 2001; HANDY et al., 2002).

Dados de pesquisas mostram correlações positivas entre a concentração de diferentes hidrocarbonetos, alguns metais e outros elementos e as lesões no fígado desses animais (KOHLER, 1990; MYERS et al., 1992). Um estudo realizado por Stehr et al., (2004) em Vancouver, Canadá, demonstrou a ocorrência de lesões toxico-hepáticas em peixes e obteve correlação positiva com concentrações de HPAs em sedimentos.

As reações hepáticas de peixes ocorrem a partir da expressão da enzima CYP1-A (da família das enzimas CYPs do citocroma P-450 monoxigenase) induzida pela exposição a específicos contaminantes ambientais incluindo furanos, dioxinas, HPAs e PCBs. A enzima CYP1-A está presente na maioria dos animais e vegetais e a resposta da indução é medida por um receptor a nível intracelular (AhR em inglês *Ary hydrocarbon receptor*). Devido a interação específica que o receptor requer para a ativação da indução da CYP1-A, esta resposta bioquímica pode ser usada extensivamente como biomarcador de exposição de peixes a contaminantes (HAHN, 2002; VANDER OOST et al., 2003) podendo ser usado em estudos de monitoramento (BEHRENS e SEGNER, 2005).

Uma forma de avaliar as reações hepáticas está na medição da indução da CYP1-A medida como catálise da Atividade EROD (do inglês: *7-ethoxyresorufin-O-deethylase*), avaliada no fígado porque a expressão CYP1-A é mais alta neste órgão. A CYP1-A é induzida em vários tipos de células do fígado e as células apresentam diferentes respostas de indução a contaminantes.

Embora muitos estudos com biomarcadores têm sido feitos para verificar alterações na morfologia de células do fígado para conhecer os efeitos carcinogênicos, poucos estudos relatam as respostas bioquímicas (atividade EROD hepática) para quantificar as mudanças celulares causadas pela exposição do peixe a poluentes (HUGLA e THOME, 1999). Se a Atividade EROD pode ser usada para quantificar danos hepatocitológicos, então, medir a Atividade EROD pode indicar não somente a exposição ao poluente, mas também efeitos

biológicos adversos, por este motivo, testes bioquímicos a nível celular são os mais utilizados para detectar biomarcadores expostos a poluentes ambientais. A Figura 3 mostra o destino de um contaminante nas células, alcançando os tecidos, órgãos, por fim todo o organismo animal.

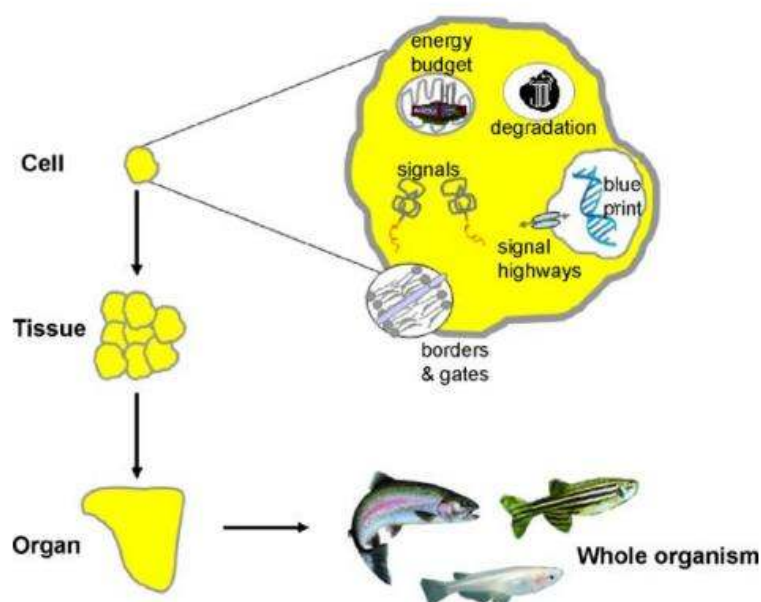


Figura 3: Exemplo do destino de contaminantes dentro das células de vertebrados, as alterações podem traduzir-se em prejuízo ao organismo inteiro. Fonte: Schirmer (2006).

Testes em linhas celulares permanentes (PLHC-1), derivado de (*Poeciliopsis lucida*), são um exemplo da utilização de hepatoma carcinoma, demonstrado para suportar atividade metabólica e por conter um receptor de hidrocarboneto aromático ativo (AhR) (BABICH et al. 1991). Esta linha celular tem a capacidade de induzir a atividade da enzima CYP1A após exposição a poluentes ambientais em formas de dioxinas, fármacos e as matrizes ambientais de sedimentos (HAHN et al, 1993, 1996; HUUSKONEN et al, 2000; JUNG et al., 2001; THIBAUT e PORTE, 2008), sendo a indução da CYP1A um dos biomarcadores mais sensíveis a presença de HPAs (HUUSKONEN et al., 2000).

Devido as características citadas de linhas celulares PLHC-1, estes testes *in vitro* já são usualmente utilizados na análise da qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos. Fernandes et al. (2014) caracterizaram a qualidade ambiental de sedimentos dos estuários Guadiane e Arade (Portugal) utilizando entre diferentes testes em bioensaio, a indução da atividade EROD de células PLHC-1 e obteve uma maior Atividade EROD na região portuária do estuário, local com alta concentração de HPAs, o mesmo foi observado por Pérez-Albaladejo et al., (2016) em sedimentos do Mar Adriático, com alta concentração de HPAs de alto peso molecular.

Willet et al, (2001) observaram também uma indução significativa da CYP1-A em extratos de sedimentos contaminados por Benzo(a)Pireno e uma inibição causada pela presença do fluoranteno. Fent e Batscher (2000) já haviam testado a Atividade EROD em extratos de sedimentos contaminados por HPAs e observaram que nenhuma indução ocorreu em presença do benzeno e do naftaleno, enquanto que o antraceno, acenaftaleno, benzo(g,h,i) perileno e fluoreno apresentaram mínima indução EROD a baixas concentrações, também baixa indução da Atividade EROD com altas concentrações de fluoranteno. As pesquisas citadas foram desenvolvidas com extratos de sedimentos de superfície de ambientes aquáticos.

1.5.4 METAIS

Os metais pesados são de grande significado ecológico pois não são removidos da água como resultado da autopurificação e se acumulam nos reservatórios entrando na cadeia alimentar. A maioria deles tem efeitos tóxicos sobre organismos vivos, quando ultrapassam determinada concentração (NUREMBERG, 1984, GHREFAT et al., 2006). A elevação dos níveis de metais em um reservatório é mostrada principalmente por um aumento das concentrações no sedimento de fundo. A sua ocorrência em ambiente resulta principalmente de atividades antrópicas. Além disso, processos naturais, tais como erosão das rochas e as atividades vulcânicas desempenham um papel notável no enriquecimento de reservatórios com metais pesados (GHREFAT et al., 2006).

Nos sedimentos, as partículas finas são responsáveis pelo acúmulo da maior fração de metais. As condições de pH e de potencial redox podem afetar a distribuição dos metais dissolvidos, por isso os sedimentos têm sido amplamente utilizados como rastreadores das fontes de contaminação por metais (SOARES et al.; 1999; OLIVEIRA et al.; 2009).

Os metais pesados estão presentes nos cursos d'água como resultado de lixiviação química de rochas, drenagem urbana e a descarga de efluentes domésticos e industriais, atividades agrícolas e atividades de mineração. A seguir estão listadas as principais fontes antrópicas específicas para cada metal analisado na pesquisa.

(i) Chumbo (Pb)

O chumbo tem como principal fonte as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica,

em especial fontes móveis, são fontes significativas indiretas de chumbo encontrado no ambiente aquático.

Até aproximadamente 1970, quase toda a gasolina utilizada no mundo continha chumbo e, em muitos casos, em concentrações acima de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$. Desde o início dos anos 70, tem-se um contínuo movimento para a diminuição do chumbo na gasolina. Alguns países eliminaram o chumbo na gasolina completamente: Áustria, Alemanha, Japão, Canadá e EUA. No Brasil, ainda que não haja legislação específica que proíba o tetraetila de chumbo, como aditivo na gasolina, a partir de 1993 seu emprego tornou-se totalmente dispensável, quando através da Lei nº 7.823/93, ficou estabelecida a obrigatoriedade de se utilizar 22% de etanol como aditivo na gasolina (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

(ii) Cádmi

As fontes antrópicas de cádmio podem ser relativas às atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (ex. baterias de Ni-Cd, pigmentos, estabilizadores de produtos de policloreto de vinila - PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, automóveis, ligas de cádmio e componentes eletrônicos); ou fontes inadvertidas, onde o cádmio é o constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo e madeira) cimento e fertilizantes fosfatados (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

O lixo urbano contém cádmio proveniente da parte orgânica do lixo e do chorume não tratado, que é lançado em corpos receptores ou penetra no solo. Hoje, o consumo do cádmio e o seu uso têm variado muito. Além disso, a utilização em baterias tem superado os usos mais tradicionais como pigmentos, estabilizadores e recobrimentos. O consumo de cádmio no Ocidente tem a seguinte origem: 70% em baterias, 13% em pigmentos, 8% em recobrimento, 7% em estabilizantes e 2% em ligas. Componentes eletrônicos configuram também outra forma de utilização (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

(iii) Cobre (Cu)

As fontes antrópicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos

municipais. Outras fontes de menor importância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizantes, algicida, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos). Ligas metálicas contêm cobre, como o latão e o bronze. A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem, também são fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo desses processos (OLIVEIRA, 2007).

(iv) Níquel (Ni)

Os óleos combustíveis e o resíduo de incineradores contribuem com mais de 70% do níquel de fontes antrópicas, o que é seguido pela mineração e pelo refino do metal. Seguindo a emissão global de níquel por atividades antrópicas tem-se: resíduo da combustão de óleo, combustão de óleo combustível, mineração e refino do níquel, produção de aço, gasolina e combustão de óleo diesel, queima de carvão vegetal, incineração de lodo de esgoto e da liga de cobre-níquel (OLIVEIRA E MARINS, 2011).

(v) Zinco (Zn)

O zinco tem origem no meio ambiente pela produção de latão, bronze e outras ligas, manufatura de metais galvanizados, de peças de máquinas, borracha, tinta, baterias, alguns tipos de vidro, cerâmicas e corantes. Uma das principais fontes de contaminação de zinco na agricultura é a utilização agrícola do lodo de esgoto. Neste tipo de matriz, o zinco encontra-se em concentrações 100 a 200 vezes superior à de cádmio.

As indústrias que mais lançam zinco no meio hídrico são as metalúrgicas, de galvanoplastia, de tintas e inseticidas, farmacêuticas, de produtos luminescentes e de fibras. Pode ainda chegar ao meio aquático através de rejeitos da atividade de mineração e de efluentes domésticos não tratados (OLIVEIRA e MARINS, 2011). De origem natural, nos sedimentos a concentração média é de 95 ppm. Em geral, os solos contêm zinco residual oriundo de rochas alteradas, e, devido à baixa solubilidade deste metal, suas concentrações nos solos são baixas (WEDEPOHL, 1995).

(vi) Cromo (Cr)

Em relação aos ambientes aquáticos, as principais fontes antropogênicas do cromo são as operações de galvanoplastia, indústria de tingimento de couro e manufatura de tecidos. A deposição de partículas de cromo presente no ar atmosférico é também uma fonte de exposição significativa.

As principais fontes do cromo são: combustão de óleo (petróleo); manufatura do aço e ferro, incineração de resíduos: municipal e borra de água de esgoto; produção de cimento; emissão de cromo lançado no ecossistema aquático por resíduos de água residencial e produção de manufaturados (metais, produtos químicos, polpa e papel e produtos de petróleo); agricultura e lixo de alimentos, esterco e lixo de animais, corte de árvores e outros lixos de madeiras, fertilizantes, turfa de agricultura e uso de combustíveis (AZEVEDO E CHASIN, 2003).

(vii) Manganês (Mn)

O manganês antropogênico é encontrado em fertilizantes, fungicidas e rações. Uso em baterias e ligas metálicas como as de: cobre, zinco, alumínio, estanho e chumbo. Como agente de secagem de pintura, agentes oxidantes para corantes e aromatizantes e agentes de vedação, aplicações no tratamento de água, equipamentos de controle da poluição do ar e aditivos de combustão (CETEM, 2008).

(viii) Mercúrio (Hg)

No meio urbano pode-se destacar como fontes de mercúrio os resíduos dos termômetros que contém o mercúrio e também barômetros, e resíduos de clínicas odontológicas. O mercúrio também é frequentemente encontrado nos fungicidas, fármacos, em tintas anti-incrustantes usadas em embarcações, na indústria de PVC e na garimpagem de ouro (BAUMGARTEN E POZZA, 2001).

(ix) Magnésio (Mg)

O Magnésio é o metal mais leve usado e produzido em escala comercial é o oitavo elemento mais abundante, correspondendo a 2% em massa da composição da crosta. Na natureza, este metal alcalino terroso nunca é encontrado na forma metálica, somente na forma de compostos como carbonatos, silicatos, sulfatos, cloretos, etc. Pode ser encontrado em mais de 60 minérios diferentes. Fontes antropogênicas: ligas metálicas, peças de carros, tintas e óleos (CETEM, 2008).

1.5.4.1 Geoacumulação

Na avaliação do nível de contaminação do sedimento por metais é preciso estabelecer uma amostra de referência ou valores chamados *background*. Dois métodos são considerados, em primeiro lugar, o uso de valores médios da crosta terrestre como referência de concentrações dos elementos (WEDEPOHL, 1995), enquanto que o segundo método busca estabelecer uma linha de base local, ou metal de referência, através da análise de sedimentos locais não afetados pela atividade antropogênica, podendo ser uma mesma área em tempos diferentes de análise (SALOMONS e FORSTNER, 1984; ABRAHIM e PARKER, 2008).

Índices de geoacumulação e valores de fator de enriquecimento são largamente utilizados em estudos da acumulação de metais em sedimentos, estes índices auxiliam no entendimento dos níveis de poluição por determinado metal, podendo desta forma construir uma linha de evolução de acumulação por estes elementos (SOARES et al.; 1999; ZHANG & LIU; 2002; FENG et al., 2004; CHO et al.; 2015 e PEJMAN et al.; 2015). A Tabela 1.4 descreve exemplos de estudos de índices de geoacumulação dos metais em sedimentos de testemunhos.

Ainda, valores empíricos de toxicidade pelos metais são utilizados a fim de apresentar possíveis efeitos adversos aos organismos expostos ao elemento: *Threshold Effect Level* – TEL, valores abaixo dos quais efeitos tóxicos à biota são improváveis e *Probable Effect Level* – PEL, valores acima dos quais efeitos biológicos são prováveis segundo *CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT*, (1995).

Tabela 1. 4: Índices de geoacumulação em sedimentos em todo o mundo.

Área de Estudo	Índice	Resposta	Autor
Baia Masan , Coreia	Fator de Enriquecimento (FE)	Cu, Pb e Zn, aumento de FE após 1940, maior taxa em 1970	Cho et al., 2015
Represa Mãe de Deus, Vião- RS, Brasil	Índice de Geoacumulação (I_{geo})	Ni e Zn, testemunhos de até 1,5m, I_{geo} de 0 a 2 na profundidade.	Fernandes, 2015
Estuário Santos-Cubatão,	Índice de Geoacumulação (I_{geo})	Hg, I_{geo} = 1-3 , elevados após 1980.	Luiz-Silva et al., 2002
Lago An-Dong, Coreia	FE	Cr, Cu, Zn, As, Cd e Pb com FE >2,5, Co, Ni, As, Cu, Zn, Cd e Pb foram detectados nos sedimentos de 1980) diminuíram em direção 2000 e apenas as concentrações de Cu, Zn e Cd aumentaram novamente	Choi et al., 2015
Estuário do Espírito Santo	FE	Zn, Cd, Cu e Pb com FE alto	Costa et al., 2015
Estuário Yangtze, China.	FE	Zn, Cu e Pb com FE >1,5	Feng et al., 2004
Ilhas: Fongafale Funafuti Atoll, Tuvalu, Central Pacific	Fator de Contaminação (CF) e Índice de geoacumulação (I_{geo})	CF>6 para Cu, Zn, Cd and Pb exceto Cr, Mn e Ni. I_{geo} >2 para todos exceto Ni.	Fugita et al., 2014
Mar Vermelho, Egito	I_{geo} e FE	Os índices indicam Al, Zn, V, e Pb de origem natural enquanto que Ni, Cd e Hg foram afetados por atividades antropogênicas.	Nemr et al., 2014
Golfo Persiano	Índice de carga de poluição (PLI), Grau de contaminação (C_d), Índice de Gravidade (CSI)	Fe > Ni > V > Cr > Zn > Pb > Cu > Cd, os resultados dos índices indicam diferentes fontes dos metais.	Pejman et al., 2015

Capítulo 2

Área de Estudo e Materiais e Métodos

2.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM

A área de estudo é o lago do Parque Arthur Thomas, sua área está localizada entre as coordenadas geográficas 51° 8'. 30"W, 23° 21' 19"S; 51°.8' 24"W 23°20' 25" S dentro do Parque Municipal Arthur Thomas onde também é a sede da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Londrina nos limites do perímetro urbano do município de Londrina no Norte do Estado do Paraná (Figura 1). O lago possui uma área de 33.462 m², vazão média de 0,547 m³/s (MANGILI JR, 2015) e profundidade máxima de 5 m.

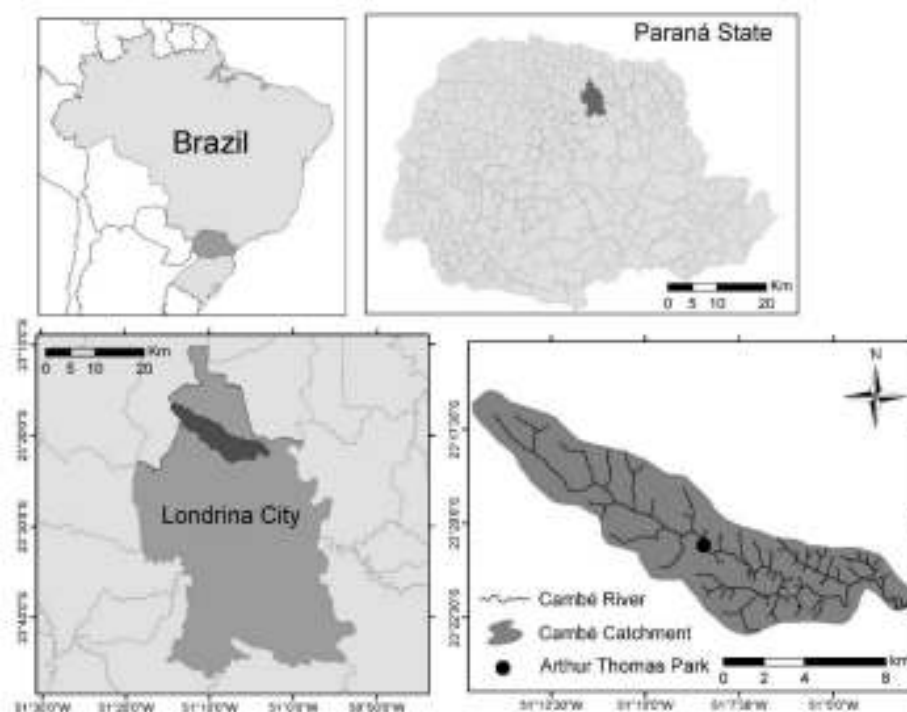


Figura 1: Localização da área de estudo: lago do parque Arthur Thomas, Londrina, PR.

A coleta dos testemunhos foi realizada em fevereiro de 2013, segundo os procedimentos descritos em FROEHNER & MARTINS (2008). O testemunho foi coletado em um ponto central do lago, previamente escolhido conforme maior profundidade, sendo 5 m do nível da água. Para a coleta utilizou-se 4 tubos de PVC com 5 cm de diâmetro e 1 m de comprimento.

O testemunho obteve 90 cm de profundidade de sedimentos, o perfil foi identificado e cortado a cada 2cm formando assim 45 subamostras de sedimentos, as subamostras foram armazenadas em freezer a temperatura de T= - 20°C.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.2.1 OCUPAÇÃO DO NORTE DO PARANÁ

O cenário do Norte do Paraná é construído por cidades novas uma vez que esta foi a segunda região do Estado a ser desmatada e a passar por ocupação. Segundo Serra (1992), o processo de ocupação completa do território paranaense é resultado do deslocamento de três frentes pioneiras:

1º) Frente do Paraná tradicional que avançou do litoral para o planalto de Curitiba e depois para a zona dos Campos Gerais;

2º) Da região Norte que começa a se deslocar na segunda metade do século XIX sob o impulso da baixa economia cafeeira paulista;

3º) Região Sudoeste, que avançou a partir de meados do século XX, impulsionada pela corrente migratória originária do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

O início da ocupação do Norte do Paraná foi no século XVII através das missões religiosas jesuítas, esta região pertencia a Província de Guaíra que estava sob o domínio Espanhol, mas este povoamento e as missões espanholas foram aniquiladas aos fins do mesmo século. No século XIX foi fundada a Colônia Militar de Jataí, em 1855, que tinha a função de fazer ligação do Paraná ao Estado do Mato Grosso, onde constitui-se hoje a cidade de Jataizinho (SERRA, 1992). Neste período ocorreu a desagregação da frente pioneira do Paraná velho tendo como suporte um sistema econômico alimentado basicamente pelo tropeirismo e pecuária extensiva e em seguida pela extração e beneficiamento da madeira e erva-mate (SERRA, 1992).

A ocupação mais efetiva ocorreu entre 1904 e 1908 com a chegada dos mineiros e em seguida a chegada dos paulistas em busca de terras apropriadas a cultura do café. As duas zonas migratórias iniciaram a derrubada da mata virgem na região do Norte do Paraná (SERRA, 1992). A chegada dos mineiros e paulistas na região foi muito rápida e desordenada a ponto de preocupar o governo paranaense, pois as terras estavam sendo ocupadas sem o mínimo controle do poder público.

Em 1924 iniciou-se na região a história da Companhia de Terras Norte do Paraná, subsidiária da firma inglesa Paraná Plantations Ltda., que deu grande impulso ao processo desenvolvimentista em Londrina e restante do estado e o governo passa ele próprio a assumir a colonização do local e a estimular a iniciativa privada para o mesmo feito, crescendo assim a

cafeicultura na região até 1930, chegando no seu auge em 1950, quando iniciaram-se outras atividades e em 1960 encerram-se as expansões da cafeicultura no Paraná (COLONIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO NORTE DO PARANÁ, 1975).

2.2.2 CIDADE DE LONDRINA

O município de Londrina teve sua gênese em 1929, no contexto histórico do café, que se deslocava de São Paulo para o Norte do Paraná. A cidade foi sendo inserida rapidamente em uma dinâmica econômica e social ligada à pequena produção mercantil que implicou em rápido e intenso crescimento populacional, físico-territorial e da oferta de bens e serviços à sua população. A mesma se desenvolveu e na década de 50 se configurou os denominados “anos dourados” de Londrina (TOWNS, 2009).

Nos anos 50, Londrina emergiu no cenário nacional como importante cidade do interior do Brasil. Neste período, o Estado apresentou considerada expansão urbana em razão da produção cafeeira no Norte, em especial na cidade, o que levou à intensificação do setor primário de toda região (PML, 2013). De início, a cidade foi projetada para comportar 30 mil habitantes, mas este número foi rapidamente superado ainda nos seus primeiros 20 anos de existência. O projeto inicial da cidade coincide com a área do atual centro (TOWNS, 2009).

Atualmente a cidade de Londrina é considerada uma cidade média com pouco mais de 500.000 habitantes (IBGE, 2010) e população estimada em 2014 de 543.003 habitantes (IBGE, 2010a). Com uma densidade demográfica de 306,52 hab/Km² (IBGE, 2010), (Tabela 2.1). A área territorial da cidade é de 1.724.568 km², constituído pelo distrito sede e por mais oito distritos (Lerrovile, Warta, Paiquerê, Irerê, Maravilha, São Luiz, Guaravera e Espirito Santo) ocupando cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. A população residente em área urbana é igual a 493.520 pessoas o que representa 97,4% da população (IBGE, 2010).

Tabela 2.1: Crescimento urbano de Londrina

ANO	POPULAÇÃO URBANA	POPULAÇÃO RURAL	POPULAÇÃO TOTAL
1940	11.175	19.103	30.278
1950	34.230	37.182	71.412
1960	77.382	57.439	134.821
1970	163 528	64 573	228 101
1980	266 940	34 771	301 711
1991	366 676	23 424	390 100
1996	396 121	15 679	411 800
2000	433 369	13 696	447 065
2010	493.520	13,181	506.701
2015	--	--	548.249*

Fonte: IBGE, 2010; censos demográficos 1950, 1960, 1970, 1980, 1991 e 2000; Prefeitura Municipal de Londrina, *valor estimado.

Geograficamente, a cidade possui Clima Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa) em locais de menores altitudes, de verões quentes, geadas pouco frequentes e chuvas com tendência de concentração nos meses de verão (MAACK, 1968 apud PML, 2013). A temperatura média dos últimos 30 anos é de 21° C, com média anual máxima de 27,3° C e a média anual mínima de 16° C (IAPAR, 2009). A média anual de umidade relativa do ar é de 70,4%.

No município, são poucas as áreas remanescentes da formação vegetal natural Mata Atlântica a Floresta Ambrófila Mista e Floresta Estacional Semidecidual. (Reserva Florestal Estadual) e a Reserva Indígena do Apucarânia são formações florestais que se encontram na região (PML, 2013).

A geologia predominante na cidade de Londrina é a formação Serra Geral, pertencente à bacia sedimentar do Paraná, como principal litologia a rocha vulcânica basáltica. Conforme Teixeira et. al., (2010), o intemperismo do basalto resultou em um Latossolo vermelho - escuro, de acordo com Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999). Este tipo de solo tem um horizonte B bem drenado e profundo, com alto teor de argila, que cobre um horizonte C constituído por solo residual, que mantém a estrutura de basalto.

A Figura 2 divide os tipos de solo de toda a bacia hidrográfica do Ribeirão Cambé, onde está localizada a área de estudo, o lago Arthur Thomas, sendo os Latossolos, os solos que predominam nesta região (EMBRAPA, 1999).

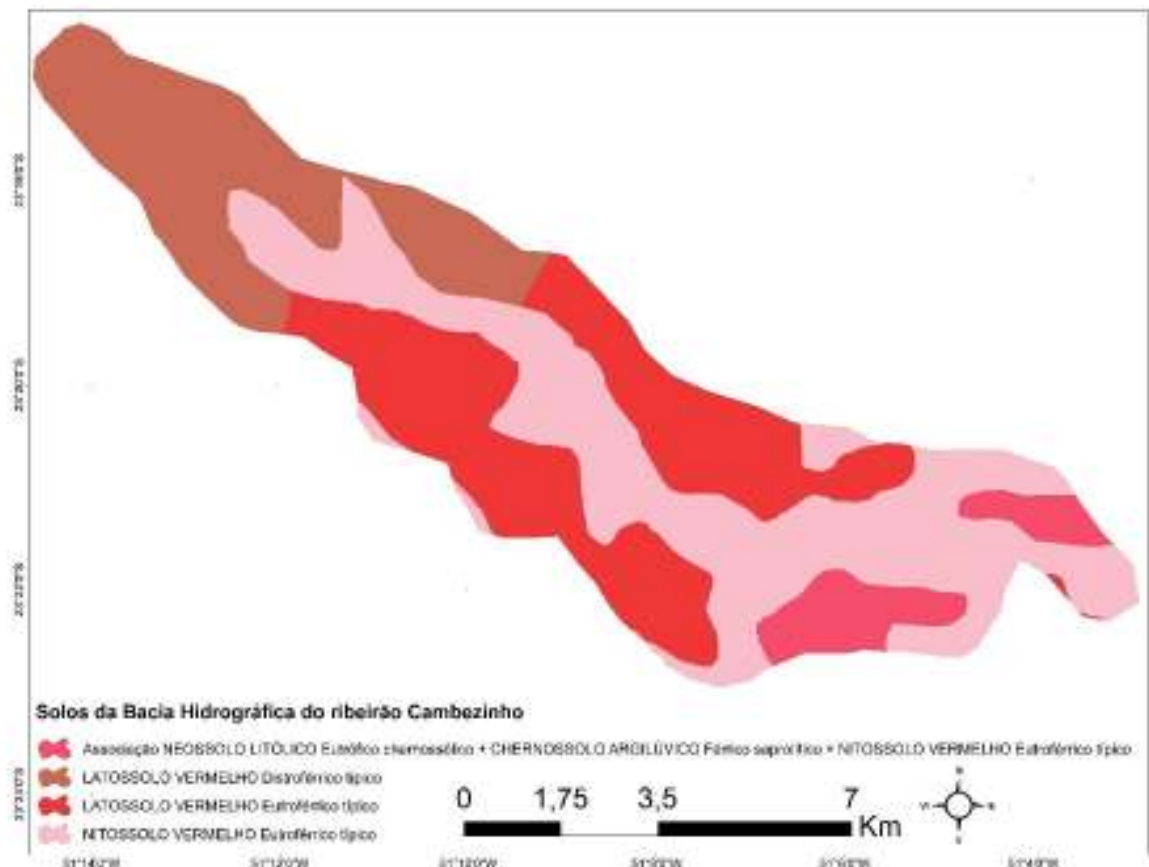


Figura 2.: Tipos de solo do município de Londrina
 Fonte: a autora (2015), segundo EMBRAPA, (1999)

Os Latossolos são solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos, como resultado de enérgicas transformações no material constitutivo. Os solos são virtualmente destituídos de minerais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo. Variam de fortemente a bem drenados, embora ocorram solos que têm cores pálidas, de drenagem moderada ou até mesmo imperfeitamente drenada, indicando formação em condições, atuais ou pretéritas, com um certo grau de gleização (EMBRAPA, 1999).

2.2.3 LAGO DO PARQUE ARTHUR THOMAS

A cidade possui uma Unidade de Conservação Ambiental em sua área urbana, o Parque Municipal Arthur Thomas, que está inserido em um fragmento de Mata Atlântica (Balarotti, 2010) onde abriga aves, mamíferos e roedores como capivaras. O Parque é também uma referência como local de recreação, atividades de educação ambiental e lazer a população da cidade, uma vez que está localizado no perímetro urbano. Dentro do Parque encontra-se o lago

(onde foram coletadas as amostras), foi construído em 1939, para o funcionamento de uma usina hidroelétrica que abasteceu a cidade de 1939 a 1967 (Figuras 3 e 4).

O Ribeirão Cambé no qual está inserido o lago recebe águas de 26 córregos locais, bem como o material transportado por várias galerias pluviais, que, devido à morfologia do terreno, chegam com uma carga elevada de sedimentos (BALAROTTI, 2010). O Ribeirão Cambé mede 27 km de extensão. Sua nascente está ao oeste da cidade de Londrina e sua foz está localizada no Ribeirão Três Bocas. A bacia hidrográfica do Ribeirão Cambé é sub-bacia do Ribeirão Três Bocas, este faz parte da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, que se liga as bacias hidrográficas dos rios Parapanema, Paraná e finalmente à Bacia Platina (LORENZO, 2011).

A Bacia do Ribeirão Cambé é uma bacia extremamente urbanizada, ocupada por muitas vias de tráfego intenso no “coração” econômico da cidade. Com agroindústrias próximo a nascente, o Ribeirão inicia na cidade de Cambé e corta a cidade de Londrina pelos Lagos Igapó I, II, III e IV na região central até alcançar o Lago do Parque Arthur Thomas, tornando este um lago susceptível aos aportes advindos do uso e ocupação da Bacia.



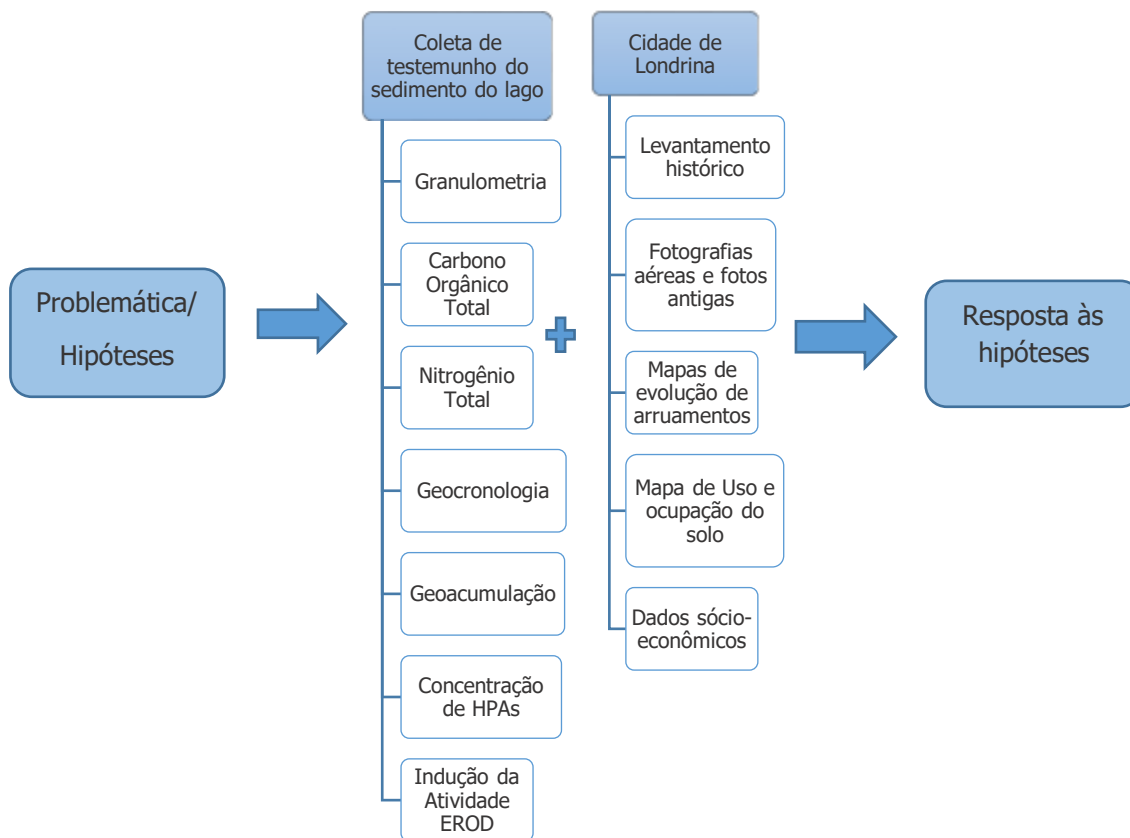
Figura 3: Imagens: à esquerda a entrada do parque Arthur Thomas e a direita o lago. Fonte: PML (2013).



Figura 4: Londrina vista de cima, destaque para o Lago Arthur Thomas. Autor: Wilson Vieira (2015).

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir é apresentado um fluxograma das atividades realizadas com o propósito para alcançar os objetivos da tese e responder as hipóteses.



Fluxograma 1: Resumo das metodologias do desenvolvimento da tese

2.3.1 MÉTODOS APLICADOS AOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

A) Datação geocronológica por ^{210}Pb

As 45 amostras utilizadas para as análises de geocronologia foram secas em temperatura ambiente até peso estável, maceradas e calculados teor de umidade para cada amostra, segundo a metodologia da USEPA (1996). Para a determinação da taxa de sedimentação, 5g de cada sub-amostra do testemunho foram transferidos para um suporte circular de polietileno, em

tamanho <63µm usado em espectrômetro gamma EG&G ORTEC® (*hyper-pure Ge, model GMX25190P*) seguindo método descrito por Figueira (2000).

Os modelos utilizados foram *Constant Rate of Supply* (CRS) e *Constant Initial Concentration* (CIC) (Goldberg, 1963; Appleby e Oldfield, 1978) modelos de acordo com Neves et al. (2014). Uma vez que a velocidade de sedimentação é conhecida, a datação das amostras foi estabelecida considerando o comprimento do núcleo. Além disso, a precisão e exatidão da metodologia foram avaliadas através da determinação dos radionuclídeos de interesse (^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs) em três materiais de referência certificados IAEA-326 (solo), IAEA-327 (solo) e IAEA-385 (sedimento marinho). A precisão foi verificada usando desvio padrão relativo (RSD), e precisão foi avaliada utilizando o erro relativo (RE) dos dados gerados a partir dessas medições. As concentrações de atividade obtidas para o radionuclídeo foram certificadas de que estavam próximas aos valores reportados com desvios médios e erros não superior a 6%.

Para confirmar os resultados fornecidos pelos modelos de CIC e do CRS, determinou-se o perfil vertical da atividade ^{137}Cs , a verificação da localização do pico de ^{137}Cs de 1963, que corresponde à precipitação máxima global de um teste nuclear passado, e o perfil foi comparado com os resultados de modelos CIC e CRS.

A idade de deposição da amostra (I), foi estabelecida segundo a profundidade da amostra no núcleo (Z), e o tempo de recolha do núcleo (A_0), e taxa de sedimentação (V), de acordo com $I = A_0 - (V / Z)$, e considerando o tempo da coleta do testemunho, ano 2013. (Carroll *et al.*, 1995).

B) Determinação da granulometria

Para a análise granulométrica utilizou-se de ensaios por via laser. A amostra foi diluída em água desmineralizada e a medição é realizada por detecção do ângulo de difração de uma banda de luz (faixa analítica de 0,04 a 500 micras) em um equipamento granulométrico marca CILAS, modelo 1064. (Froehner e Martins, 2008).

A separação do tamanho dos grãos foi desenvolvida apenas entre areia grossa, areia fina, silte e argila, não havendo distinção entre subclasses de cada fração. A tabela 2.2 apresenta a classificação granulométrica.

Tabela 2.2: Escala granulométrica de Wentworth

Classificação	Mm
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,0625
Silte	0,0625 a 0,0039
Argila	<0,0039

Fonte: Suguio (1973)

C) Carbono orgânico total (COT)

Para a determinação da quantidade de carbono orgânico total, 0,5g de cada amostra de sedimento foi submetida a digestão à 150°C em banho de ácido clorídrico 0,1M para retirada do carbono inorgânico. Após este banho, as amostras foram submetidas à análise de teor de carbono orgânico em equipamento apropriado para análises de amostras líquidas e sólidas de carbono orgânico total, com forno a 900°C (MATER et al., 2004).

D) Nitrogênio total (NT)

O método foi baseado na decomposição da matéria orgânica através da digestão da amostra a 400°C com ácido sulfúrico concentrado, em presença de sulfato de cobre como catalisador que acelera a oxidação da matéria orgânica. O nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação por arraste de vapor, seguida de titulação com ácido diluído utilizando o método *Kjeldahl* (MATER et al., 2004).

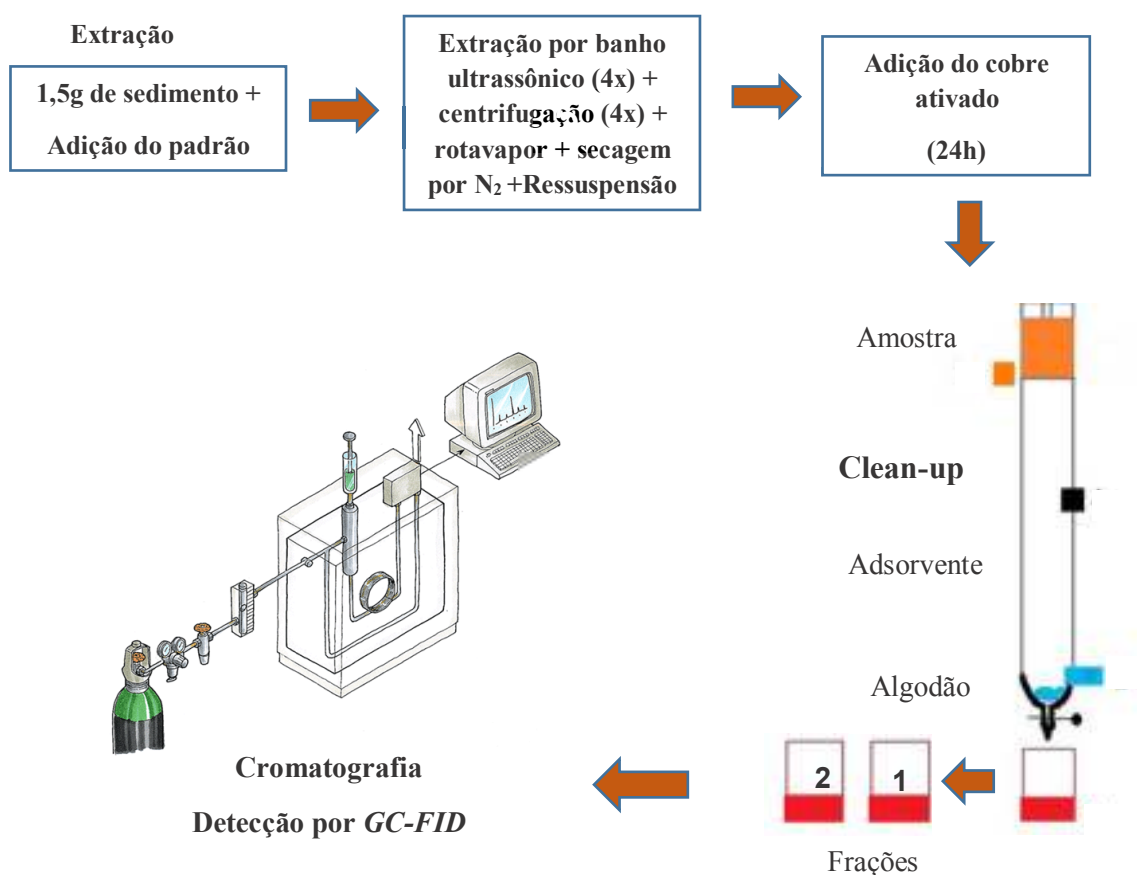
E) Extração, *clean up* e análise cromatográfica dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Para a análise destes grupos de compostos toda a vidraria utilizada foi previamente esterilizada a uma temperatura de 550°C por 4 horas em mufla para a eliminação da matéria orgânica. A metodologia de análise destes compostos segue USEPA 3545 referente à análise de hidrocarbonetos em amostras ambientais (CARREIRA et al. 2009).

Amostras de 1,5g de sedimento foi extraída por banho ultrassônico com 10 mL de diclorometano e metanol (2:1) (x 4) em ordem para a separação da água intersticial do sedimento. Os extratos foram evaporados por vácuo. Todos os extratos foram combinados com padrão interno: HPAs deuterado Triacosano e 4-terfenil, sendo incluídos antes da extração para monitorar a eficiência do processo analítico. Algum elemento de enxofre foi removido do extrato por adição de cobre ativado depois da extração. A fração de HPAs foi isolada por colunas (*clean up*) de 7 mm com sílica gel (1,3g) eluídos primeiro com hexano (3×4 mL; Fração 1) e então DCM (3×4 mL; Fração 2). O volume foi reduzido para 0,5 mL para a adição do padrão. Os extratos foram secos com N₂ e re-dissolvidos em 200 µL de hexano para as análises (floxograma 2) (RUÍZ-FERNANDEZ et al., 2012, FROEHNER et al., 2012a)

Uma solução com 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA (AccuStandard PAH Mix Z-014G) foi usada como solução padrão para obter a curva de calibração para quantificação dos compostos. A mistura usada foi: antraceno (ANT), acenaftileno (ANP), acenafteno (AEN), fenantreno (PHE), fluoreno (FLU), pireno (PYR), indeno[1,2,3-cd]pireno (IcP), benzo[a]pireno (BaP), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[b] fluoranteno (BbF), criseno (CHR), dibenzo[a,h]antraceno (DhA), benzo[ghi]perileno (BgP), benzo[a]antraceno (BaA), fluoranteno(FLA), and naftaleno(NAP). As taxas de recuperação foram superiores a 75% para a maioria dos HPAs. Todos os solventes eram de grau de HPLC; gel de sílica foi extraída com DCM (24 h) e ativada num forno (400 ° C; 4 h) antes da utilização.

Os HPAs foram analisados segundo o processo descrito por Bojes e Pope (2007), utilizando cromatografia em fase gasosa HP 5890 equipado com um DB-5 de coluna capilar de 30 m e um detector de ionização de chama. A porta de injeção foi operada no modo de *splitless* a 300 ° C. A temperatura do forno inicial de 10 ° C foi mantida durante cinco minutos e, em seguida, aumentada para uma temperatura final de 320 ° C a uma velocidade de 4 ° C / min. A análise quantitativa foi realizada por métodos de calibração interna e externa, e o limite de detecção foi de 10 ng. g⁻¹. O tempo de retenção foi comparada com as dos padrões autênticos adequados para identificar o HPA (GRIMALT et al., 2004).



Fluxograma 2: Processo de extração de HPAs

F) Testes *in vitro*: atividade EROD

Devido ao custo e ao tempo, os testes *in vitro* foram realizadas somente com 10 amostras, as quais compreendiam os seguintes períodos: 1914 a primeira amostra do testemunho, as amostras de 1934 a 1945 amostras dos períodos antes e após a construção do lago; 1968, 1977, 1991 e 2005 por representarem um período longo após a estabilidade física do lago (Tabela 2.3).

A extração nos sedimentos seguiu procedimento descrito por Fernandes et al. (2014), com algumas modificações. Três gramas de sedimento liofilizado e homogeneizado das subamostras peneiradas a 125µm foram extraídos duas vezes com 20 ml de diclorometano/hexano (1:1, v/v), seguido de diclorometano/acetona (1:1, v/v) (x2). Os extratos foram sonicados, centrifugados

a 2500 rpm por 10 min, evaporados e reconstituído com 500µL de DMSO para obter a solução estoque equivalente a 12g de sedimento seco por mililitro (eQsed/mL). O estoque foi diluído em DMSO para as concentrações desejadas.

A linha de célula derivada do hepatoma carcinoma do peixe *Poeciliopsis lucida* PLHC-1 (ATCC; CRL-2406) é rotineiramente cultivada em laboratórios do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* em Barcelona, cultivadas em incubadora humidificada com 5% CO² a 30°C, na presença de meio: Eagle's Minimum Essential suplementado 5% de soro bovino, 2mM L glutamina, 1mM de piruvato de sódio, 0,1 de aminoácidos, 1,4 g/L de bicarbonato de sódio, 50U/mL de penicilina G e 50 mg/mL de estreptomicina.

Quando 90% de confluência foi alcançada foram dissociadas e realizadas as repicagens. A aplicação de extratos dos sedimentos para as culturas de células foi realizada por diluição dos extratos em meio de cultura que foi então adicionada as placas de cultura, concentração final de DMSO nas placas de cultura nunca excedeu 0,5% (v/v).

A Atividade EROD foi avaliada como indicado por Fernandes et al. (2014) com algumas modificações, 6,5 x 10⁵ células por poço em placas de 48 poços (Nunc; Roskilde, Denmark) e deixou-se crescer de um dia para o outro. As células foram expostas por 24 h aos extratos dos sedimentos a concentração indicada na Tabela 2.3. Após o período de crescimento, o meio de cultura foi substituído por meio contendo b-naftoflavona (BNF; 1 mM), utilizado como controle positivo (Figura 5).

Tabela 2.3: Concentração de extrato do sedimento por amostra utilizado nos testes *in vitro*.

Amostra	mg eQsed/ml (sedimento)
1914	0,1;0,6;1;3;6;15;30 e 60
1934	0,1;0,6;1;3;6;15;30 e 60
1939	0,1;0,6;1;3;6;15;30 e 60
1941	0,025;0,15;0,25;0,75;1,5;3,75;7,5 e 15
1943	0,025;0,15;0,25;0,75;1,5;3,75;7,5 e 15
1945	0,1;0,6;1;3;6;15;30 e 60
1968	0,099;0,3;0,99;1,5;3;7,5;15 e 30
1977	0,099;0,3;0,99;1,5;3;7,5;15 e 30
1991	0,099;0,3;0,99;1,5;3;7,5;15 e 30
2005	0,099;0,3;0,99;1,5;3;7,5;15 e 30

Depois de 24 h de exposição, o meio foi aspirado e as células foram lavadas com 500 mL de PBS e imediatamente incubadas com 2 mM de 7-ethoxyresorufin em tampão de fosfato de

sódio 50mM, pH 8,0 a 30°C. Após 15 minutos de incubação foram lidas no leitor de microplacas (Varioskan, Thermo Electron Corporation), a fluorescência foi lida diretamente nos pares de comprimento de onda de excitação/emissão de 537/583nm. A quantificação foi feita por calibração com 7-hydroxyresorufin.

As células foram lavadas com PBS e a quantidade de proteína celular total foi determinada com fluorescamina, como descrito por Lorenzen e Kennedy (1993), utilizando albumina de soro bovino (BSA) como padrão. A atividade EROD foi expressa como pmol de resorufina formada por minuto e por miligrama de proteína (FERNANDES et al., 2014). A concentração requerida para induzir a resposta EROD equivale a indução por 1 μ M BNF (R_{BNF}) a partir das curvas de dose-resposta embutidos.



Figura 5: Preparação das PLHC-1 a serem expostas aos extratos. Local: CSIC (2014).

G) Análise de metais, toxicidade dos metais e cálculo de índices de geoacumulação.

Para a quantificação dos metais 2 g cada, a 80 mesh foram enviados ao Laboratório AcmeLabs em Montreal, Canadá para as análises por método de digestão ácida, parcial onde as amostras foram digeridas em aqua régia (50%) em banho maria a 80° C por 2 horas e digestão ácida total (HF, HNO₃, HClO₄ e aqua régia). A quantificação dos metais extraídos foi determinada a partir das leituras dos extratos obtidos por espectroscopia de fluorescência.

A toxicidade dos metais presentes nos sedimentos foi avaliada de forma empírica, pela comparação com valores já estabelecidos e que podem gerar algum efeito negativo à biota: Valores Guia da Qualidade de Sedimentos (VGQS) empíricos, TEL e PEL, desenvolvidos por (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1995).

O diagnóstico da geoacumulação em sedimentos pode ser realizado com base em valores de *background*. Os valores de background utilizados foram os valores de metais da parte do testemunho sem contaminação (anteriores a 1930). Com este princípio, índices de geoacumulação e fatores de enriquecimento foram calculados para o testemunho (MULLER, 1969; SALOMONS E FOSTNER, 1984; DICKINSON, 1996).

Os índices de geoacumulação (I_{geo}) foram sugeridos por Muller (1969) e usado por Abraham e Parker (2008); Ghrefat (2006) e Salomons e Forstener (1984). Assim, é possível estimar o acúmulo de um metal em relação à sua concentração em ambientes com ausência de contaminação. A classificação da amostra é realizada segundo a faixa de valores (Tabela 2.4, Muller, 1969) encontrados pela Equação 3:

$$I_{geo} = \frac{\log_2 C_n}{1,5B_n} \quad (\text{Equação 3})$$

onde: C_n é a concentração do metal na amostra; B_n é a concentração do metal em valor de referência.

Tabela 2.4: Valores para os níveis de contaminação I_{geo}

Valores de I_{geo}	Classe de I_{geo}	Qualidade do Sedimento
>5	6	Contaminação extrema
4 - 5	5	Contaminação elevada e extrema
3 - 4	4	Contaminação elevada
2 - 3	3	Contaminação moderada a alta
1 - 2	2	Contaminação moderada
0 - 1	1	Sem contaminação a contaminação moderada
0	0	Sem contaminação

Fonte: Muller, (1969).

O fator de enriquecimento (FE) é obtido a partir da concentração do metal sobre o metal normalizador, sendo muito utilizado para estimar os impactos antropogênicos dos metais sobre os sedimentos, (SALOMONS e FOSTNER, 1984; DICKINSON, 1996). O metal normalizador pode ser o Fe, Al, Mn ou outro dependendo das características do solo da área de estudo. O Fe é o metal escolhido como normalizador em amostras com alto teor de argila (RAVICHANDRAN et al, 1995). Este cálculo auxilia no entendimento da contaminação pelo metal pesado, uma vez que demonstra o quão enriquecida a amostra está pelo metal (Tabela

2.5). Segue a Equação (4) para o cálculo de FE (ERGIN et al., 1991; SALOMONS e FOSTNER, 1984; ZHANG e LIU; 2002; FENG et al.; 2004; ABRAHIN e PARKER, 2008).

$$FE = \frac{M_x \times Fe_b}{M_b \times Fe_x} \quad \text{Equação (4)}$$

onde: M_x e Fe_x são os valores da concentração do metal e o do normalizador (Fe) nas amostras de sedimentos; M_b e Fe_b são os valores da concentração média no período de *background* ou referência, adotou-se 1914 a 1930.

Devido as características do solo e dos sedimentos, neste trabalho utilizou-se como metal normalizador o ferro. A boa aceitação do Fe como normalizador nestes cálculos ocorre devido sua concentração elevada e distribuição nos solos que não estão relacionadas a presença de outros metais pesados, e o enriquecimento por fontes antropogênicas (DEELY e FERGUSSON; 1994; NIENCHESKI et al., 1994; ABRAHIN e PARKER, 2008).

Tabela 2.5: Fator de Enriquecimento e a qualidade dos sedimentos

Classes de FE	Qualidade do Sedimento
FE<1	Não enriquecido
FE<3	Menor enriquecimento
FE 3-5	Enriquecimento moderado
FE 5-10	Enriquecimento moderadamente severo
FE 10-25	Enriquecimento severo
FE 25-50	Enriquecimento extremamente severo

H) Análise estatística

Com o objetivo de explicar a correlação entre as concentrações dos HPAs e as características geoquímicas foi utilizada a análise estatística do teste paramétrico Correlação Linear de *Pearson* (r) ($\alpha = 0, 05$) usando o *software Past* - versão 2.17c para acessar a interdependência linear entre as variáveis da matriz.

A análise de correlação para os metais e dados geoquímicos foi apresentada na forma de dendograma, através da Análise Multivariada – Análise de Conglomerados ou *Cluster*, identificando grupos de variáveis de maior semelhança entre si e diferenças em relação aos demais grupos (ZAHRA et al., 2014, FUGITA et al., 2014). A análise *Cluster* foi obtida pelo software *Past* – versão 2.17c, no método de grupos pareados e um coeficiente de correlação de 0,90 para obter a similitude entre os pares.

Uma correlação estatística para analisar um período de 100 anos foi aplicada entre as concentrações dos 16 compostos de HPAs, características geoquímicas e os 11 elementos inorgânicos, totalizando 35 variáveis. Após a verificação da normalidade dos dados pelo teste Shapiro-Wilk ($p < 0,05$), aplicou-se a análise multivariada - Análise de Componentes Principais foi aplicada usando o *software Past* versão 2.17c para os dados analíticos afim de obter uma representação visual dos dados holísticos para se conhecer as semelhanças e as correlações entre as variáveis. Desta forma, foi possível mostrar uma grande parte da informação traçando os dois componentes mais significativos, PC1 e PC2, que foram considerados para representar todos os objetos examinados e variáveis.

I) Levantamento histórico

Tinha-se como objetivo associar os resultados com eventos históricos relacionados ao uso e ocupação do solo desde o estabelecimento da cidade até os dias atuais. Para isso, buscou-se na literatura, registros de episódios e fatos relevantes associados ou não a atividades antrópicas. Posteriormente em visita a locais que continham informações sobre a construção e o rápido desenvolvimento da cidade e da bacia hidrográfica da área de estudo, obteve-se informações sobre:

- (i) Expansão dos loteamentos da cidade e arruamentos;
- (ii) Crescimento no número e tipos de indústrias;
- (iii) Desenvolvimento socioeconômico;
- (iv) Fatos naturais ocorridos nos anos estudados;
- (v) Crescimento populacional e número de veículos;
- (vi) Ano e tipo de agricultura utilizada nos arredores da cidade e possíveis fertilizantes agrícolas.
- (vii) Fotos aéreas antigas da cidade.

J) Elaboração de material cartográfico

O mapa de uso do solo da bacia hidrográfica onde está localizado o lago do Parque Arthur Thomas e os mapas de evolução de arruamentos da cidade de Londrina foram elaborados

por meio de foto interpretação e classificação manual utilizando imagens de satélite Bing obtidos de forma georeferenciada pelo Sas Plant, em Programa Qgis 2.8.4 em Projeção UTM, Datum SIRGAS 2000, zona 22s. Os dados em *shape* foram obtidos junto a DER, 2015.

K) Desenvolvimento do infográfico

No intuito de obter melhor visualização dos resultados e de maneira holística, no período de 100 anos, um infográfico foi elaborado utilizando o *software online* gratuito Canva, a apresentação foi desenvolvida em sentido vertical seguindo a cronologia dos sedimentos em testemunho, de datas mais recentes para as mais antigas.

Capítulo 3

**Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
nos Últimos 100 anos e a Presença de
Agentes Indutores de CYP1A em
Sedimentos.**

3.1 INTRODUÇÃO

As mudanças ambientais, atividades industriais, abertura de estradas e a geração de resíduos e poluentes durante vários períodos de tempo têm afetado a qualidade de ecossistemas aquáticos e a deposição de sedimentos. A concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos resulta de fontes difusas ativas em uma bacia hidrográfica ao longo do tempo, são elas: solo urbano, águas pluviais, deposição atmosférica por emissões das indústrias, tráfego urbano, queimadas na agricultura, incêndios urbanos etc (ANDERSSON et al., 2014).

Seguindo este princípio, o capítulo traz as características geoquímicas dos sedimentos: carbono orgânico total; nitrogênio total e granulometria, somadas às concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contidas em cada segmento do testemunho do lago do Parque Arthur Thomas, somatório da concentração dos HPAs, identificação das fontes dos HPAs e a correlação entre os compostos e as características geoquímicas. A poluição por HPAs em cada década estudada foi associada aos fatos históricos ocorridos durante o desenvolvimento da cidade e as atividades antropogênicas realizadas dentro da bacia hidrográfica onde está localizado o lago.

O capítulo expõe também a presença de agentes indutores da enzima CYP1A nos extratos de sedimento do testemunho, a partir da resposta da atividade EROD de linhas celulares do hepatocelular carcinoma do peixe *Poeciliopsis lucida* (PLHC-1). A resposta da indução da atividade EROD foi correlacionada às concentrações de HPAs.

3.2 COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO

3.2.1 MATÉRIA ORGÂNICA

A concentração de carbono orgânico total (COT) variou de 4,18 a 81,44 mg.g⁻¹, enquanto que a concentração de nitrogênio total (NT) variou de 0,82 a 5,07 mg.g⁻¹ no testemunho (Figura 1). As concentrações de COT e NT apresentaram-se significativas nas amostras ao longo do testemunho ($r = 0,77$, $P < 0,05$) (Figura 2) sugerindo que o conteúdo de NT é em sua maioria orgânico. A razão COT/NT tem sido usada para distinguir as fontes de matéria orgânica entre fitoplânctons ($4 < \text{COT/NT} < 10$) e plantas superiores com alto teor de celulose e pouco nitrogênio e ainda presença de efluentes domésticos: ($\text{COT/NT} > 20$). Os valores intermediários refletem uma mistura entre as duas fontes naturais (RUÍZ-FERNANDEZ et al., 2012).

As amostras de sedimento do testemunho do Lago do Parque Arthur Thomas apresentaram em sua maioria, até o ano de 1955, uma razão COT/NT entre 4 e 10, indicando alta proporção de matéria orgânica de fitoplânctons e atividade primária neste período. Altos valores de silte e argila nas mesmas amostras reforçam o resultado de matéria orgânica autóctone, uma vez que esta é uma característica do solo local. No capítulo 4, que aborda os resultados de metais nas amostras, os resultados da alta concentração de Fe e Al nas amostras mais profundas, corroboram com tais resultados da origem da matéria orgânica.

Entre os anos 1955 a 2012, a razão COT/NT indicou uma mistura da origem da matéria orgânica. Entre as fontes terrestres de matéria orgânica, resíduos do desmatamento são as principais causas de aporte de nutrientes em lagos e rios porque as plantas são removidas e arrastadas ao longo da bacia hidrográfica e o solo fica exposto, contribuindo para a erosão na área da bacia (MACHADO et al., 2014). Ainda neste capítulo será mostrado que a parte da contaminação por HPAs a partir da década de 1980 advém dentre outras fontes da queima da vegetação, portanto o aumento dos índices de COT/NT neste período pode estar relacionado com a remoção da vegetação seja pelo desmatamento ou por queimadas.

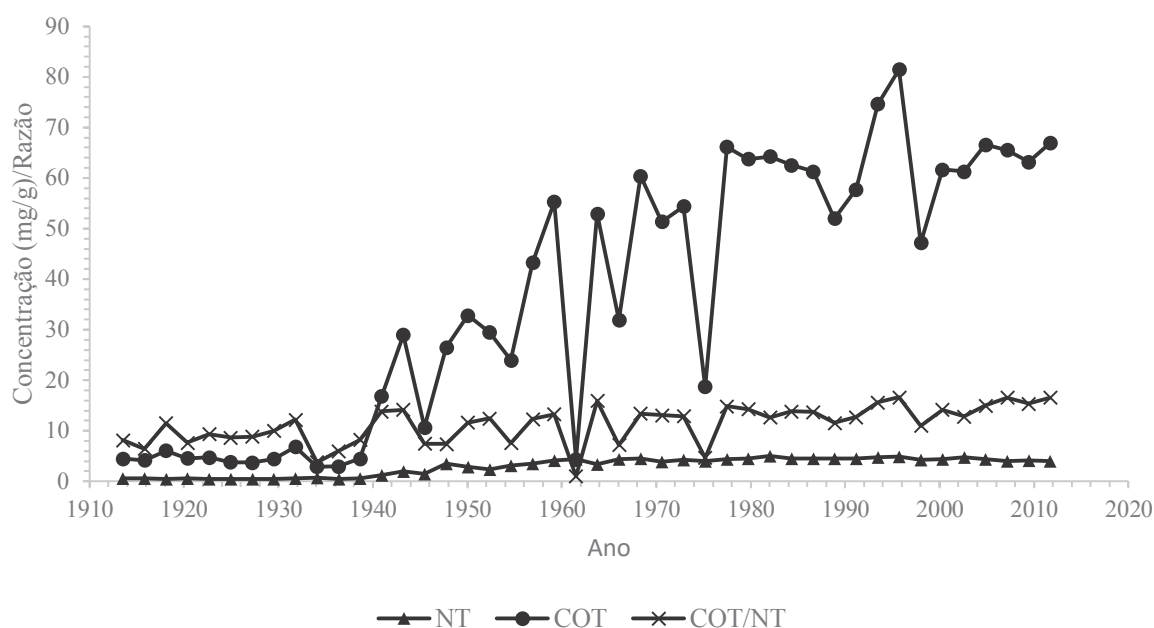


Figura 1: Valores de NT, COT, COT/NT nos sedimentos do testemunho do lago do Parque Arthur Thomas.

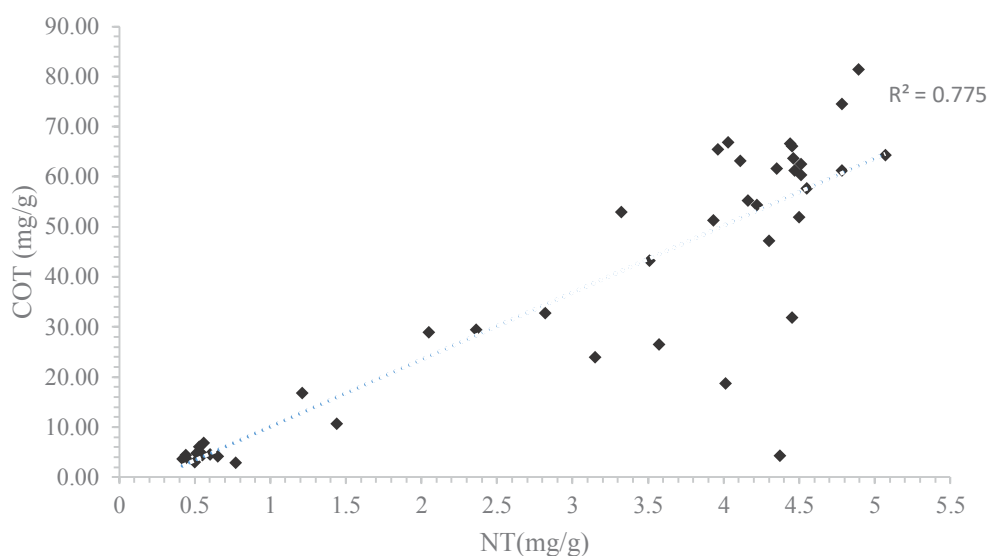


Figura 2: Concentrações de COT versus NT nas subamostras.

3.2.2 IDADE DOS SEDIMENTOS E COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA

As amostras do testemunho correspondem ao período de 1914 a 2012, resultando em 98 anos de acúmulo de sedimentos com uma sedimentação $P_x = 0,88 \text{ cm.ano}^{-1}$. Este resultado comprova que o lago é um lugar de processo de assoreamento constante. Taxa de sedimentação

e acúmulo de massa pelo núcleo ^{210}Pb e ^{137}Cs em Bq kg^{-1} , pico de ^{137}Cs no ano de 1963, corresponde a precipitação global máxima de uma explosão nuclear.

A análise granulométrica revelou um sedimento predominantemente argiloso, com aproximadamente 70% de argila, 30% de silte e 2% de areia em todas as amostras (Figura 3), em especial as amostras mais profundas do testemunho são as mais argilosas. Tal resultado está associado com o tipo de solo na região, Latossolos Vermelhos (Oxisol), solos predominantemente argilosos. Já a porcentagem de areia, apesar de pequena, passa por um aumento ao longo do tempo, a partir da década de 1970 ocorreu um substancial crescimento urbano acarretando no aumento da construção civil na bacia hidrográfica o que pode ter contribuído com a porcentagem de areia neste período.

O tamanho do grão e a concentração de carbono orgânico nos sedimentos são dois fatores críticos que influenciam a distribuição de contaminantes hidrofóbicos como os HPAs nos sedimentos. Baumard et al., 1997; Kim et al., 1999 e Medeiros e Bicego et al., 2004 apontam a forte correlação positiva entre a concentração de carbono e o tamanho da partícula do sedimento encontrados em suas pesquisas, sendo quanto menor a partícula de sedimento, maior é a quantidade de carbono orgânico adsorvido na mesma.

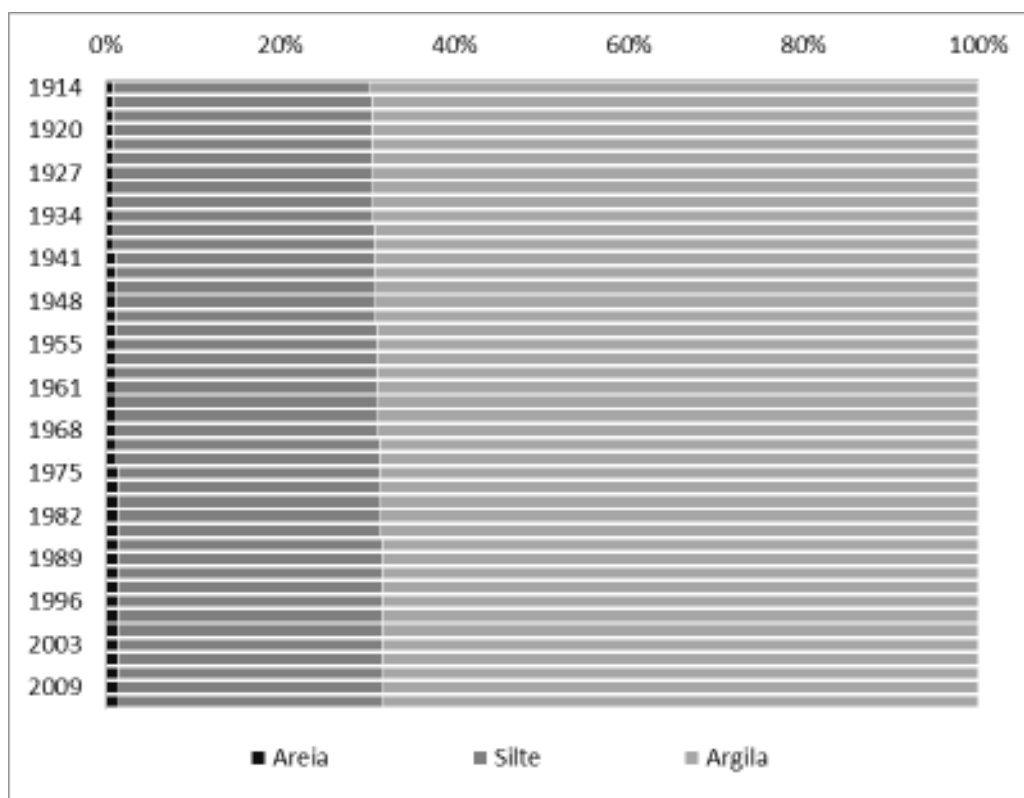


Figura 3: Granulometria das subamostras do testemunho do lago do Parque Arthur Thomas

3.3 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DE HPAs

A variação temporal dos HPAs individuais presente no perfil sedimentar está exibida na Figura 4 (em ng.g^{-1}).

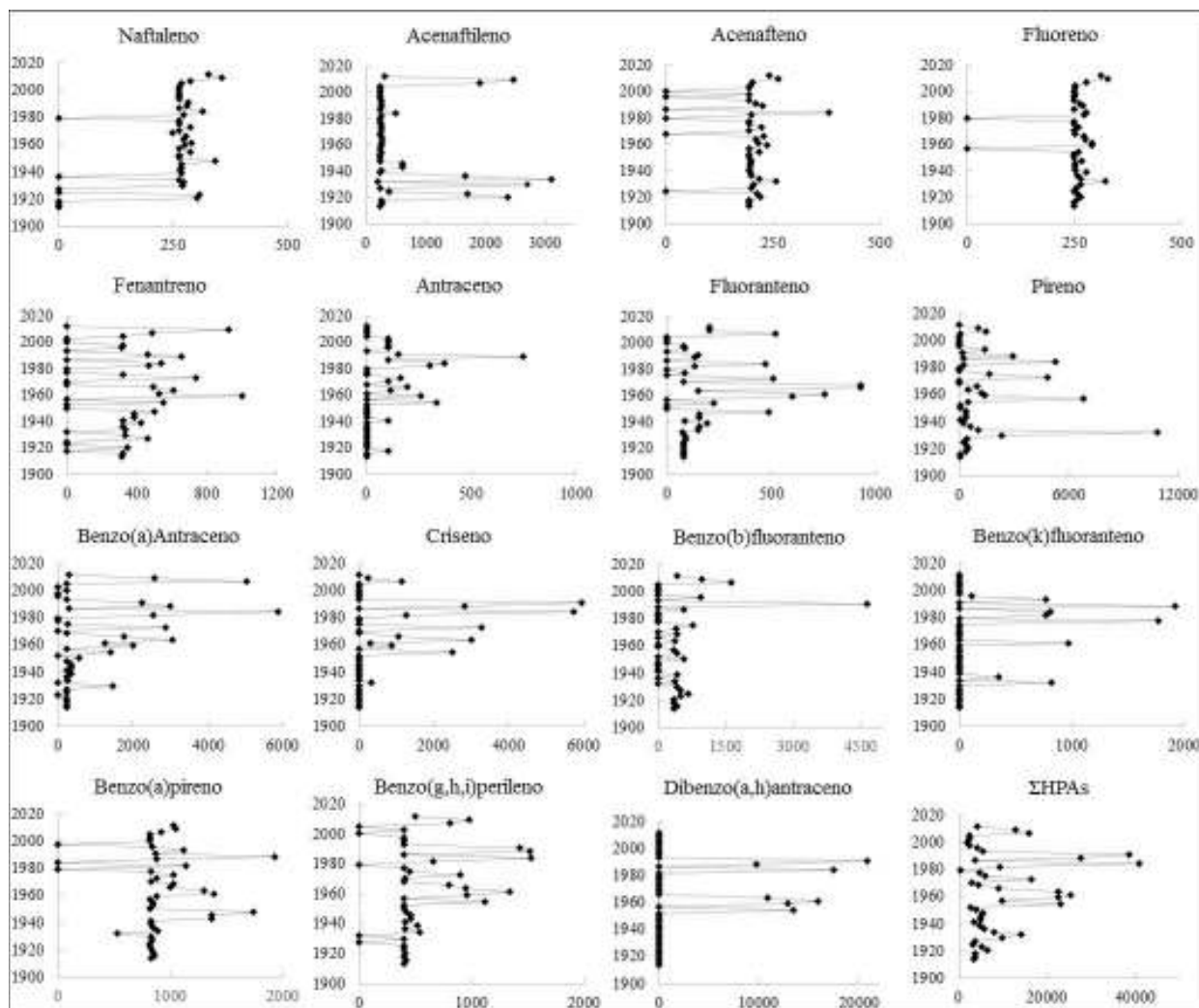


Figura 4: Variação temporal da concentração de HPAs (ng.g^{-1}) no lago do Parque Arthur Thomas.

As concentrações individuais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos variaram entre não detectável (n.d.) a 20.800 ng.g^{-1} , a exemplo do dibenzo(a,h)antraceno, composto que apresentou maior concentração e que foi encontrado em dois períodos, em meados dos anos 1960 e entre os anos de 1984 a 1991. Enquanto que, a concentração total dos HPAs em cada amostra variou de $242,6 \text{ ng.g}^{-1}$ a $40.775,3 \text{ ng.g}^{-1}$, apresentando maior concentração entre os anos de 1955 a 1964, período de forte expansão da cidade devido ao crescimento econômico

rápido e expansão local, gerados pela alta produção e exportação do café, agricultura predominante nesta época.

Maiores somatórios de HPAs nos anos de 1984 e entre 1989 a 1991, são justificados por altas concentrações do dibenzo(a,h)antraceno encontrados desde a década de 1960, quando houve um aumento do tráfego urbano local, os veículos movidos a gasolina são a principal fonte deste HPA (MIGUEL et al., 1998). A década de 80 foi marcada pela forte expansão territorial, com o crescimento da área urbana, tráfego urbano, industrialização e verticalização de Londrina, sobretudo na área da bacia hidrográfica onde se localiza o lago do Parque Arthur Thomas.

A amostra do ano de 1984 apresentou a maior concentração de HPAs total. De acordo com a classificação sugerida por Baumard et al. (1998), a concentração de HPAs nos sedimentos pode ser considerada baixa (Σ HPA entre 0 e 100 ng.g⁻¹), moderada (Σ HPA entre 100 e 1000 ng.g⁻¹), alta (Σ HPA entre 1000 e 5000 ng.g⁻¹) e muito alta (Σ HPA acima de 5000 ng.g⁻¹). Considerando-se o somatório em cada segmento, todas, com exceção da amostra de 1981, apresentaram concentração total de HPAs alta ou muito alta.

A distribuição dos HPAs foi dominada por acenaftileno em todas as amostras, porém os compostos com maior concentração encontrada nas amostras foram: dibenzo(a,h)antraceno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno. Não foram encontrados os hidrocarbonetos naftaleno, criseno, benzo(k) fluoranteno nas amostras correspondentes aos anos de 1918, 1925 e 1927. As amostras dos anos de 1925 e 1927 não apresentaram antraceno e dibenzo(a,h)antraceno. Altas concentrações de antraceno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno foram encontrados nas amostras dos anos de 1955, 1959 a 1966, 1984 e 1991.

Nas amostras anteriores a 1940 não foram encontrados, os compostos benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno e dibenzo(a,h)antraceno, todos de alto peso molecular. Os HPAs de alto peso molecular são em maioria emitidos na fase particulada associados a partículas em suspensão (RAMÍREZ et al., 2011). Picos de concentração de determinados compostos foram observados nas amostras dos anos de 1957, 1966, 1984, 1989 e 1991 (Tabela 3.1).

Em uma comparação com picos de concentração de HPAs em sedimentos de países desenvolvidos como os EUA e países da Europa, nos EUA o acúmulo de HPAs ocorreu entre as décadas de 1950 a 1980 (SANTSCHI et al., 2001; LIMA et al., 2003). Na Europa HPAs de origem pirolítica tiveram maior concentração nas décadas de 60 e 80 (KANNAN et al., 2005; VAN DROOGE et al., 2011). Enquanto que na China (Ásia), a máxima concentração foi observada nas décadas de 80 e 90. Diferenças no desenvolvimento econômico e consumo de energia podem justificar tais resultados, desta forma os HPAs podem servir como indicadores

químicos das atividades humanas. Durante décadas passadas a Europa e os EUA usavam a queima do carvão e gás natural como fonte de energia (LIN et al., 2012).

Tabela 3.1: Amostras de picos nas concentrações no testemunho em determinada data.

Ano	Composto	Concentração ng.g ⁻¹
1957	Pireno	6804,32
1966	Fluoranteno	924,00
1984	Benzo(a)antraceno	5872,531
	Criseno	5744,44
	Indeno	1230
	Benzo(g,h,i)perileno	1535,50
	Pireno	5251,85
	Acenaftaleno	489,81
1989	Benzo(k)fluoranteno	1923,15
	Benzo(a)pireno	1926,24
	Indeno	1163,27
	Benzo(g,h,i)perileno	1521,92
	Antraceno	749,38
1991	Criseno	5934,26
	Benzo(g,h,i)perileno	1429,63
	Dibenzo(a,h)antraceno	20800,31
	Benzo(b)fluoranteno	4641,92

Pela primeira vez a concentração temporal de HPAs de sedimentos de lago de Londrina foi estudada, com o intuito de associar com o crescimento econômico e populacional de uma cidade, embora outros estudos já tenham sido realizados em ambientes aquáticos do Brasil, Estes reportam análises de sedimentos superficiais, contaminação recente ou temporal (CAVALCANTE et al., 2009; PIETZSCH, et al., 2010; SÁNEZ et al., 2013; MACHADO et al., 2014).

O ΣHPAs obteve média correlação com o fenantreno e antraceno, ambos de baixo peso molecular, e com benzo(a)antraceno, criseno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno, de alto peso molecular. Forte correlação positiva ($r > 0,6$ e $P < 0,001$) foi encontrada entre os compostos com alto peso molecular: BaA-CHR, BaA-IND, BaA-Bghi; CHR-Bghi, CHR-DahA; IND-Bghi e Bghi-DahA (Tabela 3.2). Uma forte correlação entre os HPAs de 3 a 6 anéis aromáticos são usualmente detectados em fontes pirogênicas, por exemplo: queima da madeira, carvão e de combustíveis, a mesma relação foi observada em sedimentos de um lago urbano no nordeste da China para os anos de 1980 a 2007 (SUN e ZANG, 2013).

Não foi observada correlação entre o somatório de HPAs e a concentração de carbono orgânico total devido a granulometria das amostras, tendo uma maior porcentagem de grão de

areia nas amostras próximas a superfície, apesar de esta porcentagem ser insignificante perante a alta porcentagem de argila em todas as amostras ($\pm 70\%$), facilitando a adsorção dos contaminantes.

Fontes específicas podem ser responsáveis por diversas emissões simultaneamente de HPAs. A forte correlação positiva entre os compostos de alto peso molecular, citados anteriormente, sugere uma fonte comum destes contaminantes que se depositam no lago ou que processos de sedimentação similares o fazem depositar.

Tabela 3.2: Matrix de correlação linear *Pearson*: HPAs e composição geoquímica

TOC	NAP	ANP	AEN	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IND	Bghi	DahA	ΣHPAs	Areia	Silte
TOC																			
NAP	0,390																		
ANP	-0,275	0,133																	
AEN	-0,192	0,317	0,203																
FLU	-0,110	0,318	0,170	0,364															
PHE	0,017	0,238	0,188	0,457	0,360														
ANT	0,291	0,199	-0,233	0,213	0,139	0,415													
FLA	0,064	0,241	-0,022	0,139	0,266	0,444	0,159												
PYR	-0,056	0,191	0,001	0,364	-0,078	0,061	0,156	0,078											
BaA	0,324	0,300	0,150	0,443	0,248	0,625	0,540	0,433	0,276										
CHR	0,284	0,237	-0,124	0,383	0,146	0,462	0,613	0,257	0,763	0,246	0,484								
BbF	0,126	0,059	0,109	-0,036	0,074	0,131	-0,037	-0,016	-0,088	0,233	0,222	-0,210							
BkF	0,178	0,126	-0,149	0,228	0,141	0,044	0,476	0,039	0,296	0,038	-0,051	-0,011	0,228						
BaP	-0,076	0,252	-0,008	0,062	0,309	0,281	0,177	0,202	-0,148	0,038	0,207	0,282	0,236						
IND	0,143	0,363	0,283	0,547	0,358	0,575	0,387	0,319	0,215	0,692	0,447	0,207	0,282	0,263					
Bghi	0,166	0,365	0,034	0,462	0,299	0,638	0,642	0,467	0,123	0,758	0,774	0,335	0,342	0,667	0,807				
DahA	0,124	0,214	-0,166	0,333	0,164	0,473	0,527	0,313	0,121	0,557	0,782	0,382	0,270	0,051	0,881	0,908			
ΣHPAs	0,161	0,331	0,004	0,488	0,227	0,580	0,587	0,378	0,392	0,779	0,885	0,408	0,350	0,080	0,199	0,276	0,196	0,229	
Areia	0,901	0,507	-0,256	-0,102	-0,027	0,094	0,321	0,101	-0,049	0,344	0,300	0,143	0,222	-0,008	0,199	0,248	0,171	0,204	0,977
Silte	0,898	0,437	-0,192	-0,109	0,010	0,074	0,295	0,052	-0,084	0,342	0,275	0,188	0,201	-0,057	0,190	-0,263	-0,184	-0,218	-0,994
Argila	-0,905	-0,474	0,224	0,106	0,008	-0,084	-0,309	-0,076	0,067	-0,345	-0,289	-0,167	-0,212	0,033	-0,195	-0,263	-0,184	-0,218	-0,995

A correlação está medida em valores de correlação linear de *PEARSON* (r). $P < 0,001$

NAP:Naftaleno; ANP: Acenafileno; AEN:Acenafeno; PHE: fenantreno; ANT: Antraceno; FLA:Fluoranteno; PYR: Pireno; BaA:Benzo(a)antraceno; CHR: Criseno; BbF: Benzo(b)Fluoranteno; BaP: benzo(a)Pireno; IND: Indeno; Bghi: Benzo(g,h,i)perileno; DahA: Dibenzo(a,h)Antraceno. ΣHPAs
Em negrito: Correlação de *Pearson* fortemente positiva ou negativa. ($r > 0,6$)

3.3.1 FONTES DE HPAS

Para a determinação das fontes de HPAs no ambiente de estudo três razões entre os compostos foram aplicadas:

- (i) FLA/FLA+PIR (YUNKER et al., 2002; BIGUS et al., 2014);
- (ii) ANT/ANT+PHE (YUNKER et al., 2002; GRIMALT et al., 2004, LUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2012, BIGUS et al., 2014);
- (iii) FLA/(FLA+PIR) *versus* ANT/(ANT + PHE) (SERAFIM et al., 2013; PÉREZ-FERNÁNDEZ et al., 2016).

Segundo Yunker et al. (2002), as razões de FLA/(FLA+PIR) abaixo de 0,4 sugerem fonte de contaminação por petróleo, razões acima de 0,5 indicam que os HPAs advêm da queima de vegetação, madeira e carvão e uma razão entre 0,4 e 0,5 indica a combustão do petróleo.

Nas amostras do testemunho do Lago foram encontradas razões para os anos de 1914 (0,55) e 1916 (0,65), indicando a queima de vegetação (YUNKER et al., 2002). De 1918 a 1938, 1943, 1945, 1950 a 1964, 1982 a 1989 e de 2000 a 2009 a razão encontrada foi de 0 a 0,4 indicando origem petroquímica, como o óleo diesel e óleo bruto, e fontes mistas. No ano de 1939 foi encontrada a razão 0,42 indicando fonte de combustão de petróleo e poeira de estrada, processos da construção da barragem e implantação do lago podem ter contribuído com tal deposição (YUNKER et al., 2002). O mesmo ocorre no ano de 1991 que obteve um alto valor de Σ HPAs e uma razão entre 0,4 e 0,5. Nos demais períodos tem-se valores acima de 0,5 (queima de vegetação) (Figura 5). Com o aumento da população da cidade de Londrina a remoção de vegetação em grandes áreas facilitaram tal emissão.

Na aplicação da razão ANT/(ANT + PHE), valores $<0,1$ indicam combustão do petróleo e valores $>0,1$ fontes pirogênicas por queima de combustível fóssil (LUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2012; BIGUS et al. 2014), valores entre 0,15 a 0,29 indicam fuligem da madeira (YUNKER et al., 2002). A razão coincide com os resultados da razão FLA/(FLA+PYR), tendo as amostras dos anos de 1918 a 1936 contaminação por óleo. Entre 1941 e 1964 a razão indicou fonte mista, em especial a década de 60 apresenta uma mistura de fontes, origem de óleo diesel e óleo lubrificante até 1964 e após contaminação por petróleo e queima da vegetação, nesta década a cidade passava pelo êxodo rural e dobrava o número de moradores na cidade e a ocupação pelo arruamento (Figura 15). O mesmo ocorre nos anos de 1970.

As amostras das décadas 80 e 90 estão contaminadas com HPAs de origem da queima de vegetação, óleo diesel, petróleo e creosoto e da queima incompleta de combustível fóssil. Enquanto que a partir do ano 2000 os HPAs foram de origem do petróleo.

A Figura 6 traz a relação entre $FLA/(FLA+PYR)$ versus $ANT/(ANT + PHE)$ (SERAFIM et al., 2013), com pontos amostrais nas décadas de 20 e 30, 50 e parte de 60 e anos 2000 indicando HPAs de origem de óleo/petróleo.

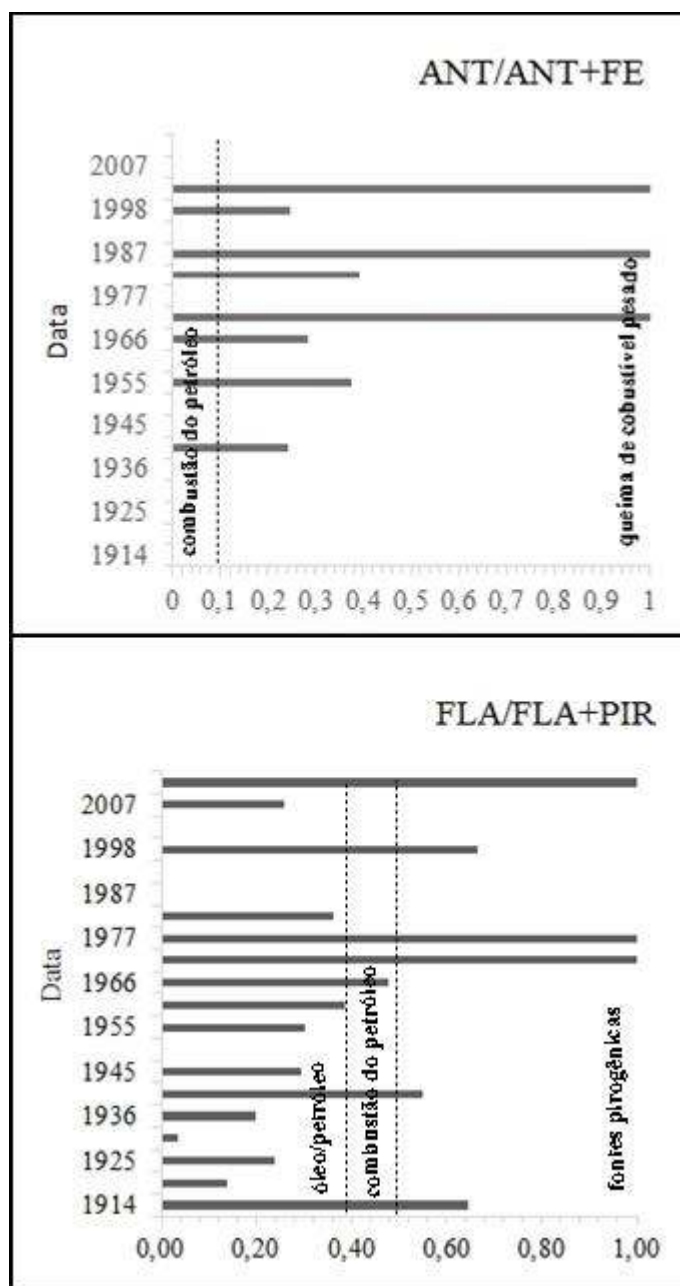


Figura 5: Razões de HPAs usadas para identificar potenciais fontes de contaminação do lago do Parque Arthur Thomas de 1914-2012

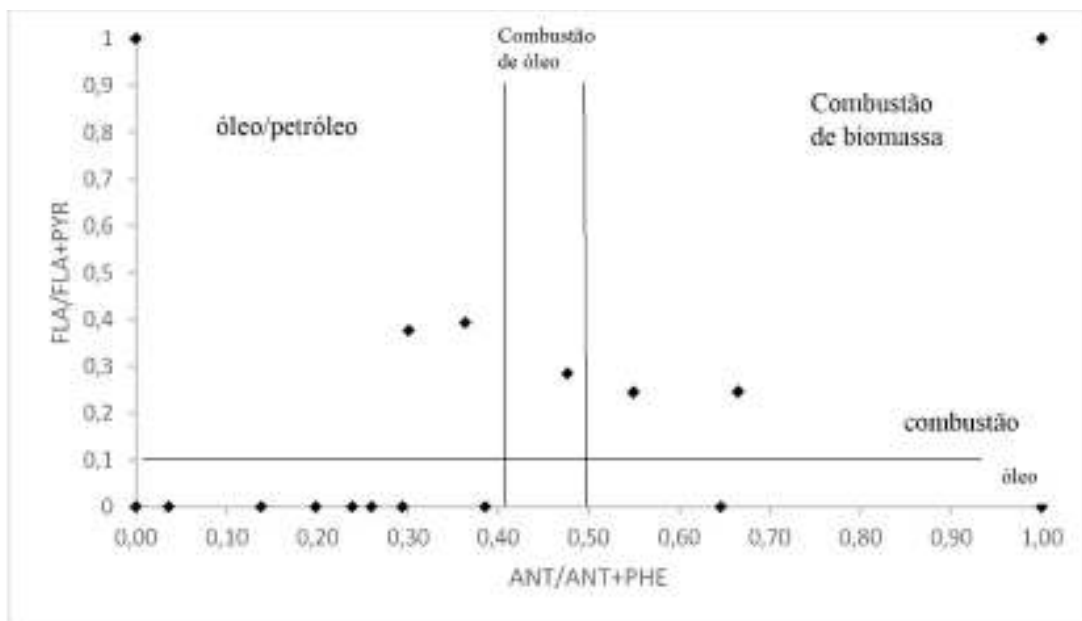


Figura 6: Relação $FLA/(FLA+PYR)$ versus $ANT/(ANT + PHE)$ identifica fontes dos HPAs entre pirogênicas e petrogênicas

3.3.2 A HISTÓRIA DA CIDADE E A CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Nos anos de 1914 a 1918 a cidade passava pela chegada dos primeiros colonizadores do Norte do Paraná. Nesta época o manejo do solo era feito por repetidas queimadas das florestas que ali existiam, até que se queimasse toda a vegetação. Durante os tempos pré-industriais era comum a queima da vegetação no preparo da terra para a agricultura e a pastagem (NILSEN, 2004). Este método justifica o tipo e origem de HPAs encontrados em amostras destas datas: hidrocarbonetos da queima de arbustos.

A chegada da Companhia de Terras Norte do Paraná em Londrina ocorreu em 1924 e no ano de 1925 encontrou-se HPAs derivados do petróleo (óleo diesel). O processo de urbanização do município começou a se desenvolver na década da 30. Em 1932 a cidade foi desenhada por Alexandre Rasgulaeff, com uma malha urbana como um tabuleiro, chamada “Planta Azul” contendo 1.360 lotes urbanos, mostrados na Figura 9 (TOWNS, 2009). Em 29 de janeiro de 1935, ano da chegada da ferrovia na cidade, foi aprovado o Decreto Lei n.º 9 assinado pelo Prefeito da época Sr. Joaquim Vicente de Castro, que normalizava os serviços de alinhamento, nivelamento, construções, reconstruções e demolições de prédios nas zonas urbana e suburbana. Neste início de desenvolvimento local o uso de veículos movidos a diesel era prioritário. A Figura 7 mostra a chegada da linha férrea a Londrina no ano de 1935. No ano

de construção do lago Arthur Thomas (Figura 8) encontrou-se HPAs de poeira de estradas e petróleo. Machado et al., 2014 estudaram os HPAs presentes em sedimentos do Rio Barigui em Curitiba, Paraná e encontraram também uma mistura de fontes dos HPAs: biomassa e combustão do petróleo, para as décadas de 20 e 40, devido aos fatores das atividades da expansão da cidade de Almirante Tamandaré, local da amostragem.



Figura 7: A via férrea chegando a Londrina, em 1935 (Fonte: José Juliani em <http://londrinahistorica.blogspot.com.br>)



Figura 8: Construção da Usina Cambézinho (para o lago do Parque Arthur Thomas) e a barragem e casa de máquinas. Fonte: Zuliani em Museu de Londrina (2016).

Os anos 40 foram marcados pela presença de HPAs de origem petroquímica e pirogênica, a história relata que em 1943, com o Decreto Lei n.º 93 aprovado em 12 de outubro,

iniciou a verticalização em Londrina, onde a vegetação natural rapidamente era substituída por inúmeras construções. Ou melhor, a “selva natural pela selva de pedra” (BORTOLOTTI, 2007). Esse movimento de abertura de clareiras para a implantação de novos lotes e arruamento corroborou na origem mista dos HPAs, a Figura 9 traz a imagem aérea da cidade nesta época.



Figura 9: Aerofotografia de Londrina em 1949: Tabuleiro de xadrez. Fonte: Bortolotti (2007)

O processo de verticalização urbana foi oriundo do acentuado desenvolvimento econômico da cidade, e na década de 50, juntamente com a expansão das atividades do setor secundário e do setor terciário, vinculado também à forte retomada da produção e da exportação

do café no Pós Segunda Guerra Mundial, produção essa que intitulou nesse período a Cidade de “CAPITAL MUNDIAL DO CAFÉ”. Towns, 2009 classifica esse período como os “anos dourados” de Londrina. Esta fase de crescimento e expansão coincide com as altas concentrações de HPAs de origem petroquímica e pirogênica (Figura 10).



Figura 10: Vista panorâmica de Londrina em 1951, com o pátio ferroviário em primeiro plano com muitos vagões marca do desenvolvimento da época.

A década de 60 foi caracterizada pela construção do Lago Igapó na região central da cidade, bem como pela decadência da cultura cafeeira e o êxodo rural e pela introdução da lei de zoneamento. A decadência da cultura cafeeira e sua substancial substituição pelo binômio soja-trigo e a consequente modernização da agricultura, possibilitaram a continuidade do processo de verticalização londrinense. A área total construída na cidade chegou a 211.554, 49 m², muito acima da década anterior. Os fatos dessa época com a ainda constante retirada das árvores e a crescente verticalização do centro da cidade justificam ter-se HPAs em sua maioria de origem mista na queima da madeira e derivados do petróleo.

A década de 70 apresentou origens de HPAs semelhantes a década anterior, nesta fase a cidade já possuía plano Diretor. A Figura 11 é uma fotografia aérea do ano de 1970 e mostra a ocupação do solo nos arredores do lago Arthur Thomas e revela a vegetação nativa ao redor do lago, o atual Parque Arthur Thomas, uma Unidade Municipal de Conservação da Natureza.



Figura 11: Fotografia aérea da cidade de Londrina, ano de 1970: Ocupação do solo na região do lago Arthur Thomas. Fonte: DER (2015). Altura do vôo: 1828m em 27 de maio de 1970.

A década de 80 foi caracterizada pelo intenso desenvolvimento londrinense, em especial na construção civil e a intensificação do processo de verticalização. Foi a fase mais representativa em termos de número de edifícios construídos em Londrina (TOWS, 2009). Ao ano de 1990 a cidade já se encontrava com a região dos lagos urbanos boa parte ocupada por residências, comércios e pequenas indústrias (IPARDES, 2015). A Figura 12 mostra a expansão territorial ao redor do lago, nos anos de 1990. Nestas duas décadas os HPAs têm origem na queima de arbustos, pirólise de combustível fóssil, óleo diesel e creosoto.

Dos anos de 2000 a 2009 foram encontrados HPAs da contaminação por derivados do petróleo. Entre os anos de 1989 a 2005 a frota de veículos da Cidade dobrou em relação aos anos anteriores, alcançando mais de 200.000 veículos (IPARDES, 2015), estes fatores podem

ter contribuído com as fontes de HPAs. Dados do IPARDES, (2015) mostram que de 1991 em diante o crescimento das indústrias na cidade, assim como o aumento da frota de veículos e do número de indústrias obteve forte correlação positiva com o crescimento populacional de Londrina (Figura 13).

A Figura 14 apresenta o somatório de HPAs nos anos e o crescimento populacional. A figura ressalta os picos de Σ HPAs nos anos de 1960 e 1991. Li et al., 2015 fazendo esta mesma análise (entre os anos de 1990 a 2010), observou alta correlação entre os parâmetros para as análises de sedimento do Golfo Beibu, no sudeste da Ásia, assim como Machado et al., 2014, observou picos do Σ HPAs nos anos de 1970 e 1990 do rio Iguaçu de Curitiba, Paraná e uma correção de $R^2 = 0,72$ entre Σ HPAs e consumo de energia.



Figura 12: Fotografia aérea da cidade de Londrina: Lago Arthur Thomas, ano: 1997. Fonte: DER (2015).

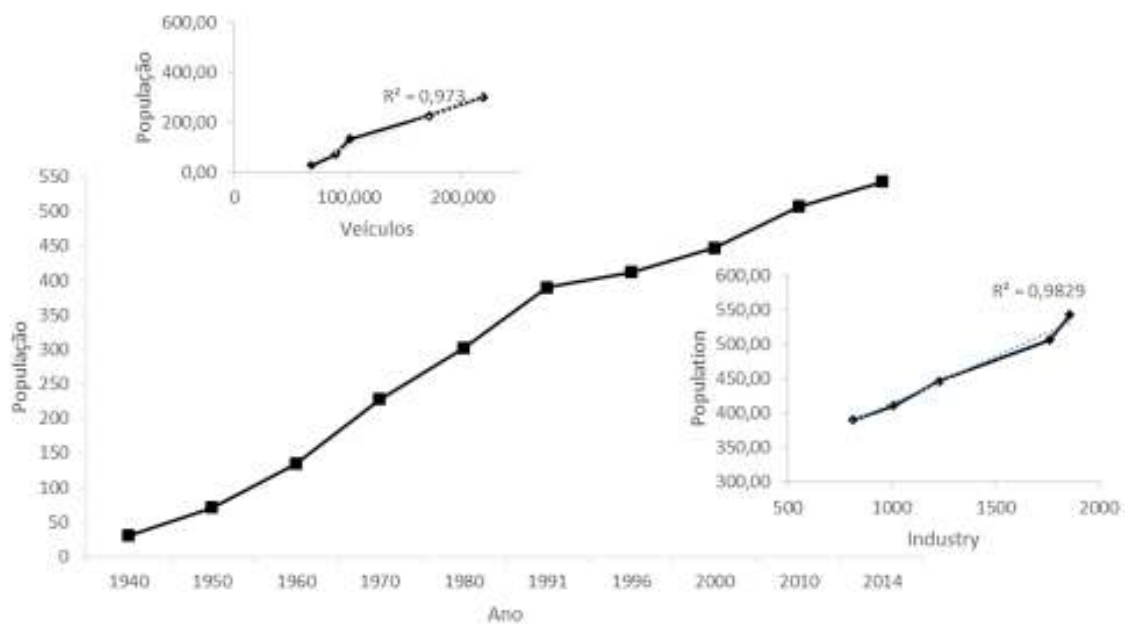


Figura 13: Crescimento da população nos anos e aumento da frota veicular e número de indústrias no município de Londrina.

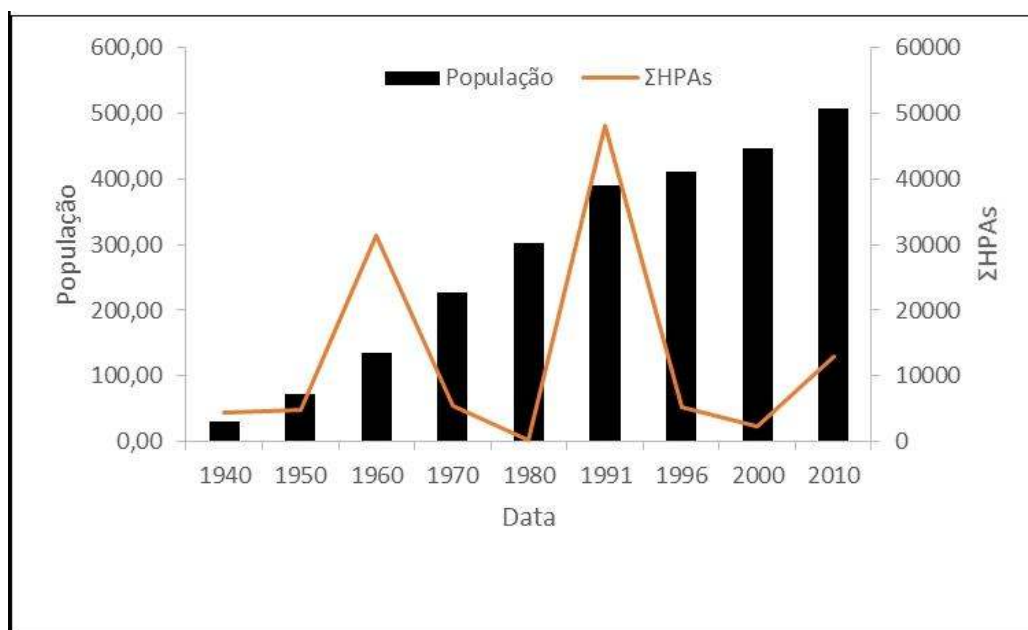


Figura 14: Relação entre a concentração de HPAs no sedimento e o indicador socioeconômico população.

Mapas de evolução das vias também foram construídos com dados da Secretaria de Planejamento da Prefeitura de Londrina, setor de geoprocessamento SIGLON (Figura 15), com o mapa das vias desde a década de 1950 até 2010, podendo-se com este observar o crescimento urbano da cidade de Londrina ao longo destes anos, principalmente no entorno da bacia hidrográfica do Lago do Parque Arthur Thomas. O loteamento urbano de Londrina cresceu a

partir da década de 60 ano do forte Êxodo rural na cidade. Os mapas mostram um grande aumento de ocupação por vias urbanas a partir da década de 90. O crescimento destes arruamentos, assim como o número de veículos da cidade são proporcionais ao aumento de HPAs de alto peso molecular, emitidos pela queima de combustível fóssil, presentes nos sedimentos destas datas. Targino et al. (2016) monitoraram as emissões de material particulado (com conteúdo de HPAs de alto peso molecular) pela queima da gasolina e diesel na cidade de Londrina e encontrou correlação linear positiva entre o tráfego urbano por carros, motocicletas e caminhões e as emissões do poluente.

Targino e Krecl (2016) monitoraram a qualidade do ar de Londrina nos anos de 2014 e 2015 e observaram a presença de *black carbon* ou fuligem de origem do tráfego urbano e da queima de lixo doméstico especialmente em períodos noturnos, a concentração da fuligem varia bastante independente das condições atmosféricas, e aumenta significativamente mesmo em bairros com baixo tráfego urbano em especial pela queima de resíduos domésticos, prática ainda muito comum na cidade assim como em toda zona rural, devido à falta de coleta de resíduos por parte dos órgãos públicos.

Afim de auxiliar no entendimento da evolução das atividades exercidas na cidade foi elaborado-se um mapa de uso e ocupação do solo em 2015, com a distinção das áreas de atividades agropecuárias, agroindústrias, locais de vegetação, região urbana e malha das vias, na bacia hidrográfica do Ribeirão Cambé (Figura 16). Estas atividades contribuem com os resultados de contaminação dos sedimentos da bacia. Vale ressaltar a forte ocupação por vias e atividade urbana a montante e nas proximidades do lago do Parque Arthur Thomas.

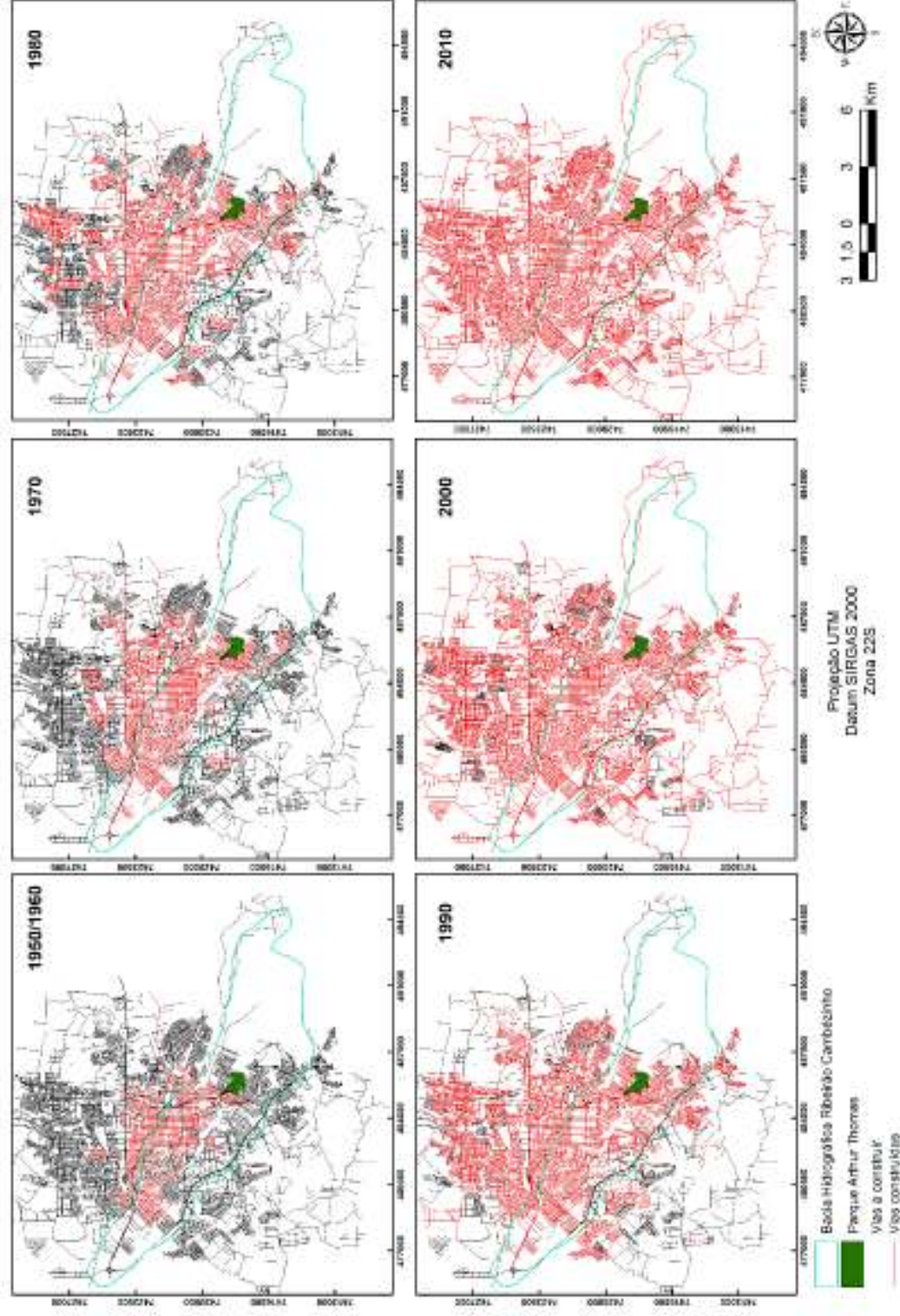


Figura 15: Mapas de evolução de arruamentos na área urbana de Londrina de 1950 a 2010, destaque a bacia hidrográfica do ribeirão Cambé.
Fonte: SIGLON, a Autora (2016)

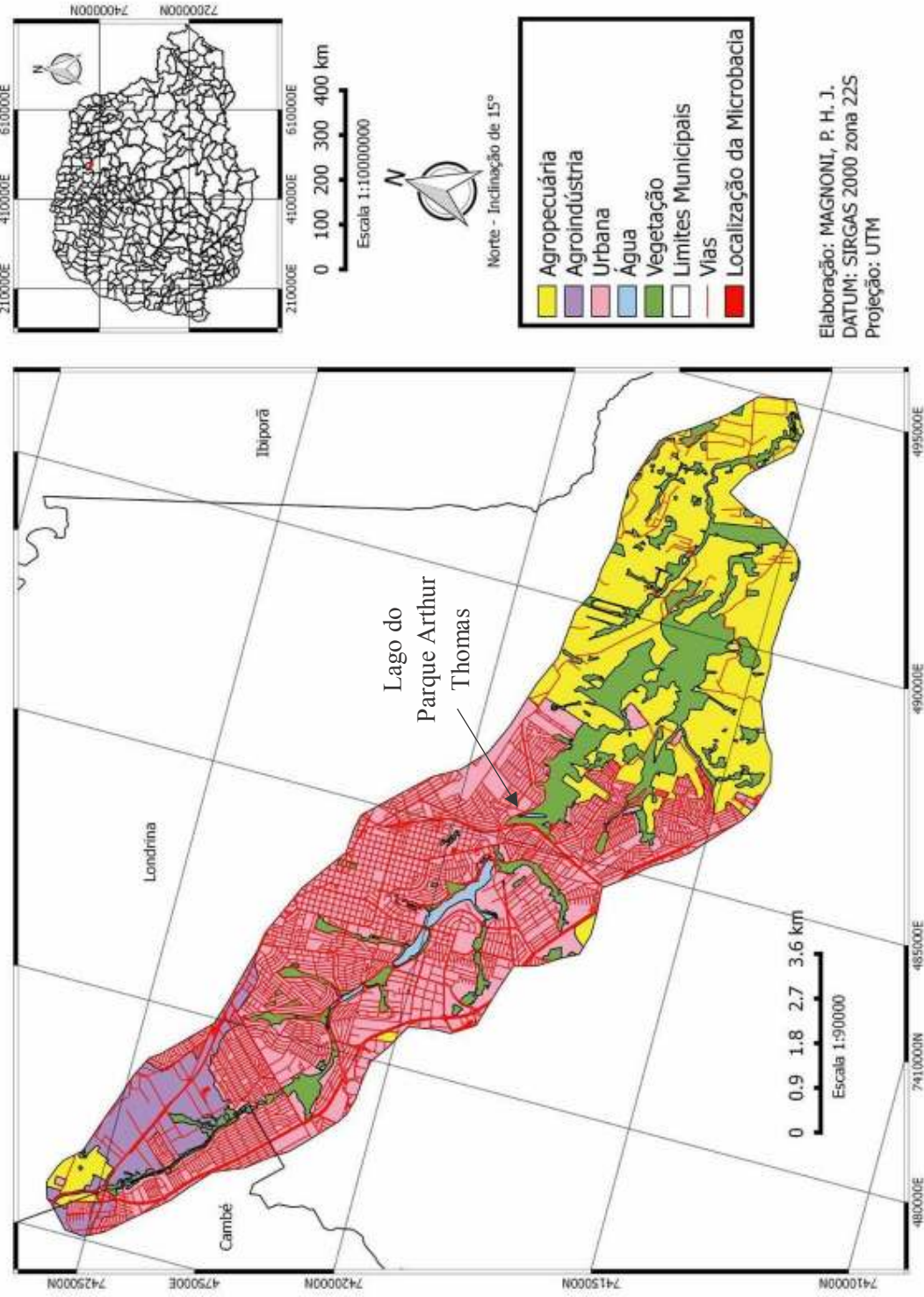


Figura 16: Uso e ocupação do solo da bacia do ribeirão Cambé.

A Tabela 1.2 do capítulo 1 apresenta um resumo de estudos da concentração e fontes de HPAs em sedimentos de ambientes aquáticos em regiões urbanas no Brasil, com similar objetivo, a Tabela 3.3 apresenta um resumo das origens dos HPAs encontrados no sedimento do lago do Parque Arthur Thomas.

Tabela 3.3: Fontes de HPAs nos sedimentos do lago do parque Arthur Thomas.

Período de análise	Fonte predominante dos HPAs
1914	Queimada da vegetação
1916	Queima da vegetação e contaminação por derivados do petróleo
1918-1936	Contaminação por óleo e derivados do petróleo
1939	Poeira de estrada, derivados do petróleo
Década de 40	Contaminação por derivados do petróleo e queima de arbustos e vegetação em geral
Década de 50	Origem pirogênica e contaminantes do petróleo
Décadas de 60 e 70	De 1961-1964: Óleos diesel
	De 1966-1970: Mistura de contaminantes do petróleo e queima da vegetação
1980-1998	Queima da vegetação, óleo diesel, derivados do petróleo, origem pirogênica e creosoto
2000-2009	Contaminação por petróleo

3.4 PRESENÇA DE AGENTES INDUTORES DA CYP1A NOS EXTRATOS DE SEDIMENTOS

Indução da Atividade EROD em linhas celulares do hepatoma carcinoma do peixe *Poeciliopis lucida* (PLHC-1).

Os resultados da capacidade dos extratos de sedimentos em induzir a CYP1-A em PLHC-1 está apresentada na Figura 17 e Tabela 3.4, com valores de R_{BNF} . O controle positivo BNF do receptor *AhR* a uma concentração de 1 μM (0.2723 $\mu\text{g/mL}$) foi incluído nos ensaios e obteve uma atividade EROD de 79.2 ± 6.4 pmol/min/mg proteína depois de 24 horas de exposição.

A Figura 17 apresenta a Atividade EROD em (pmol resorufina/min/mgproteína) para cada amostra analisada, nas diferentes concentrações do extrato de sedimentos utilizadas nos testes devido as repostas observadas em cada amostra. Como algumas amostras não apresentavam repostas nas concentrações iniciais, foram diluídas até que se observasse reposta, desta maneira a concentração não é igual para todas as amostras. A linha pontilhada identifica a Atividade EROD obtida pelo controle positivo.

Os extratos dos sedimentos de todos os períodos induziram a Atividade EROD nas células de PLHC-1, exceto nas amostras correspondentes ao ano de 1914. Para este período foram encontrados HPAs de baixo peso molecular.

Os sedimentos das amostras após 1943 apresentaram alta capacidade a indução da Atividade EROD (R_{BNF} , variando de 1,2 a 3,8 mg eQsed/mL; máxima atividade de 158 a 171 pmol/min/mg proteína). As amostras de 1968, 1977, 1991 e 2000 apresentaram maiores concentrações de contaminantes capazes de induzir a CYP1-A, em relação a dos anos anteriores. Uma alta indução da atividade EROD indica alto conteúdo de compostos capazes de se ligar ao receptor *AhR* e consequentemente induzir a expressão CYP1-A em células de PLHC-1 (FERNANDES et al., 2014). Estas amostras contem alta concentração do Σ HPAs (acima de 4.500 ng.g⁻¹) com alto conteúdo de HPAs de alto peso molecular.

Os resultados concordam com outros estudos que reportaram que os HPAs de alto peso molecular como o dibenzo(a,h)pireno, criseno, benzo(a)pireno e o indeno induzem com mais facilidade a CYP1-A em células de HPLC-1 em comparação aos HPAs de baixo peso molecular (BOSVELD et al., 2002). Do contrário, baixa indução EROD foi observada nos sedimentos correspondentes as datas 1934 e 1939 ($R_{BNF} > 27$ mg eQsed/mL; máxima indução 89 e 61 pmol/min/mg proteína, respetivamente).

Nem todos os HPAs são hábeis a induzir a CYP1A, o pireno, benzo(a)pireno, fenantreno e o fluoranteno possuem esta capacidade, porém em diferentes escalas. Fent e Bätscher (2000) e Willet et al. (2001) observaram que o benzeno, naftaleno, antraceno, acenaftileno, benzo(g,h,i)perileno e o fluoreno induzem a atividade EROD. Benzo(k)fluoranteno em amostras ambientais contribui em dificuldades na indução (BOLS et al., 1999).

Outros compostos químicos têm sido apresentados como indutores da Atividade EROD em células (metais, dioxinas e fármacos) (BRUSCHWEILER et al., 1996; FENT e BÄTSCHER, 2000; FERNANDES et al, 2008; THIBAUT e PORTE, 2008; SERAFIM et al, 2013). Assim, o ensaio EROD usando linha celular PLHC-1 como um modelo, não só proporciona uma impressão digital da presença de agentes indutores CYP1A nos sedimentos, mas também representa o efeito cumulativo da mistura de composição química (FERNANDES et al, 2014, PEÉREZ-ALBALADEJO et al., 2016).

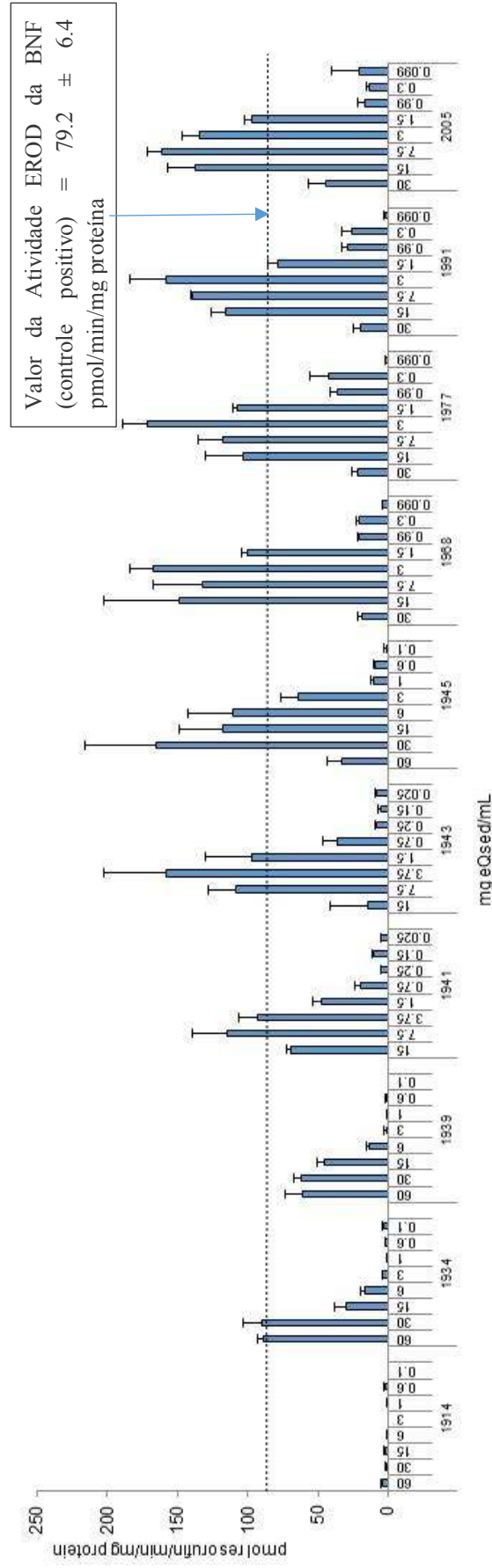


Figura 17: Indução da CYP1-A em células de PLHC-1 expostas por 24 h a diferentes concentrações de extratos de sedimentos em diferentes datas.
Valores expressos como média $\pm$ SEM de testes realizados em triplicata.

Tabela 3.4. Indução máxima da atividade EROD (pmol/min/mg proteína) e a concentração de sedimentos requerida para induzir a resposta equivalente em 1 μ m β -naphthoflavona (R_{BNF}).

Amostra	EROD	
	Maxima Atividade	R_{BNF}
1914	4,214 $\pm$ 0.4	n.d.
1934	89,434 $\pm$ 13.7	26,8
1939	61,358 $\pm$ 6.1	n.d.
1941	114,685 $\pm$ 24.2	2,87
1943	157,641 $\pm$ 45.0	1,23
1945	165,095 $\pm$ 50.6	3,76
1968	166,095 $\pm$ 16.3	1,33
1977	171,218 $\pm$ 17.5	1,27
1991	158,264 $\pm$ 24.9	1,61
2005	161,277 $\pm$ 10.3	1,34

Valores estão em média $\pm$ SEM de experimentos realizados em triplicata.
n.d. = não detectável.

3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO

De início, este capítulo apresentou as interações entre as características geoquímicas do testemunho. A alta concentração de matéria orgânica e a razão entre o carbono orgânico total e nitrogênio total identificaram no sedimento matéria orgânica de origem autóctone nos primeiros anos de amostragem e matéria orgânica autóctone e alóctone nas amostras de sedimentos entre 1955 a 2012. Este resultado coincide com uma maior porcentagem de areia nestas amostras, resultado de sedimentação constante no lago ($0,88 \text{ cm.ano}^{-1}$), reforçando a premissa da presença de fontes externas ao ambiente que formam a matéria orgânica.

Enquanto que a análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos mostrou que estes têm origem na queima da vegetação para os anos de 1914 a 1930, resultado da atividade da época da ocupação inicial do norte do Estado do Paraná a partir da prática de queimadas. As amostras de sedimentos nesse período apresentaram baixa ou nenhuma presença de indutores de CYP1A. Amostras correspondentes a décadas de 1940, 1960 e 1970 contêm compostos HPAs de diferentes fontes, a maioria deles associada ao desmatamento para fins agrícolas e ocupação do solo. Este foi também o período em que as amostras apresentaram concentração de poluentes altamente capazes de induzir a CYP1A em células de PLHC-1. Nas décadas de 1950 e 1980 a contaminação petroquímica foi evidenciada pela presença de HPAs de alto peso molecular.

Os resultados dos isômeros de HPAs e suas fontes foram correlacionados com alguns eventos históricos ao longo do desenvolvimento urbano da cidade, o que representa períodos de expansão territorial, desenvolvimento vertical, aumento no tráfego urbano e atividades industriais. Com isto, demonstrou-se que as concentrações de HPAs no sedimento são resultado da atividade antropogênica na área onde o lago está localizado.

Até o momento não foram encontrados estudos de realização de testes *in vitro* desta natureza em sedimentos de testemunhos. Os testes da exposição de linhas celulares de PLHC-1 aos extratos de sedimentos do testemunho contaminados com HPAs, mostraram que tal composição dos extratos é capaz de induzir a enzima CYP1-A obtendo-se clara resposta. Ainda, comprova que estes testes podem ser realizados em amostras de sedimentos de um testemunho (90cm de profundidade) afim de identificar agentes indutores da CYP1-A confirmando a hipótese da tese.

Capítulo 4

Geoacumulação e o Impacto das Atividades Antropogênicas

4.1 INTRODUÇÃO DO CAPÍTULO

A contaminação do meio aquático por metais tem atraído a atenção mundial devido a sua toxicidade ambiental, abundância e persistência (Yuan et al., 2011). Grandes quantidades de metais são lançados em ambientes aquáticos em todo o mundo em consequência do rápido crescimento populacional e intensas atividades antrópicas, bem como a expansão da produção industrial e agrícola, o que leva ao aumento do nível de metais na água e nos sedimentos desses ambientes (ISLAM et al., 2015).

Os metais liberados pela atmosfera ou vias fluviais eventualmente são depositados em sedimentos de um reservatório, portanto, a camada de sedimentos pode preservar a história de contaminação por metais na bacia de drenagem (CHOI et al, 2015). Desta maneira, a geoacumulação retrata os efeitos ambientais do desenvolvimento econômico e populacional de cidades ao longo dos anos, bem como o acúmulo de poluição resultante de tal crescimento. Neste capítulo estão apresentadas a distribuição temporal dos metais, sua toxicidade empírica, a geoacumulação através de índices. A fim de entender a origem dos metais, os resultados das concentrações foram tratados estatisticamente entre si nos anos. Os elementos de maior efeito antrópico foi comparado com dados sócioeconômicos de Londrina.

4.2 DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL DO METAIS

Para uma avaliação da contaminação por metais em solos e em sedimentos é necessário observar a concentração dos metais em ambientes naturais sem alterações, que são considerados valores de referência (*background*) (FUKUE et al., 2006). A Figura 1, é um exemplo da concentração de zinco no testemunho, e exemplifica valores de *background*. Na utilização de valores de *background* dois métodos têm sido utilizados:

- (i) valores médios dos elementos que compõe a crosta terrestre (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961; TAYLOR, 1964; WEDEPOHL, 1995) e
- (ii) valores médios de metais no solo antes da interferência de atividades antropogênicas (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984 e PEJMAN et al.; 2015;).

Segundo Fukue et al. (2006) e Abrahin e Parker (2008), alterações, devido a processos biogeoquímicos naturais podem interferir na distribuição e na ocorrência natural dos elementos no solo, tornando os valores naturais da crosta terrestre muito distantes dos reais valores dos metais de uma localidade. Desta forma, uma avaliação detalhada das condições ambientais regionais e locais são necessárias para evitar interpretação equivocada dos dados obtidos. Sendo, a prática mais adequada a utilização de valores médios dos metais anteriores a interferência da atividade humana.

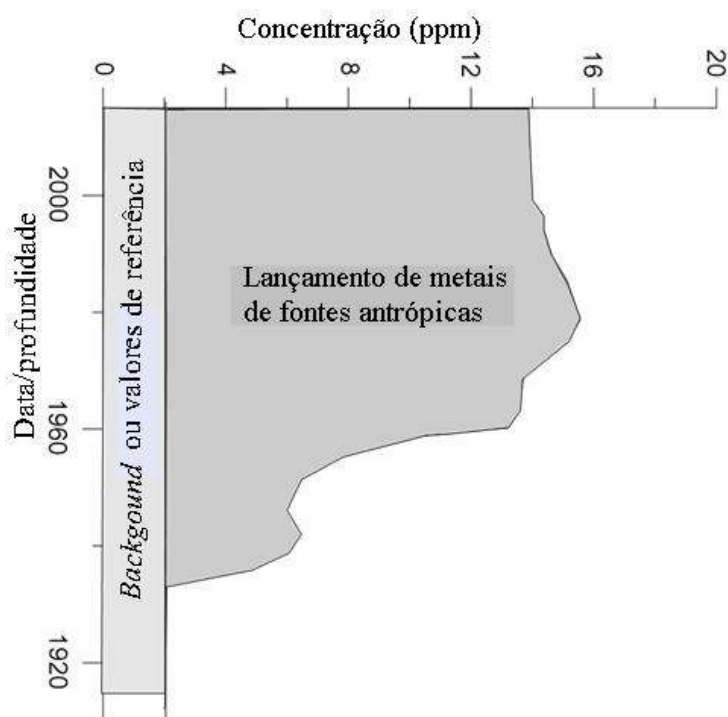


Figura 1: Concentração de metais e valores de *Background* em testemunhos, exemplo: Concentração de Zn em 100 anos nos sedimentos do lago do Parque Arthur Thomas.

Na análise de geoacumulação nas amostras, considerou-se como valores de referência ou *background*, a média da concentração de cada metal no perfil, no intervalo entre os anos de 1914 a 1930, data anterior a fundação da cidade de Londrina. Assume-se que neste período não havia nenhuma interferência antrópica significativa que resultasse em mudanças na concentração dos metais, o que pode ser observado nos resultados nestas datas, apresentados ao longo do capítulo. Considera-se o início da cidade em 1930 e a construção do lago do Parque Arthur Thomas, em 1939 (BALLAROTTI, 2009), alterando as características do ambiente aquático pela transformação de rio para lago (em 1939) naquele trecho do rio Cambézinho.

A título de comparação entre as concentrações, a Tabela 4.1, apresenta a média de cada metal nos sedimentos, afim de se fazer referência aos valores de *background*:

- (i) Entre 1914 e 1930 (valores de *background*);
- (ii) Valores dos metais na crosta terrestre (WEDEPOHL, 1995);
- (iii) Valores de *TEL* (valores abaixo dos quais efeitos tóxicos à biota são improváveis) e *PEL* (valores acima dos quais efeitos biológicos são prováveis) (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1995).

Tabela 4.1: Valores para referência dos metais: na crosta terrestre, valores médios dos metais entre 1914 a 1930 e valores de *TEL* e *PEL*.

Elemento	Unidade	Média nos anos 1914- 1930	Média na crosta continental ^a	<i>TEL</i> ^c	<i>PEL</i> ^c
Ferro (Fe) ^b	%	15,40	4,32	*	*
Alumínio (Al)	%	3,12	77,4	*	*
Titânio (Ti)	%	0,395	3,117	*	*
Cádmio (Cd)	ppm	0,1	0,102	0,6	3,5
Cobalto (Co)	ppm	24,7	11,6	10	*
Cobre (Cu)	ppm	236,7	25	35,7	197
Cromo (Cr)	ppm	107,4	126	37,3	90
Mercúrio (Hg)	ppm	0,05	0,056	0,13	0.696
Magnésio (Mg)	%	0,05	13,5	*	*
Manganês (Mn)	ppm	814,9	527	*	*
Níquel (Ni)	ppm	20,5	18,6	18	36
Chumbo (Pb)	ppm	13,3	14,8	35	91,3
Zinco (Zn)	ppm	74,4	65	123,1	315
Vanádio (Vn)	ppm	555	53	*	*

^aWedepohl, 1995; ^bElemento usado como referência, por sua alta porcentagem de origem natural nos solos da região; * valor não encontrado; ^cCANADIAN SEDIMENT QUALITY GUIDELINES FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE

Para uma melhor análise e compreensão dos resultados, o perfil de distribuição dos metais foi dividido em 3 segmentos (Figuras 2, 3 e 5):

- 1) De 1914 até 1930, representando concentrações de *background*;

- 2) De 1934 até 1950, que incorpora o período de relevantes alterações ambientais, quando ocorre a formação do lago;
- 3) De 1952 até 2012, quando as concentrações apesar de maiores, não apresentaram forte variação.

Na Figura 2, no primeiro segmento observa-se percentuais maiores dos elementos ferro e alumínio. Altos valores de Fe neste segmento estão associados à composição dos solos da região, formada por Latossolos de origem basáltica, pelos minerais caulinita e hematita, ricos em ferro (TEIXEIRA et al., 2010). Elementos conservativos como o alumínio são derivados de silicatos de material de rochas e solos, estes elementos nos sedimentos são pouco afetados por atividades antropogênicas e tem uma notável relação com a composição mineral (ZHANG et al., 2016).

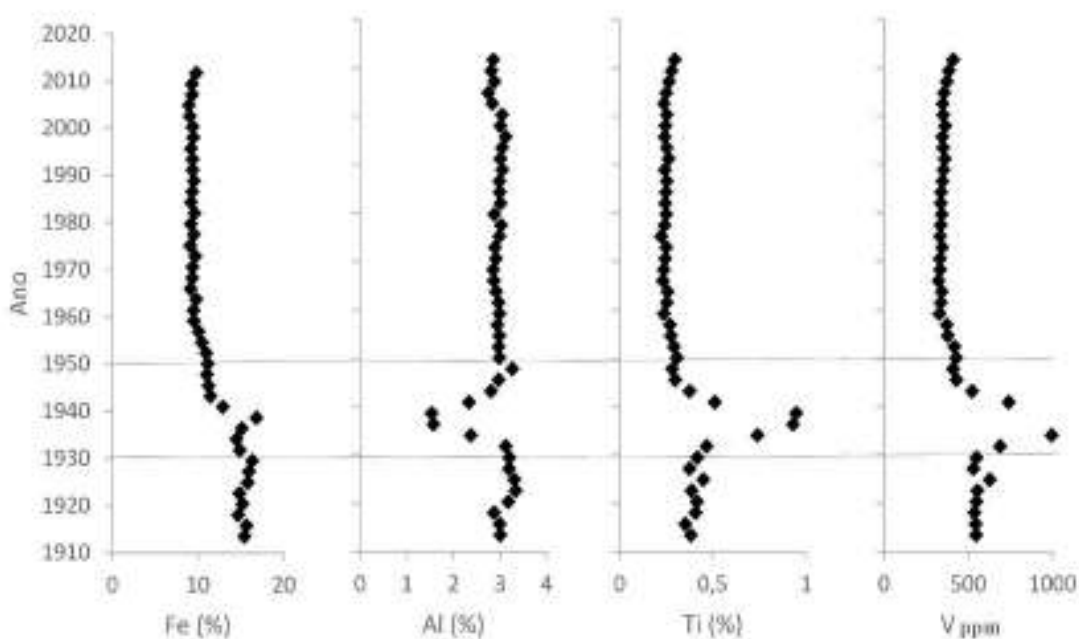


Figura 2 Distribuição de Fe, Al, Ti e V no testemunho do lago do parque Arthur Thomas

No segundo segmento, porcentagens maiores de titânio e vanádio foram encontradas coincidindo com as alterações no local devido a construção de um reservatório no Ribeirão Cambé. São esperados teores de titânio de até 4,02%, nos Latossolos vermelhos distroférico, presentes no Norte do Estado do Paraná (EMBRAPA, 1999). E em uma relação com o ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) valores de titânio sempre menores a 25%.

Ainda no primeiro e segundo segmento, o vanádio apresentou maiores concentrações, porém, chegando a triplicar sua concentração, em relação ao terceiro segmento. A Mineropar, em estudos realizados em águas superficiais e sedimentos de fundo realizados em 1995 na cidade de Londrina, encontrou valores de até 868 ppm de vanádio (MINEROPAR, 2001). O vanádio é o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre e pode ser encontrado no carvão e petróleo.

A Figura 3 traz os perfis de distribuição do cádmio, cobre, mercúrio, chumbo e zinco. Os valores de referência adotados para estes elementos são respectivamente: 0,10; 242,5; 0,05; 13,3 e 74,4 ppm.

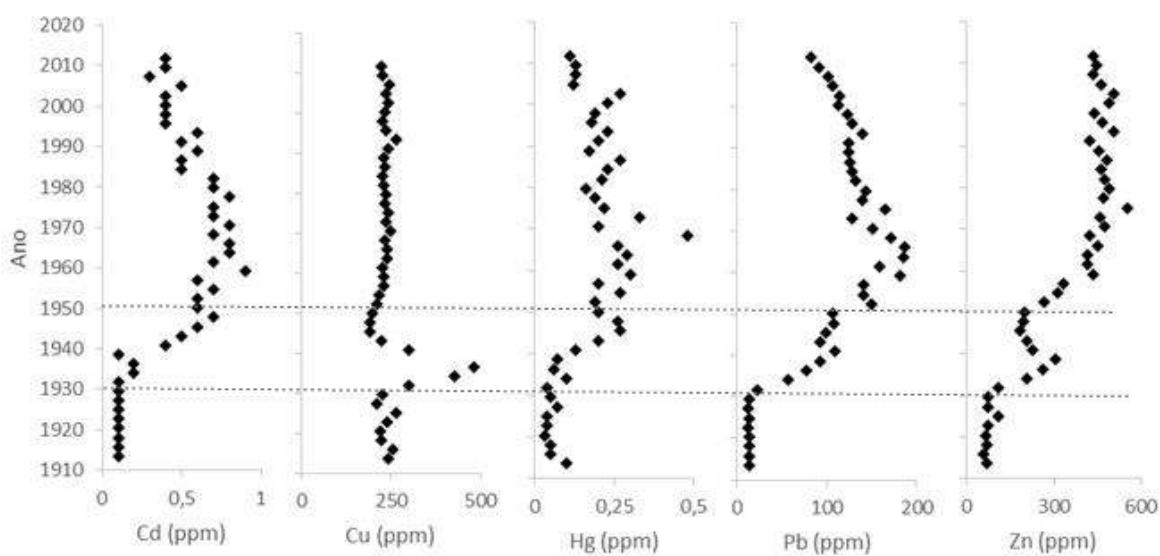


Figura 3: Concentrações de Cd, Cu, Hg, Pb e Zn (ppm) no testemunho do lago do parque Arthur Thomas

O cádmio apresentou variabilidade somente no segundo e terceiro segmento. Altas concentrações do cádmio nestes segmentos podem ser justificadas por emissões de atividades na região: atividades agrícolas que utilizam fertilizantes e/ou indústrias que trabalham com ligas metálicas ou mesmo chorume do lixo doméstico. O cobre manteve uma concentração de 250 ppm no primeiro segmento, alcançando a 500 ppm no segundo segmento.

Os valores de mercúrio no segundo e terceiro segmento do perfil apresentaram oscilações entre 0,1 a 0,5 ppm. Em relação a rochas e depósitos sedimentares sua concentração é muito baixa, assim um impacto antropogênico é facilmente detectável. A presença deste metal onde não há exploração do ouro, a exemplo da área de estudo, ele está associado a fontes antropogênicas, emissões atmosféricas da queima de combustíveis fósseis, resíduos da indústria do aço e de cimento, resíduos domésticos e eletrônicos. O mercúrio pode ser utilizado como

indicador de transporte de sedimentos de longa distância, bioperturbação e mistura de sedimentos e erosão, pois possui elevada afinidade com a matéria orgânica (Leipe et al., 2013). Na Figura 4 observa-se que durante todo o tempo da análise a concentração de COT e Hg seguiram mesma proporcionalidade, com picos na concentração em 1960.



Figura 4: Valores de mercúrio e carbono orgânico no testemunho.

Os elementos chumbo e zinco apresentaram um comportamento semelhante no perfil, com um aumento da concentração no segundo e terceiro segmento (Figura 3). No entanto, o chumbo apresentou um comportamento decrescente da concentração após 1980, o que pode ser justificado pela proibição do uso do chumbo tetraetila como aditivo da gasolina na década de 80 e sabendo-se que a Resolução nº 18 do CONAMA criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, que determina os primeiros limites de emissão para veículos leves, e contribui para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo PRONAR. Em 28 de outubro de 1993 a lei nº 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir

os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, contribuindo para induzir o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças, e permitindo que veículos nacionais e importados, passassem a atender aos limites estabelecidos (MMA, 2015).

Alterações nos valores de Pb podem ser associadas também a despejos industriais, uma vez que determinadas atividades industriais que alteram o pH dos solos podem intensificar a absorção do Pb. Pierangeli et al. (2001) observaram que um aumento do pH de 4,5 para 6,5 causou aumento na adsorção de chumbo de até 16,7 vezes no solo. Uma alteração de pH de 5,5 para 6,5 propiciou m aumento médio na quantidade adsorvida de 2,9 e 1,4 vezes de Pb em Latossolos brasileiros.

O zinco apresentou concentração crescente em todos os segmentos, com maiores concentrações no terceiro segmento. O zinco está presente nos efluentes de indústrias de galvanoplastia, fundição e reciclagem de baterias, além das pastilhas de freios e pneus de automóveis. Valores de Zn acima dos de referência em sedimentos urbanos de cidades com alto fluxo de automóveis foram encontrados por Poletto e Cardoso (2012) no Rio Grande do Sul. Concentrações entre 200 e 300ppm de Zn, bem acima dos valores de referência foram encontrados em testemunhos da Baía de Osaka no Japão (FUKUE et al., 2006).

Os metais cobalto, cromo e manganês apresentaram um comportamento semelhante entre si, com um aumento no segundo segmento e decréscimo no terceiro (Figura 5) permanecendo próximo aos valores de referência. Embora o perfil tenha sido similar, as concentrações são de magnitudes distintas. Para Mn eram esperadas concentrações próximas à 850 mg.kg^{-1} em solos (Bohn et al., 2001), para o perfil o valor de referência é de 812,10ppm. Fontes similares aos três elementos são o uso de fertilizantes na agricultura e fabricação de ligas metálicas.

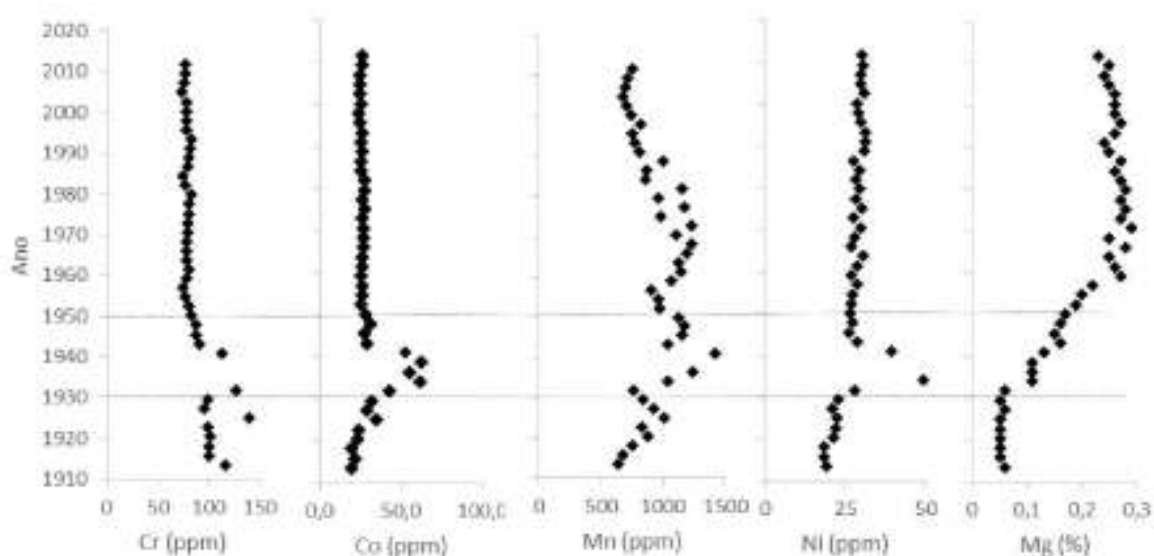


Figura 5: Concentrações de Cr, Co, Mn, Mg e Ni no perfil do lago do parque Arthur Thomas

Baixas concentrações de Mg foram encontradas em todo o perfil, este valor para o Mg é confirmado em amostragem realizada pela MINEROPAR (2001) quando encontraram 0,3% em sedimentos de fundo de rios da região. Porém é evidente um aumento no terceiro segmento, assim como as concentrações de zinco, demonstrando que a concentração possui origem antropogênica. O Ni apresentou concentrações próximas as de referência (20,5ppm) com exceção das variações do segundo segmento.

4.3 TOXICIDADE EMPÍRICA

Para os metais no perfil, todos apresentaram uma concentração maior do que a concentração padrão de TEL nos segundo e terceiro segmento, com exceção do cobalto e cobre que obtiveram concentração acima dos valores de TEL em todo o perfil e o níquel a partir do ano de 1920, assim tendo provável efeito tóxico a biota.

Enquanto que em uma análise em comparação aos valores de PEL, somente cobalto e mercúrio não apresentaram valores acima das concentrações PEL. Níquel, chumbo e zinco obtiveram concentrações acima de PEL no segundo e terceiro segmento e os elementos cobre e cromo em todo o perfil.

4.4 IMPACTO DAS ATIVIDADES ANTROPOGÊNICAS

Na avaliação dos efeitos das atividades antropogênicas sobre a concentração dos metais, o índice de geoacumulação I_{geo} revela o nível de contaminação por metais no testemunho. Seguindo este método, contaminação moderada a alta foi encontrada no 3º segmento, devido aos valores de I_{geo} para Pb, Hg e Zn no período. O Pb foi o responsável pela elevação de I_{geo} também no 2º segmento. Valores de I_{geo} para cada metal individualmente nos três segmentos do perfil são apresentados na Tabela 4.2 com exceção dos metais Fe e Al, que possuem valores abaixo dos valores de referência em todo perfil.

A geoacumulação também pode ser medida pelo fator de enriquecimento (FE). Por convenção adota-se: $0,5 \leq FE \leq 1,5$ como indicativo da presença do metal por contribuição do solo e $FE > 1,5$ é uma proporção importante do metal advindo de fontes externas ao solo, como atividades antropogênicas (FENG *et al.*, 2004). O segundo e terceiro segmento (Tabela 4.3) apresentaram valores médios dos metais de $FE > 1,5$ indicando fontes antropogênicas ao enriquecimento dos metais. O segundo segmento obteve valores de $FE > 1,5$ para os metais: Co, Hg; Mg; Mn; Ni; Zn e Pb, com especial atenção ao Pb, com $FE=8,7$. O enriquecimento médio deste segmento foi baixo, porém o elemento chumbo obteve um

No terceiro segmento este índice é encontrado para os metais: Cd, Hg; Mg; Mn; Ni; Zn, Pb e Cu, em valores mais altos em relação aos valores do segundo segmento, o que reforça a resposta de acumulação desses metais no sedimento. Os metais Zn, Pb, Hg e Mg obtiveram maior acumulação nos sedimentos mais próximos a superfície e apresentaram enriquecimento moderadamente severo.

Tabela 4.2:  ndice de Geoacumulação (I_{geo}) no perfil de sedimentos.

�ndices de Geoacumulação - I_{geo}													
	Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Classe
	I_{geo}												
	Qualidade do Sedimento												
1� Seg.	-1,4	-0,7	-5,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6	-0,6	-0,7	0
2� Seg.	-0,7	0	-5,3	-0,5	0,6	-0,1	0,2	0,2	1,8	-0,3	-0,3	0,8	2
3� Seg.	0,2	-0,7	-1,1	-1,1	1,4	1,7	-0,4	-0,1	2,6	-1,3	-1,3	1,9	3
Classe	1	0	0	0	2	2	2	1	3	0	0	2	x
I_{geo}	x												

Tabela 4.3: Valores de Fator de Enriquecimento (FE) para os metais no perfil, utilizando o ferro como normalizador.

Parte do Perfil		Fator de Enriquecimento FE-Fe											Qualidade do Sedimento		
		Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Média	
1� Seg. Média		0,3	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	Não enriquecido
2� Seg. Média		1,4	1,6	1,5	1,2	3,0	2,90	1,9	1,8	8,7	1,2	1,3	3,5	2,5	Baixo enriquecimento
3�Seg.Média		2,9	1,5	1,6	1,2	6,5	8	1,8	2,2	14,90	1,0	1,0	9,5	4,3	Enriquecimento moderado
Média		1,4	1,5	1,3	1,2	3,0	2,90	1,8	1,8	8,7	1,0	1,0	3,5	2,4	

Zhang e Liu (2002) encontraram valores de FE alto para os metais Zn, Cu, Pb e Cd (utilizando o Al como metal normalizador) em rios da área industrial do Norte da China. Os metais Cu, Pb e Zn também apresentaram valores de FE altos em sedimentos de até 10cm de profundidade no estuário Yangtze, um dos maiores estuários do mundo, localizado na China em uma região urbana com 15 milhões de pessoas e grande desenvolvimento industrial (FENG et al., 2004). Os autores apontam a relevância da influência do tamanho dos grãos do sedimento para os resultados de metais, quanto menor o tamanho do grão maior a possibilidade de encontrar metais.

Os sedimentos do testemunho apresentaram a granulometria com a argila predominante (>70%) em todas as amostras do testemunho corroborando com a presença e acúmulo dos metais, uma vez que a relação do tamanho dos grãos e a presença de carbono orgânico total influencia a acumulação dos metais em sedimentos (SALOMONS e FORSTNER, 1984).

Um acúmulo dos metais Cu, Pb e Zn com FE >1,5 entre os anos de 1970 a 2006 nos sedimentos na baía Masan, Korea foi encontrado por (CHO et al., 2015). Já, a presença dos metais Co, Cr e Ni estão associados tanto a presença de metais de fonte terrígena como antropogênica. Altos valores de FE para Cd e Zn foram encontrados nos sedimentos do Wadi Al-Arab Dam parte do Jordão, com valor de FE=30 para o Cd indicando entradas antropogênicas incluindo fertilizantes e pesticidas usados nas atividades agrícolas na região e ainda efluentes de sistemas de tratamento da cidade (GHREFAT e YUSUF; 2006).

O fator de enriquecimento para os metais Mg, Pb e Zn no segundo e terceiro segmento do testemunho foram elevados, é possível observar a relação entre estes valores crescentes no perfil e os valores de carbono orgânico total para os sedimentos. Forte correlação foi encontrada entre estes metais e o COT (Figura 6). A média dos índices de acumulação (Tabela 4.4) demonstra que é possível analisar a acumulação dos metais no perfil tendo-se como referência valores dos metais anteriores ao ano de 1930, podendo-se assim concluir a geoacumulação nos sedimentos.

Tabela 4.4: Média dos índices de acumulação para todos os metais analisados no perfil.

Parte do Perfil	I _{geo}	FE-Fe
Média - 1 Segmento	0	0,9
Média - 2 Segmento	2	2,5
Média - 3 Segmento	3	4,3
Média	2	2,9

Enquanto que os valores FE trazem um bom entendimento do uso do Fe como normalizador em sedimentos argilosos. Os impactos causados pela poluição por metais de fonte antropogênica resultaram em uma contaminação moderada no perfil. Ambos os métodos

identificaram uma significativa acumulação dos metais no terceiro segmento e um alto enriquecimento por metais a partir do segundo segmento.

4.5. CORRELAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS E SUAS ORIGENS

As inter-relações entre os metais podem trazer informações sobre suas origens (ZAHRA et al., 2014). A análise *Cluster* demonstrou a existência de forte correlação positiva ($r > 0,80$) entre os metais Cr, Ti e V, Cu e Co e este grupo de metais obtiveram correlação positiva, ($r < 0,50$) com o Mn e o par Fe - Argila de alta correlação (Figura 6). Zahra et al., (2014) encontrou correlação positiva entre o Fe e Cr, associada ao escoamento superficial da área. Devido a composição dos solos com alto teor de ferro, a correlação entre Fe, Ti e V pode estar associada as fontes de origem natural. A correlação positiva entre Cr, Cu e Ni indica mesma fonte destes elementos: atividades agroindustriais, como o uso de fertilizantes e queima do carvão (FRANZ et al., 2013).

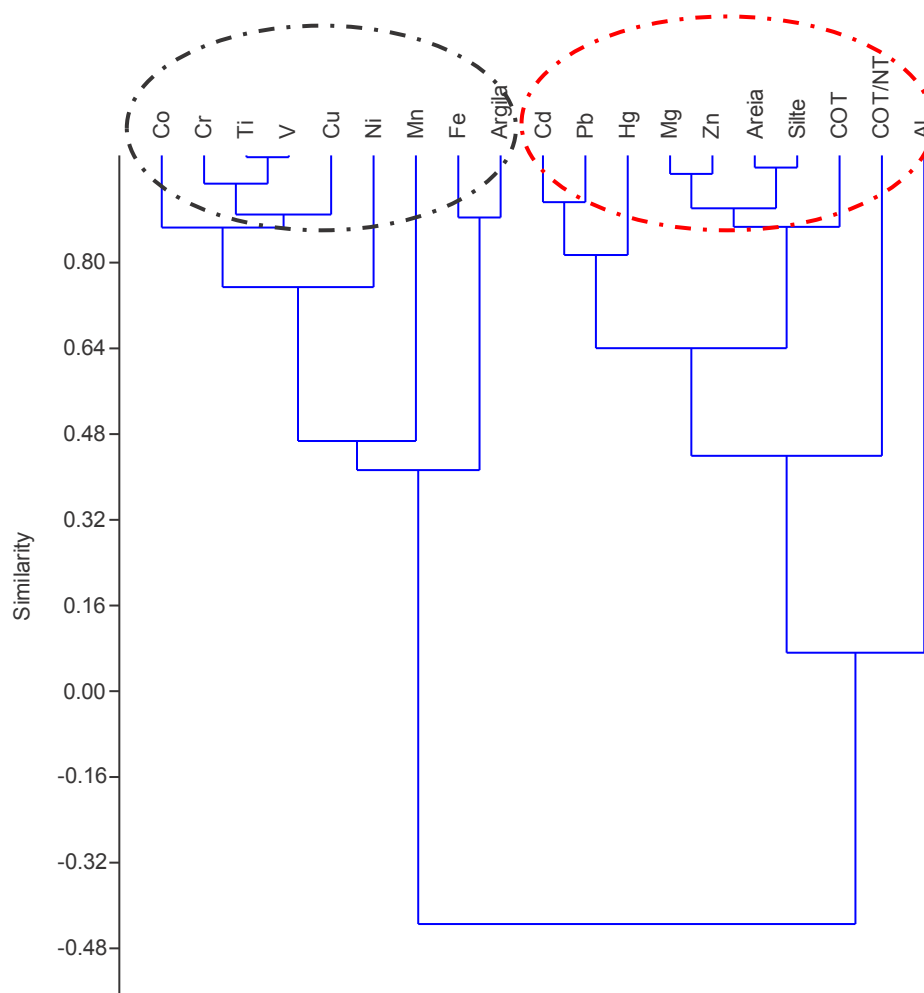


Figura 6: Análise *Cluster* entre metais, dados granulométricos, COT e COT/NT. Coeficiente de Correlação=0,90.

Um outro grupo de elementos obteve forte correlação positiva, sendo os pares: Cd e Pb, Mg e Zn, Areia e Silte ($r > 0,80$) e ainda Hg, COT, correlações com $r > 0,70$. Esse grupo possui correlação positiva entre si ($r < 0,5$). Porém os dois grandes grupos que se apresentam não estão se correlacionando. Possíveis fontes antropogênicas do Pb em sedimentos incluem deposição atmosférica, a erosão do solo, emissão da combustão da gasolina, a queima do carvão e lançamento industriais (Zhang et al., 2016). A forte correlação entre o Cd e Pb indica origem nos automóveis e ainda fertilizantes fosfatados são altas fontes de Cd no ambiente (ZAHRA et al., 2014). Fortes correlações entre Pb, Cd e Zn também foram observados em sedimentos do rio Ave em Portugal (SOARES et al., 1999). Ainda a forte correlação entre Pb, Cd e Hg, confirmando os altos valores de Fator de Enriquecimento destes elementos podem estar associados a atividades urbanas como resíduos da construção civil e emissões do tráfego urbano ou atividades agrícolas com o uso de fertilizantes (Zn e Pb).

As correlações negativas entre os elementos Fe, Mg, Pb e Zn comprovam que as fontes de Mg, Pb e Zn não são naturais dos solos da região, uma vez que os Latossolos são ricos em ferro. A forte correlação negativa entre COT e Fe comprova a origem natural do Fe, que está presente nos solos na região e em maior concentração em locais mais profundos, onde a concentração de COT é menor. O mesmo é observado para o Ti e V. As fracas correlações entre os demais elementos mostram que estes apresentam comportamentos geoquímicos muito distintos. O mesmo foi observado por Ghrefat e Yusuf (2006) entre os elementos Mn, Fe, Cu, Zn, Cd e COT.

4.6 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO

No primeiro segmento do perfil as concentrações de todos os elementos apresentaram-se próximas as concentrações esperadas para o tipo de solo da região, em especial valores de Fe, Al, Ti, Mn e V o que confirma que a coleta foi realizada de forma correta. As concentrações no perfil para os metais de fontes antropogênicas seguem a seguinte ordem $Mn > Zn > Cu > Pb > Cr > Ni$ e os demais com menores concentrações.

Fortes alterações nas concentrações de todos os elementos analisados foram observadas em 1939, ano de construção do reservatório, quando o local deixa de ser rio. E a partir desta data o local passa a sofrer uma sedimentação constante com geoacumulação. Os índices de geoacumulação mostraram uma contaminação entre moderada e elevada para a maioria dos metais entre o segundo e terceiro segmento do perfil, os maiores índices foram observados para Pb, Zn, Hg e Mg.

Esta é a primeira vez que uma análise de geoacumulação por 100 anos foi realizada em sedimentos de um reservatório da cidade de Londrina. Juntamente da geoacumulação, foi possível observar o crescimento rápido da cidade, em especial a urbanização da região central e o êxodo rural, porém este crescimento não possui uma relação direta com a contaminação para todos os elementos, sendo a contaminação advinda de variadas fontes, como tráfego intenso, processos industriais, uso de fertilizantes na agricultura e o lançamento de esgoto doméstico não tratado. Outro fator a ser analisado está na legislação ambiental vigente que nas últimas décadas inibiu o lançamento de alguns poluentes em ambientes aquáticos e na atmosfera, como o Pb e Zn.

Capítulo 5

Integração dos Resultados

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta a integração entre os resultados das análises geoquímica, geoacumulação e geocronologia, abordados nos capítulos anteriores. A integração dos três pilares da pesquisa auxilia na comprovação da primeira hipótese da tese e ainda, atende a fundamentação teórica do aspecto multidisciplinar difundido pela Engenharia Ambiental.

A aplicação da geocronologia nos sedimentos possibilitou o conhecimento dos níveis de sedimentação e a identificação das datas das amostras estudadas, desta forma pôde-se concluir períodos de contaminação associados aos fatos históricos ocorridos durante o desenvolvimento da cidade, os estudos geoquímicos e bioquímicos contribuíram no conhecimento dos níveis e efeitos da contaminação por HPAs emitidos durante as atividades que favoreceram o crescimento econômico e social da cidade, desde o desbravamento até as atividades contemporâneas, assim como a análise dos metais, uma vez que estes auxiliaram no entendimento das origens dos contaminantes e o nível da geoacumulação. Ainda, as análises bioquímicas trouxeram uma nova forma de avaliação da presença de contaminantes nos sedimentos de testemunhos e respectivos efeitos em células de organismos teste.

5.2 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

Para a integração dos resultados aplicou-se nos mesmos uma análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*). A PCA tem por objetivo reduzir o número de dimensões do conjunto de dados sem a perda das informações relevantes, de modo a se obter um número menor de novas variáveis (componentes principais) que facilite a interpretação dos dados. A PCA pode propiciar, através de gráficos, a identificação da existência de padrões de similaridade existentes em dados de um conjunto das amostras analisadas.

A análise multivariada de componentes principais tem sido amplamente utilizada na identificação de padrões de contaminação ambiental por diferentes fontes (FUGITA et al., 2014; CHO et al., 2015; BORTOLOZO, 2015; RIZZI, 2015; LI et al., 2016).

Na integração ideal entre os resultados químicos obtidos aplicou-se a PCA com o intuito de classificar as datas ou períodos (1914 a 2012) de acordo com as respostas observadas nas 35 variáveis:

- Metais: Al, Co, Cr, Ti, V, Cu, Ni, Mn, Fe, Cd, Pb, Hg, Zn.
- HPAs: Naftaleno, Acenafteno, Acenaftaleno, Antraceno, Fenantreno, Fluoreno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Pireno, Benzo(a)Pireno, Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(k)Fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)Perileno, Indeno(1,2,3-cd)Pireno.
- COT.
- COT/NT.
- Características granulométricas: argila, silte e areia.

Os resultados dos testes de bioensaio não foram tratados nesta estatística devido a diferença significativa entre as unidades e por estes testes terem sido realizados apenas em 10 amostras.

Após a aplicação do teste foi selecionado um modelo com quatro componentes, considerando apenas os componentes que apresentam um maior autovalor. A PCA reorganizou o conjunto de dados em 4 fatores principais que juntos explicaram 71% da variância total (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Extração de Componentes Principais e Variância Total Explicada

PC	Autovalores	%Variância
1	12,1662	34,761
2	5,71669	16,333
3	4,39152	12,547
4	2,56956	7,3416

Na interpretação da análise, foram utilizados os dois componentes principais, PC1 e PC2 que explicam 51% da variância. Para uma melhor explicação dos resultados, o gráfico foi dividido em 4 quadrantes na (Figura 1).

O fator predominante PC1 representou 34,76% da explicação da variância e está apresentado no 1 Quadrante, onde estão as variáveis: HPAs (todos), Pb, Zn, Cd, Hg e Mg para as amostras das décadas de 50, 60, 70, 80, 90 e 2000. Observado nos capítulos anteriores os resultados das altas concentrações para estas variáveis, com HPAs originados especialmente de derivados do petróleo e metais com altos índices de geoacumulação identificou-se este primeiro quadrante com uma alta influência antropogênica resultante na poluição do ambiente aquático e contaminação dos sedimentos. O primeiro quadrante mostrou uma correlação negativa com o segundo quadrante.

A PC2 explicou 16,22% da variância e está representada pelo segundo quadrante, onde agrupou as amostras 1934,1936,1939 e 1941, período este de fortes transformações no ambiente, anos de 1934 e 1936 quando o ambiente ainda era um rio, 1939 ano do represamento do rio para a construção do lago, início do processo de sedimentação constante e 1941 primeira amostra do ambiente já transformado em lago. As amostras do 2º quadrante estão fortemente correlacionadas entre si através das variáveis Fe, argila e elementos metálicos não agrupados no primeiro quadrante, uma vez que a concentração dos metais foi variável e todos os elementos obtiveram comportamentos semelhantes. A década em destaque neste quadrante indica o período da implantação política da cidade de Londrina.

No geral, as amostras dos períodos das décadas de 70, 90 e 2000, no 3º quadrante são influenciadas pelos vetores da PC1 para as variáveis COT, Areia, silte e o metal Al, devido ao comportamento semelhante destas variáveis nas amostras citadas.

As amostras dos anos de 1914 a 1930 no 4º quadrante, estão isoladas negativamente e correspondem a períodos com baixa influência antropogênica, o que já era esperado pela análise dos resultados mostrado nos capítulos anteriores, apresentando a grande distância entre as variáveis para este período em relação e as décadas recentes que se destacam pela influência da ocupação humana.

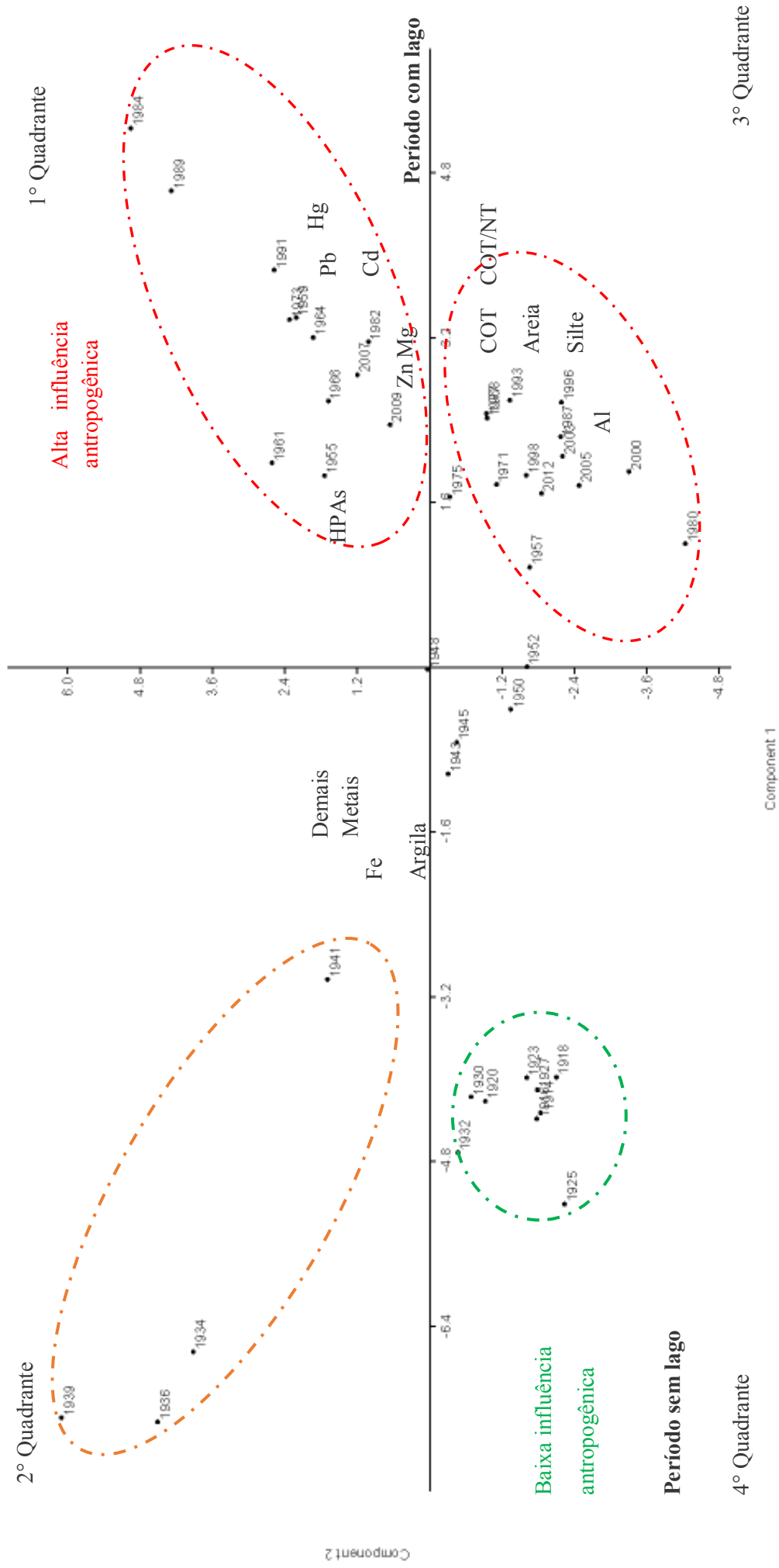


Figura 1: Diagrama da Análise de Componentes Principais para todas as amostras e variáveis

5.3 INFOGRÁFICO - HISTÓRIA NO TESTEMUNHO DE SEDIMENTOS

Após a integralização dos resultados obtida pelo método estatístico obteve-se respostas da poluição e contaminação antropogênica para todo o período em estudo, nas diferentes fases do desenvolvimento da cidade de Londrina em especial antes e após a construção do lago e também a correlação entre as variáveis químicas. Com o objetivo de somar a integralização dos resultados com a história da cidade de Londrina desenvolveu-se um infográfico, ou seja, uma apresentação gráfica da compilação de todas as informações resultantes, apresentadas de forma sucinta e didática.

O infográfico (Figura 2) está apresentado em ordem cronológica do período mais recente ao mais antigo, conforme são apresentadas as tabelas com escalas de tempos geológicos, uma vez que se trata de resultados de análises de sedimentos em perfil de profundidade. E está subdividido nos seguintes períodos:

- 2012-2000;
- 2000-1980;
- 1980-1970;
- 1970-1960;
- 1960-1950;
- 1950-1940;
- 1940-1930;
- 1930-1914.

Desta maneira, para cada período estão descritas as principais atividades sócio econômicas da cidade, desenvolvimento populacional e fatos históricos relevantes e de outro lado da imagem, os resultados das análises geoquímicas, bioquímicas e de geoacumulação que caracterizaram a poluição antropogênica gerada no período de 100 anos.

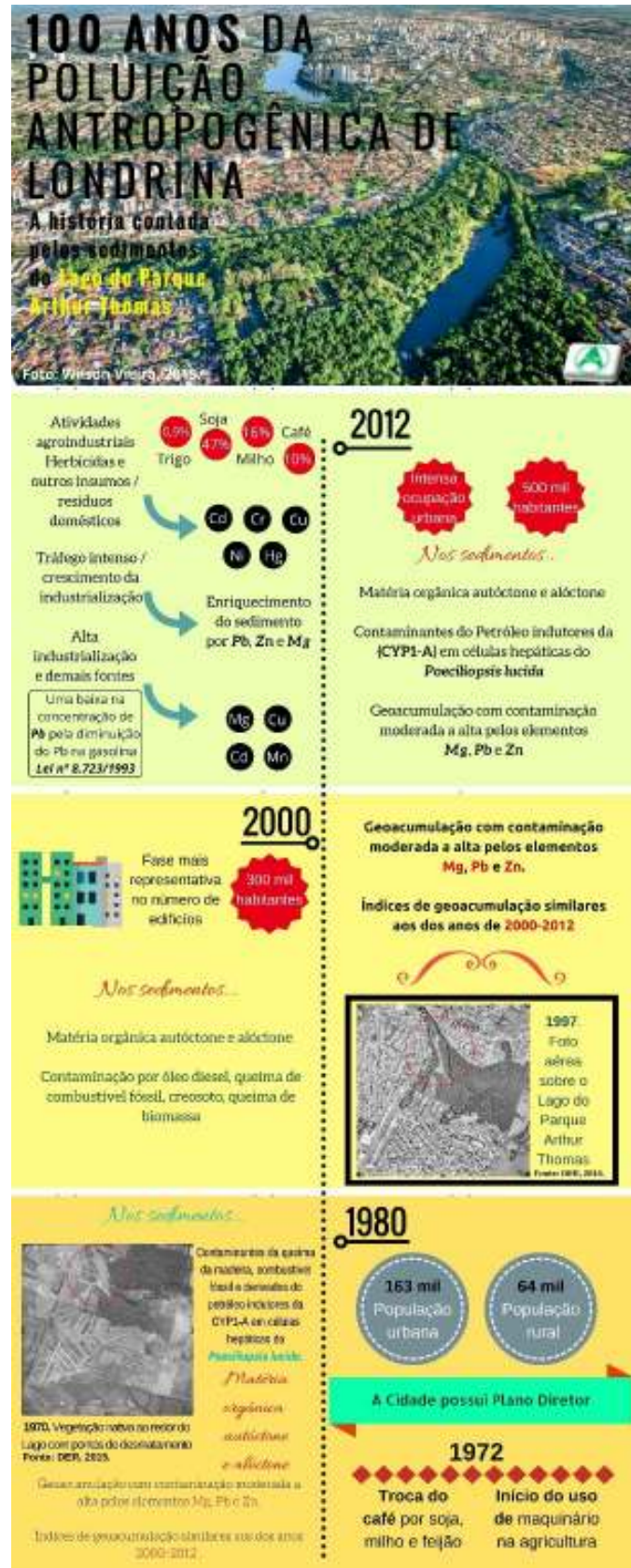


Figura 2: Infográfico: 100 anos de poluição antropogênica de Londrina: A história contada pelos sedimentos do Lago Arthur Thomas.



Figura 2: (continuação) Infográfico: 100 anos de poluição antropogênica de Londrina: A história contada pelos sedimentos do Lago Arthur Thomas.



Figura 2: (continuação) Infográfico: 100 anos de poluição antropogênica de Londrina: A história contada pelos sedimentos do Lago Arthur Thomas.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações Finais

6.1 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

O estudo dos sedimentos de testemunho do Lago Arthur Thomas mostrou que é possível conhecer a poluição causada por atividades antropogênicas em cidades médias recentes através de análises de testemunhos de sedimentos de lagos urbanos.

A geocronologia provou que o lago até o ano de 2012 nunca havia sido desassoreado e possui sedimentação constante e recente (100 anos) o que coincide com o período anterior a ocupação da cidade de Londrina, ano de 1914. Os resultados mostraram que ainda nesta data poucas atividades eram desenvolvidas na localidade, dando ênfase as atividades de queima da biomassa para o preparo do solo para uso da agricultura e posterior início da ocupação da cidade.

As análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos identificaram períodos acentuados da poluição por este grupo de compostos, consequência das atividades de crescimento da cidade, presença de resíduos do petróleo, óleo diesel, creosoto, óleo bruto, emissões da queima de biomassa e resíduos domésticos. HPAs das emissões na queima de combustíveis fosseis, típicos do tráfego urbano e das atividades na agricultura e emissões industriais.

As atividades antropogênicas do desenvolvimento econômico-social da cidade de Londrina causaram geocumulação do metal Pb entre os anos de 1934 a 1950 e dos metais Pb, Zn, Mg, Mn, Hg e Cd após a década de 1950 até 2012. Não foi encontrada poluição por metais no período de 1914 a 1930 nos sedimentos do lago.

Os poluentes (HPAs) puderam ter seus efeitos de riscos medidos pela indução da Atividade EROD da enzima CYP1-A em linhas celulares do hepatoma carcinoma do *Poeciliopsis lucida* em sedimentos de profundidade. Esta metodologia foi inovadora na medição da poluição e de análise de risco ecológico, utilizada em sedimentos de profundidade, representando anos de análises, uma vez que até o momento não se encontrou registro deste tipo de análise no Brasil e exterior.

A tese traz ainda como novidade a integração das análises: geoquímica-geocronologia-geoacumulação em sedimentos associada ao estudo de recursos hídricos urbanos e evolução sócio econômica de uma cidade, para obtenção do conhecimento dos impactos ambientais causados por atividades antropogênicas por anos. Apesar de ter sido aplicado em um lago, esta metodologia pode ser utilizada em qualquer recurso hídrico localizado em área urbana.

Além disso este trabalho, com ampla magnitude é pioneiro na região Norte do Estado do Paraná e obteve como área de estudo a segunda maior cidade do Estado: Londrina, sendo desta forma podendo ser utilizado como referência para novos estudos ambientais na cidade e região.

Este trabalho obteve como dificuldades a falta de um monitoramento de longa data das atividades desenvolvidas na área urbana da cidade de Londrina, e ainda do controle de lançamento de poluentes atmosféricos ou na água por parte de indústrias, atividades de serviço e práticas agrícolas. Tais atividades deveriam ser registradas por órgãos municipais competentes. Desta forma não se pode fazer relação direta de picos de poluição com eventos naturais ou antrópicos ocorridos ao longo da bacia hidrográfica da área de estudo.

Como recomendações sugere-se que em estudos futuros seja incluída a análise de outros compostos orgânicos como os pesticidas, organoclorados, alcanos e dioxinas devido ser uma área de intensa atividade agrícola. A análise de demais compostos orgânicos facilitaria o entendimento das diferentes respostas celulares da indução da Atividade EROD.

Por fim, sugere-se como trabalhos futuros as análises geoquímicas e de geoacumulação em testemunhos de sedimentos em lagos urbanos em diferentes cidades do Estado do Paraná em distintas regiões afim de se entender fatos históricos da ocupação do estado e consequência ambiental do desenvolvimento das cidades. Utilizando-se destes estudos como ferramentas no gerenciamento dos recursos hídricos do estado.

REFERÊNCIAS

ABRAHIM G. M. S., PARKER R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environ Monit Assess.** v.136, p. 227–238, 2008.

AICHNER, B., BUSSIAN, B.M., LEHNIK-HABRINK, P., HEIN, S. Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils. **Environmental Pollution.** v. 203, p. 31 – 39, 2015.

ALBARÈRE, F. **Geoquímica uma Introdução.** Ed. Oficina de Textos, São Paulo, 2011.

ALMEIDA, F. V; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (stp) no brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1976–1985, 2007.

ANDERSSON, M., KLUG, M, EGGEN, O.A. OTTESEN, R.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from lake Lille Lungegardsvannet in Bergen, western Norway; appraising pollution sources from the urban history. **Science of the Total Environment.** p. 470–471. 2014.

APPLEBY, P.G. Radiometric dating of sediment records in European mountain lakes. **J. Limnology**, v. 59, p. 1–14. 2000.

APPLEBY, P.G., OLDFIELD, F. Application of lead-210 to sedimentation studies In: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), Uranium Series Disequilibrium: **Applications to Environmental Problems**, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, p. 731–778. 1992.

APPLEBY, P.G, OLDFIEL, F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediments. **Catena**, v.5, p1-8. 1978.

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** U.S. Department of health and human services. Public Health Service, August, 1995.

AZEVEDO, D.A., DOS SANTOS, C.Y.M., DE AQUINO NETO, F.R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment** v. 36, p.2383 – 2395. 2002.

AZEVEDO, F. A; CHASIN, A A M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo. Editora Atheneu. 554p.2003.

AZEVEDO, J.A.H., ARAÚJO, R.S., SILVA, G.M.M. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Atmosféricos De Fontes Automotivas: Uma Breve Revisão. **Holus**, 2013.

AZIMI, S.; ROCHER, V.; MULLER, M.; MOILLERON, R.; THEVENOT, D. R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). **Science of the Total Environment**, v.337, p. 223-239, 2005.

BABICH, H., ROSENBERG, D.W., BORENFREUND, E. In vitro cytotoxicity studies with the fish hepatoma cell line PLHC-1 (*Poeciliopsis lucida*). **Ecotoxicology Environmental Safe**. v.21, p. 327-336. 1991.

BÁBEK, O., HILSCHEROVÁ, K., NEHYBA, S., ZEMAN, J., FAMERA, M., FRANCU, J., OLOUBEK, I., MACHÁT, J., KLÁNOVÁ, J. Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. **Journal of Soils Sediments**. v.8, p. 165–176.2008.

BALAROTTI, C.R. **Parque Municipal Arthur Thomas em Londrina - PR: conflitos políticos e socioambientais em um território de diversidade (1975-2009)**. Dissertação de Mestrado, UEL, Londrina-PR, 2010.

BARNES M. A_ AND BARNES W, C. Organic compounds in lake sediments. In Lakes--Chemistry, Geology, Physic. **Springer**, New York. p. 127-152, 1978.

BARRA, R., POPP, P., QUIROZ, R., TREUTLER, H-C., ARANEDA, A., BAUER, C., URRUTIA, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons fluxes during the past 50 years observed in dated sediment cores from Andean mountain lakes in central south Chile. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 63, p. 52 – 60, 2006.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Record. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 47, p. 77–90, 1998.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; POZZA, S. A. **Qualidade de Águas. Descrição de Parâmetros Químicos referidos na Legislação Ambiental**. Rio Grande: Editora da FURG, 166p. 2001.

BEHRENS, A., SEGNER, H. Cytochrome P4501A induction in brown trout exposed to small streams of an urbanised area: results of a five-year-study. **Environmental Pollution**, v. 136, p. 231–242, 2005.

BIGUS, P., TOBISZEWSKI, M., NAMIES'NIK, J. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bulletin* v.78 p. 26–42, 2014.

BIXIAN, M., JIAMO, F., GAN, Z., ZHENG, L., YUSHUN, M., GUOYING, S., XINGMIN, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Applied Geochemistry*, v.16, p.1429–1445. 2006.

BOHN, H.; MCNEAL, B.L. AND O'CONNOR, G.A. **Soil Chemistry** 3rd Edition. 2001.

BOJES, H.K., POPE, P.G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.47 p. 288–295. 2007.

BOLS, N.C., DAYEH, V.R., LEE, L.E.J., SCHRIMER, K. Use of fish cell lines in the toxicology and ecotoxicology of fish. In: Mohn, T.W., Mommsen, T.P. (Eds.), **Biochemistry and Molecular Biology of Fish**. v. 6, 2005.

BONOTTO, D.B., VERGOTTI, M. ^{210}Pb and compositional data of sediments from Rondonian lakes, Madeira River basin, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes* v. 99, p. 5–19, 2015.

BOONYATUMANOND, R., WATTAYAKORN, G., AMANO, A., INOUCHI, Y., TAKADA, H. Reconstruction of pollution history of organic contaminants in the upper Gulf of Thailand by using sediment cores: first report from Tropical Asia (TACO) project. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, p. 554–565, 2007.

BORTOLOTTI, J.B. Planejar é preciso. **Memórias do Planejamento Urbano de Londrina**. Londrina: Midiograf, 2007.

BORTOLOZO, F. R. **Campos hidrófilos de altitude como ferramentas naturais na atenuação dos impactos causados por pesticidas**. Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR, Curitiba, PR, 2015.

BRUSCHWEILER, B.J, WARGLER, F.E., FENT, K. Inhibitory Effects of Heavy Metals on Cytochrome P4501A Induction in Permanent Fish Hepatoma Cells. *Environmental Contam.Toxicology*. v.31, p. 475-482. 1996.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Protocol for the Derivation of Canadian **Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life** CCME EPC-98E. 1995.

CARPENTER, S.R. & COTTINGHAM, K.L. Resilience and Restoration of Lakes. **Ecology and Society**, v. 2, 1997.

CARREIRA, R.S., RIBEIRO, P.V., SILVA, C.E.M. Hidrocarbonetos e Esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Bahia de Sapetiba, Rio de Janeiro; **Química Nova**, v.32, p.1805-1811, 2009.

CARROLL, J.L., LERCHE, I., ABRAHAM, J.D., CISAR, D.J., Model-determined sediment age from ^{210}Pb profiles in unmixed sediments. **Nuclear Geophysics**. v. 9, p. 553-565, 1995.

CASARIL, C.C., A Expansão Físico-Territorial da Cidade de Londrina e Seu Processo de Verticalização: 1950-2000. **Geografia**, v. 18, n1, 2009.

CAVALCANTE, R.M., SOUSA, F.W., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. **Journal of Environmental Management** v.91 p.328–335. 2009.

CAZOTTI, R.I., **Geocronologia de sedimentos recentes com ^{210}Pb : Metodologia e Critérios para sua aplicação em lagos e represas**. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. p, 131. 2003.

CETEM - **Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia** Dezembro/2008 Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: SOS e Especificações Parte 2, 2008.

CHAPMAN, P.M. Do not disregard the benthos in sediment quality assessments. **Marine Pollution. Bull.** v. 54, p. 633-635, 2007.

CHEN, B., XUAN, X., ZHU, L., WANG, J., GAO, Y., YANG, K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. **Water Res.** v. 38, p. 348–356. 2004.

CHENG, M.L., LI M., ZHAO, C., YANG, K., LI, K., PENG, M., YANG, Z., LIU, F., YINGHAN LIU A,B,C, BAI, R., CUI, Y., HUANG, Z., LI, L., LIAO, Q., LUO, J., JIA, S., PANG, X., YANG, J., YIN, G. Concentrations of toxic metals and ecological risk assessment

for sediments of major freshwater lakes in China Hangxin. **Journal of Geochemical Exploration** v.157, p.15–26, 2015.

CHO, J., HYUN, S., HAN, J.-H.; KIM, S., SHIN, D.H. Historical trend in heavy metal pollution in core sediments from the Masan Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**. v.95, n. 1, p. 427–432, 2015.

CHOI, M., PARK, J., CHO, D., JANG, D., KIM, M., CHOI, J. Tracing metal sources in core sediments of the artificial lake An-Dong, Korea: Concentration and metal association. **Science of the Total Environment** .v. 527–528, p. 384–392, 2015.

COLONIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO NORTE DO PARANÁ. **Companhia Melhoramentos Norte do Paraná – Publicação comemorativa do Cinquentenário da Companhia Melhoramentos Norte do Paraná**, 1975.

CONTAMINATED SEDIMENTS IN EUROPEAN RIVER BASINS. **SEDNET**, www.sednet.org. 2004.

COSTA, E.S., GRILO, C.F., WOLFF, G.A., THOMPSON, A., FIGUEIRA, R.C., RODRIGUES NETO, R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin** v. 92, p. 259–268, 2015.

CRANWELL P. A. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. **Progr. Lipid Res.** v. 21, p. 271-308, 1982.

CROZAZ, G., PICCIOTTO, E., DE BREUCK, W. Antarctic Snow chronology with ^{210}Pb : **Journal of Geophysical Research**, v.69, p. 2597-2604, 1964.

DEELY, J. M., & FERGUSON, J. E. Heavy metal and organic matter concentration and distributions in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. **The Science of the Total Environment**, v.153, p. 97–111, 1994.

DELBONO, I., BARSANTI, M., SCHIRONE, A., CONTE, F., DELFANTI, R. ^{210}Pb mass accumulation rates in the depositional area of the Magra River (Mediterranean Sea, Italy). **Continental Shelf Research** v.124, p. 35–48, 2016.

DICKINSON, W. W.; DUNBAR, G. B.; MCLEOD, H. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. **Environmental Geology**. v. 27, p.59–69, 1996.

EL NEMR, A., MONEER, A.A., RAGAB, S., SIKAILY, A.E. Distribution and sources of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish of the Egyptian Red Sea coast. **Egyptian Journal of Aquatic Research**. 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual brasileiro de classificação de solos**. Embrapa Produção de Informação, Brasília. 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, Rio de Janeiro. 1999.

ERGIN, M., SAYDAM, C., BASTURK, O., ERDEM, E., YORUK, R. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. **Chemistry. Geo.** v.91, p.269–285. 1991.

FAN, W.-C., YANG, T.-N., KAO, S.J. Characteristics of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the subtropical Feitsui Reservoir, Taiwan. **Journal of Hydrology**, v.39, p. 217–222, 2010.

FENG, H.; HAN, X.; ZHANG, W.; YU, L. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p. 11-12, 910–915. 2004.

FENT, K., BÄTSCHER, R. Cytochrome P4501A induction potencies of polycyclic aromatic hydrocarbons in a fish hepatoma cell line: demonstration of additive interactions. **Environmental. Toxicology Chemistry**. v.19, p. 2047-2058, 2000.

FEO, M.L., SPROVIERI, M., GHERARDI, S., SAMMARTINO, S., MARSELLA, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in the harbour of Naples (Southern Italy): time and spatial distribution patterns. **Environmental Monitoring and Assessment**. v.174, p. 445–459. 2011.

FERNANDES, D., SANCHEZ, O.A., BEBIANNO, M.J., PORTE, C. Assessment of pollution along the Northern Iberian shelf by the combined use of chemical and biochemical markers in two representative fish species. **Environmental Pollution** v. 155, p. 327 -335, 2008.

FERNANDES, D., PUJOL, S., PÉREZ-ALBALADEJO, E., TAULER, R., BEBIANNO, M.J., PORTE, C. Characterization of the environmental quality of sediments from two estuarine systems based on different in-vitro bioassays. **Marine Environmental Research** v.96 p.127-135. 2014.

FERNANDES, FELIPPE. **Enriquecimento Geoquímico de Metais em Testemunhos de Sedimentos, correlacionados com granulometria e Teores de Matéria Orgânica**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2015.

FIGUEIRA, R.L.C. **Inventory of artificial radionuclides in seawater and sediments of the southern coast of Brazil**. Tese de Doutorado, USP. 2000.

FOSTER, I.D.L., DEARING, J.A., SIMPSON, A., CARTER, A.D., APPLEBY, P.G. Lake catchment studies of erosion and denudation in the Merevale catchment, Warwickshire, UK. **Earth Surface Processes and Landforms** v.10, p.45–68, 1985.

FOSTER, I.D.L., WALLING, D.E. Using reservoir deposits to reconstruct changing sediment yields and sources in the catchment of the Old Mill reservoir, South Devon, UK, over the last 50 years. **Hydrological Sciences Journal**, v.39, p. 347–368, 1994.

FORSTNER, U., MULLER, G. Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental pollution. **Geoforum**, v. 145, p. 53–61, 1973.

FRANZ, C., MARESCHIN, F., WEIB, H., LORZ, C. Geochemical signature and properties of sediment sources and alluvial sediments within the Lago Paranoá catchment, Brasília DF: A study on anthropogenic introduced chemical elements in an urban river basin. **Science of the Total Environment**, v. 452, p. 411-420, 2013.

FROEHNER S, MARTINS R.F. Evaluation of the chemical composition of sediments from Rio Barigüi Metropolitan region of Curitiba. **Química Nova**, v.31, p. 2020–6, 2008.

FROEHNER, S., MACHADO, K. S., DOMBROSKI, L. F., NUNES, A. C., KISHI, R. T., BLENINGER, T., SANEZ, J. Natural Biofilms in Freshwater Ecosystem: Indicators of the Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Water Air Soil Pollution*, v. 223, n. 7 p. 3965-3973, 2012.

FROEHNER, S., PICCIONI W., MACHADO, K.S., AISSE, M.M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution** v. 216, n.1-4, p.463–471, 2010.

FUGITA, M., IDE, Y., SATO, D., KENCH, P.S., KUWAHARA, Y., YOKOKI, H., KAYANNE, H. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu **Chemosphere**, v.95, p. 628–634, 2014.

FUKUE, M., YANAI, M., SATO, Y. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, p.111–119, 2006.

GALE, S.J.; HAWORTH, R.J. & PISANU, P.C. The ^{210}Pb Chronology of Late Holocene deposition in an eastern Australian Lake Basin, Quaternary Science Reviews. **Quaternary Geochronology**, v. 14, p.395-408, 1995.

GATTI, L. V., **Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos em duas lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu (EE de Jataí, Luiz Antônio, SP)**. Tese de Doutorado. PPG em Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1997.

GATTI, L.V.; MOZETO, A., ARTAXO, P., **Trace elements in lake measured by the Pixe Technique, Nuclear Instruments and Methods**, v. 150 n.1-4, p. 298-305, 1999.

GHREFAT, H.; YUSUF, N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. **Chemosphere**. v.65 (11), p.2114-21. 2006.

GODOY, J.M., MOREIRA, I., WANDERLEY, C., MENDES, L.B., BRAGANÇA, M.J. A study of Guanabara bay sedimentation rates. **J. Radiat. Nucl. Chem.** v.227 (1-2), p. 157–160, 1998.

GOLDBERG, E.D. Geochronology with ^{210}Pb : Radioactive Dating, **Conference Proceeding, November 19-23, 1962**, Athens, IAEA, Vienna, p.121-131, 1963.

GRIMALT, J.O., YRUELA, I., SAIZ-JIMENEZ, C., TOJA, J., DE LEEUW, J.W., ALBAIGE 'S, J. Sedimentary lipid geochemistry of an hyper- eutrophic alkaline lagoon. **Geochim. Cosmochim. Acta** v.55, p.255–2577, 1991.

GRIMALT, O. BAREND L. DROOGE, B.L, RIBES, A., FERNANDEZ, P., APPLEBY, P. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes Joan **Environmental Pollution** v.131, p.13-24. 2004.

GUO, Z., LIN, T., ZHANG, G., YANG, Z., FANG, M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. **Environmental Science and Technology**. v. 40, p. 5304– 5311, 2006.

GUO J, WU F, LUO X, LIANG Z, LIAO H, ZHANG R, et al. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China. **Environ Pollut**, v.158, p. 2175–80, 2010.

GUO J-Y, WU F-C, ZHANG L, LIAO H-Q, Z R-Y, LI W, et al. Screening level of PAH in sediment core from lake Hongfeng, Southwest China. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 60 p. 590–600, 2011.

HAHN A, KLIEM P, OHLENDORF C, ZOLITSCHKA B, ROSÉN P. Climate induced changes as registered in inorganic and organic sediment components from Laguna Potrok Aike (Argentina) during the past 51 ka. **Quat Sci Rev**. v.71, p. 154–66, 2013.

HAHN, M.E., LAMB, T.M., SCHULTZ, M.E., SMOLOWITZ, R.M., STEGEMAN, J.J. Cythochrome P4501A induction and inhibition by 3,3 0,4,4 0-tetrachlorobiphenyl in an Ah receptor-containing fish hepatoma cell line (PLHC-1). **Aquat. Toxicol**. v.26, 185-208, 1993.

HAHN, M.E. Biomarkers and Biossays for detecting dioxin-like compounds in the marine environment. **Science Total Environmental**, v. 289 (1-3), p. 49-69, 2002.

HANDY, R.T., RUNNALLS et al. Histopathologic biomarkers in three spined sticklebacks, *Gasterosteus aculeatus*, from several rivers in Southern England that meet the Freswater Fisheries Directive, **Ecotoxicology**, v. 11, p. 467-479, 2002.

HAUGLAND T, OTTESEN RT, VOLDEN T. Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centres in the city of Bergen, Norway. **Environ Pollut**, v. 153, p. 266–72, 2008.

HEATHWAITE, A.L. Chemical fractionation of lake sediments to determine the effects of land-use change on nutrient loading. **Journal of Hydrology**.v.159, p. 395–421, 1994.

HOLTVOETH J.,VOGEL H., WAGNER B., AND WOLFF G. A.,. Lipid biomarkers in Holocene and glacial sediments from ancient Lake Ohrid (Macedonia, Albania), **Biogeosciences**. v.7,p. 3473-3489, 2010.

HU, L., GUO, Z., SHI, X., QIN, Y., LEI, K., ZHANG, G. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 1181–1193, 2011.

HUANG, W., WANG, Z., YAN, W. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou bay, South China. **Marine Pollutants Bulletin** v.64, p.1962–1969, 2012.

HUGLA J.L., THOME, J.P. Effects of polychlorinated biphenyls on liver ultrastructure, hepatic monooxygenases, and reproductive success in the barbell. **Ecotoxicoloy Environ. Safety**. v. 42(3), p. 265-273, 1999.

HUUSKONEN, S.E., TUVIKENE, A., TRAPIDO, M., FENT, K., HAHN, M.E. Cytochrome P4501A induction and porphyrin accumulation in PLHC-1 fish cells exposed to sediment and oil shale extracts. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v.38, p.59-69, 2000.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, <http://www.ibge.gov.br/cidades>, acessado em 18 de maio de 2015. 2010.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais - Estimativas da população residente com data de referência 1o de julho de 2014 publicada no Diário Oficial da União em 28/08/2014, <http://www.ibge.gov.br/cidades>, acessado em 18 de maio de 2015.2013.

IPARDES, Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. 2015.

ISLAM, M.S., AHMED, M.K., RAKNUZZAMAN, M., Al- Mamun, M.H., ISLAM, M.K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: **A preliminary assessment of an urban river in a developing country Ecological Indicators** v. 48, p. 282–291, 2015.

ITOH N, TAMAMURA S, KUMAGAI M. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the north basin of Lake Biwa, Japan. **Org Geochem**, v. 41, p. 845–52. 2010.

JENSEN HKB, EGGEN OA, FRØLAND SL, SKARN JS. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface soil in Oslo, Bergen, and Trondheim, Norway: PAH16 levels, compositions and ratios. In: Johnson CC, Demetriades A, Locutura J, Ottesen RT, editors. **Mapping the Chemical Environment of Urban Areas**. Chichester, UK: Wiley-Blackwell; 2011.

JUNG S, ARNAUD F, BONTÉ P, CHEBBO G, LORGOUX C, WIARSKI T, et al. Temporal evolution of urban wet weather pollution: analysis of PCB and PAH in sediment cores from lake Bourget, France. **Water Sci Technol**, v.57 (10), p. 1503–10, 2008.

JUNG, D.K.J., KLAUS, F., FENT, K. Cytochrome P450 induction by nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, azarenes, and binary mixtures in fish hepatoma cell line PLHC-1. **Environ. Toxicol. Chem.** v.20, p.149-159. 2001.

JWEDA, J., BASKARAN, M. A case study in southeast Michigan using excess ^{210}Pb and ^{137}Cs -based sediment accumulation and mixing models. **J. Great Lakes Res.** v. 37 (3), p. 432–446, 2011

KANNAN, K., JOHNSON-RESTREPO, B., YOHN, S.S., GIESY, J.P., LONG, D.T. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes. **Environ. Sci. Technol.** v.39, p.4700–4706, 2005.

KAWAMURA, K.; ISHIWATARI, R.; OGURA, K. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in lake Haruna. **Org. Geochem.**, v.1, p. 251-264, 1987.

KHALILI, N. R., SCEFF, P.A., HOLSEN, T.M. PAH source finger prints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. **Atmos Environ**, v.4, p.533–42, 1995.

KIM, G.B., KEITH A. M., RICHARD F. L., JONG-HYEON L., CHUL-HWAN K., and SHINSUKE T. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kyeonggi Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v 38. n1, p. 7-15, 1999.

KNAPIK, H.; FERNANDES, C V. S.; DE AZEVEDO, J.C. R., DOS SANTOS, M. DALLAGNOL, P. ; FONTANE, D. G. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 1-15, 2015.

KOHLER, A. Identification of contaminant-induced cellular and subcellular lesions in the liver of flounder (*Platichthys flesus* L) caught in differently polluted estuaries. **Aquatic Toxicology**. v.16(4), p. 271-294, 1990.

LARSEN, R.K., BAKER, J.E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. **Environmental Science and Technology** v37, p.1873–1881. 2003

LEE CL, HSIEH MT, FANG MD. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbour and adjacent coast, Taiwan. **Environ Monit Assess** . v.100, p. 217–34, 2005.

LI, P., XUE, RUI, WANG, Y., ZHANG, R., ZHANG, G. Influence of anthropogenic activities on PAHs in sediments in a significant gulf of low-latitude developing regions, the Beibu Gulf, South China Sea: Distribution, sources, inventory and probability risk. **Marine Pollution Bulletin**, v.90, p.218–226, 2016.

LI, H.-L., GAO, H., ZHU, C., GONG, Z.-Y., LIAN, J. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Nansi Lake, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.154, p. 469–478, 2009.

LIN, T., QIN, Y.W., ZHENG, B.H., LI, Y.Y., ZHANG, L., GUO, Z.G., 2012. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a reservoir in Northeast China. **Environmental Pollution**. v.163, p.256–260. 2012.

LIU, L.-Y., WANG, J.-Z., WEI, G.-L., GUAN, Y.-F., ZENG, E.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. **Environmental Pollution**, v.167, p. 155–162. 2012.

LIMA, A.L.C., EGLINTON, T.I., REDDY, C.M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. **Environ. Sci. Technol.** v. 37, p. 53–61, 2003.

LORENZEN, A., KENNEDY, S.W. A fluorescence-based protein assay for use with a microplate reader. **Anal. Biochem.** v.214, p.346-348, 1993.

LORENZO, M.P. **Caracterização dos impactos ambientais negativos e medidas mitigatórias do processo de assoreamento do lago Igapó**, Londrina - PR, Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, 2011.

LUIZ-SILVA, W., MATOS, R.H. KRISTOSCH, G.C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos - Cubatão (SP). **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 5, 753-756, 2002.

MACHADO, K. S., FIGUEIRA, R. C. L., CÔCCO, L. C., FROEHNER, S., FERNANDES, C.V.S., FERREIRA, P.C. Sedimentary record of PAHs in the Barigui River and its relation to the socioeconomic development of Curitiba, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.482, p. 42–52. 2014.

MANGILI, J.F., MARIOTTONI, C.A., BARBOSA, P.S.F. Reativação de mini central hidrelétrica, como fonte renovável de energia e uso multidisciplinar em parques municipais de Londrina-PR. **AGRENER GD 2015 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural**, USP, São Paulo, 2015.

MARTINS, C.C., BICEGO, M.C., MAHIQUES, M.M., FIGUEIRA, R.C.L., TESSLER, M.G., MONTONE, R.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v.63, p. 452–458. 2011.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F., A.; MADUREIRA, L., A., S., Assesment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil, J.Braz. **Chem. Soc.**, v.15, n.5, p.725-734, 2004.

MEADOR, J. P.; CASILLAS, E.; SLOAN, C. A.; VARANASI, U. Comparative bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by two in faunal invertebrates. **Marine Ecology Progress Series**, v.123, p.107-124, 1995.

MEDEIROS, P.M, BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP—Brazil. **Marine Pollution Bulletin** v.49. p. 892–899. 2004.

MEDEIROS, P.M.; MENEZES, R.; MATHEUS, P. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil, **Environment International** v. 31, p. 77–87, 2005.

MEIRE, R.O., AZEREDO, A., PERERIRA, M.S., TORRES, J.P.M. MALM, O. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere** v.73, p. 180–185. 2008.

MEYERS, M.S.O.P OLSON, JOHNSON, L.L., STEHR, C.S., HORN, T E VARANASI, U. Hepatic lesions other than neoplasms in subadult flatfish from Puget Sound, Washington: relationship with indexes of contaminant exposure. **Marine Environment Research**, v.34 (1-4), p. 45-51.1992.

MEYERS, P.A., ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry** v.20, p.867–900, 1993.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and diesel vehicles. **Environment Science Technology**, v.32, p.450-455, 1998.

MINEROPAR, Minerais do Paraná S.A. **Atlas Geoquímico do Paraná, Sedimentos de Fundo, Águas Superficiais**. Curitiba, 80. 2001.

MMA - Ministério do Meio Ambiente,
Brazil.2015.<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>

MORIWAKI, H., KATAHIRA, K., YAMAMOTO, FUKUYAMA, J., KAMIURA, T., YAMAZAKI, H., YOSHIKAWA, S. Historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the reservoir sediment core at Osaka. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 1019– 1025, 2005.

MOZETO, A.A. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M. & Bicudo, D. C. (Org.). **Amostragem em Limnologia**. São Carlos: RiMa. p. 295 – 320, 2004.

MOZETO, A.A. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. Capítulo 1. p. 24 – 35. In.: Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (Eds.). Projeto QualiSed – **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Editora Cubo, 1a. ed. 2006.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, v. 2, n. 3, p. 108-118. 1969.

NEMR, A., EL SAID, G.F., KHALED, A., RAGAB, S. Distribution and ecological risk assessment of some heavy metals in coastal surface sediments along the red sea, Egypt. **International Journal of Sediment Research**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2014.10.001>, 2014.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratos (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Quimica Nova**, v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.

NIENCHESKI, L. F., WINDOM, H. L., & SMITH, R. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v 28, p.96–102. 1994.

NILSEN LS. **Coastal heath vegetation in central Norway; recent past, present state and future possibilities**. PhD thesis Department of Biology, Faculty of Natural Sciences and Technology. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2004.

NOLLER, J.S; SOWER, J.M.; LETTIS, W.R. **Lead²¹⁰ Geochronology in Quaternary geochronology Methods and Applications**. 115-120. Ed Agus. EUA. 2000.

NUREMBERG, H.W. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. **Anal. Chim. Acta**, v.164, p. 1–21, 1984.

O'HARA, S.L., STREET-PERROTT, F.A., BURT, T.P. Accelerated soil erosion around a Mexican highland lake caused by prehispanic agriculture. **Nature**, v.362, p. 48–51. 1993.

OLIVEIRA, S. M. B. DE; SAIA, S. E. M. G.; PESSENDA, L. C. R.; FAVARO, D. I. T. Lacustrine sediments provide geochemical evidence of environmental change during the last millennium in southeastern Brazil. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v.69, n. 4, p. 395–405, 2009.

OWENS, P.N., SLAYMAKER, O., Post-glacial temporal variability of sediment accumulation in a small alpine lake. In: Olive, L.J., Loughran, R.J., Kesby, J.A. Eds. , Variability in Stream Erosion and Sediment Transport. IAHS Publication No. 224, **IAHS Press**, Wallingford, UK, p. 187–195. 1994.

PAGE, M.J., TRUSTRUM, N.A. A late Holocene lake sediment record of the erosion response to land use change in a steepland catchment, New Zealand. *Zeitschrift für Geomorphologie*, v.41, p. 369–392. 1997.

PALETTO, M. V.; COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L. Hydrocarbon levels in sediments and bivalve mollusks from Bahía Nueva (Patagonia, Argentina): an assessment of probable origin and bioaccumulation factors. **Marine pollution bulletin**, v. 56, n. 12, p. 21 00–5, 2008.

PEDROZO, M.F.M., BARBOSA, E.M., CORCEUIL, H.X., SCHNEIDER, M.R., LINHARES, M.M. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais**, 246 p. (Cadernos de referência ambiental; v. 12) ISBN 85-88595-11 -7, 2002.

PEIXOTO, E.M.A. Elemento Químico: Vanádio. **Química Nova Escola**, N. 24, 2006.

PEJMAN, A.; NABI BIDHENDI, G.; ARDESTANI, M.; SAEEDI, M.; BAGHVAND, A., A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. **Ecological Indicators**, v.58, p.365–373, 2015.

PÉREZ-ALBALADEJO, E., RIZZI, J., FERNANDES D., LILLE-LANGØY, R., KARLSEN, O. A., ANDERS GOKSYR, ANDRA OROS, FEDERICO SPAGNOLI, PORTE, C. Assessment of the environmental quality of coastal sediments by using a combination of in vitro bioassays **Marine Pollution Bulletin**, v.108, p. 53–61. 2016.

PÉREZ-FERNANDEZ, B., VIÑAS, L., FRANCO, A., BARGIELA, J. PAHs in the Ría de Arousa (NW Spain): A consideration of PAHs sources and abundance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 155–165. 2016.

PERSSON, N.J., GUSTAFSSON, O., BUCHELI, T.D., ISHAQ, R., NÆS, K., BROMAN, D. Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. **Chemosphere** v.60, p.274–283. 2005.

PIERANGELI M. A. P; L. R. G. GUILHERME, N. CURI, M. L. N. SILVA; L. R. OLIVEIRA, J. M. LIMA. Efeito do pH na Adsorção-dessorção de Chumbo em Latossolos Brasileiros. *R. Bras. Ciências do solo*, v.25, p.269-277. 2001.

PIETZSCH, R., SAMBA SIVA, R., PATCHINEELAM, TORRES, J.P.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry** v.118 p.56–66.2010.

PINTURIER-GEISS, L. ME 'JANELLE, B. DALE A, D.A. KARLSEN. Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments L. **Journal of Microbiological Methods** v.48 p239–257. 2002.

PML-PREFEITURA MUNICIPAL DE LONDRINA, Disponível em: <http://www.londrina.pr.gov.br>, história da cidade. Acessado em 20 de outubro de 2013.

POLETO, C; CARDOSO, A.R. Concentrações de Zinco e Níquel em Sedimentos Urbanos de Trinta Municípios do Rio Grande do Sul: Riscos aos Recursos Hídricos Estaduais. RBRH – **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17 n.3 p. 93-100. 2012.

RAMÍREZ, N.; CUADRAS, A.; ROVIRA, E.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Risk Assessment Related to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gas and Particle Phases near Industrial Sites. **Environmental Health Perspectives**, v.119, n.8, 2011.

RAVINDRA, K., SOKHI, R., VANGRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmos. Environ.** v. 42 (13), p. 2895–2921. 2008

RAZENTE, N. **Ocupação do espaço urbano de Londrina**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo). Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 1983.

RIZZI, J. **Uso de marcadores químicos e bioquímicos para diagnóstico ambiental de ecossistemas aquáticos**. Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. UFPR, Curitiba, PR. 2015.

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; SOUZA, D.R.C. Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo. Jaguariúna: **Embrapa Meio Ambiente**. Documentos 79, 2009.

QUIROZ, R., POPP, P., URRUITA, R., BAUER, C., ARANEDA, A., TREUTLER, H.-C., Barra, R. PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: evidence from a dated sediment core. **Science of the Total Environment**. v.. 349, p. 150–160. 2005.

RAVICHANDRAN, M., BASKARAN, M., SANTACHI, P. H., & BIANCHI, T. History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. **Environmental Science and Technology**, v.29, p.1495–1503, 1995.

READMAN, J.W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.-P., CATINNI, C., MEE, L.D., Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p. 48–62. 2002.

RUIZ-FERNANDEZ, A.C., SPROVIERI, M., PIAZZA, R., FRIGNANI, M., SANCHEZ-CABEZA, J.A. FEO, M.L., BELLUCCI, L.G., VECCHIATO, M., PEREZ-BERNAL, L.H. PAEZ-OSUNA, F. ^{210}Pb -derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. **Geochimica et Cosmochimica Acta** v82, p. 136–153. 2012.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo. 1984.

SÁNEZ, J., FROEHNER, S. FALCÃO, F. Use of biomarkers indices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil **Chemie der Erde** v.73, p.555–563. 2013.

SANTSCHI, P.H., PRESLEY, B.J., WADE, T.L., GARCIA-ROMERO, B., BASKARAN, M. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. **Mar. Environ. Res.** V. 52, p. 52–79. 2001.

SAN MIGUEL, E.G., BOLÍVAR, J.P., GARCÍA-TENORIO, R., Mixing, sediment accumulation and focusing using ^{210}Pb and ^{137}Cs . **J. Paleolimnol.** v. 29, p. 1–11. 2003.

SAN MIGUEL, E.G., BOLÍVAR, J.P., GARCÍA-TENORIO, R. Vertical distribution of Thisotope ratios, ^{210}Pb , ^{226}Ra and ^{137}Cs in sediment cores from an estuary affected by anthropogenic releases. **Sci. Total Environ.** v.318, p. 143–157. 2004.

SANDERS, C.J., SANTOS, I.R., FILHO, E.V.S., PATCHINEELAM, S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). **Mar. Pollut. Bull.** v. 52, p. 1085–1089. 2006.

SCHIRMER, K. Proposal to improve vertebrate cell cultures to establish them as substitutes for the regulatory testing of chemicals and effluents using fish. **Toxicology**, v.224, p.163–183. 2006.

SCHMIDT-POSTHAUS, H.D. BERNET et al. Morphological organ alterations and infections diseases in brown trout (*Salmo trutta*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to polluted river water. **Dis. Aqua. Org.**, v. 44(3), p. 161-170. 2002.

SCHWAIGER, J. R. WANKE et al. The use of histopathological indicator to evaluate contaminant-related stress in fish. **J. Aquatic. Ecosystem Recov.** V. 8, p. 231-240. 1997.

SERAFIM, A., COMPANY, R., LOPES, B., PEREIRA, C. CRAVO, A., FONSECA, V.F BEBIANNO, H.N. CABRAL. Evaluation of sediment toxicity in different Portuguese estuaries: Ecological impact of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons **Estuarine, Coastal and Shelf Science** v 130 p.30-41 2013.

SERRA, E. Os primeiros processos de ocupação da terra e a organização pioneira do espaço agrário no Paraná. **Boletim de geografia da UEM.** N1. 1992.

SILVA TS, AZEVEDO DA, NETO FRA. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **J Braz Chem Soc.** v18, p.628–37. 2007.

SILVA, D.A.M., BÍCEGO, M.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination **Marine Environmental Research** v. 69, p. 277–286. 2010.

SOARES, H. M. V. M.; BOAVENTURA, R. A R.; MACHADO, A. A S. C.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): Multivariate analysis of data. **Environmental Pollution**, v. 105, n. 3, p.311–323. 1999.

SOUZA DB, MACHADO KS, FROEHNER S, FERNANDES CS, BLENINGER T. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. **Chem Erde Geochem**, v.71, p. 171–6. 2011

STEHR, C.M., M.S.MEYERS et al.. Toxicopathic liver lesions in English sole and chemical contaminant exposure in Vancouver Harbour, Canada. **Marine Environmental Research.** v. 57 (1-2), p. 55-74. 2004.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973.

SUN, L., ZANG, S. Relationship Between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) And Particle Size In Dated Core Sediments In Lake Lianhuan, Northeast China. **Science of the Total Environment** p.180–187. 2013.

SUN, L., ZANG, S., XIAO, H. Historical record and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Lianhuan Lake sediments. **Ecotoxicology** v.20, p. 951–958. 2011.

TARGINO, A.C., KRECL, P. Local and Regional Contributions to Black Carbon Aerosols in a Mid-Sized City in Southern Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v.16, p. 125–137, 2016.

TARGINO, A.C., GIBSON, M.D., KRECL, P., RODRIGUES, M.V.C., SANTOS, M.M., CORREA, M.P. Hotspots of black carbon and PM_{2.5} in an urban area and relationships to traffic characteristics. **Environmental Pollution**, 2016.

TAYLOR, S. R. The abundance of chemical elements in the continental crust – A new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v28, p1273–1285. 1964.

TEH, S.J., ADAM, S.M., and D.E. HINTON. Histopathologic biomarkers in feral freshwater fish populations exposed to different types of contaminant stress. **Aquatic Toxicology**, 37 (1), 51-70. 1997.

TEIXEIRA, R.S., CAMBIER, P., DIAS, R.D., PINESE, J.P.P, JUALIN-SOUBELET, A.. Mobility of potentially harmful metals in latosols impacted by the municipal solid waste deposit of Londrina, Brazil **Applied Geochemistry** v.25, p.1–15. 2010.

THIBAUT, R., PORTE, C. Effects of Fibrates, anti-inflammatory drugs and antidepressants in the fish hepatoma cell line PLHC-1: cytotoxicity and interactions with cytochrome P450 1A. **Toxicology in Vitro** v. 22, 1128–1135. 2008.

TOWNS, RICARDO LUIZ. **O Processo De Verticalização De Londrina E De Maringá (PR) Brasil: O Estado E O Capital Imobiliário Na Produção Do Espaço**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Geografia – UEM. 2009.

TUREKIAN, K.K. AND WEDEPOHL, K. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. Geological Society of America, **Bulletin** v72: p175-192, 1961.

USEPA - **United States Environmental Protection Agency. Method 3050B** Digestion Acid of sediments, sludges and soils, revision 2, December, 12. 1996.

VAN DROOGE, B.L., LÓPEZ, J., FERNÁNDEZ, P., GRIMALT, J.O., STUHLÍK, E., Polycyclic aromatic hydrocarbons in lake sediments from the High Tatras. **Environ. Pollut.** v. 159, p. 1234–1240. 2011.

VANDER OOST, R. RON, BEYERB, J., VERMEULEN, N.P.E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. V. 13 (2), 57–149. 2003.

VENTURINI, N., MUNIZ, P., BÍCEGO, M.C., MARTINS, C.C., TOMMASI, L.R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: integrating chemical and biological multivariate data. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** 78 (3), 457–467. 2008.

VILLANUEVA, J., GRIMALT, J.O., LABEYRIE, L.D., CORTIJO, E., VIDAL, L., TURON, J.-L. Precessional forcing of productivity in the North Atlantic Ocean. **Paleoceanography** v.13, p561–571, 1998.

VITOUSEK; PETER M. HAROLD A. MOONEY; JANE LUBCHENCO; JERRY M. MELILLO. Human Domination of Earth's Ecosystems. **Science, New Series**, v. 277,n. 5325. p. 494-499. 1997.

VOLKMAN, J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v112 p.203-219. 1992.

XU, J., GUO, J-Y., LIU, G-R., XI, G-L., GUO, C-S., ZHANG, Y., FENG, YIN-C. Historical trends of concentrations, source contributions and toxicities for PAHs in dated sediment cores from five lakes in western China. **Science of the Total Environment** v.470–471, p. 519–526. 2014.

WAKEHAM,S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine chemistry**, v.53,p.187-205,1996.

WANG, X., YANG, H., GONG, P., ZHAO, X., WU, G., TURNER, S., YAO, T. One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. **Environmental Pollution** 158, 3065–3070. 2010.

WEDEPOHL, K. H. INGERSON LECTURE. **The composition of the continental crust**. 59, n. 7, 1217–1232. 1995.

WILLETT,K.L., WASSENBERG,D., LIENESCH,L., REICHERT, W. AND DI GIULIO, R.T. In Vivo and in Vitro Inhibition of CYP1A-Dependent Activity in *Fundulus heteroclitus* by the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Fluoranthene **Toxicology and Applied Pharmacology** v. 177, 264–271. 2001.

YAMAMOTO, F. Y. ; PEREIRA, M. V. M. ; LOTTERMANN, E. ; SANTOS, G. S. ; GUSSO-CHOUERI, P. ; STREMEL, T. R. O. ; AZEVEDO, J. C. R. ; RIBEIRO, C. A. O. Bioavailability of pollutants sets risk of exposure to biota and human population in reservoirs

from Iguaçu River (Southern Brazil). **Environmental Science and Pollution Research International** v. 23, p. 1-18, 2016.

YAN, W., CHI, J., WANG, Z., HUANG, W., ZHANG, G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. **Environmental Pollution** v. 157, p. 1823–1830. 2009.

YANG Z, TANG Z, SHEN Z, NIU J, WANG H. One-hundred-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban lake sediments from Wuhan, Central China. **Water Air Soil Pollution**, v. 217, p.577–87. 2011

YUAN, Z., LIU, G., WANG, R., DA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Old Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources, characterization and correlation with the relocation history of the Yellow River. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 109, p. 169–176. 2014.

YUAN, G.L., LIU, C., CHEN, L., YANG, Z., 2011. Inputting history of heavy metals into the inland lake recorded in sediment profiles: Poyang Lake in China. **J. Hazard Mater.**v. 185, p. 336–345. 2011.

YUNKER, M., MACDONALDS, R.W., SNOWDON, L.R., FOWLER, B. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**, v.42, p. 1109–1146. 2011.

YUNKER, M., MACDONALD, R.W., et al. Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf." Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 3041-3061. 2002.

YUNKER, M., MACDONALDB, R.W., GOYETTE, D., PATONB, D.W., FOWLER, B.R., SULLIVAN, D., BOYDC, J. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p.181-209, 1999.

YUNKER, M., MACDONALD, R., CRETNEY, W.J., FOWLER, B., MCLAUGHLIN, F.A. Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf. Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta** v. 57, p. 3041-3061. 1993.

ZAHRA, A.; ZAFFAR, M.; NASEEM, R. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah — Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir Pakistan. **Science of the Total Environment**,v. 471, p. 925–933. 2014.

ZHANG, F., ZHANG, R., GUAN, M., SHU, Y., SHEN, L., CHEN, X., LI, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Pb isotopic ratios in a sediment core from Shilianghe Reservoir, eastern China: Implying pollution sources. **Applied Geochemistry** v. 66, p. 140-148. 2016.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v5 4, n. 6, p.1051–1070. 2002.

ZIMMERMAN A. R. e CANUEL E. A. Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay **Limnol. Oceanogr**, v. 47, n.4, p. 1084–1093. 2002.

ZOLITSCHKA, B. A 14,000-year sediment yield record from western Germany based on annually laminated lake sediments. **Geomorphology**, v. 22, 1–17. 1998.