

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

FERNANDA NASSER DORNELLES

**AVALIAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ÁGUA, SEDIMENTO E PEIXES
DO RIO APUCARANINHA NA REGIÃO DA TERRA INDÍGENA
APUCARANA (TAMARANA, PR)**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA

2016

FERNANDA NASSER DORNELLES

**AVALIAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ÁGUA, SEDIMENTO E PEIXES
DO RIO APUCARANINHA NA REGIÃO DA TERRA INDÍGENA
APUCARANA (TAMARANA, PR)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, *Campus* Apucarana e Londrina, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenheiro Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Alessandra Furtado da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira

LONDRINA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

D713a Dornelles, Fernanda Nasser

Avaliação de cobre e zinco em água, sedimento e peixes do Rio Apucarantina na região da Terra Indígena Apucarana (Tamarana, PR) / Fernanda Nasser Dornelles. – Londrina: [s.n.], 2016.
32 f.: il.; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Alessandra Furtado da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Londrina, 2016.
Bibliografia: f. 30-32.

1. Água - Poluição. 2. Pescados - Contaminação. 3. Metais. I. Silva, Alessandra Furtado da, orient. II. Oliveira, Edson Fontes de, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial aos meus pais por todo o apoio, compreensão e amor.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Alessandra Furtado da Silva e Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira pela amizade e dedicação na realização da pesquisa. E ao Prof. Dr. Maurício Moreira dos Santos pela amizade, apoio na pesquisa e pela realização dos mapas.

Aos meus companheiros de laboratório, Luiza, Lucas, Vitor, Gabriel, Natalia, Thiego, Bruno, João, Adriana e Alexandra por todo o apoio essencial a realização da pesquisa. Agradeço imensamente a generosidade e a parceria.

Agradeço ao Eduardo, Luis, Rafael e Antônio pelo apoio na realização da pesquisa na Terra Indígena Apucarana. E principalmente a comunidade indígena que abriu as portas de sua casa para que o trabalho fosse realizado, em especial ao Douglas, Moacir, Joaquim, Silas, Isac, Cleber, e as lideranças indígenas João Cândido e Natalino.

A todos os meus amigos queridos pelo apoio e carinho durante todo o processo, em especial ao Marcelo, Jaqueline, Junio, Juliana e Tatiana.

E por fim aos membros da banca pela disposição e contribuição ao trabalho.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-reitora de Pesquisa e Pós Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Campus Apucarana/Londrina



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM ÁGUA, SEDIMENTO E PEIXES DO RIO APUCARANINHA NA REGIÃO DA TERRA INDÍGENA APUCARANA (TAMARANA, PR)

por

Fernanda Nasser Dornelles

Dissertação de mestrado apresentada no dia 12 de setembro como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Avaliação de Cobre e Zinco em água, sedimento e peixes do rio Apucarantina na região da Terra Indígena Apucarana (Tamarana, PR) aprovado.

Prof. Dr^(a)- Alessandra Furtado da Silva
(UTFPR)

Prof. Dr^(a)- Lucia Felicidade Dias
(UTFPR)

Prof. Dr^(a)- Maurício Moreira dos Santos
(UTFPR)

Prof. Dr Edson Fontes de Oliveira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental

RESUMO

DORNELLES; Fernanda Nasser. **Avaliação de Cobre e Zinco em água, sedimento e peixes do rio Apucarantina na área da Terra Indígena Apucarana (Tamarana, PR)**. 2016. 32 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana e Londrina. Londrina, 2016.

As concentrações médias (mg/kg) de Cobre (Cu) e Zinco (Zn) foram determinadas em amostras de água e sedimento coletadas no rio Apucarantina no inverno de 2015 e no verão de 2016 em pontos a montante da Terra Indígena Apucarana (Tamarana – PR), em função do uso e ocupação do solo potencialmente poluidores do rio no âmbito do território mencionado. Foram determinadas também as concentrações médias de Cu e Zn nas espécies *Astyanaxaltiparanae*, *Oligosarcusparanensis* e *Geophagus brasiliensis* coletadas junto à comunidade indígena, conforme suas próprias rotinas de pesca. Foram analisadas as variações das concentrações de Cu e Zn nos sedimentos nos diferentes pontos de amostragem. Na espécie *A. altiparanae* foram analisadas as variações nas concentrações de Cu e Zn entre diferentes classes de tamanho e entre os anos de coleta (2013, 2015 e 2016). As concentrações de Cu nas amostras de água e nos peixes estiveram abaixo do limite de detecção da técnica de análise. No sedimento, as concentrações de Cu estiveram acima do nível do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota estabelecido por Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 344 de 2004, enquanto as de Zn se revelaram inferiores a mesma Resolução. Houve variação significativa entre os pontos de amostragem. As três espécies de peixes analisadas apresentaram concentrações de Zn acima do limite permissível para peixes e produtos de pesca segundo a Portaria nº 685 de 1998 da Secretária de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (BRASIL, 1998). Houve variações significativas nas concentrações entre diferentes classes de tamanho da espécie *A. altiparanae*, bem como decréscimo acentuado entre os anos de 2013 e 2016, o qual pode estar relacionado com o esvaziamento do reservatório em 2014, que influenciou os níveis desse elemento traço no material sedimentado e, dessa forma, na sua biodisponibilidade para a biota. Apesar do Cu e Zn serem metais microessenciais, ambos estão presentes nesse recurso hídrico em níveis que despertam a atenção quanto ao grau de contaminação ambiental desse meio. Na localidade estudada essa exposição é preocupante, pois os peixes compõem a rotina alimentar da comunidade indígena, uma vez que a prática da pesca é muito comum entre as famílias, sendo parte essencial da sua cultura e subsistência.

Palavras-chave: rio Apucarantina, comunidade indígena, metais, absorção atômica.

ABSTRACT

DORNELLES; Fernanda Nasser. **Copper and Zinc evaluation in water, sediment and fish of Apucarantina river in the area of Apucarana Indigenous Land (Tamarana, PR)**. 2016. 32 folhas. Graduate Program in Environmental Engineering, Federal Technological University of Paraná, Campus Apucarana e Londrina. Londrina, 2016.

Average concentrations (mg/kg) of copper (Cu) and zinc (Zn) were determined in water and sediment samples collected in Apucarantina river in winter 2015 and summer 2016 at downstream sites of Indigenous Land Apucarana (Tamarana - PR), depending on the potentially polluting use and occupation of the basin in the mentioned territory. They also determined the average concentrations in the species *Astyanaxaltiparanae*, *Oligosarcusparanaense* and *Geophagusbrasiliensis* collected by the indigenous community from their fishing routines. The variations between the concentrations of Cu and Zn were analyzed in the sediment at different sites. Variations in the concentrations of Cu and Zn were analyzed in the species *A. altiparanae* among different size classes and the sampling years (2013, 2015 and 2016). The concentration of Cu in the samples of water and fish were below the detection limit of the analytical technique. In the sediment, the Cu concentrations were above the level, while the Zn proved lower level below which provides low probability of adverse effects to biota established by Resolution of the National Environmental Council (CONAMA), revealing significant variation between sampling sites. The three species of fish analyzed showed Zn concentrations above the allowable limit for fish and fishery products according to Ordinance No. 685 of 1998 of the Secretary of Health Surveillance, Ministry of Health. There were significant variations in concentrations among different size classes of *A. altiparanae* and decrease along of the years 2013 to 2016, which may be related to the emptying of the reservoir in 2014, which influenced the levels of this trace element in the material sedimented. Despite the Cu and Zn are micronutrients trace metals, both are present in this hydric resources at levels that attract the attention by the degree of environmental contamination of the basin. In the studied locality this exposure is worrisome because fish make up the feeding routine of the indigenous community, since the practice of fishing is very common among families, being an essential component of their culture and livelihood.

Keywords: Apucarantina river, indigenous community, metals, atomic absorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Mapa de situação da bacia hidrográfica do rio Apucarantina no estado do Paraná com detalhe para a área de estudo..... 14
- Figura 2 - Mapa dos pontos de coleta de água e sedimento (pontos 1, 2, 3 e 4) e de peixes (ponto 4) no rio Apucarantina..... 16
- Figura 3 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cu no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no inverno de 2015... ..24
- Figura 4 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cu no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no verão de 2016.....24
- Figura 5 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no inverno de 2015. ...26
- Figura 6 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no verão de 2016.....26
- Figura 7 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn na espécie *A. altiparanae* em amostras coletadas no rio Apucarantina no ano de 2013, 2015 e 2016.....27
- Figura 8 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn em indivíduos da espécie *A. altiparanae* de diferentes classes de tamanho coletados no rio Apucarantina no verão de 2016 (Pequeno: 63 a 75 mm; Médio: 85 a 92 mm; Grande: 96 a 113 mm).....29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de aquecimento do digestor assistido por microondas para as amostras de peixes.....	19
Tabela 2 - Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cobre e Zinco nas amostras de água e sedimento coletadas no inverno de 2015 e no verão de 2016.	23
Tabela 3 - Concentrações médias (mg/kg) encontradas nas amostras de peixes....	23

SUMÁRIO

1INTRODUÇÃO	11
2OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1AREA DE ESTUDO.....	14
3.2COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	15
3.3PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	18
3.4ANALISE DOS DADOS.....	20
4RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos por metais como o Zinco (Zn) e o Cobre (Cu) através do descarte dos efluentes industriais, resíduos sólidos urbanos ou provenientes das áreas de plantio tem aumentado e se tornado uma preocupação mundial. O principal problema é que esses elementos não se biodegradam e podem ser depositados, assimilados ou bioacumulados em águas, no sedimento e nos organismos vivos (ATTA et al., 1997). Eles estão presentes no meio natural em pequenas concentrações, e em certas condições, mesmo micronutrientes, como Zn e Cu, podem acumular a níveis que resultem em toxicidade aos organismos aquáticos, ocasionando severos problemas fisiológicos e ecológicos (ZHENG et al, 2007; TURKMEN et al, 2005; SIVAPERUMAL et al, 2007).

A bioacumulação em espécies de peixes pode se dar tanto pela filtração através das brânquias e pelo contato da epiderme com água contaminada, quanto pela dieta, uma vez que são consumidores de topo nas cadeias tróficas dos meios aquáticos (DALLINGER et al, 1987; AMUNDSEN et al, 1997; YI; YANG; ZANG, 2011). O acúmulo desses metais é influenciado tanto pelo tipo de metal, quanto pela espécie de peixe, e acontece de maneira variada nos diferentes órgãos do animal (QIAO-QIAO; GUANG-WEI; LANGDON, 2007; SIVAPERUMAL et al, 2007). Eles podem se acumular no fígado, nas brânquias, nos rins, e no músculo. Embora o músculo seja a parte mais consumida pelos seres humanos, não é considerado o melhor indicador de contaminação, pois na maioria das vezes apresenta menores concentrações que os outros órgãos (HAS-SCHÖN; BOGUT; STRELEC, 2006).

O consumo de alimentos contaminados é a maior rota de exposição aos metais tóxicos para os humanos (LOUTFY et al, 2006), o que reflete na regulamentação dos níveis aceitáveis desses elementos pelos órgãos de controle de qualidade dos alimentos de diversos países. Vários estudos visaram investigar os níveis de metais em peixes comercializados ou consumidos frequentemente por comunidades locais, a fim de estimar os riscos envolvidos nessa exposição (BURGUER; GOCHFELD, 2005; WANG et al, 2005; HAS-SCHÖN; BOGUT; STRELEC, 2006; DURAL; GÖKSU; ÖZAK, 2007; SIVAPERUMAL et al, 2007; HERRERO et al, 2008).

Populações humanas que tem seus hábitos alimentares baseados no consumo de peixes estão especialmente expostas à presença desses elementos químicos e aos possíveis danos ao seu organismo (BURGUER; GOCHFELD, 2005; HERRERO et al, 2008). Como é o caso da comunidade da Terra Indígena (TI) Apucarana, de etnia Kaingang, envolvida no presente estudo, que tem o peixe como elemento importante na sua subsistência alimentar e nas práticas de socialização que compõem a cultura Kaingang, como relatado por Tommasino (2002).

Dornelles (2013) realizou a avaliação preliminar das concentrações médias de Chumbo (Pb) e Cádmio (Cd) em sedimento e peixes da espécie *Astyanaxaltiparanae* Garutti&Britski, 2000 coletados no rio Apucarantina, no reservatório da Usina Hidrelétrica do Apucarantina no TI mencionada. No sedimento os níveis médios detectados para ambos os metais estiveram abaixo do limite estabelecido pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 344 de 2004, correspondente à baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Para os peixes o nível médio de Pb detectado se revelou acima do limite permitido para contaminantes inorgânicos em peixes e produtos de pescado pela Portaria nº 685 de 1998 da Secretária de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (BRASIL, 1998), sugerindo a necessidade de uma avaliação mais abrangente em termos de Bacia Hidrográfica.

O presente estudo avaliou os níveis de Cu e Zn em amostras de água, sedimento e peixes no rio Apucarantina, coletadas nas proximidades e nos limites da TI Apucarana, objetivando avaliar a exposição dessa comunidade à presença desses elementos químicos nesse recurso hídrico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a presença de Cu e Zn em água, sedimento e peixes no rio Apucarantina;

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Viabilizar a anuência das lideranças e da comunidade indígena para realização da pesquisa;
- Adquirir informações junto à comunidade sobre a área de estudo;
- Avaliar e estabelecer os locais de coleta de amostras de água e sedimento nas proximidades da TI Apucarana;
- Estabelecer os locais e a metodologia de coleta dos peixes consumidos pela comunidade indígena;
- Determinar as concentrações de Cu e Zn nas amostras por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

O rio Apucarantina localiza-se no norte do estado do Paraná (Figura 1) e, segundo Adriolo et al. (2008), sua Bacia Hidrográfica drena 65% da área do município de Tamarana, 39% de Mauá da Serra, 25% de Marilândia do Sul e 6% da área do município de Londrina. Parte de sua extensão encontra-se na TI Apucarana, com significativa extensão em área de mata preservada, além de um trecho represado desde 1940 em função da construção da Usina Hidrelétrica (UHE) de Apucarantina, atualmente operada pela Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Sua nascente localiza-se próxima ao município de Mauá da Serra e sua foz encontra-se na TI, sendo ele um afluente do rio Tibagi.

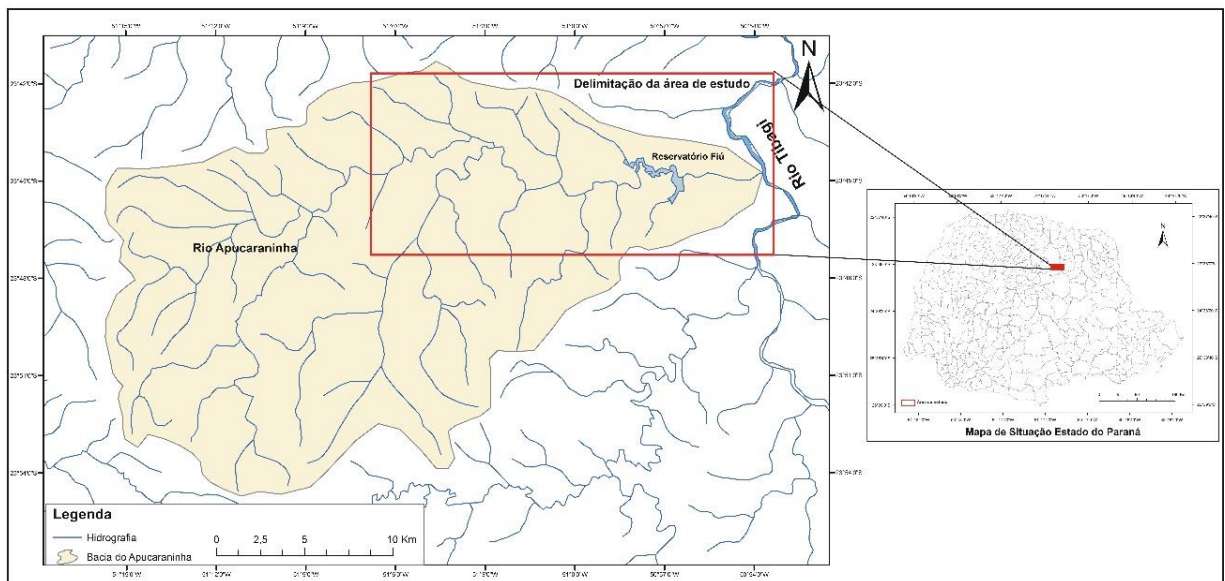


Figura 1. Mapa de situação da bacia hidrográfica do rio Apucarantina no estado do Paraná com detalhe para a área de estudo.

Fonte: Santos, 2016.

A TI Apucarana apresenta hoje uma população de aproximadamente 1500 habitantes, subdividida em quatro aldeamentos, intitulados Barreiros, Água Branca, Serrinha e Aldeia Sede, este último o mais antigo e cuja população mantém relação de subsistência mais intensa com o rio, devido à sua proximidade. Como cita

Cimbaluk (2013), essa comunidade indígena tem passado por diferentes processos políticos decorrentes de empreendimentos hidrelétricos instalados, em instalação e em planejamento dentro de seu território e ao seu redor. Além da UHE de Apucarantina, a TI Apucarana é uma das oito TI(s) impactadas pela construção da UHE Mauá no rio Tibagi, inaugurada em 2012. É a primeira usina hidrelétrica a ser construída no rio Tibagi, havendo projetos para construção de ao menos mais três, como a UHE São Jerônimo, que se for construída como no projeto original, alagará parte da TI Apucarana.

A condição de vulnerabilidade desse território diante das formas de uso e ocupação do solo pela sociedade não indígena coloca também em risco a qualidade das águas de seus rios. Dessa forma, esses sistemas lóticos ficam susceptíveis às contaminações de origem antrópica presentes ao longo de suas bacias hidrográficas, como por exemplo, o possível aumento nos níveis de metais resultantes das atividades industriais, agrícolas e dos resíduos urbanos.

3.2 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pontos para amostragem da água e sedimento foram definidos a partir das condições de acessibilidade e do uso e ocupação do solo no entorno do rio Apucarantina e a montante da TI Apucarana. A seleção dos pontos buscou avaliar o possível aporte de metais tóxicos em locais que apresentam atividades e/ou empreendimentos potencialmente poluidores desse recurso hídrico na área de influência do Território Indígena.

Todos os pontos selecionados se encontram em área rural do município de Tamarana (Figura 2). No primeiro ponto (51° 09' 46" W, 23° 20' 25" S) há um estreito trecho de vegetação ciliar, caracterizada como uma floresta secundária fragmentada, com trilhas e alguns locais de clareira. No seu entorno há extensas áreas de plantio.

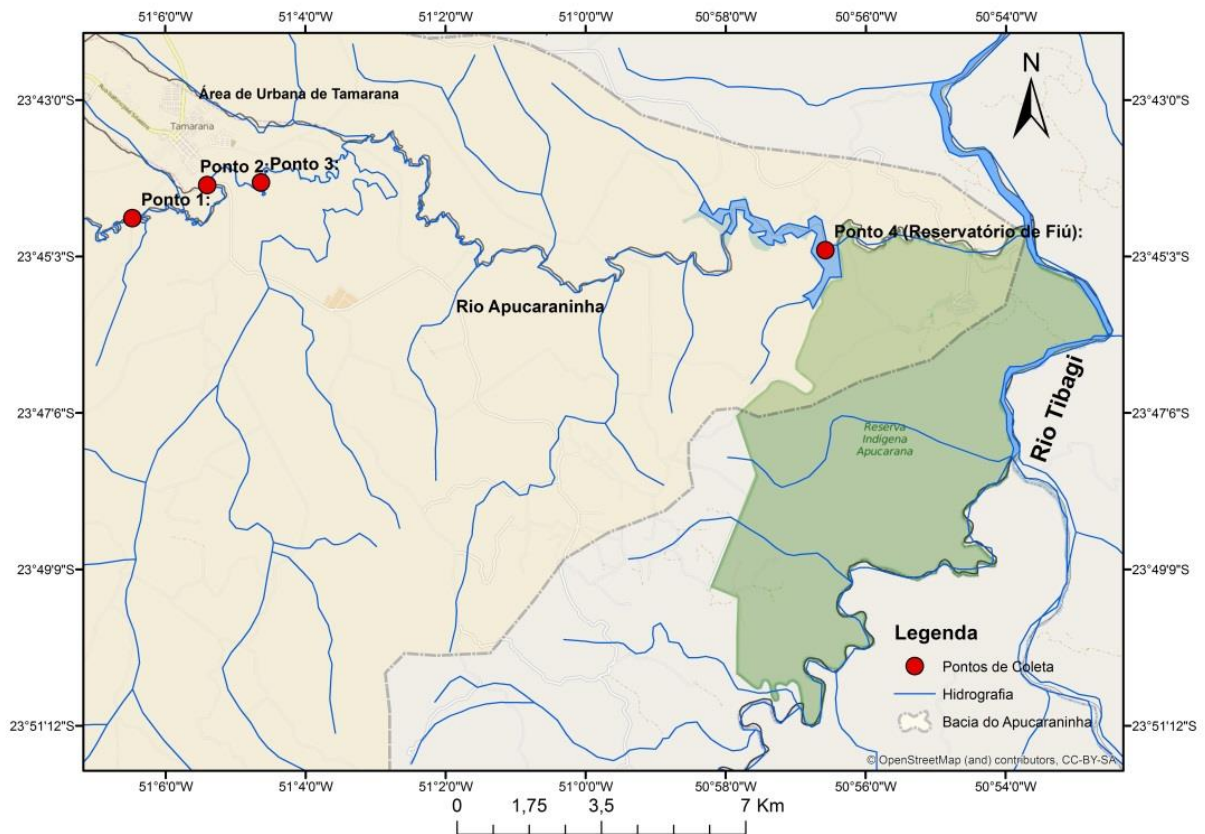


Figura 2. Mapa dos pontos de coleta de água e sedimento (pontos 1, 2, 3 e 4) e de peixes (ponto 4) no rio Apucarantina.
Fonte: Santos, 2016.

O segundo e terceiro pontos se localizam mais próximos da área urbana do município. O segundo ($51^{\circ} 05' 24''$ W, $23^{\circ} 44' 07''$ S) encontra-se logo após o desague de um riacho afluente do rio Apucarantina, que apresenta parte de seu trecho próximo às áreas urbana e industrial do município e onde está instalada, desde 1995, uma empresa recicladora de chumbo. Nesse ponto, a vegetação ciliar se revela mais extensa em relação ao ponto anterior, também se caracterizando como uma floresta secundária fragmentada. Além disso, o leito do rio apresenta aspecto de assoreamento em alguns locais, com menor profundidade de coluna d'água comparado ao ponto anterior.

O terceiro ponto ($51^{\circ} 04' 38''$ W, $23^{\circ} 44' 05''$ S) se encontra a jusante do aterro de resíduos sólidos do município de Tamarana, instalado nessa localidade há 40 anos, à margem direita do rio em um terreno com significativa declividade. Na margem esquerda desse ponto, a mata ciliar se encontra quase ausente, com apenas algumas espécies arbóreas espaçadas. Ao redor e na margem direita há

fragmentos de floresta secundária. A coluna d'água apresenta maior profundidade relativa, a correnteza é mais expressiva que nos dois pontos anteriores e o leito do rio é formado por rochas, estando o material sedimentado presente apenas na zona litorânea do sistema lótico.

A jusante do terceiro ponto encontrava-se instalada à margem direita do rio, desde 1964, uma fábrica de papelão, a qual captava água do rio para uso no processo produtivo da empresa. Durante o verão de 2016, pouco antes da segunda coleta, essa fábrica foi destruída por um evento extremo de intensa precipitação e aumento excessivo da vazão dos rios da região. No mês de janeiro o acúmulo de precipitação registrado foi de 300 mm segundo boletim climático realizado pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR, 2016), aumentando expressivamente a vazão dos rios da região norte do Estado. Para o mesmo período de janeiro do ano anterior o acúmulo de precipitação registrado em boletim climático foi em torno de 60 mm para essa região (SIMEPAR 2015). Essa localidade precede trechos com várias quedas d'água e correnteza expressiva, dificultando o acesso para coleta, além disso, nesse trecho o leito do rio é formado totalmente por rochas, sem material sedimentado e a coluna d'água está sempre em movimento, não sendo pertinente a análise de concentração de metais. Sendo assim, definiu-se o quarto ponto (51° 56' 35" W, 23° 44' 33" S) a alguns quilômetros a jusante da indústria citada, no reservatório da UHE de Apucarantina (Fiú), no início do Território Indígena. Essa localidade se caracteriza como um ambiente aquático semi-lêntico, que apresenta um histórico de alterações físicas, químicas e biológicas provenientes do represamento do leito do rio Apucarantina, incluindo um momento de esvaziamento de suas águas para manutenção da Usina no ano de 2014.

As amostras de peixe foram coletadas no Reservatório Fiú (ponto 4) através de pesca com vara por indígenas que se dispuseram a orientar e realizar a coleta em locais comumente frequentados em suas rotinas de pesca. Após a coleta, os peixes foram imediatamente congelados. Uma amostra cedida pela mesma população no ano de 2013 mantida em congelamento também foi preparada e analisada.

A coleta das amostras seguiu a metodologia do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (ANA; CETESB, 2001) e foi realizada no inverno do ano de 2015 e no verão

do ano de 2016. Foram coletadas três réplicas de amostras de água nos pontos 1, 2 e 3 pela imersão de garrafas de polietileno, afastando-se o máximo possível das margens do rio. As garrafas foram previamente descontaminadas com solução ácida (HNO_3 10% v/v) para a remoção de possíveis traços de metal em suas paredes. No reservatório (ponto 4), com o uso da garrafa de Van Dorn, foram coletadas duas réplicas às margens, ao centro na sub-superfície e ao centro no fundo. De cada amostragem, um volume de 50 mL foi filtrado com auxílio de seringa de filtração (Sarstedt, Alemanha) de 0,45 μm de porosidade, sendo então transferido para tubos estéreis de polipropileno tipo Falcon de 50 mL. Em seguida, para a preservação das amostras de água, foi adicionado um volume adequado de HNO_3 65% v/v suprapuro até atingir $\text{pH} < 2$, permanecendo sob refrigeração ($\pm 4^\circ\text{C}$).

Com o auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo “Van Veen” foram coletadas três réplicas de amostras de sedimento superficial nos pontos 1, 2 e 3 e duas réplicas as margem e ao centro do reservatório (ponto 4). Aproximadamente 50 g de sedimento da área central da draga foram transferidos para sacos plásticos esterilizados, lacrados e identificados, descartando-se o material que estava em contato com as paredes da draga, para evitar contaminação das amostras. As amostras foram mantidas congeladas e transferidas para um freezer no laboratório de Monitoramento Ambiental (LAMA) do Campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

3.3 PREPARAÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

As amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C até obtenção de massa constante, maceradas em um gral de porcelana, quarteadas e peneiradas em malhas de poliéster de 68 μm . Uma massa de 500 mg de sedimento (em triplicata) foi transferida para frascos de teflon de um digestor de amostra assistido por micro-ondas (Titan MPS, Perkin Elmer, EUA), para a realização da digestão ácida com 3 mL de HCl 37% m/v suprapuro e 9 mL de HNO_3 65% m/v suprapuro em cada frasco. Após a digestão realizou-se a filtração com auxílio de seringas com filtro (0,45 μm , Sarstedt, Alemanha) e a transferência para tubos tipo Falcon estéreis, obtendo

volume final de 25 mL com água ultrapura (Elga, Inglaterra). O programa de aquecimento do digestor e os ácidos utilizados seguiu as recomendações do manual de uso do fabricante (Perkin Elmer) do digestor assistido por microondas para sedimento, método 3051A do Environmental Protection Agency (EPA).

Os peixes foram descongelados, medidos (cm) com o auxílio de um ictiômetro e pesados (g) em balança analítica. Posteriormente os peixes foram separados por espécie e período de coleta, colocados inteiros em placas de Petri (previamente esterilizadas em solução ácida) e secos em estufa com circulação de ar forçada a temperatura inicial de 110°C com aumento gradual até 200 °C, permanecendo em aquecimento até a obtenção de massa constante. As amostras em seguida foram maceradas e peneiradas em malhas de poliéster de 68 µm. Esse procedimento permitiu homogeneidade no tamanho das partículas da amostra a ser digerida. Aproximadamente 300 mg de cada amostra (em triplicata) foi pesada em balança analítica e transferida para frascos de teflon do digestor para a realização da digestão ácida, com adição de 2 mL de H₂O₂ e 8 mL de HNO₃ 65% m/v suprapuro em cada frasco. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos de polipropileno, os quais foram completados até o volume de 25 mL com água ultrapura. O programa de aquecimento do digestor (Tabela 1) seguiu as recomendações do manual de uso do fabricante (Perkin Elmer) para amostras de peixes.

Tabela 1 - Programa de aquecimento do digestor assistido por microondas para as amostras de peixes.

Etapas	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo Rampa (min)	Tempo de Permanência (min)	Potência (%)
1	190	40	6	10	90
2	50	0	1	1	0
3	50	0	1	10	0
4	50	0	1	10	0
5	50	0	1	1	0

Fonte: Perkin Elmer Tintan MPS – Microwave Sample Preparation System

Realizou-se a determinação de Zn e Cu em água, sedimento e peixes utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (F AAS - Flame Atomic Absorption Spectrometry) marca ThermoScientific, modelo Solaar S4) com corretor de fundo com lâmpada de deutério. Foi realizado o Teste de Recuperação para validação do método, com adição de 10 µL de padrão dos metais usando duas amostras com concentrações máximas e mínimas já quantificadas. Para cada amostra foram realizadas leituras em triplicatas. Para a obtenção da concentração média de Cu e Zn em mg.kg⁻¹ foi aplicado o seguinte cálculo:

$$[Metal]mg . kg^{-1} = [Metal]mgL^{-1} \times \frac{Volume\ da\ amostra\ (L)}{Massa\ (g)}$$

Foram analisados os efeitos do tamanho dos indivíduos de lambari da espécie *Astyanax altiparanae* sobre a concentração de Zn, considerando três classes de tamanho, estabelecidas a partir da amostragem adquirida na coleta. Indivíduos de 65 a 75 mm foram considerados de tamanho pequeno, de 85 a 92 mm de tamanho médio e indivíduos de 96 a 113 mm, de tamanho grande. Além disso, foi analisada a variação da concentração de Zn nos lambaris durante o período de 2013 a 2016, considerando indivíduos pertencentes à classe de 58 a 81 mm, buscando padronizar tamanho da amostragem para análise da concentração apenas em função do tempo.

3.4 ANÁLISE DOS DADOS

A Análise de Variância (ANOVA) foi aplicada para verificação de diferenças significativas entre as concentrações médias de Cu e Zn encontradas nas amostras de sedimento entre os pontos de coleta. Os mesmos testes foram aplicados para verificação de diferenças significativas entre as concentrações médias de Zn encontradas nas amostras de lambari entre diferentes anos e entre diferentes tamanhos de indivíduos. As análises foram realizadas no software PAST version 2.17c (HAMMER; HARPER; RYAN, 2011). Os pressupostos de normalidade (Teste

Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (Teste de Levene) das amostras foram satisfeitos. Para verificação de diferenças significativas nas concentrações médias de Cu e Zn das amostras que não satisfizeram os pressupostos da ANOVA foi aplicado o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis. Para análise das concentrações médias e desvio padrão encontrados em todas as análises foram elaboradas figuras no software STATISTICA 7.1 (STATSOFT, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o teste de recuperação da análise do Cu, o valor médio encontrado foi de 120% e para análise de Zn foi de 98%. Os valores devem estar entre 80 a 120% para a validação de métodos e esse resultado mostrou que a metodologia não apresentou problemas de interferências e/ou perdas do metal analisado.

As concentrações médias (mg/kg) de cobre no sedimento no inverno de 2015 e no verão de 2016 se revelaram superiores ao nível I de 35,7 mg/kg, limite abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota estabelecido por Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 344 de 2004. As concentrações médias (mg/kg) de zinco nas duas estações se revelaram inferiores ao nível I de 123 mg/kg, limite abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota estabelecido pela mesma Resolução, embora nos três primeiros pontos as concentrações encontradas estejam próximas ao referido limite. As concentrações médias de Cu e Zn nas amostras de água estiveram abaixo do limite de detecção da técnica de análise (Tabela 2).

A coleta realizada da maneira como os indígenas costumam pescar cotidianamente resultou na representação de três espécies diferentes para análise de metais. As concentrações médias de Zn analisadas na espécie *A. altiparanae* coletadas em 2013, no inverno de 2015 e no verão de 2016, além de um indivíduo da espécie *Oligosarcus paranensis* Menezes & Géry, 1983 coletada no inverno de 2015 e em um indivíduo da espécie *Geophagus brasiliensis* Quoy & Gaimard, 1824 coletada no verão de 2016 também se revelaram acima do limite de 50 mg/kg, legalmente permissível para alimentos segundo o Decreto nº 55871/1965 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1965) (Tabela 3).

Tabela 2. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cobre e Zinco nas amostras de água e sedimento coletadas no inverno de 2015 e no verão de 2016. As concentrações abaixo do limite de detecção da técnica de análise estão representadas pelas letras nd (não detectadas).

		Inverno 2015					Verão 2016					Legislação	
		P1	P2	P3	P4 Margem	P4 Centro	P1	P2	P3	P4 Margem	P4 Centro		
Cu (mg/L)	Água	nd	nd	nd	Nd	Nd	Água	Nd	nd	nd	Nd	nd	0,009*
Cu (mg/kg)	Sedimento	144,2 ± 10,9	161,2 ± 1,1	144 ± 2,5	99,4 ± 1,2	95,4 ± 0,3	Sedimento	136,7 ± 3,7	160,8 ± 10,8	141,4 ± 6,6	96,9 ± 2,2	95,4 ± 1,3	35,7 **
Zn (mg/L)	Água	nd	nd	nd	Nd	Nd	Água	Nd	nd	nd	Nd	nd	0,18*
Zn (mg/kg)	Sedimento	111,1 ± 6,4	98,2 ± 2,8	115,9 ± 6,3	84,8 ± 1,3	82,9 ± 2,5	Sedimento	103,5 ± 2,9	81 ± 5,9	100,6 ± 7,2	77,2 ± 3,9	76,3 ± 2,4	123 **

*Limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para água doce classe II.

** Limites estabelecidos pela Resolução nº. 344/2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para material de dragagem.

Tabela 3. Concentrações médias (mg/kg) encontradas nas amostras de peixes. As concentrações abaixo do limite de detecção da técnica de análise estão representadas pelas letras nd (não detectadas). Abaixo do nome das espécies encontra-se o número de indivíduos coletados e a classe de tamanho da amostragem.

Coleta	2013	2015		2016				Legislação
Espécies	<i>A. altiparanae</i> (n = 41; 58 a 79 mm)	<i>A. altiparanae</i> (n = 4; 61 a 81 mm)	<i>O. paranaense</i> (n = 1; 11,7 mm)	<i>A. altiparanae</i> (n = 4; 65 a 75 mm)	<i>A. altiparanae</i> (n = 4; 85 a 92 mm)	<i>A. altiparanae</i> (n = 4; 96 a 113 mm)	<i>G. brasiliensis</i> (n = 1; 135 mm)	
Cu (mg/kg)	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	30,0*
Zn (mg/kg)	189,6 ± 7,4	142,5 ± 7,9	147,1 ± 4,1	113,9 ± 2,3	146,4 ± 1,3	141,8 ± 3,2	198,4 ± 4,1	50,0*

*Limites estabelecidos para alimentos segundo o Decreto nº 55871/1965 do Ministério da Saúde (MS).

Ao longo do gradiente longitudinal da bacia do rio Apucarantina, as concentrações de cobre no sedimento nos três primeiros pontos foram significativamente superiores às verificadas no reservatório (Inverno 2015: $H=29,01$; $p<0,01$; Verão 2016: $F_{4, 34}=40,61$; $p<0,01$), tanto na margem quanto no centro (Figuras 3 e 4).

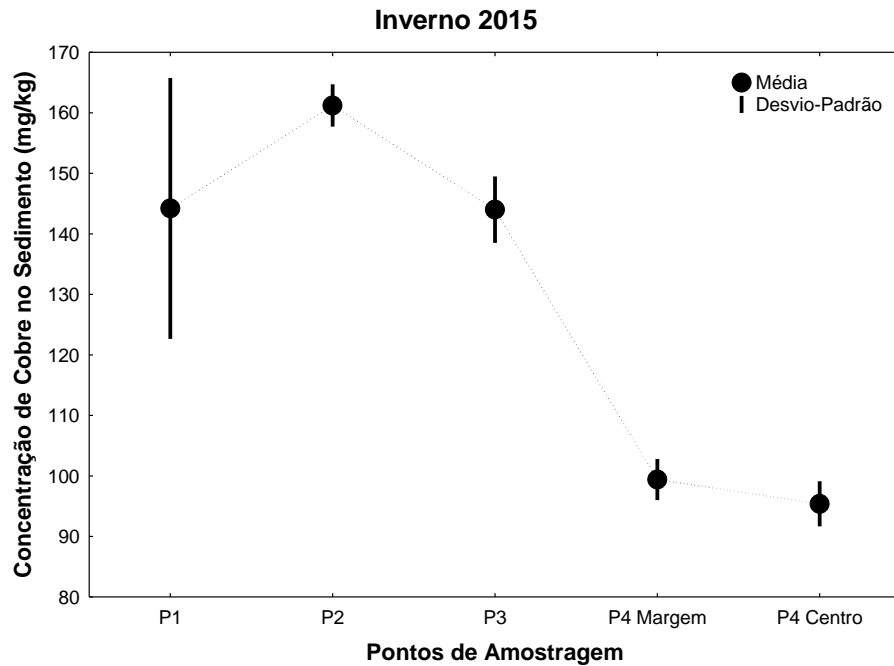


Figura 3. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cu no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no inverno de 2015.

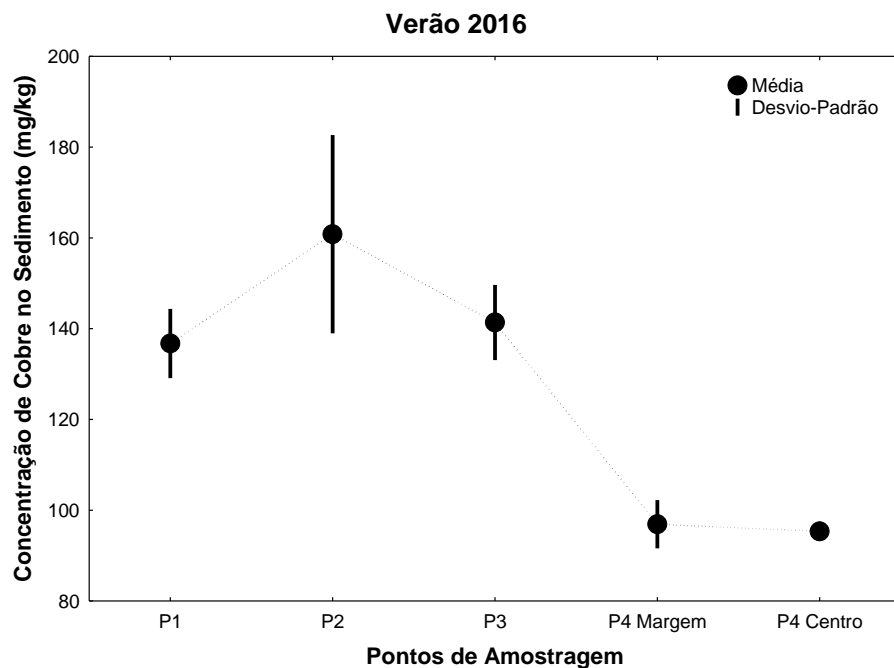


Figura 4. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Cu no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no verão de 2016.

O ponto 2 se destacou com os maiores valores médios tanto no inverno de 2015, como no verão de 2016, porém com variabilidades distintas, menor no inverno e maior no verão. Cabe ressaltar que o ponto corresponde a um trecho a jusante a confluência de um afluente no rio Apucarantina. Além disso, é provável que a maior variação na concentração de cobre neste ponto no verão tenha relação com os maiores índices pluviométricos registrados nesse período como anteriormente relatado, em período antecedente a coleta.

A análise das concentrações de metais no sedimento é uma importante forma de monitoramento da presença desses contaminantes em meio aquático. Uma vez lançados nesse meio, tendem a se depositar, sendo adsorvidos e acumulados no material sedimentado. Podem se reciclar na coluna d'água através da ressuspensão, da adsorção e de mudanças químicas que alterem sua disponibilidade aos organismos vivos, aumentando seus níveis ao longo da cadeia alimentar (DONG et al., 2012).

As concentrações médias de Cu nas amostras de peixes e de água estiveram abaixo do limite de detecção da técnica de análise. Segundo Adriano (1986) esse elemento é considerado o mais imóvel dos metais, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Ferro, Alumínio e Manganês e pelos minerais de argila.

Ao longo do gradiente longitudinal da bacia do rio Apucarantina, as concentrações de Zn no sedimento nos três primeiros pontos no inverno e nos pontos 1 e 3 no verão foram significativamente superiores às verificadas no reservatório (Inverno 2015: $H=31,46$; $p<0,01$; Verão 2016: $F_{4, 34}=35,13$; $p<0,01$), tanto na margem quanto no centro (Figuras 5 e 6).

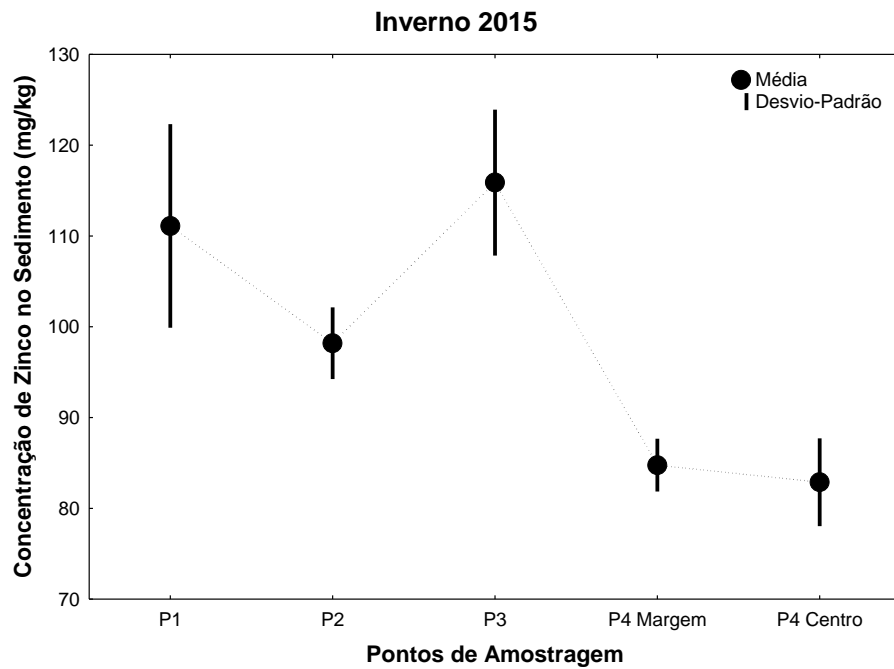


Figura 5. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no inverno de 2015.

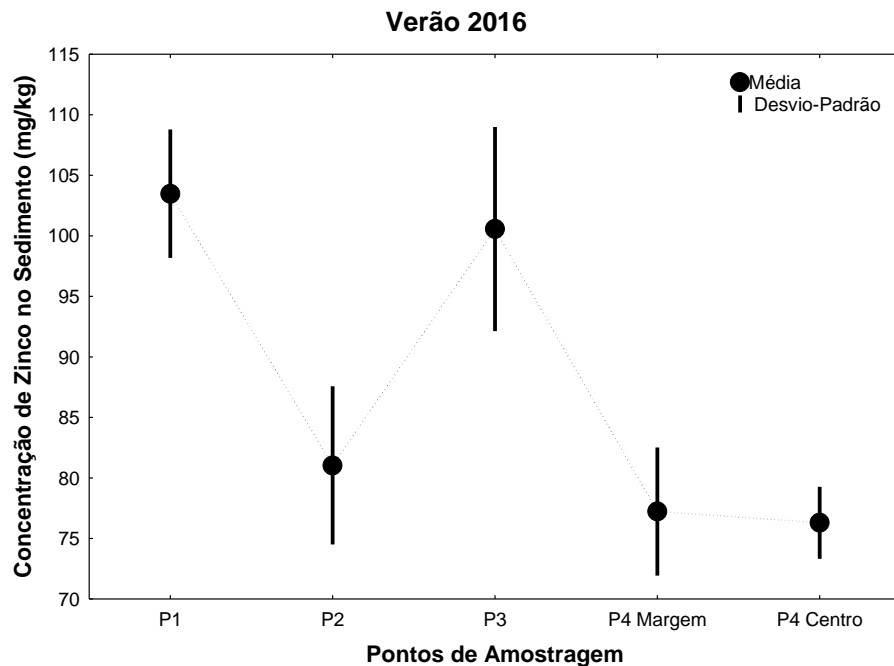


Figura 6. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn no sedimento nos diferentes pontos de coleta do rio Apucarantina no verão de 2016.

Os estudos mais recentes mostram que a avaliação dos potenciais impactos ecológicos pela contaminação do sedimento por metais é complexa e depende da forma química específica e das ligações químicas do elemento nesse meio,

influenciando a sua mobilidade e a sua biodisponibilidade no ecossistema aquático (BRADY et al, 2016; GU et al, 2015).

As concentrações médias de Zn nas amostras de água estiveram abaixo do limite de detecção da técnica de análise. As concentrações de metais na coluna d'água costumam ser inferiores às encontradas na biota e no sedimento. O material sedimentado costuma apresentar as maiores concentrações na maioria das análises de metais em meio aquático (YI; YANG; ZANG, 2011).

As concentrações médias de zinco nos lambaris variaram significativamente ao longo dos anos, revelando queda acentuada de 2013 a 2016 ($F_{2,6}=71,85$; $p<0,01$; Figura 7). Em todos os anos amostrados as concentrações médias de Zn estiveram acima do limite de 50 mg/kg legalmente permissível para peixes e produtos de pesca segundo a Portaria nº 685 de 1998 da Secretária de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (BRASIL, 1998), o que denota elevada disponibilidade desse elemento-traço ao longo do período analisado.

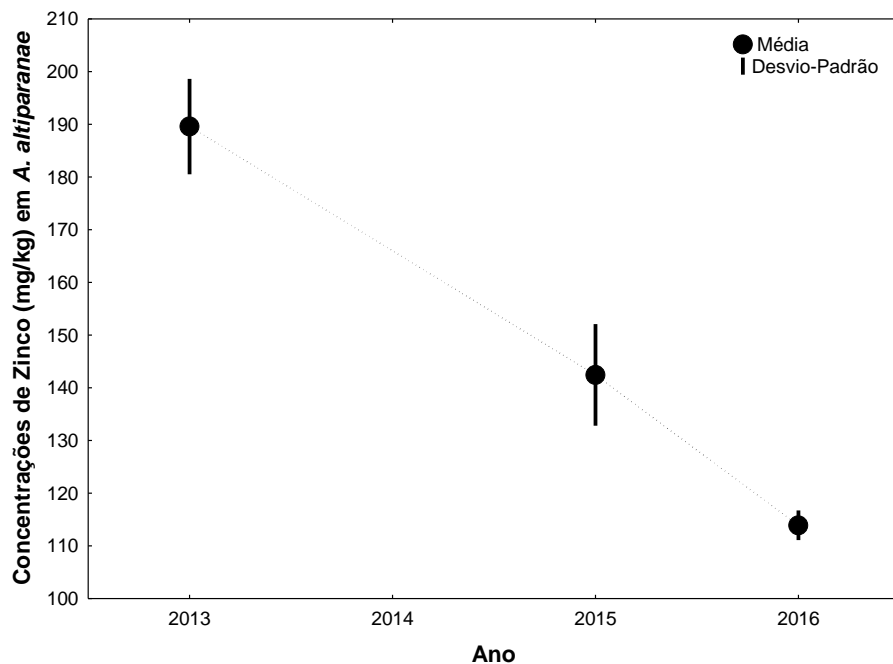


Figura 7. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn na espécie *A. altiparanae* (indivíduos de 58 – 81 mm) em amostras coletadas no rio Apucarantina no ano de 2013, 2015 e 2016.

A TI Apucarana vem sendo monitorada desde o ano de 2013 quando se iniciaram as primeiras investigações em campo e coleta de materiais para análises

de metais tóxicos. No ano de 2014 o reservatório da UHE Apucarantina foi esvaziado para manutenção da usina. Esse evento não foi acompanhado em campo, mas foi relatado pela comunidade ribeirinha e indígena. As coletas realizadas para amostragem do sedimento no interior do reservatório revelaram volume reduzido de material sedimentado, principalmente no inverno de 2015, situação oposta ao volume expressivo coletado no ano de 2013 quando foram aplicados os mesmos métodos e utilizados os mesmos equipamentos. Esse evento pode ter influenciado as amostragens de sedimento e de peixes no reservatório realizadas no presente estudo, uma vez que provavelmente alterou a estrutura e dinâmica do sedimento desse sistema semi-lêntico.

O monitoramento possibilitou avaliar a relação da comunidade indígena com o rio Apucarantina, em especial a comunidade da Aldeia Sede, localizada próxima ao leito do rio. A proteína animal na dieta alimentar da comunidade provém da caça, da indústria alimentícia e da pesca, que se faz muito presente no cotidiano alimentar e cultural da comunidade. Os lambaris em especial, devido a sua maior ocorrência, são frequentemente consumidos por grupos de pessoas que se reúnem na beira do reservatório para pescar. Esses indivíduos são consumidos inteiros devido ao seu tamanho reduzido.

As concentrações médias de zinco nos lambaris de diferentes classes de tamanho coletados no verão de 2016 variaram significativamente, revelando valor mais elevado para os indivíduos considerados de médio e grande porte ($F_{2,6}=108,68$; $p<0,01$; Figura 8). Entretanto, todas as classes de tamanho revelaram concentrações médias acima do limite de 50 mg/kg, legalmente permissível para alimentos de acordo com a legislação brasileira.

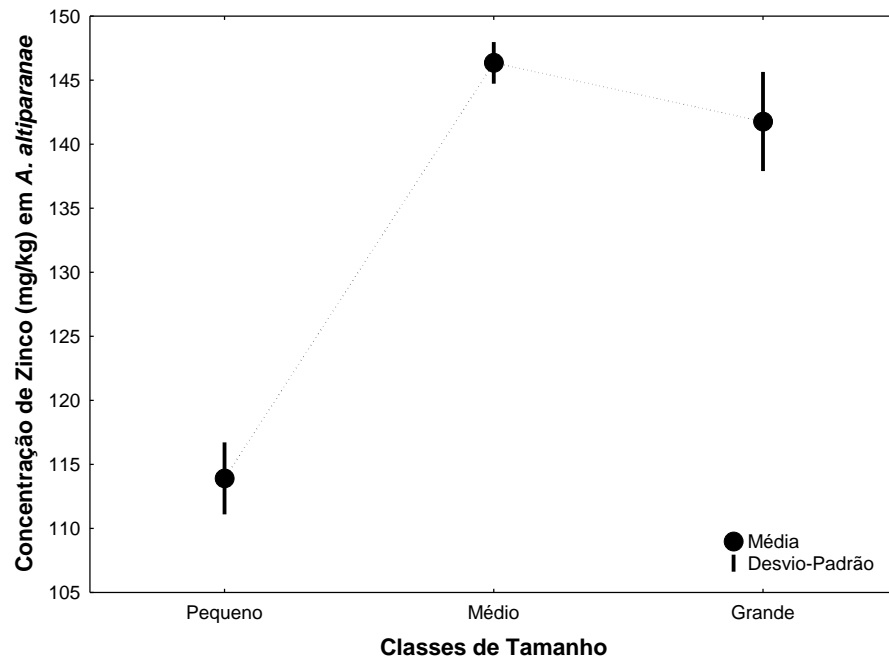


Figura 8. Concentrações médias (mg/kg) e desvio padrão de Zn em indivíduos da espécie *A. altiparanae* de diferentes classes de tamanho coletados no rio Apucararinha no verão de 2016 (Pequeno: 63 a 75 mm; Médio: 85 a 92 mm; Grande: 96 a 113 mm).

Yi e Zhang (2012) encontraram diferenças significativas entre classes de tamanho e a concentração de Zn ao analisar a espécie de carpa *Hypophthalmichthys molitrix*. Canli e Atli (2003) encontraram diferenças significativas entre classes de tamanho e a concentração de Zn no fígado da espécie de peixe marinho *Atherina hepsetus*, nas brânquias da espécie *Mugilcephalus* e no fígado e nas brânquias da espécie *Scomberesox saurus*.

As concentrações médias encontradas diferiram entre as espécies, o que segundo Canli e Atli (2003) podem estar relacionadas aos seus distintos requerimentos ecológicos e comportamentais, bem como das atividades natatória e metabólica.

5 CONCLUSÃO

As concentrações de Cu no sedimento em todos os pontos de coleta superaram o nível indicado pela legislação brasileira, abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, o que denota contaminação significativa nesse trecho da Bacia do rio Apucarantina. Por outro lado, as concentrações desse elemento nas amostras de água e nos peixes estiveram abaixo do limite de detecção da técnica, indicando que esse elemento tende a se acumular preferencialmente no material sedimentado. Mesmo sendo um metal microessencial, o seu acúmulo em altas taxas pode trazer graves consequências toxicológicas aos organismos vivos.

As concentrações de Zn no material sedimentado estiveram abaixo do limite indicado pela legislação e nas amostras de água estiveram abaixo do limite de detecção da técnica de análise. Em contrapartida, sua concentração nos peixes esteve acima do limite permitido pela legislação para o consumo de peixes e produtos de pescado, indicando uma alta biodisponibilidade do metal traço nesse meio aquático.

O decréscimo nas concentrações de Zn em *A. altiparanae* de 2013 a 2016 coletadas no reservatório e as menores concentrações detectadas no sedimento dessa localidade indicam que o esvaziamento do reservatório em 2014 influenciou os níveis desse elemento traço no material sedimentado e, dessa forma, na sua biodisponibilidade para a biota.

Conclui-se que mesmo sendo o Cu e Zn metais microessenciais, ambos estão presentes nesse recurso hídrico em níveis que despertam a atenção quanto ao grau de contaminação ambiental desse meio. Destaca-se a preocupação quanto à capacidade de se acumularem nos compartimentos do meio aquático. Uma vez presentes em altos níveis na biota, colaboram para a exposição de quem se alimenta dos peixes contaminados. Na localidade estudada essa exposição é preocupante, pois os peixes compõem a rotina alimentar da comunidade indígena, uma vez que a prática da pesca é muito comum entre as famílias, sendo parte essencial da sua cultura e subsistência.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, Domy C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag, 1986. 147p.

ADRIOLO, Marcus V. et al. Calibração do modelo SWAT para a produção e transporte de sedimentos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE PEQUENAS E MÉDIAS CENTRAIS HIDRELÉTRICAS, 6, 2008, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: 2008.

AMUNDSENA, Per-Arne et al. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. **The Science of the Total Environment**. v. 201, 11-224, 1997.

ATTA, M. B. et al. The effect of cooking on the content of heavy metals in fish (*Tilapia nilotica*). **Food Chemistry**. v. 59, 01–04, 1997.

BRADY, James P et al. Comparison of partial extraction reagents for assessing potential bioavailability of heavy metals in sediments. **Marine Pollution Bulletin**. v. 106, 329–334, 2016.

BRANDÃO, Carlos J. et al. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344, de 15 de março de 2004, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 07 mai. 2004.

----- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 18 mar. 2005.

----- Ministério da Saúde. Decreto nº 55871/1965, que dispõe sobre as normas técnicas especiais reguladoras do emprego de aditivos químicos a alimentos. **Diário Oficial da União**. Brasília, 09 abri. 1965.

BURGER, Joanna; GOCHFELD, Michael. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. **Environmental Research**. v. 99, 403–412, 2005.

CANLI, Mustafa; ATLI, Gülüzar. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. **Environmental Pollution**. v. 121, 129–136, 2003.

CIMBALUK, Lucas. **A criação da Aldeia Água Branca na Terra Indígena Kaingang Apucarantina: política interna, moralidade e cultura**. 2013. 252 f. Dissertação (Mestrado em Antropologia Social) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

DALLINGER, R. et al. Contaminated food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research. **Oecologia**. v. 73, 91-98, 1987.

DONG, A. et al. Heavy metals in Changjiang estuarine and offshore sediments: responding to human activities. **Acta Oceanol. Sin.** v. 31, 88–101, 2012.

DORNELLES, Fernanda N. **Avaliação da contaminação de cádmio e chumbo em águas, sedimentos e peixes. Estudo de caso: rio Apucarantina na Terra Indígena Apucarana**. 2013. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

DURAL, Meltem; GÖKSU, ZiyaLugal.; ÖZAK, ArgunAkif. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. **Food Chemistry**.v, 102, 415–421, 2007.

GU, Yang-Guang et al. Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavymetals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay. **Marine Pollution Bulletin**. v. 101, 852–859, 2015.

HAS-SCHÖN, E.; BOGUT, I.; STRELEC, I. heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of River Neretva (Croatia). **Arch. Environ. Contam.Toxicol.** v. 50, 545–551, 2006.

HERREROS, M. A. et al. Contribution of fish consumption to heavy metals exposure in women of childbearing age from a Mediterranean country (Spain). **Food and Chemical Toxicology**. v. 46, 1591–1595, 2008.

QIAO-QIAO, Chi; GUANG-WEI, Zhu; LANGDON, Alan. Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China. **Journal of Environmental Sciences**. v. 19, 1500–1504, 2007.

SIMEPAR. Análise climática para o período 19 a 31 de janeiro de 2015 para o estado do Paraná. Disponível em:

www.simepar.br/site/fragmentos/boletimclimatico/arqs/201501_19_31.pdf?1

------. Análise climática para o período 15 a 30 de janeiro de 2016 para o estado do Paraná. Disponível em:

http://www.simepar.br/site/fragmentos/noticias/extras/boletim_climatico_simepar_15_a_30012016.pdf

STATSOFT.STATISTICA (data analysis software system), version 7.1. www.statsoft.com.

TOMMASINO, Kimiye. A ecologia dos Kaingang da bacia do rio Tibagi. In: **A bacia do rio Tibagi**, Londrina, M. E. Medri, 2002, p. 81-100.

TÜRKMEN, Aysun et al. Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. **Food Chemistry**. v. 91, 167–172, 2005.

WANG, Xilong et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. **Science of the Total Environment**. v. 350, 28– 37, 2005.

YI, Yujun; YANG, Zhifeng; ZANG, Shanghong. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. **Environmental Pollution**. v. 159, 2575-2585, 2011.

ZHENG, Na et al. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao City, China. **Science of the Total Environment**. v. 387, 96–104, 2007.

YI, Yujun; ZANG, Shanghong. The relationships between fish heavy metal concentration and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River. **Procedia Environmental Sciences**. v. 13, 1699-1707, 2012.