

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL

NATHALYA ALICE DE LIMA

**ELEMENTOS INORGÂNICOS E CONTAMINANTES EMERGENTES NA
ÁGUA E SEDIMENTO DE NASCENTES COMO INDICADORES DE
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DOURADOS, 2023

NATHALYA ALICE DE LIMA

**ELEMENTOS INORGÂNICOS E CONTAMINANTES EMERGENTES NA
ÁGUA E SEDIMENTO DE NASCENTES COMO INDICADORES DE
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental na área de concentração Ciência Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Alexeia Barufatti
Coorientador: Prof. Dr. Bruno do Amaral Crispim.

Área de concentração: Ciência Ambiental

DOURADOS, 2023

NATHALYA ALICE DE LIMA

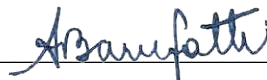
**ELEMENTOS INORGÂNICOS E CONTAMINANTES EMERGENTES NA
ÁGUA E SEDIMENTO DE NASCENTES COMO INDICADORES DE
CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação de mestrado aprovada pela Banca Examinadora como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Orientadora: Profa. Dra. Alexeia Barufatti.
Coorientador: Bruno do Amaral Crispim
Área de concentração: Ciência Ambiental.

Aprovado em 21/07/2023

BANCA EXAMINADORA



Alexeia Barufatti
Presidente



Lucilene Finoto Viana
Membro



Thaís Dalzochio
Membro

DOURADOS/MS, 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

L732e Lima, Nathalya Alice De
Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes na água e sedimento de nascentes como indicadores de contaminação ambiental [recurso eletrônico] / Nathalya Alice de Lima. -- 2023.
Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Dra. Alexcia Barufatti.
Coorientador: Dr. Bruno do Amaral Crispim.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Grande Dourados, 2023.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Qualidade de água. 2. Ecotoxicologia. 3. Contaminantes orgânicos e inorgânicos. 4. Avaliação de risco. I. Barufatti, Alexcia. II. Crispim, Bruno Do Amaral. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pela autora.

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Prof. Dra. Alexeia Barufatti por toda orientação, parceria e ensinamentos proporcionados.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Bruno do Amaral Crispim pelos anos de parceria, orientação e todos os ensinamentos proporcionados.

Agradeço a Prof. Dra. Lucilene Finoto Viana pelas oportunidades, conhecimentos e incentivos concedidos.

Agradeço ao Prof. Dr. Fábio Kummrow pelo apoio, sugestões e ensinamentos proporcionados.

Agradeço aos meus colegas do LECOGEN – Laboratório de Ecotoxicologia e Genotoxicidade pelo companheirismo.

Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

As nascentes são locais caracterizados pelo afloramento do lençol freático, sendo de extrema importância para a conservação dos recursos hídricos. Neste sentido, os objetivos do estudo foram detectar e quantificar elementos inorgânicos e contaminantes emergentes em amostras de água e sedimentos em três áreas de nascentes localizadas na bacia hidrográfica do Rio Dourados/MS e verificar se estes contaminantes indicam riscos para a conservação da biota aquática nestas áreas. Amostras de água e sedimento foram coletadas em três áreas de nascentes cercadas por área agrícola (soja), iniciando em outubro (Out) de 2021, até março (Mar) de 2022. Os elementos inorgânicos na água e sedimento (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn) foram quantificados usando Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente Espectrofotometria (ICP-OES). E os contaminantes emergentes (Fármacos, inseticidas, herbicidas, fungicidas e produto industrial) foram quantificados usando Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em espectrometria de massa sequencial (LC-MS/MS). Os elementos inorgânicos Al, Fe e Pb nas amostras de água apresentaram valores em desconformidade com a legislação brasileira e riscos para a conservação da biota aquática. Nas amostras de sedimentos As, Cd, Cr, Cu e Zn apresentaram valores em desacordo com a legislação vigente e riscos para a conservação da biota aquática. Quanto aos contaminantes emergentes nas amostras de água, o fipronil (inseticida) indicou risco para a biota aquática, e nas amostras de sedimentos os produtos agrícolas (atrazina, fipronil, fipronil sulfona) e o produto industrial (bisfenol A). Os meses de Out, Nov (2021), Fev e Mar (2022) foram os que apresentaram maiores valores quantificados de elementos inorgânicos e contaminantes emergentes, coincidindo com o período de início e fim do cultivo de soja. Neste contexto, os resultados deste estudo fornecem informações essenciais sobre a qualidade das águas de nascentes, que poderão ser utilizadas para desenvolvimento de estratégias de conservação e gestão desses recursos hídricos.

Palavras-chave: Qualidade de água e sedimento; Ecotoxicologia; Contaminantes orgânicos e inorgânicos; Avaliação de risco.

ABSTRACT

The springs are places characterized by the outcrop of the water table, being extremely important for the conservation of water resources. In this sense, the objectives of the study were to detect and quantify inorganic elements and emerging contaminants in samples of water and sediments in three areas of springs located in the hydrographic basin of Dourados River/MS and to verify whether these contaminants indicate risks for the conservation of aquatic biota in these areas. Water and sediment samples were collected in three areas of springs surrounded by agricultural land (soy), starting in October (Oct) 2021, until March (Mar) 2022. The inorganic elements in the water and sediment (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb and Zn) were quantified using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometry (ICP-OES). And the emerging contaminants (drugs, insecticides, herbicides, fungicides, industrial product) were quantified using liquid chromatography coupled to mass spectrometry in sequential mass spectrometry (LC-MS/MS). The inorganic elements Al, Fe and Pb quantified in the water did not comply with the Brazilian legislation, and in addition, they presented a risk for the conservation of the aquatic biota. In the sediment, As, Cd, Cr, Cu and Zn did not comply with current legislation, and presented a risk for the conservation of aquatic biota. As for the emerging contaminants in the water, fipronil (insecticide) presented a risk to the aquatic biota, and in the sediment, a risk to the biota was observed for agricultural products, atrazine, fipronil, fipronil sulfone and for the industrial product, bisphenol A. The months Oct, Nov (2021), Fev and Mar (2022) presented the highest quantified values of inorganic elements and emerging contaminants, coinciding with the beginning and end of soybean cultivation. In this context, the results of this study provide essential information on the quality of spring water, which can be used to develop strategies for the conservation and management of water resources.

Keywords: Water and sediment quality; Ecotoxicology; Organic and inorganic contaminants; Risk assessment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa de localização das áreas de nascentes (P1, P2 e P3) pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Dourados, MS.....21
- Figura 2.** Mapa de cores dos contaminantes emergentes quantificados na água. a) contaminantes emergentes em relação aos pontos de coleta; b) contaminantes emergentes em relação aos meses de coleta (Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021) e (Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022)).35
- Figura 3.** Mapa de cores dos contaminantes emergentes quantificados no sedimento. a) contaminantes emergentes em relação aos pontos de coleta; b) contaminantes emergentes em relação aos meses de coleta (Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021)) e (Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022)).41
- Figura 4.** Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados na água. a) elementos inorgânicos em relação aos pontos de coleta; b) índice de risco para a biota aquática.44
- Figura 5.** Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados na água. a) elementos inorgânicos em relação aos meses de coleta; b) índice de risco para a biota aquática Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021) e Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).45
- Figura 6.** Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados no sedimento. A) elementos inorgânicos em relação aos pontos de coleta; b) índice de risco para a biota aquática.46
- Figura 7.** Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados no sedimento. A) elementos inorgânicos em relação aos meses de coleta; b) índice de risco para a biota aquática Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021) e Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Média e desvio padrão dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água nos três pontos amostrais.....	26
Tabela 2. Mediana e desvio interquartílico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água por meses de coleta.....	27
Tabela 3. Média e desvio padrão dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água, comparados com os valores da resolução CONAMA N° 357/2005.....	28
Tabela 4. Mediana e desvio interquartílico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento por pontos de coleta.....	31
Tabela 5. Mediana e desvio interquartílico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento por meses de coleta.....	31
Tabela 6. Média e desvio padrão dos valores quantificados nas amostras de sedimento comparados com a legislação brasileira.....	32
Tabela 7. Valores de contaminantes emergentes quantificados nas amostras de água (ng/L)	36
Tabela 8. Valores de contaminantes emergentes quantificados nas amostras de sedimentos (µg/kg)	42
Tabela 9. Cálculo do Quociente de Risco (QR) para os contaminantes emergentes quantificados em amostras de água (µg/L).	50
Tabela 10. Cálculo do Quociente de Risco (QR) para os contaminantes emergentes quantificados no sedimento (µg/kg).	51

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	11
2.1 <i>Objetivo geral</i>	11
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	11
3. HIPÓTESES	12
4. REVISÃO DE LITERATURA	13
4.1 <i>Áreas de nascentes e sua importância para a conservação dos recursos hídricos</i>	13
4.2 <i>Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes em água e sedimento: fontes de contaminação e padrões de qualidade</i>	14
4.3 <i>Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes e seus riscos para a conservação da biota aquática</i>	18
5. MATERIAL E MÉTODOS	21
5.1 <i>Caracterização da área de estudo</i>	21
5.2 <i>Quantificação de elementos inorgânicos em amostras de água e sedimento</i>	22
5.3 <i>Quantificação de contaminantes emergentes em amostras de água e sedimento</i>	23
5.4 <i>Avaliação de risco para a biota aquática</i>	25
5.5 <i>Análises estatísticas</i>	25
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1 <i>Quantificação de elementos inorgânicos nas amostras de água e sedimento</i>	26
6.2 <i>Quantificação de contaminantes emergentes nas amostras de água e sedimento</i>	34
6.3 <i>Avaliação de risco dos elementos inorgânicos para a biota aquática na água e sedimento</i>	44
6.4 <i>Avaliação de risco para os contaminantes emergentes nas amostras de água e sedimento</i>	49
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
8. REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

As áreas de nascentes são ecossistemas fundamentais para a manutenção da disponibilidade de água potável e conservação dos recursos hídricos, além de fornecer diversos serviços ecossistêmicos (WOHL, 2017). No entanto, as atividades antrópicas têm contribuído significativamente para a contaminação da água e do sedimento nessas áreas (ANYANWU & ONYELE, 2018). As fontes de contaminação são diversas e contribuem para aumento de elementos químicos tóxicos no ambiente, o que empobrecem a qualidade dos recursos hídricos de forma geral. Dentre as diferentes fontes de contaminação podemos destacar a agricultura. Esta é uma das atividades que mais causam impactos ambientais, visto que são utilizados diversos agroquímicos que contribuem para o incremento de inúmeros tipos de contaminantes nos ambientes terrestres e a aquáticos (BITTENCOURT, 2009).

O estado do Mato Grosso do Sul é um dos maiores produtores agrícolas, com produção total estimada de 70,57 milhões de toneladas para o ano de 2023 (SEMADESC, 2023). Dessa forma, essas áreas estão mais vulneráveis a contaminação de agroquímicos utilizados durante o período de cultivo. Na composição destes produtos, há muitas substâncias químicas orgânicas e inorgânicas (KENKO et al., 2023), onde estes chegarão ao compartimento aquático via escoamento superficial, permanecerão na coluna d'água por tempo variável dependendo das suas propriedades e características, e depois podem sedimentar, ficando acumulados nos sedimentos (MOHAJANE & MANJORO, 2022). Particularmente, os elementos inorgânicos e compostos orgânicos que possuem propriedades como a persistência e toxicidade, poderão se acumular nos organismos vivos dos ambientes aquáticos, e assim causar diversos efeitos negativos que afetam o ecossistema (RIUS-AYRA et al., 2023).

Os contaminantes emergentes (por exemplo, herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros) e os elementos inorgânicos (por exemplo, Al, Fe, Mn, Pb, Zn, As, Co e outros) possuem propriedades tóxicas, inclusive aqueles elementos considerados essenciais, como no caso do Fe, Mn (quando em desequilíbrios) e outros que desempenham funções fisiológicas nos organismos. Estes contaminantes inorgânicos são frequentemente detectados nas águas do estado do Mato Grosso do Sul, contudo, os dados de ocorrência

dos contaminantes emergentes ainda são escassos (UECHI et al., 2017; SCORZA JÚNIOR et al., 2021; MELO et al., 2022; VIANA et al., 2022).

No Brasil, há duas resoluções que regulamentam os valores máximos permitidos para contaminantes nos ambientes aquáticos, sendo elas: CONAMA N° 357/5005, que dispõe de valores máximos para elementos inorgânicos e compostos orgânicos em águas (BRASIL, 2005), e o CONAMA N° 454/2012, que dispõe sobre valores máximos para elementos inorgânicos e substâncias orgânicas para materiais dragados de rios, como o sedimento (BRASIL, 2012). Mesmo alguns destes elementos e compostos tendo seus valores máximos estabelecidos pelas legislações, muitos ainda não foram incluídos, e conseqüentemente, não são monitorados (MONTAGNER et al., 2017). São inúmeros os estudos que demonstram os diversos efeitos negativos que estes contaminantes provocam à biota aquática, comprometendo o bom funcionamento do ecossistema (CAPIOTTI et al., 2011; BLAHOVA et al., 2020; CARTAXO et al., 2020).

Sabe-se da importância das áreas de nascentes e da escassez de estudos relacionados à qualidade da água e sedimento destes locais, bem como a crescente expansão das áreas agrícolas próximas a essas regiões associada a ampliação da utilização de agroquímicos nas plantações. Neste sentido, torna-se necessário monitorar os eventuais impactos ambientais relacionados a conservação da biota aquática devido à presença destes produtos com potencial tóxico no ambiente e que poderá comprometer a qualidade dos recursos hídricos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Detectar e quantificar elementos inorgânicos e contaminantes emergentes em amostras de água e sedimentos em três áreas de nascentes localizadas na bacia hidrográfica do Rio Dourados/MS e verificar se estes contaminantes indicam riscos para a conservação da biota aquática nestas áreas.

2.2 Objetivos específicos

- (1) Identificar elementos inorgânicos e contaminantes emergentes em amostras de água e nos sedimentos em áreas de nascentes (P1, P2 e P3) nos meses de outubro, novembro, dezembro de 2021, e janeiro, fevereiro e março de 2022, ao longo de um ciclo de cultura da soja;
- (2) Comparar os valores quantificados de elementos inorgânicos e contaminantes emergentes na água e sedimento, com os padrões estabelecidos pelas legislações CONAMA N° 357/2005 e CONAMA N° 454/2012, respectivamente;
- (3) Determinar se os elementos inorgânicos e os contaminantes emergentes quantificados nas amostras de água e sedimentos causam riscos à conservação da biota aquática presentes nas três áreas de nascentes.

3. HIPÓTESES

(1) Considerando a área de estudo predominantemente agrícola, elementos inorgânicos e contaminantes emergentes serão encontrados na água e sedimento das três áreas de nascentes da bacia hidrográfica do Rio Dourados.

(2) Os elementos inorgânicos e contaminantes emergentes quantificados nas amostras de água e sedimentos indicarão riscos para a conservação da biota aquática.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Áreas de nascentes e sua importância para a conservação dos recursos hídricos

As nascentes compreendem locais de extrema importância para conservação dos recursos hídricos, pois são locais onde ocorre o afloramento do lençol freático, dando origem aos fluxos d'água superficiais como rios, riachos, córregos e demais tipos de corpos d'água (LEAL et al., 2017; ANYANWU & ONYELE, 2018). As áreas de nascentes são de suma importância para a conservação dos recursos hídricos e manutenção da biodiversidade, visto que são fonte de abastecimento de água e servem de habitat para diversas espécies (VAN DER KAMP, 1995; WOHL, 2017). Além do mais, um aspecto relevante em relação às áreas de nascentes, é sua capacidade de filtração e purificação da água (ANYANWU & ONYELE, 2018).

Neste sentido, as nascentes desempenham um papel no ciclo da água, contribuindo para a recarga dos lençóis freáticos e o abastecimento dos cursos d'água que percorrem a região e ao fornecimento de água doce para as comunidades humanas (GOMI et al., 2002; CALHEIROS et al., 2004; WANG et al., 2020). Portanto, estes ambientes tornam-se fundamentais à manutenção do equilíbrio ecológico dos ecossistemas.

Apesar de sua relevância, as áreas de nascentes estão sujeitas a diversas ameaças vindas de atividades antrópicas, ficando suscetíveis à contaminação principalmente por substâncias químicas (ANYANWU & ONYELE, 2018). A urbanização desordenada, o desmatamento, a poluição e a superexploração dos recursos naturais são alguns dos principais fatores que comprometem a integridade dessas áreas (FELIPPE & MAGALHÃES JUNIOR, 2012; WOHL, 2017). Quando as nascentes são degradadas, ocorre a diminuição do fluxo de água e da qualidade da água, assoreamento dos rios e perda da diversidade biológica, impactando negativamente toda a cadeia ecológica (FELIPPE & MAGALHÃES JUNIOR, 2012; SANTOS & MELO, 2017). Neste contexto, a conservação das áreas de nascentes é essencial para garantir a disponibilidade de água de qualidade e a manutenção da biodiversidade, de forma a proteger os serviços ecossistêmicos e ter um manejo sustentável dos recursos hídricos (VON FUMETTI & BLATTNER, 2016).

Acrescenta-se que as áreas de nascentes são consideradas Áreas de Preservação Permanente, segundo a Lei Nº 12.651 de 2012 (BRASIL, 2012), mas ainda assim são ambientes vulneráveis à contaminação, havendo a necessidade da realização de monitoramento destes ambientes. Algumas formas de conservar estas áreas estão relacionadas com o cumprimento da norma estabelecida pela Lei, verificando a qualidade deste ecossistema, paralelamente, a realização de práticas mais sustentáveis ao entorno das nascentes, e conscientização pública para a conservação destas áreas de valor ambiental, econômico e paisagístico, a fim de assegurar a qualidade da água e a sobrevivência da diversidade biológica (MICHALCZYK et al., 2020). Sendo assim, cuidar das áreas de nascentes é conservar a vida de forma a garantir a sustentabilidade do ecossistema como um todo, visto que, as diversas atividades antrópicas realizadas destas áreas fazem com que contaminantes químicos sejam carregados aos ecossistemas aquáticos, e que estes, poderão causar riscos tanto a saúde humana, quanto ambiental.

4.2 Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes em água e sedimento: fontes de contaminação e padrões de qualidade

A água é de fundamental importância para a manutenção e conservação da vida, sendo indiscutível sua relevância e função (BACCI & PATACA, 2008). No entanto, gradativamente sua qualidade vem se deteriorando devido às intensas atividades humanas não sustentáveis. Neste sentido, são introduzidos no ambiente diversos tipos de classes de contaminantes, como os elementos inorgânicos e os contaminantes emergentes.

Em relação aos elementos inorgânicos podemos destacar Al, As, Fe, Mn, Pb, Zn e dentre outros, que são frequentemente detectados em amostras de água, visto que alguns são liberados a partir de atividades antrópicas, como a utilização de agroquímicos. Muitos destes elementos, inclusive os essenciais, têm potencial de causar inúmeros efeitos adversos à biota, dependendo da concentração, como toxicidade para plantas e danos genotóxicos em peixes (JUCOSKI et al., 2016; MARINS et al., 2019; LAU & CHRIS LE, 2023).

Outra classe de contaminantes frequentemente detectados e quantificados nos corpos hídricos são os contaminantes emergentes, que podem ser diversos tipos de produtos químicos fármacos, agroquímicos, drogas ilícitas, produtos de higiene, cosméticos e entre outros (LONG et al., 2023). Estes contaminantes são principalmente

compostos orgânicos que podem ser de ocorrência natural ou sintética, e que muitas vezes são detectados e quantificados em amostras ambientais, porém não são legislados ou frequentemente monitorados (SHARMA et al., 2023; LONG et al., 2023).

Ademais, a contaminação nos ambientes aquáticos é constante (VIANNA et al., 2005). As fontes poluidoras das águas são diversas, mas também, devem ser consideradas as fontes naturais, como os processos geológicos, porém, em sua maioria, a contaminação dos corpos hídricos é resultante da ação humana. O rápido crescimento populacional, industrialização, expansão agrícola e superexploração dos recursos naturais contribuem para o incremento destas substâncias tóxicas no ambiente aquático. Estes compostos são persistentes no ambiente e podendo facilmente escoar e se espalhar, ficando biodisponíveis e sendo absorvidos pelos organismos (VAREDA et al., 2019; ZAMORA-LEDEZMA et al., 2021).

As fontes propagadoras de contaminantes podem ser efluentes urbanos, contaminação agrícola e industrial, e assim, os contaminantes liberados por tais atividades são carreados às águas (SPOSITO et al., 2018; FARTO et al., 2021). Estes compostos são de difícil degradação, portanto, o tratamento de esgoto convencional não é suficiente para a remoção completa destes compostos, afetando a qualidade da água e impactando na biota aquática (MACHADO et al., 2016; SPOSITO et al., 2018; FARTO et al., 2021). E, no Mato Grosso do Sul, um estado predominantemente agrícola, há diversos estudos nos quais elementos inorgânicos e compostos orgânicos foram detectados e quantificados nas águas, em áreas onde a principal fonte de contaminação são as atividades agroindustriais (UECHI et al., 2017; SCORZA JÚNIOR et al., 2021; MELO et al., 2022; VIANA et al., 2022; SCORZA JÚNIOR, 2023).

Entretanto, a contaminação dos ambientes aquáticos não se restringe somente a água. Outro compartimento ambiental que também é afetado devido à contaminação dos recursos hídricos são os sedimentos de fundo dos rios, visto que, ao atingirem o ambiente, os contaminantes posteriormente serão depositados nos sedimentos (FARTO et al., 2021). O sedimento desempenha diversas funções importantes quanto ao bom funcionamento do ciclo biogeoquímico e outros processos ecológicos (VIVIEN et al., 2020). Neste sentido, a contaminação do sedimento está diretamente relacionada com a contaminação da água, originando-se de diversas fontes, como efluentes domésticos, industriais, escoamentos urbanos e agrícolas (HORTELLANI et al., 2008). Devido as propriedades de acumulação

e incorporação de contaminantes, o sedimento é muito utilizado como indicador de qualidade ambiental, pois permite mapear, rastrear e monitorar alterações ambientais causadas por ação humana ou processos geoquímicos naturais (HORTELLANI et al., 2008; CARMO et al., 2011).

Além disso, as substâncias químicas associadas ao sedimento podem facilmente retornar para a coluna d'água por distúrbios mecânicos, mudanças de condições físicas e químicas da água, como condições de temperatura, pH, e oxigênio dissolvido (MOHAJANE & MANJORO, 2022). Acrescenta-se que muitos organismos aquáticos dependem da qualidade do sedimento para sua sobrevivência, pois servem de habitat, e muitos organismos, como algumas espécies de peixes, forrageiam o sedimento em busca de seu alimento, tendo contato com os contaminantes por via alimentar (VIVIEN et al., 2020; SANTILLÁN DEIÚ et al., 2021; VIANA et al., 2023). De acordo com Vivien et al. (2020), a contaminação do sedimento pode afetar a reprodução, diversidade, densidade e causar toxicidade em macroinvertebrados bentônicos.

Embora a existência destes elementos e compostos no meio ambiente não seja recente, eles têm recebido maior atenção atualmente como resultado do desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis, que revelaram a presença destes contaminantes em diversos compartimentos ambientais em níveis tão baixo quanto partes por trilhão (PURI et al., 2023). Alguns contaminantes emergentes são considerados interferentes endócrinos, bloqueando a ação hormonal natural em humanos e outros animais, refletindo no sistema endócrino e podendo causar doenças como câncer de mama, próstata e testículos em humanos (FARTO et al., 2021).

Ainda que a maioria dos compostos não sejam legislados, entretanto, na literatura existem relatos de possíveis efeitos destes compostos tanto à saúde humana quanto a biota aquática (HERNÁNDEZ et al., 2013; ISLAM et al., 2022; ROHANI et al., 2023; DHANKHAR & KUMAR 2023). Torna-se importante, pesquisas que relatem o comportamento e concentrações dessas substâncias em água, visto que ainda não existem normativas de doses seguras de ingestão para inúmeros destes compostos, considerando a complexidade de controle e detecção (SPOSITO et al., 2018; FARTO et al., 2021).

De forma a tentar garantir uma água de qualidade, tanto para proteção da biota, quando para usos humanos, são estabelecidos alguns padrões de qualidade. No Brasil, a

principal resolução que dispõe sobre padrões de qualidade e valores máximos permitidos de contaminantes em águas naturais, é a de Nº 357 de 17 de março de 2005, estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005). Nesta resolução estão dispostos os critérios para classificação dos corpos hídricos e suas diretrizes ambientais. Os corpos hídricos podem ser classificados em cinco classes, sendo elas: Classe especial, 1, 2, 3 e 4. Cada classe é caracterizada pelos seus usos e funções e respectivos valores máximos permitidos para parâmetros físicos e químicos (orgânicos e inorgânicos).

A classe especial são águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e, preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. Classe 1 são águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas. Classe 2: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional; proteção das comunidades aquáticas; recreação de contato primário, irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e atividade de pesca.

Já as águas de classe 3 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; e dessedentação de animais. Por fim, a classe 4 são águas que podem ser destinadas somente para navegação e harmonia paisagística.

Quanto ao sedimento, a resolução Nº 454, de 1 de novembro de 2021, do CONAMA, estabelece alguns valores máximos permitidos para materiais dragados em águas, tais como o sedimento. Entretanto, mesmo dispondo de alguns valores para elementos inorgânicos e compostos orgânicos esta resolução ainda carece de valores máximos permitidos para diversos contaminantes que comumente são encontrados em sedimentos. Todos estes contaminantes que ingressam no ambiente aquático podem causar efeitos

tóxicos para a biota, se acumulando e formando complexos nocivos, afetando diferentes funções biológicas (FERREIRA et al., 2021).

4.3 Elementos inorgânicos e contaminantes emergentes e seus riscos para a conservação da biota aquática

Os elementos inorgânicos e contaminantes emergentes existem em diferentes formas, exibindo diferentes interações físicas e químicas, potencial toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade (KUMAR et al., 2020). A descarga contínua destes compostos nocivos nos ecossistemas poderá alterar as propriedades físicas e químicas da água (KUMAR et al., 2020).

Após a entrada destes compostos no ambiente aquático e acúmulo nos sedimentos, outras modificações como alterações no pH poderão levar a processos de dessorção destes compostos, fazendo com que estes contaminantes sejam novamente liberados na coluna d'água, ficando biodisponíveis no ambiente (CUNHA et al., 2021). Assim, a concentração dos contaminantes no ambiente aquático pode ser influenciada por diversos processos bióticos e abióticos, que afetam a dinâmica destes elementos (CUNHA et al., 2021).

Além disso, a toxicidade destes compostos é influenciada por todo o ecossistema e não por um componente individual, sendo assim, a contaminação combinada (efeito de mistura) tem uma toxicidade maior do que os contaminantes individuais (RODRIGUES, 2014; ZHOU et al., 2022). Desta forma, a biota aquática possui capacidade de concentrar elementos químicos em várias ordens de grandeza em concentrações acima das que são encontradas na coluna d'água (CARMO et al., 2011). Estes contaminantes acumulados nos organismos aquáticos poderão ser transferidos via cadeia alimentar, podendo causar efeitos letais e subletais em diversos organismos da biota, como fitoplâncton, o zooplâncton, as comunidades bentônicas, os peixes e demais vertebrados aquáticos e, finalmente, o ser humano (CARMO et al., 2011).

Dentre as diversas classes de contaminantes emergentes podemos destacar os fármacos, que são compostos frequentemente detectados em águas, além de serem produzidos para promover algum efeito biológico (MONTAGNER et al., 2017). Estes fármacos incluem todos os medicamentos consumidos, com prescrição médica ou não, inclusive, a cafeína (MONTAGNER et al., 2017). A cafeína é um dos produtos mais

consumidos mundialmente, sendo encontrada em diversos produtos alimentícios, cosméticos e em algumas espécies de plantas (MONTAGNER et al., 2017; CARVALHO et al., 2022). A presença de cafeína nos corpos hídricos é de origem antrópica, visto que é excretada pela urina, sendo facilmente detectada em rios, efluentes urbanos e outros (MONTAGNER et al., 2017; KOREKAR et al., 2017). Ensaio de toxicidade utilizando cafeína (0,5 mM e 0,01, 0,1, e 1 μ M) demonstraram que este produto pode causar malformações e edemas nos embriões de zebrafish (*Danio rerio*), além de outros efeitos subletais como estresse oxidativo e déficits locomotores (FÉLIX et al., 2021). Outro estudo com *D. rerio* envolvendo a exposição a cafeína (10, 50 e 100 μ M) demonstrou que este produto afetou a expressão dos receptores de adenosina (CAPIOTTI et al., 2011).

Compostos industriais, como o bisfenol A, também são contaminantes emergentes, onde estes são liberados a partir da produção de alguns polímeros e outros plásticos (MONTAGNER et al., 2017). Bisfenol A é considerado um interferente endócrino, sendo prejudicial aos sistemas reprodutivos humanos e animais (PETEFFI et al., 2019). Além de seu uso na fabricação de produtos, também pode ser liberado por meio da degradação de plásticos de policarbonato lixiviados (KANG et al., 2007; PETEFFI et al., 2019;). Este composto também pode afetar a biota aquática de forma a prejudicar os sistemas neurológico, cardiovascular e reprodutivo (AKHBARIZADEH et al., 2020). Em adição, a ocorrência de bisfenol A pode afetar o fitoplâncton, prejudicando a biodiversidade, a produtividade das comunidades planctônicas, e causar graves efeitos nos organismos superiores, afetando o funcionamento adequado dos ecossistemas aquáticos (CZARNY-KRZYMIŃSKA et al., 2023)

Os contaminantes emergentes liberados a partir de atividades agrícolas como herbicidas, inseticidas, fungicidas e demais, são utilizados em larga escala, onde, além de atingirem os organismos-alvos, também afetam os organismos não-alvo presentes na biota (MONTAGNER et al., 2017). A existência destes compostos nos compartimentos ambientais é cada vez mais frequente, e, devido sua toxicidade e persistência, podem resultar em riscos em toda à biota aquática (CARTAXO et al., 2020). Muitos destes produtos, como por exemplo, o 2,4-D, e o fipronil, e muitos outros, são considerados perigosos ao meio ambiente, causando alterações no desenvolvimento, estresse oxidativo, genotoxicidade e entre outros efeitos (SILBERSCHMIDT FREITAS et al., 2022). Estes produtos químicos intensivamente utilizados podem causar impactos à biota, reduzindo

as taxas de sobrevivência, interromper a cadeia alimentar, e inúmeros outros efeitos (MU et al., 2023).

Dessa maneira, o monitoramento de elementos inorgânicos e contaminantes emergentes na água e sedimento são de suma importância para avaliação da qualidade do ambiente aquático, abrangendo as áreas de nascentes, visto que estas são fontes primárias de água, abastecendo os rios, córregos e demais corpos hídricos, assim, são ambientes essenciais para o bom funcionamento do ecossistema.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Caracterização da área de estudo

Os três pontos amostrados (P1, P2 e P3) foram selecionados utilizando o software Google Earth™ e posteriormente foi feita uma visita *in loco* para verificar a viabilidade da coleta nestes pontos. Os locais de coleta estão localizados em áreas de nascentes na bacia hidrográfica do Rio Dourados (Figura 1).

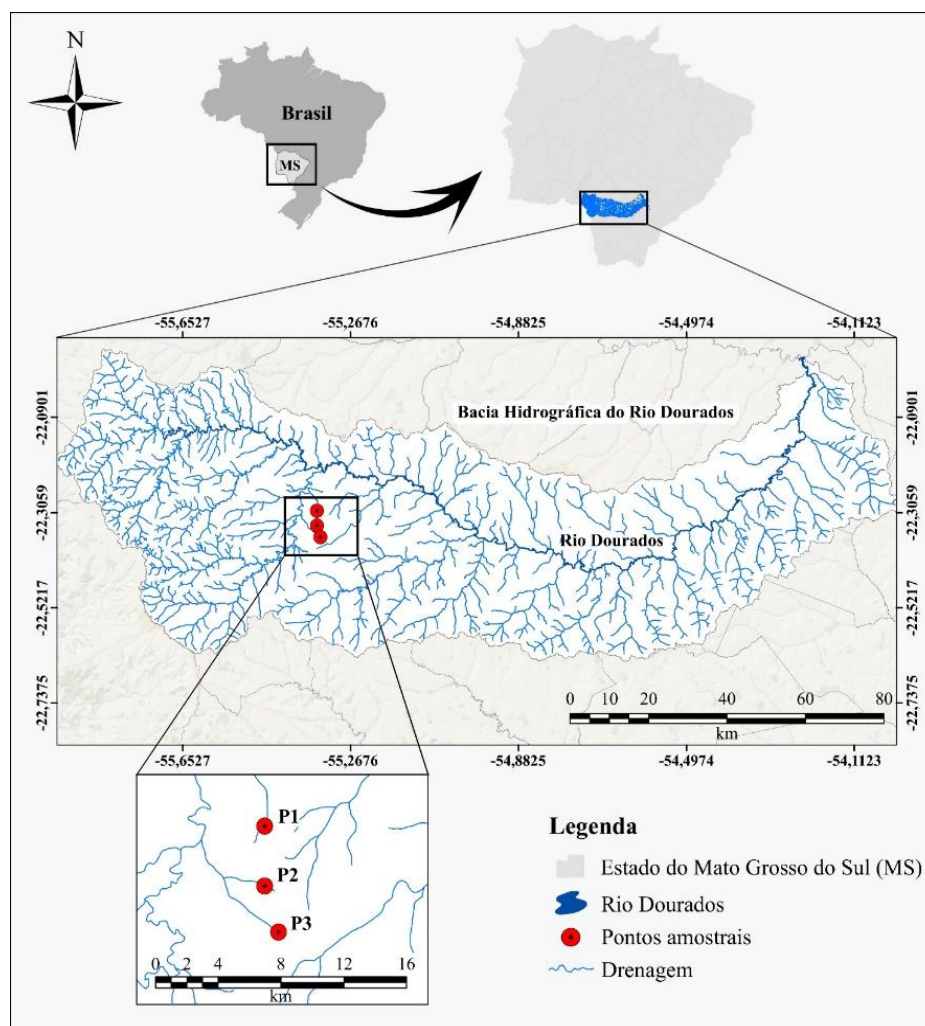


Figura 1. Mapa de localização das áreas de nascentes (P1, P2 e P3) pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Dourados, MS.

A bacia hidrográfica do Rio Dourados (BHRD) está inserida na sub-bacia do Rio Ivinhema, que por sua vez, está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Paraná (SEMA, 2005). A BHRD é de suma importância para o Estado do Mato Grosso do Sul, abastece diversos municípios, mas principalmente Dourados, que compreende 47,8% do total da

população inserida na bacia, servindo para abastecimento público, dessedentação de animais e atividades industriais (PEREIRA et al., 2007; ARAI et al., 2010,).

Ao entorno das três áreas de nascentes há extensas atividades agrícolas, sendo que no período de coleta, estas estavam em ciclo de cultivo de soja. As coletas foram realizadas em outubro, novembro e dezembro de 2021 e janeiro, fevereiro e março de 2022. Considerando que os locais destinados ao estudo são áreas de nascentes, os corpos hídricos foram classificados como sendo Classe I, de acordo com a resolução de N° 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, onde esta água é destinada ao abastecimento humano após tratamento simplificado e proteção das comunidades aquáticas.

5.2 Quantificação de elementos inorgânicos em amostras de água e sedimento

Amostras de água (1000 mL) foram coletadas nos pontos (P1, P2 e P3) utilizando frascos de vidro âmbar lavados e esterilizados. Após a coleta, os frascos foram armazenados sob refrigeração e transportados para o laboratório. Estas amostras foram acidificadas com ácido nítrico e armazenadas a 4°C até o momento das análises. As análises foram realizadas no Laboratório de Metabolismo Mineral e Biomaterial-LMMB, na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Para as análises, as amostras de água foram filtradas para remoção de partículas suspensas usando um filtro de membrana de 0,45 µm (Millipore conjunto de filtragem). Para a determinação dos elementos inorgânicos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn), nas amostras de água foram preparadas de acordo com o método proposto por Mermet e Poussuel (1995) e testado usando Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente Espectrofotometria (ICP-OES) (Thermo Scientific, EUA, modelo iCAP 6000®).

Amostras de sedimentos foram coletadas em triplicata (margem direita, margem esquerda e centro fundo) manualmente com o auxílio de colheres de metal, e acondicionadas em sacos plásticos previamente esterilizados e rotulados, colocadas em caixas térmicas e transportadas para o laboratório. As amostras foram colocadas em estufa (30°C) até a completa secagem, posteriormente foram peneiradas e pesadas em laboratório. Para a etapa de digestão, alíquotas de 0,5 g de cada amostra de sedimento

foram adicionadas a frascos contendo 5 mL de HNO₃ e agitadas por 30 segundos. Esses frascos foram então colocados em um bloco digestor (sistema aberto) e aquecidos a 120 °C por 240 min, seguidos de um ciclo de 30 min a 140 °C. Após a digestão ácida, os frascos foram preenchidos com água até um volume final de 10 mL. Em seguida, foi utilizado espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP OES; Thermo Scientific, EUA, modelo iCAP 6000®) em vista axial para determinar os elementos inorgânicos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn presentes nas amostras de sedimentos.

5.3 Quantificação de contaminantes emergentes em amostras de água e sedimento

As coletas das amostras de água do P1, P2 e P3 (1000 ml) foram realizadas utilizando frascos de vidro âmbar lavados e esterilizados, e posteriormente, foram filtrados 500 ml destas amostras. Quanto ao sedimento, foram utilizadas colheres para a coleta e posteriormente as amostras foram transferidas para sacos plásticos e condicionadas em caixas térmicas. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas (Laboratório de Química Ambiental (LQA-UNICAMP)), sendo enviadas congeladas e acondicionadas em caixa de isopor contendo gelo.

Foram selecionados analitos que frequentemente são detectados (RIBAS & MATSUMURA et al., 2009; RODRIGUES et al., 2018), sendo eles, 37 analitos de diferentes classes (Cafeína, Diclofenaco, Ibuprofeno, Paracetamol, Dietilestilbestrol, Estradiol, Estriol, Estrona, Etinilestradiol, Progesterona, Testosterona, 2,4-D, Ametrina, Atrazina, 2-Hidroxiatrazina, Desetilatrazina, Deisopropilatrazina, Azoxistrobina, Carbendazim, Carbofurano, Clomazona, Diuron, 3,4-Dicloroanilina, 3-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia, Epoxiconazol, Hexazinona, Imidacloprido, Malation, Simazina, Fipronil, Fipronil sulfeto, Fipronil sulfona, Tebuconazol, Tebutiuron, Trifloxistrobina, Bisfenol A e Triclosan) para a quantificação em amostras de água e sedimento das três áreas de nascentes.

As amostras de água foram eluídas de água, os cartuchos de extração em fase sólida (SPE) foram submetidos a uma etapa de secagem a vácuo por 10 min. A eluição das amostras de água foi realizada com a adição de 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila. As amostras de sedimento foram secas a temperatura ambiente. Foram pesados 10 g da amostra de sedimento seco em tubo falcon de 50 mL. Em seguida,

adicionou-se 1 mL de H₂SO₄ 0,1 mol/L e 20 mL de diclorometano grau HPLC (Honeywell, USA). As amostras foram submetidas à extração por ultrassom por 10 min e 40 kHz (Ultronique Q9.5/40A, Brasil) e em seguida, foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 min (MPW 351, Poland). O sobrenadante foi transferido para um tubo de vidro de 100 mL. O ciclo de extração foi repetido mais duas vezes e o sobrenadante foi adicionado com a primeira porção da extração.

Tanto os extratos das amostras de sedimento, quanto de água, foram submetidos à secagem em fluxo de nitrogênio até a completa secura. Para as amostras de sedimentos, os extratos foram ressuspensos em solução de fase móvel de composição água:metanol 30:70 (%v/v) contendo padrão interno de 2,4-D (ring 13C₆) e fipronil-(pyrazole-13C₃, cyano-13C) na concentração de 50 µg/L. Para as amostras de água, os extratos foram ressuspensos em solução de fase móvel de composição água:metanol 70:30 (%v/v). Os extratos foram homogeneizados em vortex e filtrados diretamente em vial de vidro âmbar de 2,0 mL, utilizando filtro de seringa de PTFE hidrofóbico com porosidade de 0,22 µm. A análise dos compostos foi realizada por meio da utilização da técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em espectrometria de massa sequencial (LC-MS/MS). Para isso, utilizou-se um cromatógrafo Agilent modelo 1200, equipado com bomba binária, injetor automático e compartimento de coluna termostatizado. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Zorbax SB-C18 (2,1 x 30 mm, tamanho de partícula de 3,5 µm) a 30 °C. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (A) e metanol (B), previamente filtrados em membranas com 0,2 µm de porosidade, contendo 0,01% (v/v) de NH₄OH para os compostos que ionizam no modo negativo e 0,01% (v/v) de HCOOH para os compostos que ionizam no modo positivo, aditivos esses que favorecem a formação de íons.

A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas por espectrometria de massas em um equipamento Agilent com triplo quadrupolo (modelo 6410B). Os compostos foram ionizados em uma fonte de electrospray no modo positivo e negativo, e monitorados pelo modo MRM (Multiple Reaction Monitoring), e as curvas analíticas foram construídas de acordo com a área obtida para cada composto em função de sua concentração na coluna.

5.4 Avaliação de risco para a biota aquática

O quociente de risco (QR) foi calculado utilizando as concentrações individuais de cada elemento inorgânico, conforme quantificado nas amostras de água e sedimento, e seus respectivos padrões de qualidade de água doce de classe I fornecida pela legislação brasileira CONAMA Resolução N° 357 (BRASIL, 2005), e a CONAMA N° 454 em nível 1 (BRASIL, 2012) para sedimento, respectivamente. Assim, foi calculado o risco somente para os elementos inorgânicos que possuem valor estabelecido pelas referidas resoluções. Neste sentido, um $QR \geq 1$ sugere risco à biota (GODOY et al., 2015). Para calcular o índice de risco (IR) para a conservação da biota aquática, foi utilizada a soma dos valores de QR obtidos para cada elemento inorgânico individualmente. Valores mais altos de IR indicam elevados riscos de efeitos nocivos à biota aquática (EVANS et al., 2015; GUSTAVSSON et al., 2017).

Quanto ao cálculo do QR para os contaminantes emergentes tanto nas amostras de água quanto no sedimento, como a legislação brasileira é escassa em relação ao estabelecimento de valores máximos permitidos para estes produtos, foram utilizadas as concentrações Lowest PNECs disponíveis na base de dados Norman Ecotoxicology Database System (NORMAN, 2023). Assim, foi calculada a razão das concentrações quantificadas dividido pelos valores para cada contaminante emergente estabelecido pelo Norman Ecotoxicology Database.

5.5 Análises estatísticas

A normalidade dos dados foi verificada a partir do teste de Shapiro-Wilk. Para avaliar a comparação de concentrações de elementos inorgânicos nas amostras de água em relação aos pontos amostrais, foi realizado o teste paramétrico ANOVA, com posterior de Tukey, além do teste de Levene para verificar a homogeneidade de variância dos dados, para as concentrações de elementos inorgânicos nas amostras de sedimentos. A comparação entre os elementos inorgânicos na água em relação aos meses de coleta, e os elementos inorgânicos no sedimento por pontos e meses de coleta, foi utilizado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis com posterior de Dunn. Para o agrupamento hierárquico, foi utilizado os valores de contaminantes emergentes quantificados na água e sedimentos, para observar em qual mês ou em qual ponto houve maiores valores de um

determinado contaminante. As concentrações de contaminantes emergentes na água e sedimento, são representadas por diferentes cores com base no agrupamento, onde valores mais altos são representados em vermelho, e os mais baixos em azul. Para todos os testes foi utilizado a plataforma R versão 4.2.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2022).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Quantificação de elementos inorgânicos nas amostras de água e sedimento

Dentre os elementos inorgânicos analisados nas amostras de água (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn), os quantificados foram: Al, Fe, Mn, Pb e Zn. Importante destacar que as maiores concentrações dos elementos inorgânicos quantificadas nas amostras de água foram Al>Fe>Pb>Mn>Zn (Tabela 1). O As foi quantificado somente no P2 nos meses de Out, Nov e Fev, em todo o período de amostragem, sendo assim, esse elemento não foi utilizado para realização das análises estatísticas.

As concentrações de Al e Pb nas amostras de água em todos os pontos amostrais (P1, P2 e P3) apresentaram valores superiores em relação aos valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira CONAMA N° 357/2005 (BRASIL, 2005) (Tabela 1). Os valores de Fe estavam em desconformidade nos P1 e P2, entretanto os de Mn e Zn estavam em conformidade com a legislação brasileira (Tabela 1). As concentrações de Fe nas amostras de água foram maiores no P2 e P1 diferindo significativamente do P3 ($p<0,05$) (Tabela 1). Por outro lado, as concentrações de Pb foram maiores no P2 e P3 diferiu significativamente do P1 ($p<0,05$). Para os elementos inorgânicos Al, Mn, e Zn não houve diferença significativa entre todos os pontos amostrais ($p>0,05$) (Tabela 1).

Tabela 1. Média e desvio padrão dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água nos três pontos amostrais.

Elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água (mg/L)					
Pontos	Al	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	1,95±0,61a	0,81±0,30a	0,09±0,00a	0,02±0,00a	0,05±0,00a
P2	3,18±2,05a	0,87±0,28a	0,08±0,00a	0,04±0,00b	0,05±0,00a
P3	2,60±0,97a	0,30±0,12b	0,09±0,00a	0,03±0,00b	0,06±0,00a
LOD	0,0712	0,0018	0,0002	0,0072	0,0025
LOQ	0,2373	0,0059	0,0006	0,0239	0,0082
VMP	0,1	0,3	0,1	0,01	0,18

Valores em negrito estão superiores ao estabelecidos pela legislação (BRASIL, 2005). VMP: Valor máximo permitido conforme estabelecido pela Resolução 357/2005 pelo CONAMA. Letras diferentes apresentam diferença estatística entre si, considerando $p \leq 0,05$.

Quando foram analisadas as concentrações de elementos inorgânicos (Al, Fe, Mn, Pb e Zn) nas amostras água durante os meses de amostragem, não houve diferença significativa para nenhum dos elementos inorgânicos em função dos meses de coleta ($p>0,05$) (Tabela 2). Entretanto, o Al foi o elemento inorgânico com concentrações mais elevadas em todos os meses de amostragem, seguido pelo Fe, Mn, Pb e Zn (Tabela 2). Neste contexto, independente dos meses de amostragem, não houve variação entre as concentrações elementos inorgânicos.

Tabela 2. Mediana e desvio interquartilico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água por meses de coleta.

Elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água (mg/L)					
Meses	Al	Fe	Mn	Pb	Zn
Out	2,09 0,93a	0,51 0,24a	0,09 0,00a	0,03 0,00a	0,05 0,00a
Nov	2,77 2,34a	1,32 0,43a	0,09 0,00a	0,03 0,01a	0,05 0,00a
Dez	1,68 1,23a	0,94 0,42a	0,09 0,00a	0,02 0,00a	0,05 0,00a
Jan	2,18 0,51a	0,70 0,16a	0,09 0,00a	0,03 0,00a	0,05 0,00a
Fev	1,73 0,14a	0,70 0,24a	0,09 0,00a	0,03 0,01a	0,06 0,00a
Mar	2,70 1,21a	0,61 0,24a	0,09 0,00a	0,03 0,01a	0,06 0,00a
LOD	0,0712	0,0018	0,0002	0,0072	0,0025
LOQ	0,2373	0,0059	0,0006	0,0239	0,0082

Letras diferentes apresentam diferença estatística entre si. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Ao compararmos as concentrações médias dos valores dos elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água, por pontos e meses de coleta com a resolução CONAMA N° 357/2005, observamos que novamente Al, Fe e Pb se destacaram em todos os pontos e meses amostrais, além disso estão em desconformidade com a referida legislação (Tabela 3). As concentrações de todos os elementos inorgânicos nas amostras de água foram quantificadas na seguinte ordem: Al>Fe>Mn>Zn>Pb (Tabela 3).

Tabela 3. Média e desvio padrão dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água, comparados com os valores da resolução CONAMA N° 357/2005.

Elementos inorgânicos quantificados nas amostras de água (mg/L)						
Meses	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	
P1	Out	1,77±0,05	0,51±0,00	0,08±0,00	0,02±0,00	0,05±0,00
	Nov	2,77±0,04	1,36±0,00	0,10±0,00	0,02±0,00	0,05±0,00
	Dez	1,50±0,02	0,94±0,00	0,09±0,00	0,02±0,00	0,04±0,00
	Jan	1,50±0,00	0,71±0,00	0,10±0,00	0,02±0,00	0,05±0,00
	Fev	1,49±0,04	0,72±0,00	0,09±0,00	0,01±0,00	0,06±0,00
	Mar	2,70±0,04	0,61±0,00	0,09±0,00	0,01±0,00	0,06±0,00
P2	Out	2,09±0,03	0,61±0,00	0,09±0,00	0,04±0,00	0,06±0,00
	Nov	6,95±0,09	1,32±0,01	0,08±0,00	0,05±0,00	0,04±0,00
	Dez	1,68±0,03	1,10±0,00	0,09±0,00	0,02±0,00	0,06±0,00
	Jan	2,52±0,06	0,70±0,00	0,08±0,00	0,04±0,00	0,04±0,00
	Fev	1,73±0,03	0,70±0,00	0,09±0,00	0,04±0,00	0,05±0,00
	Mar	4,12±0,04	0,75±0,00	0,08±0,00	0,03±0,00	0,06±0,00
P3	Out	3,64±0,03	0,13±0,00	0,09±0,00	0,03±0,00	0,05±0,00
	Nov	2,26±0,05	0,49±0,00	0,09±0,00	0,03±0,00	0,05±0,00
	Dez	3,98±0,03	0,25±0,00	0,09±0,00	0,03±0,00	0,05±0,00
	Jan	2,18±0,02	0,39±0,00	0,08±0,00	0,03±0,00	0,06±0,00
	Fev	1,77±0,04	0,23±0,00	0,10±0,00	0,03±0,00	0,06±0,00
	Mar	1,69±0,02	0,26±0,00	0,09±0,00	0,03±0,00	0,06±0,00
LOD	0,0712	0,0018	0,0002	0,0072	0,0025	
LOQ	0,2373	0,0059	0,0006	0,0239	0,0082	
VMP	0,1	0,3	0,1	0,01	0,18	

VMP: Valor máximo permitido conforme estabelecido pela Resolução 357/2005 pelo CONAMA. Valores em negrito estão em desconformidade com a Resolução N° 357/2005. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

A presença de elementos inorgânicos em desequilíbrios no ambiente aquático pode ser de origem natural, porém as atividades antrópicas tem intensificados suas concentrações, decorrente ao descarte indevido de efluentes industriais, rurais e urbanos e entre outros (PASCHOALINI & BAZZOLI, 2021).

No presente estudo, as concentrações de Al observada por pontos de coleta e ao longo dos meses foi superior máximo permitido pela legislação observando por pontos (30 a 69 vezes acima, respectivamente). Importante destacar, que o Al é um elemento inorgânico não essencial ao metabolismo, possuindo potencial de toxicidade para a vida aquática, podendo induzir múltiplos efeitos adversos no organismo como apoptose, estresse oxidativo e alterações na expressão gênica (CAPRIELLO et al., 2021). Além disso, em humanos, pode causar distúrbios neurológicos, afetar a homeostase de Fe, aumentar as espécies reativas de oxigênio e danificar o DNA (D'HAESE et al., 2019). Ademais, a toxicidade do Al é influenciada por condições físicas e químicas, como

temperatura e pH da água, onde, em água mais quente e de pH mais ácido, se tornará mais tóxico (PINHEIRO et al., 2019). Pinheiro et al. (2019) demonstraram que peixes da espécie *Astyanax altiparanae* expostos na água com pH 5,5 e 0,5 mg/L de Al apresentaram bioacumulação nos testículos e sêmen, além de desencadear efeitos citotóxicos e genotóxicos em eritrócitos e espermatozóides. Em concordância, Assis et al. (2021) constataram que a concentração de 0,3 e 0,5 mg/L de Al afetou negativamente a qualidade espermática de *A. altiparanae*, reduzindo sua mobilidade e a vitalidade da membrana dos gametas. Considerando os elevados valores quantificados de Al nas amostras de água do presente estudo, é provável que a água dos pontos amostrados possa causar efeitos genotóxicos e afetar aspectos reprodutivos em peixes. É importante salientar que as concentrações de Al (1,95 a 3,18 mg/L) quantificadas neste estudo foram similares as de outras análises realizadas em águas superficiais pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Dourados (MELO et al. (2022) e em águas subterrâneas no estado do Mato Grosso do Sul, onde as concentrações de Al podem ser de fontes naturais, como características do solo da região e também enriquecimento por atividades antrópicas (FRANCISCO et al., 2019).

Em relação ao Fe, é relevante destacar que em pequenas concentrações é necessário para o crescimento, desenvolvimento e função celular de organismos aquáticos, incluindo peixes de água doce, entretanto a exposição excessiva a esse elemento pode estar associada a intoxicações (PASCHOALINI & BAZZOLI, 2021; LAU & LE, 2023). As concentrações de Fe quantificadas neste estudo foram cerca de 3 a 4 vezes acima do valor máximo permitido pela legislação. Viana et al. (2021) quantificaram Fe nas águas do Rio Dourados e Rio Brillante (0,97 a 3,68 mg/L e 1,48 a 3,04 mg/L, respectivamente), que são áreas próximas aos locais de coleta deste estudo. Acrescentando que além de ser de fonte natural devido à composição geológica da região (Latosolo Vermelho Distroférico), na área também há épocas de intensas atividades agrícolas, como o cultivo de soja, contribuindo para o enriquecimento de Fe na água por meio da utilização de agroquímicos. Além disso, os valores de Fe quantificados por Viana et al. (2021) indicaram riscos para a biota aquática podendo ocasionar efeitos tóxicos, genotóxicos e mutagênicos.

O Pb é um elemento químico não essencial que pode causar diversos efeitos à saúde, inclusive neurotoxicidade (YANG et al., 2021). Este elemento pode ser liberado

por meio de atividades antrópicas e também por resíduos agroindustriais, como certos fertilizantes e inseticidas (SCHWANTES et al., 2021; VIANA et al., 2022). O Pb é altamente tóxico para os organismos vivos (LAU & LE, 2023). Hu et al. (2023) demonstraram que a exposição da espécie *Cyprinus carpio* a concentração de 0,25 mg/L ocasionou a acumulação deste elemento no intestino dos peixes. Em complemento, também pode se acumular principalmente nas brânquias, rins, fígado e ossos (SCHIFER et al., 2005). Em relação a este estudo foram observados valores de Pb na água até 5 vezes (0,05 mg/L) acima do máximo permitido pela legislação vigente.

Em relação ao sedimento, foram quantificados os elementos inorgânicos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. Destes, somente o Pb não diferiu estatisticamente entre os três pontos de coleta. O Al, apresentou diferença significativa no P3 em relação ao P1 e P2. Os elementos As, Co, Cr e Zn no P2 diferiram significativamente de P1 e P3. No P1 o Mn diferiu significativamente de P2 e P3. O Cu no P1 diferiu significativamente de P2 e P3 (Tabela 4). Por fim, os valores Fe e Cd diferem estatisticamente entre si em relação aos três pontos amostrais.

Dos elementos inorgânicos quantificados no sedimento, nenhum destes diferiram em relação aos meses de coleta (Tabela 5). As concentrações de As, Cd, Cr, e Cu no sedimento quando comparadas com a legislação brasileira CONAMA N° 454/2012 apresentaram valores em desconformidade com a legislação em todos os meses e pontos amostrados (Tabela 6). O Zn estava em desconformidade somente no P2 em todos os meses de coleta. Para os elementos inorgânicos, Al, Co, Fe e Mn, a legislação CONAMA N° 454/2012 não estabelece valor mínimo permitido, entretanto foram quantificadas as concentrações de 496,94 mg/kg, 68,45 mg/kg, 28756,07 mg/kg e 3,60 mg/kg, respectivamente. É importante destacar os altos valores quantificados principalmente de Al e Fe, chegando a valores de 496 mg/kg de Al no P3 em Mar, e no P2 em Dez, 28756 mg/kg de Fe (Tabela 6).

Tabela 4. Mediana e desvio interquartilico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento por pontos de coleta.

Elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento (mg/kg)										
Pontos	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	345,56 12,23a	97,88 35,76a	39,83 12,18a	34,91 11,84a	878,42 295,72a	63,30 23,14a	10464,20 2857,54a	1,06 0,32a	5,98 2,14a	75,87 26,05a
P2	375,92 24,50a	138,37 8,08b	95,12 2,23b	67,82 1,41b	2132,99 97,18b	118,24 7,38b	27769,69 875,93b	3,12 0,28b	6,91 0,19a	147,77 4,04b
P3	482,43 11,56b	77,37 21,71a	13,26 7,38c	31,87 8,35a	1086,36 427,39a	118,48 24,00b	2020,90 2494,52c	2,92 0,34b	6,22 1,40a	76,43 21,78a
LOD	0,0101	0,0053	0,0032	0,0012	0,0048	0,0010	0,0033	0,0002	0,0003	0,0009
LOQ	0,0338	0,0177	0,0105	0,0040	0,0159	0,0032	0,0109	0,0007	0,0122	0,0406

Letras diferentes indicam diferença significativa.

Tabela 5. Mediana e desvio interquartilico dos valores de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento por meses de coleta.

Elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimento (mg/kg)										
Meses	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Out	376,52 73,13a	125,96 27,22a	59,01 40,81a	48,40 16,75a	1251,50 475,29a	115,37 12,58a	15997,37 13187,83a	2,67 0,84a	7,19 0,02a	98,73 34,55a
Nov	389,30 66,82a	78,02 32,08a	26,18 41,05a	29,28 20,49a	986,49 792,40a	84,55 34,42a	6357,702 12979,17a	2,92 1,16a	6,19 1,07a	72,78 42,68a
Dez	346,91 61,08a	77,98 41,13a	36,42 42,77a	28,74 19,75a	938,51 716,79a	93,11 36,71a	9721,23 13505,45a	2,99 1,24a	4,68 1,15a	60,95 49,26a
Jan	357,04 69,06a	81,82 38,58a	36,80 39,81a	30,62 19,35a	809,77 597,84a	111,64 33,85a	9796,61 12216,67a	2,46 1,37a	4,99 1,42a	64,97 46,34a
Fev	375,33 71,66a	113,94 27,80a	42,87 34,43a	41,45 15,76a	1510,61 590,73a	122,43 35,71a	11131,79 10725,64a	2,66 0,90a	6,93 0,36a	88,44 33,62a
Mar	416,74 66,11a	115,00 23,77a	50,65 36,47a	41,68 15,94a	1441,79 479,22a	111,41 25,16a	13086,23 11197,76a	2,93 1,03a	6,66 0,30a	86,78 29,36a
LOD	0,0101	0,0053	0,0032	0,0012	0,0048	0,0010	0,0033	0,0002	0,0003	0,0009
LOQ	0,0338	0,0177	0,0105	0,0040	0,0159	0,0032	0,0109	0,0007	0,0122	0,0406

Letras iguais indicam que não há diferença significativa. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Tabela 6. Média e desvio padrão dos valores quantificados nas amostras de sedimento comparados com a legislação brasileira.

		Elementos inorgânicos no sedimento (mg/Kg)									
		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	Out	334,30±0,76	125,96±0,36	59,01±0,12	48,40±0,03	1251,50±2,60	96,13±0,16	15997,76±278,93	1,43±0,00	7,19±0,02	98,73±0,19
	Nov	350,63±1,75	78,02±0,64	26,18±0,28	26,69±0,12	585,82±3,58	49,10±0,29	6357,70±25,23	0,97±0,00	4,85±0,03	60,97±0,22
	Dez	346,91±1,29	77,98±0,65	36,42±0,36	28,74±0,10	703,77±133,68	45,45±8,09	9721,23±169,86	0,66±0,07	4,68±0,02	60,95±0,16
	Jan	335,23±1,96	81,82±0,22	36,80±0,33	30,62±0,11	809,17±4,58	55,34±0,35	9796,61±136,34	0,84±0,00	4,99±0,00	64,97±0,10
	Fev	344,20±2,65	113,94±0,42	42,87±0,33	39,19±0,19	947,68±4,80	74,67±0,28	11131,79±115,51	1,22±0,01	6,98±0,03	88,44±0,17
	Mar	364,72±1,35	115,00±0,53	50,65±0,19	41,68±0,12	1051,90±4,88	71,25±0,22	13086,23±155,19	1,14±0,01	7,04±0,01	86,78±0,22
P2	Out	376,52±1,29	141,09±0,50	96,00±0,29	67,96±0,15	2136,82±6,95	121,29±0,74	28136,31±164,90	2,67±0,05	7,19±0,01	149,20±0,25
	Nov	389,30±1,32	137,73±0,80	94,25±0,59	67,67±0,34	2170,63±12,71	117,96±0,43	27403,08±164,90	3,31±0,00	7,00±0,03	146,33±0,34
	Dez	342,44±1,17	139,28±0,16	96,80±0,22	66,66±0,18	2137,36±9,03	118,53±0,71	28756,07±384,30	2,99±0,03	6,90±0,03	152,68±0,36
	Jan	357,04±2,21	128,91±0,12	91,23±0,31	65,60±0,12	2004,85±10,43	111,53±0,72	26714,49±73,85	3,60±0,02	6,76±0,01	144,95±0,13
	Fev	375,33±1,35	139,02±0,79	96,04±0,29	70,71±0,22	2129,15±9,55	122,43±0,62	28216,71±189,95	3,04±0,01	6,93±0,03	149,39±0,27
	Mar	416,74±0,92	128,72±0,72	93,64±0,54	68,45±0,26	2010,34±5,21	111,41±0,50	27293,21±120,58	3,21±0,02	6,66±0,02	139,49±0,22
P3	Out	480,57±1,14	86,64±0,77	14,38±0,17	34,46±0,18	1186,24±5,60	115,37±0,52	1760,64±7,57	3,11±0,16	7,15±0,05	80,09±0,41
	Nov	484,29±2,45	73,56±0,36	12,14±0,05	29,28±0,10	986,49±3,81	84,55±0,33	1444,72±10,54	2,92±0,03	6,19±0,03	72,78±0,45
	Dez	464,62±2,45	56,99±0,53	11,24±0,87	27,16±0,09	938,51±11,51	93,11±1,41	1745,15±10,86	3,16±0,00	4,58±0,01	54,15±0,60
	Jan	473,35±1,38	51,73±0,52	11,59±0,24	26,88±0,12	809,77±2,62	123,04±0,54	2281,15±10,57	2,46±0,01	3,90±0,02	52,26±0,09
	Fev	487,54±1,93	83,41±0,71	27,17±0,47	41,45±0,20	1510,61±2,27	146,09±0,19	6765,42±29,60	2,66±0,02	6,24±0,01	82,14±0,05
	Mar	496,94±2,87	81,17±0,85	20,69±0,47	36,57±0,28	1441,79±9,53	121,58±0,90	4897,68±20,80	2,93±0,00	6,44±0,04	80,76±0,23
LOD		0,0101	0,0053	0,0032	0,0012	0,0048	0,0010	0,0033	0,0002	0,0003	0,0009
LOQ		0,0338	0,0177	0,0105	0,0040	0,0159	0,0032	0,0109	0,0007	0,0122	0,0406
VMP			5,9	0,6		37,3	35,7			35	123

VMP: Valor máximo permitido conforme estabelecido pela Resolução 454/2012 pelo CONAMA. Valores em negrito estão em desconformidade com a legislação. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

O As pode ser usado em agroquímicos, como fungicidas e herbicidas (CETESB, 2012), e suas concentrações médias nos sedimentos podem variar de 5 a 3,000 mg/kg de acordo com Organização Mundial da Saúde (WHO, 2001), sendo que os maiores valores ocorrem em áreas de contaminação antropogênica. Considerando que as concentrações de As neste estudo variaram de 51,76 a 141,09 mg/kg, este fato pode ser um indicativo de contaminação ambiental resultante de atividades humanas. Na água, o As se adere às partículas suspensas que se depositarão nos sedimentos, resultando em uma concentração maior no sedimento do que na água (LI et al., 2023). Em um estudo de Im et al. (2019) que utilizou larvas de *Chironomus riparius* que sobrevivem em sedimento, demonstraram que a exposição experimental desta ao sedimento contaminado com As em valores que variavam de 7 e 15 mg/L promoveu aumento significativamente os danos ao DNA e afetou a expressão gênica.

O Cd é um dos elementos que apresenta propriedades de toxicidade, bioacumulação, biomagnificação e está relacionado a atividades antrópicas como produção de fertilizantes fosfatados, lixo eletrônico e dentre outras (CELISHERNÁNDEZ et al., 2022). Em modelos animais, o testículo é um dos principais alvos do Cd, causando toxicidade e posteriormente causando o inchaço, congestão e edema do órgão (KLAASSEN et al., 2009). No macroinvertebrado *Bellamyia aeruginosa* a exposição a sedimento enriquecido com Cd aumentou o nível de metalotioneína e causou apoptose celular (LIU et al., 2019).

As concentrações de Cr no sedimento variam de acordo com a área e o grau de contaminação antrópica. Este é um elemento químico essencial em sua forma trivalente (Cr^{3+}), sendo encontrado em alguns alimentos (USEPA, 2023). Porém, dependendo das condições físico-químicas do corpo hídrico, como pH elevado, o Cr trivalente se oxida para a forma hexavalente (Cr^{6+}), que é sua forma mais tóxica, assim, colocando em risco a fauna e flora (MARQUES CARDOSO et al., 2015).

O Cu é um elemento essencial que participa de atividades enzimáticas, no entanto, em altas concentrações é tóxico devido sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (THIT et al., 2015). Roman et al. (2007) fizeram um estudo de toxicidade crônica com Cu onde expuseram cinco espécies de invertebrados bentônicos a sedimentos formulados em laboratório enriquecidos com Cu. Neste mesmo estudo, os autores demonstraram que as concentrações efetivas médias de EC_{10} variaram de 33,3 a 160

mg/kg, e EC₅₀ variaram de 59 a 327 mg/kg, sendo as espécies, *Gammarus pulex* > *Lumbriculus variegatus* > *Hyaella azteca* = *Chironomus riparius* = *Tubifex tubifex*, ordenadas da mais sensível para a menos sensível. Desta forma, levando em consideração as concentrações de Cu quantificadas no sedimento das três áreas de nascentes no presente estudo (variando de 45 a 146 mg/kg), pode ser um indicativo de que os invertebrados habitantes dos sedimentos estão sofrendo impactos letais e subletais.

Zn é um elemento essencial aos processos biológicos que pode ser liberado no ambiente de forma natural (intemperismo e erosão), mas é principalmente liberado via atividades antrópicas (mineração, escoamento de resíduos urbanos, agrícolas e outros meios) (MARASINGHE WADIGE et al., 2014). No presente estudo, o Zn apresentou valores superiores aos estabelecidos pela legislação CONAMA N° 454/2012 somente no P2 em todos os meses amostrados.

O Fe, além de ser um elemento associado à composição geoquímica natural do solo, as atividades agrícolas (preparo da terra para o plantio) também podem contribuir para aumentar os valores deste elemento no ambiente (VIANA et al., 2021). Viana et al. (2022) encontraram valores próximos de 1000 mg/kg para Al e próximos de 6000 mg/kg para Fe nos sedimentos do Pantanal Sul-Mato-Grossenses, e demonstram que peixes detritívoros, ou seja, que forrageiam o sedimento em busca de alimento, bioacumulam maiores concentrações de elementos inorgânicos, ocasionando alterações nucleares nos eritrócitos de *Hypostomus regani*. Em relação ao Mn, mesmo sendo essencial, pode ocasionar danos ao material genético e alterações bioquímicas e se bioacumularem em organismos aquáticos (CABRAL et al., 2022).

Jannat et al. (2023) demonstraram que os elementos inorgânicos decantam e acumulam no fundo dos sistemas aquáticos, tornando-se depósitos, sendo assim, as concentrações destes elementos no sedimento serão muito maiores do que nas águas superficiais. Em concordância, no presente estudo houve maior acumulação de elementos inorgânicos no sedimento do que na água.

6.2 Quantificação de contaminantes emergentes nas amostras de água e sedimento

No que se refere às concentrações de contaminantes emergentes na água foi possível detectar que o P3 se destacou em relação às concentrações dos compostos

emergentes, principalmente dos agroquímicos fipronil, tebuconazol, imidacloprido, carbendazim, fipronil sulfeto (Figura 2a; Tabela 7). Seguido destes, também foram identificados epoxiconazol, fungicida (utilizado na agricultura) e bisfenol A (contaminante industrial utilizado na produção de plástico).

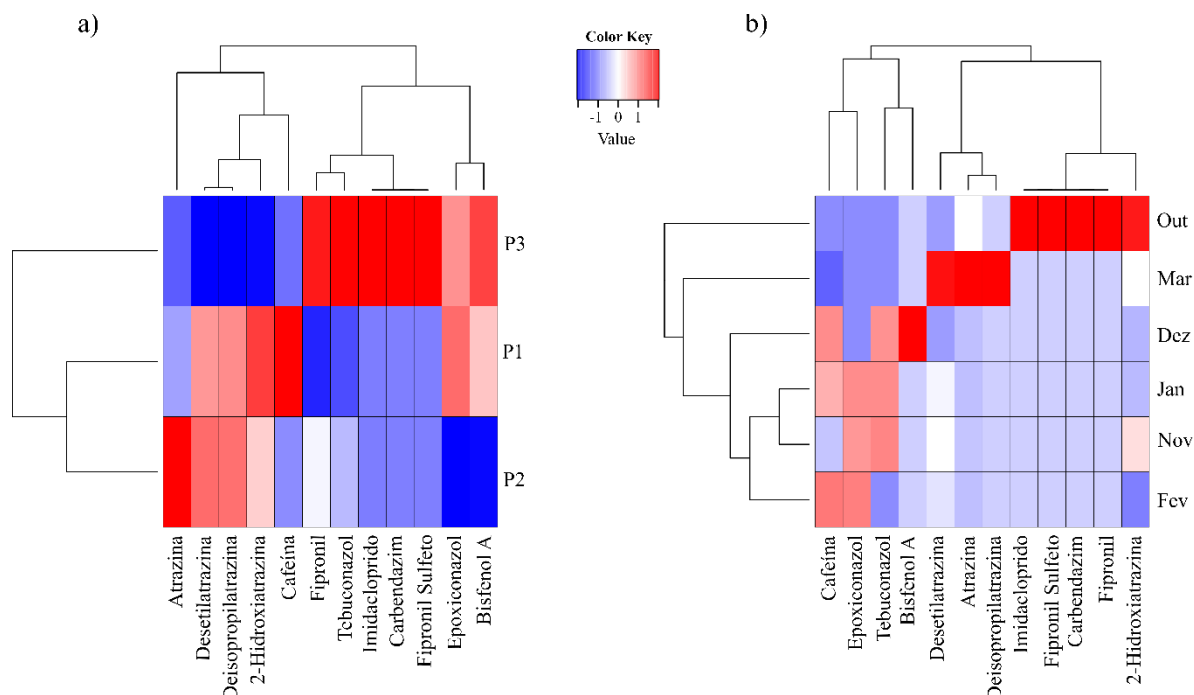


Figura 2. Mapa de cores dos contaminantes emergentes quantificados na água. a) contaminantes emergentes em relação aos pontos de coleta. b) contaminantes emergentes em relação aos meses de coleta. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

O P1 apresentou maior valor de caféina, sendo um possível indicativo de contaminação doméstica devido às moradias aos arredores, e depois, a 2-hidroxiatrastina, que é um produto de degradação da atrastina, um herbicida. Para o P2, destacou-se os valores de atrastina. Quando consideramos os meses de coleta, em Out foram evidenciadas as concentrações de imidacloprido, fipronil, carbendazim, que são fungicidas e inseticidas, e fipronil sulfeto e 2-hidroxiatrastina, que são produtos de degradação do fipronil e da atrastina, respectivamente (Figura 2b). Seguido de Out, o mês de Mar, que apresentou valores de atrastina e seus dois produtos de degradação, a desetilatrastina e deisopropilatrastina. E o mês de Dez, destacando-se o bisfenol A.

Tabela 7. Valores de contaminantes emergentes quantificados nas amostras de água (ng/L).

Meses	Cafeína	Atrazina	2HA	DEA	DIA	Carbendazim	Epoxiconazol	Fipronil	Fipronil Sulfona	Imidacloprido	Tebuconazol	Bisfenol A
P1	Out	-	41,71±0,04	78,22±0,26	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	74,04±1,27	-	-	0,57±0,00	-	-	-	3,17±0,02	-
	Dez	34,37±1,23	-	61,45±0,24	-	-	-	-	-	-	3,10±0,14	11,52±1,28
	Jan	49,18±0,50	-	68,95±1,36	-	-	0,63±0,00	-	-	-	3,24±0,13	-
	Fev	27,91±0,02	-	57,50±0,27	-	-	0,62±0,02	-	-	-	-	-
	Mar	-	70,82±0,14	69,80±1,66	52,92±2,58	18,95±0,72	-	-	-	-	-	-
P2	Out	9,75±0,12	41,39±0,04	71,40±1,03	-	-	-	0,51±0,00	-	-	-	-
	Nov	12,40±0,88	-	58,70±0,06	-	-	-	-	-	-	3,36±0,07	-
	Dez	-	-	51,90±0,04	-	-	-	-	-	-	3,60±0,03	-
	Jan	-	-	45,70±2,05	-	-	-	-	-	-	3,33±0,03	-
	Fev	44,86±3,02	-	40,04±1,66	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mar	-	476,60±11,13	61,55±1,32	57,32±1,76	20,23±1,71	-	-	-	-	-	-
P3	Out	21,57±0,36	43,58±0,10	70,49±0,12	-	6,47±0,00	0,88±0,00	1,13±0,00	0,84±0,04	7,10±0,06	-	-
	Nov	26,70±0,39	9,73±0,05	28,62±0,09	12,65±0,72	-	-	-	-	-	4,36±0,02	-
	Dez	29,71±0,28	8,00±0,00	15,56±0,82	-	-	-	-	-	-	4,00±0,15	16,43±0,60
	Jan	10,42±0,55	7,50±0,03	15,80±0,62	11,44±0,55	-	0,56±0,00	-	-	-	4,27±0,17	-
	Fev	28,10±1,36	6,82±0,03	15,60±0,67	9,60±0,15	-	-	-	-	-	-	-
	Mar	12,52±0,06	33,91±0,42	20,70±1,51	21,80±1,71	-	-	-	-	-	-	-
LOD	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,1	0,05	0,1	0,5	0,5	5,0
LOQ	1,0	1,0	1,0	5,0	5,0	1,0	0,5	0,1	0,5	1,0	1,0	10,0

- Indica que os valores estavam abaixo do limite de detecção (LOD). 2HA – 2-Hidroxiatrazina; DEA: Desetilatrazina; DIA: Deisopropilatrazina. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Nos ecossistemas aquáticos, os agroquímicos raramente são detectados ou quantificados como compostos únicos, pois podem ocorrer em misturas contendo vários tipos de agroquímicos em baixas concentrações, bem como apresentam alta degradabilidade se transformando em outros compostos (WANG et al., 2022a).

As coletas ocorreram concomitantemente ao ciclo de cultivo da soja, onde há diversos processos que utilizam agroquímicos, desde a preparação do solo com fertilizantes e adubos, até a intervenção com fungicidas, herbicidas e inseticidas. Foi possível detectar contaminação por fungicida (Carbendazim) no período em que estava sendo realizada a semeadura, onde sabe-se que as sementes passam por um tratamento fungicida antes mesmo de serem plantadas. Durante o processo de desenvolvimento da soja, foram detectados os herbicidas (Atrazina e 2,4-D), inseticidas (Fipronil e Imidacloprido) e fungicidas (Tebuconazol e Epoxiconazol), todos esses bem difundidos na literatura e utilizados para controle de pragas durante o manejo desse cultivar. Neste sentido, uma possível explicação da detecção e quantificação destes compostos químicos nas áreas de nascentes, pode ser pelo processo de manejo da soja, onde esses compostos podem ter sido carreados ao ambiente aquático, causando contaminação que pode acarretar diversos danos à biota aquática. O presente estudo acompanhou todo o processo de ciclo do cultivo da soja, onde os resultados dos contaminantes encontrados podem estar diretamente relacionados à execução dos tratamentos culturais.

Neste contexto, o fipronil é um inseticida muito utilizado na agricultura, pois combate mais de 250 tipos de insetos, no entanto, além de afetar os organismos-alvo, também afeta o meio ambiente e a saúde humana, como efeitos citotóxicos, neurotóxicos, hepatotóxicos, reprodutivo e dentre outros (BHATT et al., 2023). Além disso, o fipronil também se degrada em dois principais produtos, o fipronil sulfeto e fipronil sulfona, onde estes podem persistir ainda mais tempo do que o fipronil (SONG et al., 2021). Song et al. (2021) estudaram a toxicidade do fipronil e seus metabólitos, onde resultou em efeitos adversos ao metabolismo de lipídeos e aminoácidos, levando a danos e distúrbios nervosos e do metabolismo energético. No presente estudo, as concentrações de fipronil e fipronil sulfona foram baixas (Tabela 7), entretanto, existem dados na literatura que relatam alto risco ambiental de fipronil em concentrações acima de 0,066 mg/L, tendo uma CL_{50} para *Poecilia reticulata* na concentração de 0,08 mg/L na água (MANRIQUE

et al., 2013). Em relação ao seu metabólito, fipronil sulfeto, Mandal et al. (2014) relataram que este foi o principal metabólito formado em *Bacillus firmus*.

Por outro lado, o tebuconazol é um fungicida amplamente utilizado para controlar doenças fúngicas nas culturas, e quanto sua classificação toxicológica é de classe IV, sendo pouco tóxica, entretanto, sua classificação de periculosidade ambiental é classe II, considerado muito perigoso e altamente tóxico para organismos aquáticos (CARVALHO et al., 2020). Em *D. rerio*, o tebuconazol pode induzir genotoxicidade, mutagenicidade e alterações nas funções neurológicas (CASTRO et al., 2018) e em *Tilapia rendalli* e *Piaractus mesopotamicus* na concentração de 62 mg/L afeta o comportamento como natação irregular e leva a morte (HUSSAR et al., 2004). Li et al. (2019) também demonstraram que o tebuconazol pode ser passado para a prole via exposição parental em *D. rerio*, evidenciando efeitos transgeracionais, além de causar interferência endócrina da tireoide e toxicidade no desenvolvimento.

O imidacloprido é um inseticida utilizado extensivamente na agricultura e no tratamento de sementes, possuindo moderada solubilidade em água e baixa adsorção no solo, podendo sustentar um alto potencial de escoamento da irrigação de plantações atingindo águas superficiais e subterrâneas (NUGNES et al., 2023). Nugnes et al. (2023) realizaram ensaios de toxicidade aguda e crônica utilizando imidacloprido, onde os crustáceos bentônicos e pelágicos (*Heterocypris incongruens*, *Ceriodaphnia dubia* e *Brachionus calyciflorus*) apresentaram maior sensibilidade ao composto nas concentrações de >300 mg/L, 70,7 mg/L e 3,4 mg/L para *B. calyciflorus*, *C. dubia*, *H. incongruens*, respectivamente. Em *D. rerio*, imidacloprido induziu estresse oxidativo no cérebro e no intestino e suprimiu as atividades das enzimas antioxidantes (HUANG et al., 2023).

O fungicida carbendazim é altamente eficaz no controle de fungos, e de custo relativamente baixo, o que o torna um dos agroquímicos mais utilizados mundialmente (ZHOU et al., 2023). Este composto tem causado poluição ambiental e representa ameaças potenciais à saúde humana, sendo um possível carcinógeno em humanos devido sua toxicidade e persistência (ZHOU et al., 2023). Em um estudo realizado por Ribeiro et al. (2013) em áreas de nascentes, foram evidenciadas concentrações do fungicida carbendazim ($\cong 12 \mu\text{g/L}$) nos meses de Out e Dez, em concordância com este estudo, também foi verificado valores de carbendazim para o mês de Out. Ademais, pode causar

toxicidade embrionária, reprodutiva, de desenvolvimento, endócrina e hematológica a alguns organismos modelo de peixe-zebra, ratos e camundongos (ZHOU et al., 2023).

Bisfenol A é um composto muito utilizado na produção de policarbonatos, resina epóxi e outras aplicações industriais, e é conhecido como desregulador endócrino interferindo nos processos de desenvolvimento de organismos vivos (CZARNY-KRZYMIŃSKA et al., 2023; KOVAČIČ et al., 2023). Este composto possui uma meia-vida de 38 dias na água e 338 dias no sedimento (CZARNY-KRZYMIŃSKA et al., 2023). Em *D. rerio*, a exposição a bisfenol A afetou na diminuição dos movimentos espontâneos, reduziu a frequência cardíaca do embrião, levou a anormalidades morfológicas nos embriões (GAO et al., 2022). Além disso, devido sua alta estabilidade, durabilidade e características bioacumulativas, é um potencial precursor de riscos ecológicos (TARAFDAR et al., 2022). No presente estudo, o Bisfenol A foi quantificado nos P1 e P3 em Dez, podendo ser uma contaminação pontual por este contaminante.

A cafeína é um estimulante globalmente utilizado diariamente, sendo encontrado em cafés, chás, medicamentos, produtos de cuidado pessoal e outros. Entra no ambiente por meio da excreção humana e águas residuais domésticas, sendo indicativo de poluição de origem humana (KOROŠA et al., 2020). Além do mais, como as nascentes estão em regiões agrícolas, outra possível fonte de contaminação por cafeína é a irrigação, onde este processo pode contribuir para a entrada de contaminantes emergentes (CALDERÓN-PRECIADO et al., 2011; LESSER et al., 2018), sugerindo que as atividades agrícolas e os sistemas de irrigação facilitam a entrada de produtos farmacêuticos, como a cafeína, no ambiente aquático (WANG et al., 2022b). Minillo et al. (2023) quantificaram concentrações de resíduos de cafeína em três córregos da bacia do Rio Paraná, localizados na região urbana e rural do município de Dourados/MS, em concentrações variando de 0,10 a 0,16 mg/L, e, como demonstrado por Pashaei et al. (2023), a exposição a cafeína pode levar a mortalidade de organismos como *Daphnia magna*.

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado devido seu baixo custo e eficácia. Quando se degrada, forma outros três compostos, a 2-hidroxiatrazina, desetilatrazina e deisopropilatrazina (HANSEN et al., 2013). O composto original aplicado e os metabólitos de biodegradação frequentemente atingem os corpos hídricos principalmente quando aplicados antes da irrigação ou chuvas fortes (ALATTAS et al., 2023). A atrazina apresenta toxicidade moderada, mas altamente persistente no meio ambiente, sendo

classificada como agente tóxico classe III, e em complemento, seu principal metabólito, 2-hidroxiatrazina, não possui propriedades herbicidas, havendo pouco conhecimento em relação sua toxicidade à biota, além do mais, não é regulamento pela legislação ambiental (CARNEIRO et al., 2023). Blahova et al. (2020) expuseram *D. rerio* a concentrações variando de 0,003 a 10 mg/L a atrazina e seus dois metabólitos, desetilatrazina e deisopropilatrazina, demonstrando que a exposição à atrazina e desetilatrazina provocou diminuição da taxa de eclosão dos embriões e reduziu a frequência cardíaca. No mesmo estudo, também foi relatada que a mistura dos três produtos na maior concentração é a mais tóxica, ocasionando edema pericárdico nos embriões. Quanto à deisopropilatrazina, Liu et al. (2016a) relataram que a exposição nas concentrações de 0,1 e 0,3 µg/L a este metabólito reduziu o batimento cardíaco de *D. rerio*. Quanto a outro metabólito da atrazina, a 2-hidroxiatrazina, Wang et al. (2023) expuseram o nematóide *Caenorhabditis elegans* a 10-0,1 mg/L a este metabólito, observando alterações comportamentais após exposição ao composto, diminuindo a flexão do corpo, então, sugerindo dano aos neurônios motores.

Em relação ao sedimento, o P3 foi o que se destacou em relação à presença de maiores valores de contaminantes emergentes, sendo o fipronil e seus produtos de degradação quantificados em maiores concentrações (Figura 3a, Tabela 8). No P2, foi quantificado maiores valores de atrazina e epoxiconazol. Por fim, o P1 um maior valor de bisfenol A. E quando observado pelos meses de coleta (Figura 3b) o mês de Out se destacou quanto a presença dos contaminantes agrícolas 2,4-D, Fipronil e Epoxiconazol. Já o mês de Fev, foi observada a presença de Bisfenol A, já os meses de Nov e Mar, com a presença de Fipronil sulfeto e atrazina, respectivamente.

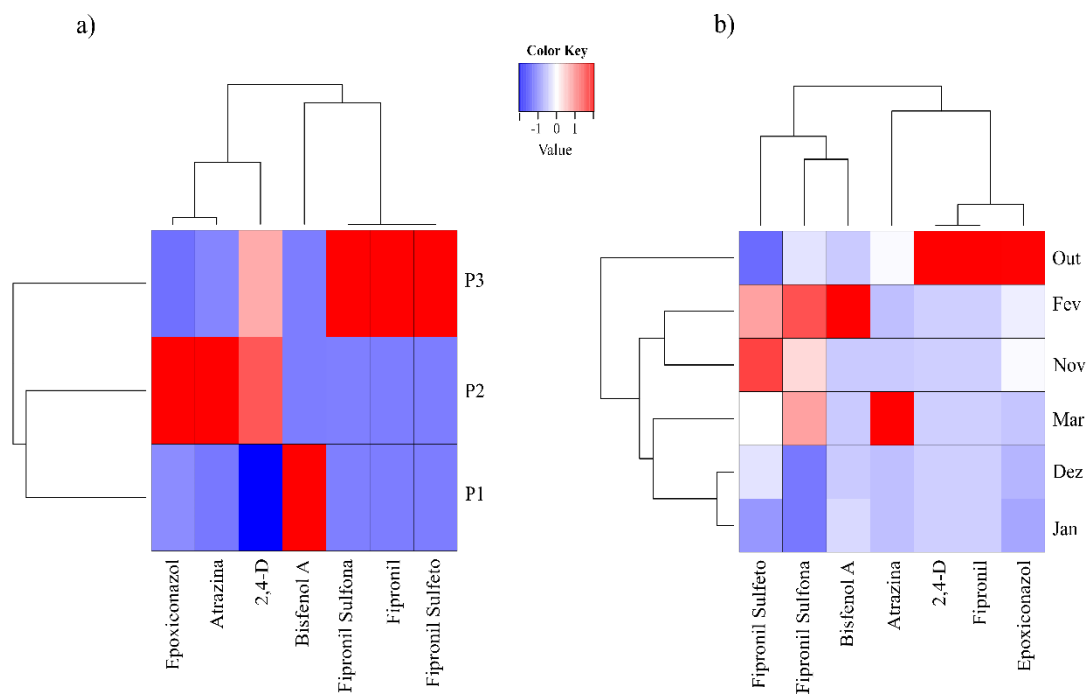


Figura 3. Mapa de cores dos contaminantes emergentes quantificados no sedimento. a) contaminantes emergentes em relação aos pontos de coleta. b) contaminantes emergentes em relação aos meses de coleta. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Tabela 8. Valores de contaminantes emergentes quantificados nas amostras de sedimentos ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	Mês	2,4-D	Atrazina	Epoxiconazol	Fipronil	Fipronil Sulfeto	Fipronil Sulfona	Bisfenol A
P1	Out	0,76 \pm 0,03	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	0,10 \pm 0,04	-	-	-	-
	Dez	-	-	-	-	-	-	-
	Jan	-	-	-	-	-	-	2,44*
	Fev	-	-	0,08 \pm 0,00	-	-	-	45,70*
	Mar	-	-	-	-	-	-	-
P2	Out	0,81 \pm 0,06	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	-	-	-	-	-
	Dez	-	-	0,09 \pm 0,00	-	-	-	-
	Jan	-	-	0,09 \pm 0,00	-	-	-	-
	Fev	-	-	0,12*	-	-	-	-
	Mar	-	69,66 \pm 67,81	0,09 \pm 0,01	-	-	-	-
P3	Out	0,80 \pm 0,04	6,10 \pm 0,00	0,13*	0,12 \pm 0,02	0,11*	0,09 \pm 0,02	-
	Nov	-	0,72 \pm 0,01	0,08 \pm 0,07	-	0,27 \pm 0,07	0,14 \pm 0,07	-
	Dez	-	-	0,08 \pm 0,00	-	0,17 \pm 0,07	-	-
	Jan	-	-	0,07 \pm 0,00	-	0,13 \pm 0,01	-	-
	Fev	-	-	0,08*	-	0,23 \pm 0,15	0,25*	-
	Mar	-	1,56 \pm 0,15	0,08*	-	0,18 \pm 0,17	0,19*	-
	LOD	1,0	0,5	0,1	0,05	0,1	0,1	5,0
	LOQ	5,0	1,0	0,5	0,1	0,5	0,5	10,0

- Indica que os valores estavam abaixo do limite de detecção (LOD). * Indica que não possível calcular o desvio padrão. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

O bisfenol A é um produto químico utilizado na fabricação de polímeros, sendo assim, é encontrado em diversos itens, como garrafas plásticas, resina epóxi, revestimento de latas e alimentos e entre outros. Este produto é considerado um interferente endócrino, além de induzir alterações epigenéticas (FAUCONNIER et al., 2023). Em um estudo realizado por Allard & Colaiácovo (2010) expondo a espécie de nematóide *C. elegans* ao bisfenol A, demonstraram que esta substância exerceu propriedades anti-estrogênicas que interromperam gravemente a progressão da recombinação meiótica e a sinapse cromossômica em *C. elegans*, levando à esterilidade e à letalidade embrionária, e alterações cromossômicas.

A presença de atrazina no sedimento pode afetar adversamente as plantas aquáticas e a fauna bentônica (CHANG et al., 2022). A atrazina pode ser persistente no sedimento, e se bioacumular nos tecidos dos organismos aquáticos, como demonstrado por Jantunen et al. (2008) utilizando *Lumbriculus variegatus*. Phyu et al. (2005) relataram baixa toxicidade do sedimento com atrazina as larvas do díptero *Chironomus tepperi* ($CL_{50} > 10$ mg/L). Brovini et al. (2021) relataram que os três agrotóxicos mais vendidos no Brasil são atrazina, 2,4-D e glifosato, sendo comercializados principalmente na região Centro-oeste, que é uma das maiores áreas agrícolas do país. Com exceção do glifosato, a atrazina e o 2,4-D foram quantificados nas amostras de sedimento do presente estudo. O fungicida epoxiconazol tem propriedades persistentes sendo amplamente detectado em amostras ambientais (XUE et al., 2022). Alexandrino et al. (2020) demonstraram que este fungicida pode ser biodegradado por microrganismos, sendo eles, utilizados como agentes de biorremediação para recuperar ambientes contaminados por epoxiconazol.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, popularmente conhecido como 2,4-D é um herbicida amplamente utilizado dado ao seu modo de ação, eficiência e custo, mesmo apresentando forte potencial de contaminação ambiental, onde provoca efeitos letais e subletais em diversos organismos e em várias concentrações (DA SILVA et al., 2022). É aplicado diretamente no solo ou pulverizado nas lavouras, e possui moderada persistência, assim, pode atingir águas superficiais e sedimentos (ISLAM et al., 2018). Sedimentos enriquecidos com este herbicida reduziram a proliferação de zooplâncton e de rotíferos (> 2 mg/L), afetando a ecologia das comunidades zooplânctônicas por meio de seu impacto nos bancos de ovos dormentes (PORTINHO et al., 2018). Pinto et al. (2023) observaram diminuição da sobrevivência das larvas do inseto *Chironomus*

sancticaroli expostas a 2,4-D (0,44 mg/L). Mesmo que os valores quantificados neste estudo estejam abaixo do limite máximo permitido e não comprometa a potabilidade da água, deve-se levar em consideração a toxicidade para os demais organismos que fazem parte deste ecossistema (AZEVEDO et al., 2016). De acordo com Sposito et al. (2018) mesmo que tenham sido quantificados baixos valores de contaminantes emergentes, os efeitos sazonais e a intensificação agrícola podem resultar em maior contaminação do ambiente aquático, sendo que as altas concentrações destes compostos poderão ocasionar efeitos adversos nos organismos, como alteração transcricional nos genes CYP19A1B e CYP1A.

6.3 Avaliação de risco dos elementos inorgânicos para a biota aquática na água e sedimento

Para a avaliação de risco para a biota aquática, considerando os três pontos de coleta em relação às concentrações de elementos inorgânicos na água, é possível observar que Al, Fe e Pb indicaram riscos para a conservação da biota aquática (Figura 4a). Em nenhum dos pontos o Mn e Zn não apresentaram risco para a biota aquática. Em relação ao índice de risco, os três pontos amostrados indicaram riscos para a conservação da biota aquática (Figura 4b).

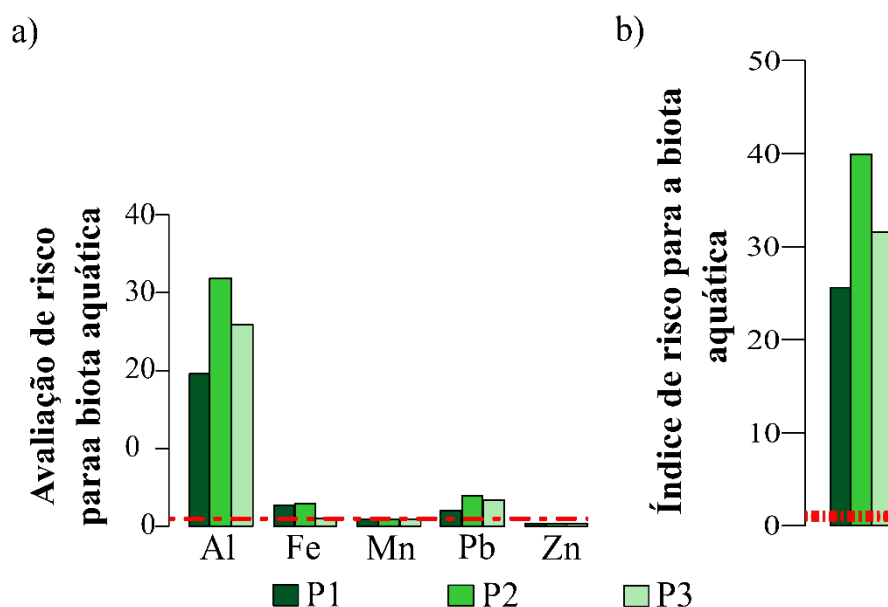


Figura 4. Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados na água. a) elementos inorgânicos em relação aos pontos de coleta; b) índice de risco para a biota aquática.

Quando analisamos os elementos inorgânicos presentes nas amostras de água em relação aos meses de coleta, é possível observar que o Al indicou riscos em todos os meses de amostragem com valor >1 , com destaque no mês de Nov (Figura 5a). O Fe e Pb também apresentaram valores >1 . Mn e Zn não indicaram riscos em nenhum mês de amostragem. O índice de risco demonstrou que o mês de Nov foi o que mais contribuiu em relação as concentrações de elementos inorgânicos para o aumento de risco para a biota aquática em relação aos demais meses (Figura 5b).

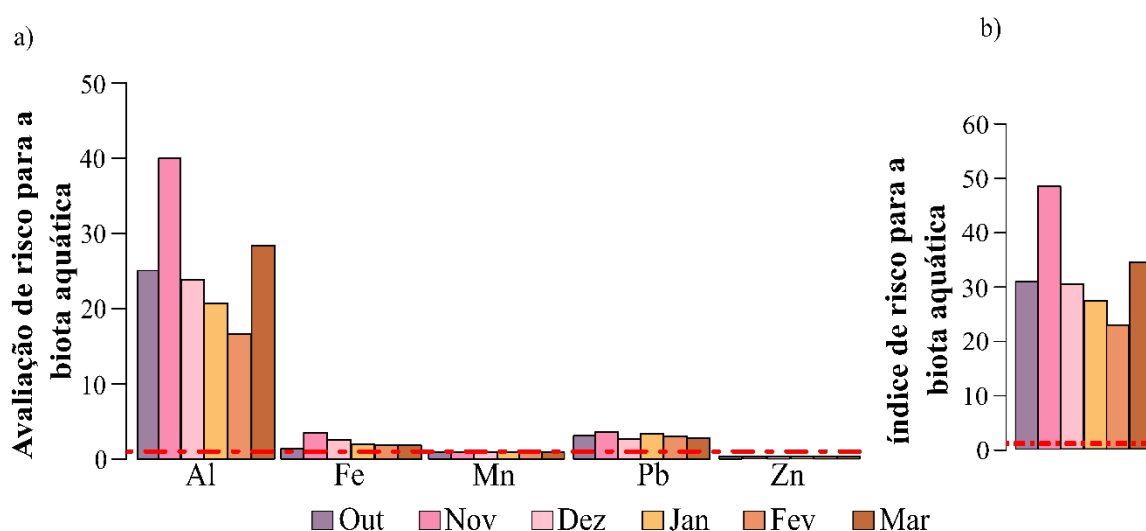


Figura 5. Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados na água. a) elementos inorgânicos em relação aos meses de coleta; b) índice de risco para a biota aquática. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

A contaminação do ecossistema aquático por uma ampla gama de poluentes vindos de atividades humanas tornou-se motivo de preocupação nas últimas décadas (KOLAROVA & NAPIÓRKOWSKI, 2021). A composição química da água reflete mais claramente nas características regionais e locais da distribuição de elementos químicos na água e o efeito dos processos antropogênicos que ocorreram no meio ambiente nas últimas décadas (KOLAROVA & NAPIÓRKOWSKI, 2021). Melo et al. (2022) observaram riscos para a biota aquática quanto ao Al e Fe em córregos com características de uso e ocupação do solo semelhante ao do presente estudo, com áreas agrícolas predominantes ao entorno dos corpos hídricos. Neste mesmo estudo, o índice de risco ficou com valores nas faixas de >25 a ≤ 40 , em concordância com o presente estudo, que calculou o índice de risco em uma faixa de valor semelhante, indicando alto risco para a biota aquática. Destaca-se também que as misturas de elementos químicos são mais tóxicas do que os elementos químicos sozinhos, reforçando a necessidade de se calcular o índice de risco para

as misturas de elementos químicos. Viana et al. (2022) observaram riscos para a conservação da biota aquática para diversos elementos inorgânicos quantificados em amostras de água no Pantanal do Mato Grosso do Sul, inclusive para Al, Fe e Pb, indicando graves riscos para a conservação da biodiversidade pantaneira. Em concordância com o presente estudo, também apresentou alto índice de riscos à biota aquática, sendo observado os valores mais altos do elemento inorgânico Al. No presente estudo, o Al foi o elemento que mais contribuiu para os altos valores de índice de risco, tanto quando observamos pelos pontos amostrais (Figura 4b), quanto pelos meses de coleta (Figura 5b). O solo da região de estudo, característico do Cerrado, é naturalmente rico em Al e Fe devido suas características geológicas, porém, as atividades humanas ao entorno dos locais de estudo podem intensificar a concentração destes elementos (SILVA et al., 2017; VIANA et al., 2022).

Para o sedimento, é possível observar que o Cd é o elemento que mais demonstrou risco à biota, com valores exorbitantes, passando cerca de 150 vezes a mais do que o limite máximo de 1 (Figura 6).

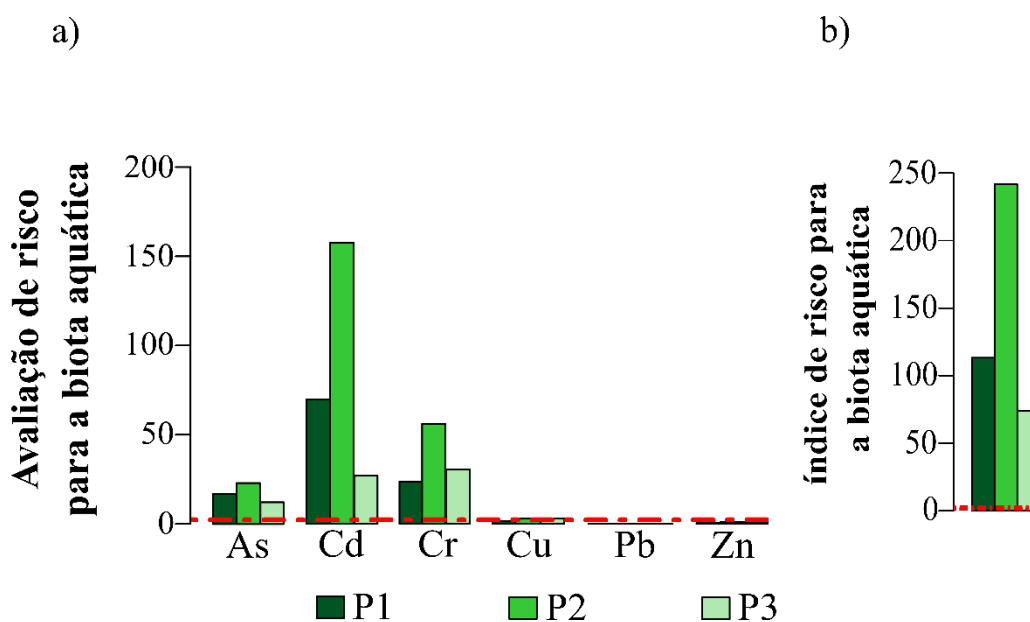


Figura 6. Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados no sedimento. a) elementos inorgânicos em relação aos pontos de coleta; b) índice de risco para a biota aquática.

Quando observamos a avaliação de risco dos elementos inorgânicos em relação aos meses de coleta, Out, Fev e Mar se destacaram para As, Cd e Cr (Figura 7).

Principalmente para Cd, que em todos os meses apresentaram valores 70x acima do normal, chegando até 94x a mais do limite máximo considerado seguro para a vida aquática.

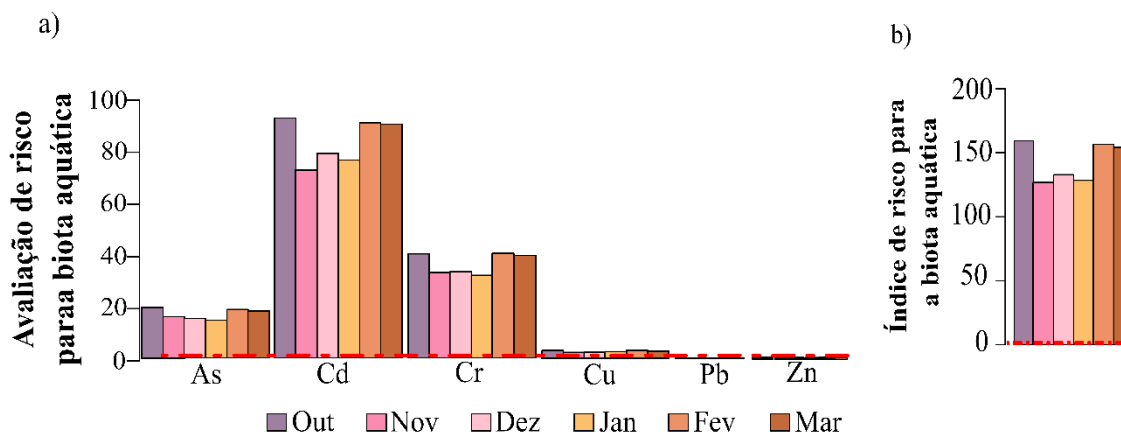


Figura 7. Avaliação de risco para a biota aquática dos elementos inorgânicos quantificados no sedimento. a) elementos inorgânicos em relação aos meses de coleta; b) índice de risco para a biota aquática. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

No índice de risco, Out, Fev e Mar ainda se destacaram como sendo os meses que mais apresentaram risco em relação às concentrações de elementos inorgânicos quantificados nas amostras de sedimentos, com valores excessivos ultrapassando ao menos 126 vezes o limite máximo de 1. Pb e Zn não apresentaram risco em nenhum mês de coleta.

Além dos contaminantes que podem estar presentes nas águas superficiais, os sedimentos também atuam como reservatórios, sendo assim, são indicadores relevantes de contaminação ambiental em relação à contaminação por elementos inorgânicos. Estes elementos podem ir para os recursos hídricos por meio de escoamento ou efluentes e por processos naturais, desta forma, se acumulam no sedimento e ali permanecem devido à falta de exposição hidrodinâmica para transportá-los para outra área (FADLILLAH et al., 2023). Os sedimentos desempenham funções indispensáveis e são base da cadeia alimentar no ambiente aquática, assim, podem fornecer fontes e histórico de poluição vinda de atividades antrópicas, visto que, o grau de contaminação em uma área pode ser determinado a partir do teor de elementos inorgânicos no sedimento (LIU et al., 2023; WU et al., 2023).

A acumulação de Cd nos sedimentos depende de vários fatores abióticos, além da entrada de contaminantes antropogênicos, onde estes elementos irão servir de fontes

secundárias desses poluentes na água e na biota aquática (KOLAROVA & NAPIÓRKOWSKI, 2021). Os sedimentos contaminados têm múltiplos efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos. A toxicidade do Cd está relacionada ao estresse oxidativo, produção de espécies reativas de oxigênio, aumento da peroxidação lipídica em eritrócitos e diversos outros efeitos em organismos aquáticos (PATRA et al., 2011).

As é um elemento que está presente na composição de muitos agroquímicos (TCHOUNWOU et al., 2012). Este elemento químico tem grande potencial de toxicidade, além de interferir nos processos celulares, modulando a síntese de DNA, expressão gênica, genotoxicidade e muitos outros (TCHOUNWOU et al., 2012). A contaminação do sedimento por As representa graves riscos à biota, sobretudo, aos organismos bentônicos, os quais, vivem em contato direto com o sedimento (ZHANG et al., 2021). A exposição a este químico pode causar muitos efeitos letais e subletais. A exposição ao sedimento contaminado com aproximadamente 130 mg/kg de As ocasionou malformações no aparelho bucal e afetou o desenvolvimento de *Chironomus tentan*, uma espécie de larva de díptero (MARTINEZ et al., 2006).

O Cr é um elemento que em excesso pode ocasionar várias disfunções (KAZEMI et al., 2022). Além disso, Cr é um ingrediente utilizado na composição de agroquímicos que podem ser utilizados na soja (GONÇALVES JUNIOR et al., 2000). Para as plantas, Cr^{+3} e Cr^{+6} não é um elemento essencial, inibindo os processos fotossintéticos e uma ampla gama de outros efeitos, sendo assim, pode afetar gravemente as macrófitas que vivem nos corpos hídricos (CHEN et al., 2022). Uma das rotas de entrada de Cr no ambiente, é via irrigação, onde os produtores podem utilizar águas residuais para irrigar as plantações (CHEN et al., 2022), e assim, este químico é carregado aos corpos hídricos, conseqüentemente, se acumulando no sedimento.

Elementos químicos como o Cu podem alterar as condições do sedimento e se incorporar em organismos filtradores e detritívoros, alcançando concentrações que produzirão efeitos biológicos adversos como alterar o metabolismo da célula, se acumular em órgãos como gônadas, fígado e tecido muscular (TUÑÓN et al., 2022). Altas concentrações de Cu podem estar relacionadas com a produção agrícola, como a utilização de fungicidas (TUÑÓN et al., 2022; KENKO et al., 2023).

No estudo de Rabello et al. (2018), a análise de elementos químicos em sedimentos, pode ser usada para avaliar fontes comuns e níveis de poluição, uma vez que esses poluentes são preferencialmente adsorvidos ou complexados por material particulado em suspensão, e com base em propriedades físico-químicas do ambiente, pode ser precipitado nos sedimentos.

De acordo com a classificação qualitativa proposta por Ferreira et al. (2021), em relação à toxicidade aguda e subletal de organismos sobre alguns elementos inorgânicos, os valores quantificados de Cd neste estudo pode ser classificado como ruim a péssimo (valor mínimo de 11,24 mg/kg e máximo de 96,80 mg/kg neste estudo), Cu classificado como regular (valor mínimo de 45,45 mg/kg e máximo de 146,09 mg/kg neste estudo), Cr de ruim a péssimo (valor mínimo de 585,82 mg/kg e 2170,36 mg/kg neste estudo), Pb ótima (valor mínimo de 3,90 mg/kg e máximo 7,19 mg/kg neste estudo), Zn regular (valor mínimo de 52,26 mg/kg e máximo 152,68 mg/kg neste estudo).

6.4 Avaliação de risco para os contaminantes emergentes nas amostras de água e sedimento

Quanto à avaliação de risco, visto que a legislação brasileira não dispõe de valor máximo permitido para a maioria dos contaminantes emergentes que são detectados e quantificados em diversos compartimentos ambientais, foram utilizados os valores Lowest PNEC's estabelecidos de acordo com a plataforma Norman (NORMAN, 2023).

Para as amostras de água, foi observado risco somente para o inseticida fipronil com $QR > 1,46$ (Tabela 9). Todos os outros contaminantes emergentes quantificados em ao menos uma amostra durante todo o período de coleta, apresentaram $QR < 1$. Quanto ao QR para os contaminantes emergentes quantificados em ao menos uma amostra de sedimento durante todo o período de coleta (Tabela 10), a atrazina ($QR = 11,40$ no P2 em Mar; $QR = 1$ no P3 em Out), fipronil ($QR = 7,05$ no P3 em Out), fipronil sulfona ($RQ = 1,07, 1,92, 1,46$, no P3 em Nov, Fev e Mar, respectivamente) e o bisfenol A ($RQ = 3,02$, no P1 em Fev), foram os contaminantes que apresentaram riscos para a conservação da vida aquática.

Tabela 9. Cálculo do Quociente de Risco (QR) para os contaminantes emergentes quantificados em amostras de água ($\mu\text{g/L}$).

	Meses	Cafeína	Atrazina	2HA	DEA	DIA	Carbendazim	Epoconazol	Fipronil	Fipronil Sulfona	Imidacloprido	Tebuconazol	Bisfenol A
P1	Out	-	0,06	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-	0,01	-
	Dez	0,34	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,04
	Jan	0,50	-	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-	0,01	-
	Fev	0,27	-	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-	-	-
	Mar	-	0,11	0,00	0,2	0,04	-	-	-	-	-	-	-
P2	Out	0,09	0,06	0,00	-	-	-	-	0,66	-	-	-	-
	Nov	0,12	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
	Dez	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
	Jan	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
	Fev	0,44	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mar	-	0,80	0,00	0,21	0,05	-	-	-	-	-	-	-
P3	Out	0,21	0,07	0,00	-	-	0,01	0,00	1,46	0,06	0,54	-	-
	Nov	0,26	0,01	0,00	0,04	-	-	-	-	-	-	0,01	-
	Dez	0,30	0,01	0,00	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,06
	Jan	0,10	0,01	0,00	0,04	-	-	0,00	-	-	-	0,01	-
	Fev	0,28	0,01	0,00	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mar	0,12	0,05	0,00	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-

Valores em negrito e acima de 1 indicam risco para a biota aquática.

- Não foi possível determinar o QR pois os valores estavam abaixo do limite de detecção. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez: Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Tabela 10. Cálculo do Quociente de Risco (QR) para os contaminantes emergentes quantificados nas amostras de sedimento ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	Mês	2,4-D	Atrazina	Epoxiconazol	Fipronil	Fipronil Sulfeto	Fipronil Sulfona	Bisfenol A
P1	Out	0,32	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	0,03	-	-	-	-
	Dez	-	-	-	-	-	-	-
	Jan	-	-	-	-	-	-	0,16
	Fev	-	-	0,02	-	-	-	3,02
	Mar	-	-	-	-	-	-	-
P2	Out	0,35	-	-	-	-	-	-
	Nov	-	-	-	-	-	-	-
	Dez	-	-	0,02	-	-	-	-
	Jan	-	-	0,02	-	-	-	-
	Fev	-	-	0,03	-	-	-	-
	Mar	-	11,40	0,02	-	-	-	-
P3	Out	0,34	1	0,03	7,05	0,33	0,69	-
	Nov	-	0,11	0,02	-	0,81	1,07	-
	Dez	-	-	0,02	-	0,51	-	-
	Jan	-	-	0,02	-	0,40	-	-
	Fev	-	-	0,02	-	0,70	1,92	-
	Mar	-	0,25	0,02	-	0,55	1,46	-

Valores em negrito e acima de 1 indicam risco para a biota aquática.

- Não foi possível determinar o QR pois os valores estavam abaixo do limite de detecção. Out: Outubro; Nov: Novembro; Dez; Dezembro (2021); Jan: Janeiro; Fev: Fevereiro; Mar: Março (2022).

Há diversos estudos mostrando os efeitos adversos do fipronil para muitos organismos não-alvo (CHEVALIER et al., 2015; QU et al., 2016; ARDESHIR et al., 2017; ŠEFČÍKOVÁ et al., 2018; SONG et al., 2021). Com *Daphnia magna*, a exposição crônica a concentrações de 5, 10 e 20 µg/L afetou os organismos, ocasionando a diminuição do comprimento corporal materno e diminuiu o número de neonatos por fêmea, afetando a fecundidade, por fim, indicando alta toxicidade deste composto (MOREIRA et al., 2023). Outro organismo que desenvolve parte do seu ciclo de vida na água, são os girinos (*Silurana tropicalis*), que quando expostos ao fipronil, apresentaram malformações axiais, refletindo no comportamento anormal de natação, e assim, sugerindo teratogenicidade, além do mais, levou a mortalidade nas concentrações de 3,00 a 1,34 mg/L (CL₅₀), demonstrando que o fipronil é altamente tóxico para girinos em fases larvais (SAKA & TADA, 2021). Quanto ao metabólito do fipronil, o fipronil sulfona, pode ser transferido de forma transgeracional, conforme relatado por Xu et al. (2019) que expuseram fêmeas de *D. rerio* ao fipronil, e após o período de exposição de 28 dias, observaram que o fipronil sulfona foi detectado nas gerações F₀ e F₁. Em relação ao risco ecológico, Shi et al. (2023) identificaram risco ecológico do fipronil no rio Yangtze.

A exposição a concentrações de 0,1 a 2 µg/L de atrazina provocou genotoxicidade em *D. rerio*, como formação de micronúcleo, brotamento nuclear, invaginação nuclear, núcleo lobulado e cariólise, demonstrando que estas concentrações apresentam danos à biota aquática (BOTELHO et al., 2015). Entretanto, Huber (1993) relata que mesmo a atrazina sendo potencialmente perigosa, concentrações de até 20 µg/L não ocasionam danos permanentes à biota aquática. Bordin et al. (2023) expuseram embriões de *Rhamdia quelen* a concentrações de 2 e 25 µg/L de atrazina, observando irregularidades axiais como lordose, escoliose, edema pericárdico e outros efeitos subletais.

De acordo com Yamamoto et al. (2001) o bisfenol A tem toxicidade aguda baixa para a biota aquática, no entanto, a contaminação por bisfenol A pode ser um problema ambiental significativo por causa de suas propriedades estrogênicas. Liu et al. (2016b) estudaram concentrações de bisfenol A no sedimento do lago Taihu, China, observando baixo risco relacionado ao bisfenol A (QR < 0,001). No presente estudo, bisfenol A quantificado no sedimento no P1 no mês de Fev, apresentou risco para a biota aquática (QR > 1). Considerando que, logo em seguida, no mês de Mar e as demais coletas e meses,

não foi observado risco ou não foi detectado nas amostras de sedimento, pode ser devido a uma contaminação pontual por bisfenol A.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas amostras de água, Al, Fe e Pb em todos os pontos amostrais estão em desconformidade com a legislação brasileira vigente, além disso, indicaram riscos para a conservação da biota aquática. No que se refere aos contaminantes emergentes presentes nas amostras de água, o fipronil quantificado indicou riscos para a conservação da biota aquática nas três áreas de nascentes.

Nas amostras de sedimentos, as concentrações de As, Cd, Cr e Cu em todos os pontos amostrados e Zn no P2 estão em desconformidade com a legislação vigente, além disso todos apresentaram riscos à biota aquática, exceto o Zn. Os elementos Al e Fe apresentaram valores acima de 300 mg/kg quantificados, entretanto, a legislação vigente não possui valor máximo permitido. Quanto aos contaminantes emergentes presentes nas amostras de sedimentos, foi observado risco à biota para os produtos agrícolas, atrazina, fipronil, fipronil sulfona e para o produto industrial, bisfenol A.

Em relação aos meses de coleta, Out e Nov (2021), Fev e Mar (2022) foram os que apresentaram maiores valores quantificados de elementos inorgânicos e contaminantes emergentes nas amostras de água e sedimento. Destaca-se que Out e Nov são meses em que há manejo da área para o plantio da soja aos arredores das áreas de nascentes. A aplicação de defensivos agrícolas se inicia 30 dias pós emergência da soja, inicialmente usando herbicidas para controle de plantas daninhas, e, posteriormente fungicidas e inseticidas. No período de Fev e Mar é o momento em que há preparo para a colheita da soja e utilização de herbicidas como dessecantes para antecipar o processo de colheita.

Sendo assim, é de grande importância a geração de resultados que indiquem a qualidade da água das nascentes, considerando tanto elementos inorgânicos essenciais para os ecossistemas quanto elementos inorgânicos não essenciais e contaminantes emergentes com potencial impacto ecotoxicológico. Além disso, o monitoramento contínuo destas áreas permite detectar as variações dos múltiplos contaminantes de forma a identificar as fontes de contaminação. Neste contexto, essas informações são essenciais para o desenvolvimento de estratégias de conservação, mitigação e gestão sustentável dos recursos hídricos de forma a manter a saúde e conservação dos ecossistemas aquáticos.

8. REFERÊNCIAS

AKHBARIZADEH, R., MOORE, F., MONTEIRO, C., FERNANDES, J.O., CUNHA, S.C., 2020. Occurrence, trophic transfer, and health risk assessment of bisphenol analogues in seafood from the Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin* 154, 111036. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111036>

ALATTAS, S.G., ZABERMAWI, N.M., BESTAWY, E.E., 2023. Biodegradation of Atrazine Using Selected Marine Bacteria: Possibilities for Treating Pesticide - Contaminated Wastewater. *Journal of King Saud University - Science*, 102721. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102721>

ALEXANDRINO, D.A.M., MUCHA, A.P., ALMEIDA, C.M.R., CARVALHO, M.F., 2020. Microbial degradation of two highly persistent fluorinated fungicides - epoxiconazole and fludioxonil. *Journal of Hazardous Materials* 394, 122545. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122545>

ALLARD, P., COLAIÁCOVO, M.P., 2010. Bisphenol A impairs the double-strand break repair machinery in the germline and causes chromosome abnormalities. *PNAS* 107, 20405-20410. <https://doi.org/10.1073/pnas.1010386107>

ANYANWU, E.D., ONYELE, O.G., 2018. Occurrence and concentration of heavy metals in a rural spring in South-Eastern Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 22, 1473–1478. <https://doi.org/10.4314/jasem.v22i9.19>

ARAI, F.K., GONÇALVES, G.G.G., PEREIRA, S.B., COMUNELLO, É., VITORINO, A.C.T., DANIEL, O., 2010. Espacialização da precipitação e erosividade na Bacia Hidrográfica do Rio Dourados - MS. *Engenharia de Água e Solo* 30, 922-931. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162010000500014>

ARDESHIR, R.A., ZOLGHARNEIN, H., MOVAHEDINIA, A., SALAMAT, N., ZABIHI, E., 2017. Comparison of waterborne and intraperitoneal exposure to fipronil in the Caspian white fish (*Rutilus frisii*) on acute toxicity and histopathology. *Toxicology Reports* 4, 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.06.010>

ASSIS, C.B., BRANCO, G.S., MOREIRA, R.G., PINHEIRO, J.P.S., 2021. Aluminum at environmental concentrations affects the sperm quality of the freshwater teleost *Astyanax altiparanae*: An *in vitro* study. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 243, 108983. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2021.108983>

AZEVEDO, J.C.R., DE MOURA, E.R.R., DOS SANTOS, M.M., 2016. Determinação de pesticidas na água e sedimento do rio Piquiri. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente* 9, 651-671. <http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2016v9n3p651-671>

BACCI, D.L.C., PATACA, E.M., 2008. Educação para a água. *Estudos avançados* 22, 211-226.

BHATT, P., GANGOLA, S., RAMOLA, S., BILAL, M., BHATT, K., HUANG, Y., ZHOU, Z., CHEN, S., 2023. Insights into the toxicity and biodegradation of fipronil in

contaminated environment. *Microbiological Research* 266, 127247. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2022.127247>

BITTENCOURT, M.V.L., 2009. Impactos da agricultura no meio-ambiente: Principais tendências e desafios (Parte 1). *Economia & Tecnologia* 18, 133-146. <http://dx.doi.org/10.5380/ret.v5i3.27144>

BLAHOVA, J., COCILOVO, C., PLHALOVA, L., SVOBODOVA, Z., FAGGIO, C., 2020. Embryotoxicity of atrazine and its degradation products to early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology* 77, 103370. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103370>

BORDIN, E.R., YAMAMOTO, F.Y., MANNES, Y., MUNHOZ, R.C., MUELBERT, J.R.E., DE FREITAS, A.M., CESTARI, M.M., RAMSDORF, W.A., 2023. Sublethal effects of the herbicides atrazine and glyphosate at environmentally relevant concentrations on South American catfish (*Rhamdia quelen*) embryos. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 98, 104057. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.104057>

BRASIL, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) - Resolução nº 357 de 17 março de 2005. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em 27/02/2023

BRASIL, 2012. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) - Resolução nº 454 de 01 novembro de 2012. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=128537>>. Acesso em 27/02/2023.

BROVINI, E.M., DE DEUS, B.C.T., VILAS-BOAS, J.A., QUADRA, G.R., CARVALHO, L., MENDONÇA, R.F., PEREIRA, R.O., CARDOSO, S. J., 2021. Three-bestseller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks. *Science of The Total Environment* 771, 144754. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144754>

BOTELHO, R.G., MONTEIRO, S.H., CHRISTOFOLETTI, C.A., MOURA-ANDRADE, G.C.R., TORNISIELLO, V.L., 2015. Environmentally relevant concentrations of atrazine and ametryne induce micronuclei formation and nuclear abnormalities in erythrocytes of fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 69, 577-585. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0171-6>

CABRAL, D.S., CAMPOS MEDEIROS, L.C., BARBOSA ALVES, B.V., PASSOS, L.S., PEREIRA, T.M., MERÇON, J., CASTHELOGE, V.D., CHIPPARI-GOMES, A.R., 2022. Do iron and manganese affect the health of the estuarine oyster *Crassostrea rhizophorae*? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 268, 107800. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2022.107800>

CALDERÓN-PRECIADO, D., MATAMOROS, V., BAYONA, J.M., 2011. Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of The Total Environment* 412–413, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.057>

CALHEIROS, R.O., TABAI, F.C.V., BOSQUILIA, S.V., CALAMARI, M., 2004. Preservação e recuperação de nascentes (de água e de vida). Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios PCJ-CTRN. Disponível em: <http://saf.cnpqg.embrapa.br/publicacoes/CartilhaNascentes.pdf>. Acesso em: 03/06/2023.

CAPIOTTI, K.M., MENEZES, F.P., NAZARIO, L.R., POHLMANN, J.B., DE OLIVEIRA, G.M.T., FAZENDA, L., BOGO, M.R., BONAN, C.D., DA SILVA, R.S., 2011. Early exposure to caffeine affects gene expression of adenosine receptors, DARPP-32 and BDNF without affecting sensibility and morphology of developing zebrafish (*Danio rerio*). *Neurotoxicology and Teratology* 33, 680-685. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2011.08.010>

CAPRIELLO, T., MONTEIRO, S.M., FÉLIX, L.M., DONIZETTI, A., ALIPERTI, V., FERRANDINO, I., 2021. Apoptosis, oxidative stress and genotoxicity in developing zebrafish after aluminium exposure. *Aquatic Toxicology* 236, 105872. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105872>

CARMO, C.A., ABESSA, D.M.S., MACHADO NETO, J.G., 2011. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da Saúde* 35, 64-70.

CARNEIRO, F.E., GROTT, S.C., ISRAEL, N.G., BITSCHINSKI, D. ABEL, G., ALVES, T.C., DE ALBUQUERQUE, C.A.C., DA SILVA, E.B., DE ALMEIDA, E.A., 2023. Influence of temperature on the biomarker responses of bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*) to 2-hydroxyatrazine exposure. *Aquatic Toxicology* 257, 106468. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106468>

CARTAXO, A.S.B., ALBUQUERQUE, M.V.C., PAULA E SILVA, M.C.C., RODRIGUES, R.M.M., RAMOS, R.O., SÁTIRO, J.R., LOPES, W.S., 2020. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. *Brazilian Journal of Development* 6, 61814-61827. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-559>

CARVALHO, A.C.C., SILVA, B.F., MACHADO, A.A., SANTAROSSA, M.A.S., PAGANINI, W.S., 2022. A ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 27, 845-852. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220210201>

CARVALHO, N.L., BESTER, A.U., MELLO, M.O.B. DE, MELLO, M.B. DE, PEREIRA, E.A., LUCHESE, O.A., 2020. Os efeitos das moléculas de 2,4d, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. *Revista Monografias Ambientais* 19, 1-19. <https://doi.org/10.5902/2236130839624>

CASTRO, T.F.D., DA SILVA SOUZA, J.G., DE CARVALHO, A.F.S., DE LIMA ASSIS, I., PALMIERI, M.J., VIEIRA, L.F.A., MARCUSSI, S., MACHADO, M.R.F., MURGAS, L.D.S., 2018. Anxiety-associated behavior and genotoxicity found in adult *Danio rerio* exposed to tebuconazole-based commercial product. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 62, 140-146. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.06.011>

CELIS-HERNÁNDEZ, O., ONTIVEROS-CUADRAS, JF., WARD, R.D., GIRÓN-GARCÍA, M.P., PÉREZ-CEBALLOS, R.Y., CANALES-DELGADILLO, J. C., ACEVEDO-GRANADOS, IV., SANTIAGO-PÉREZ, S., ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., MERINO-IBARRA, M., 2022. Biogeochemical behaviour of cadmium in sediments and potential biological impact on mangroves under anthropogenic influence: A baseline survey from a protected nature reserve. *Marine Pollution Bulletin* 185, 114260. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114260>

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2012. Arsênio. Ficha de Informação Tecnológica, Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/04/Arsenio.pdf>. Acesso em 23/05/23

CHANG, J., FANG, W., CHEN, L., ZHANG, P., ZHANG, G., ZHANG, H., LIANG, J., WANG, Q., MA, W., 2022. Toxicological effects, environmental behaviors and remediation technologies of herbicide atrazine in soil and sediment: A comprehensive review. *Chemosphere* 307, 136006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136006>

CHEN, F., MA, J., AKHTAR, S., KHAN, Z.I., AHMAD, K., ASHFAQ, A., NAWAZ, H., NADEEM, M., 2022. Assessment of chromium toxicity and potential health implications of agriculturally diversely irrigated food crops in the semi-arid regions of South Asia. *Agricultural Water Management* 272, 107833. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107833>

CHEVALIER, J., HARSCOËT, E., KELLER, M., PANDARD, P., CACHOT, J., GROTE, M., 2015. Exploration of *Daphnia* behavioral effect profiles induced by a broad range of toxicants with different modes of action. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 1760–1769. <https://doi.org/10.1002/etc.2979>

CUNHA, D., MUYLEAERT, S., NASCIMENTO, M., FELIX, L., DE ANDRADE, J.J.D., SILVA, R., BILA, D., DA FONSECA, E.M., 2021. Concentration and toxicity assessment of contaminants in sediments of the Itaipu–Piratininga lagoonal system, Southeastern Brazil. *Regional Studies in Marine Science* 46, 101873. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101873>

CZARNY-KRZYMIŃSKA, K., KRAWCZYK, B., SZCZUKOCKI, D., 2023. Bisphenol A and its substitutes in the aquatic environment: Occurrence and toxicity assessment. *Chemosphere* 315, 137763. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137763>

DA SILVA, A.P., MORAIS, E.R., OLIVEIRA, E.C., GHISI, N.C., 2022. Does exposure to environmental 2,4-dichlorophenoxyacetic acid concentrations increase mortality rate in animals? A meta-analytic review. *Environmental Pollution* 303, 119179. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119179>

D'HAESE, P.C., DOUGLAS, G., VERHULST, A., NEVEN, E., BEHETS, G.J., VERVAET, B.A., FINSTERLE, K., LÜRLING, M., SPEARS, B., 2019. Human health risk associated with the management of phosphorus in freshwaters using lanthanum and aluminium. *Chemosphere* 220, 286-299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.093>

DHANKHAR, N., KUMAR, J., 2023. Impact of increasing pesticides and fertilizers on human health: A review. *Materials Today: Proceedings* xx, xx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.766>

EVANS, R.M., SCHOLZE, M., KORTENKAMP, A., 2015. Examining the feasibility of mixture risk assessment: a case study using a tiered approach with data of 67 pesticides from the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR). *Food Chemical Toxicology* 84, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.08.015>

FADLILLAH, L.N., UTAMI, S., RACHMAWATI, A.A., JAYANTO, G.D., WIDYASTUTI, M., 2023. Ecological risk and source identifications of heavy metals contamination in the water and surface sediments from anthropogenic impacts of urban river, Indonesia. *Heliyon* 9, e15485. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15485>

FARTO, C.D., ATHAYDE JÚNIOR, G.B., SENA, R.F., ROSENHAIM, R., 2021. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina* 18, e6. <https://doi.org/10.21168/rega.v18e6>

FAUCONNIER, M.B., ALBERT, C., TONDREAU, A., MAUMY, L., ROUZIER, R., BONNEAU, C., 2023. Bisphénol A et cancer du sein: état des lieux des connaissances et méta-analyse. *Bulletin du Cancer* 110, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.bulcan.2022.11.011>

FELIPPE, M.F., MAGALHÃES JUNIOR, A.P., 2012. Impactos ambientais macroscópicos e qualidade das águas em nascentes de parques municipais em Belo Horizonte-MG. *Geografias* 8, 08-23.

FÉLIX, L., LOBATO-FREITAS, C., MONTEIRO, S. M., VENÂNCIO, C., 2021. 24-Epibrassinolide modulates the neurodevelopmental outcomes of high caffeine exposure in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Comparative Biochemistry Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 249, 109143. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2021.109143>.

FERREIRA, K.S., RANI-BORGES, B., SANTOS, G.A.M., CARDOSO-SILVA, S., MARQUES DE SÁ, L.R., POMPÊO, M., 2021. Metais nos Sedimentos em Reservatórios: há Toxicidade Potencial? *Sociedade & Natureza* 33, e58794. <https://doi.org/10.14393/SN-v33-2021-58794>

FRANCISCO, L.F.V., DO AMARAL CRISPIM, B., SPÓSITO, J.C.V., SOLÓRZANO, J.C.J., MARAN, N.H., KUMMROW, F., DO NASCIMENTO, V.A., MONTAGNER, C.C., DE OLIVEIRA, K.M.P., BARUFATTI, A., 2019. Metals and emerging contaminants in groundwater and human health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 24581–24594. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05662-5>

GAO, Y., LI, A., ZHANG, W., PANG, S., LIANG, Y., SONG, M., 2023. Assessing the toxicity of bisphenol A and its six alternatives on zebrafish embryo/larvae. *Aquatic Toxicology* 246, 106154. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106154>

GODOY, A.A., KUMMROW, F., PAMPLIN, P.A.Z., 2015. Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride and losartan potassium to *Lemna minor* L. (1753)

individually and in binary mixtures. *Ecotoxicology* 24, 1112–1123. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1455-3>

GOMI, T., SIDLE, R.C., RICHARDSON, J.S., 2002. Understanding processes and downstream linkages of headwater systems. *BioScience* 52, 905-916. [http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568\(2002\)052\[0905:UPADLO\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0905:UPADLO]2.0.CO;2).

GONÇALVES JUNIOR, A.C., LUCHESE, E.B., LENZI, E., 2000. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em Latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. *Química Nova* 23, 173-177.

GUSTAVSSON, M., KREUGER, J., BUNDSCHUH, M., BACKHAUS, T., 2017. Pesticide mixtures in the Swedish streams: environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. *Science of Total Environment* 598, 973–983. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.122>

HANSEN, A.M., TREVIÑO-QUINTANILLA, L.G., MÁRQUEZ-PACHECO, H., VILLADACANELA, M., GONZÁLEZ-MÁRQUEZ, L.C., GUILLÉN-GARCÉS, R.A., HERNÁNDEZ-ANTONIO, A., 2013. Atrazina: un herbicida polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 29, 65-84.

HERNÁNDEZ, A.F., PARRÓN, T., TSATSAKIS, A.M., REQUENA, M., ALARCÓN, R., LÓPEZ-GUARNIDO, O., 2013. Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. *Toxicology* 307, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2012.06.009>

HORTELLANI, M.A., SARKIS, J.E.S., ABESSA, D.M.S., SOUSA, E.C.P.M., 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Química Nova* 31, 10-19. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100003>.

HU, Y., LIN, S., TANG, J., LI, Y., WANG, X., JIANG, Y., ZHANG, H., WANG, B., 2023. Effects of microplastics and lead exposure on gut oxidative stress and intestinal inflammation in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Environmental Pollution* 327, 121528. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121528>

HUANG, Y., HONG, Y., WU, S., YANG, X., HUANG, Q., DONG, Y., XU, D., HUANG, Z., 2023. Prolonged darkness attenuates imidacloprid toxicity through the brain-gut-microbiome axis in zebrafish, *Danio rerio*. *Science of The Total Environment* 881, 163481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163481>.

HUBER, W., 1993. Ecotoxicological relevance of atrazin in aquatic systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1865-1881. <https://doi.org/10.1002/ETC.5620121014>.

HUSSAR, G.J., PARADELA, A.L., JONAS, T.C., SERRA, W., GOMES, J.P.R., PERES, M.R., 2004. Ensaio para a determinação de dosagem tóxica do fungicida tebuconazole (FOLICUR 200 CE) sobre alevinos e juvenis de tilápia (*Tilapia rendalli*) e de pacu (*Piaractus mesopotamicus*). *Engenharia Ambiental* 1, 35-44.

- IM, J., CHATTERJEE, N., CHOI, J., 2019. Genetic, epigenetic, and developmental toxicity of *Chironomus riparius* raised in metal-contaminated field sediments: A multi-generational study with arsenic as a second challenge. *Science of The Total Environment* 672, 789-797. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.013>.
- ISLAM, F., WANG, J., FAROOQ, M.A., KHAN, M.S.S., XU, L., ZHU, J., ZHAO, M., MUÑOS, S., LI, Q.X., ZHOU, W., 2018. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International* 111, 332-351. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>.
- ISLAM, M.A., AMIN, S.M.N., RAHMAN, M.A., JURAIMI, A.S., UDDIN, M.K., BROWN, C.L., ARSHAD, A., 2022. Chronic effects of organic pesticides on the aquatic environment and human health: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 18, 100740. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100740>.
- JANNAT, J. N., MIA, M.Y., JION, M.M.M.F., ISLAM, M.S., ALI, M.M., SIDDIQUE, M.A.B., RAKIB, M.R.J., IBRAHIM, S.M., PAL, S.C., COSTACHE, R., MALAFAIA, G., ISLAM, A.R.M.T., 2023. Pollution trends and ecological risks of heavy metal(loid)s in coastal zones of Bangladesh: A chemometric review. *Marine Pollution Bulletin* 191, 114960. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114960>.
- JANTUNEN, A.P.K., TUIKKA, A., AKKANEN, J., KUKKONEN, J.V.K., 2008. Bioaccumulation of atrazine and chlorpyrifos to *Lumbriculus variegatus* from lake sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71, 860-868. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.01.025>.
- JUCOSKI, G.O., CAMBRAIA, J., RIBEIRO, C., OLIVEIRA, J.A., 2016. EXCESSO de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L. *Revista Ciência Agronômica* 47, 720-728. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20160086>
- KANG, J.H., AASI, D., KATAYAMA, Y., 2007. Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. *Critical Reviews in Toxicology* 37, 607-625. <http://dx.doi.org/10.1080/10408440701493103>.
- KAZEMI, A., ESMAEILBEIGI, M., SAHEBI, Z., ANSARI, A., 2022. Health risk assessment of total chromium in the qanat as historical drinking water supplying system. *Science of The Total Environment* 807, 150795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150795>
- KENKO, D.B.N., NGAMENI, N.T., AWO, M.E., NJIKAM, N.A., DZEMO, W.D., 2023. Does pesticide use in agriculture present a risk to the terrestrial biota? *Science of The Total Environment* 861, 160715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160715>
- KLAASSEN, C.D., LIU, J., DIWAN, B.A., 2009. Metallothionein protection of cadmium toxicity. *Toxicology Applied Pharmacology* 238, 215-220. <https://doi.org/10.1016%2Fj.taap.2009.03.026>
- KOLAROVA, N., NAPIÓRKOWSKI, P., 2021. Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. *Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic*

biota. *Ecohydrology & Hydrobiology* 21, 655-668.
<https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2021.02.002>

KOREKAR, G., KUMAR, A., 2019. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 34715–34733.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06998-8>

KOROŠA, A., BRENČIČ, M., MALI, N., 2020. Estimating the transport parameters of propyphenazone, caffeine and carbamazepine by means of a tracer experiment in a coarse-gravel unsaturated zone. *Water Research* 175, 115680.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115680>

KOVAČIČ, A., MODIĆ, M., HOJNIK, N., ŠTAMPAR, M., GULIN, M.R., NANNOU, C., KORONAIIOU, L.A. HEATH, D., WALSH, J.L. ŽEGURA, B., LAMBROPOULOU, D., CVELBAR, U., HEATH, E., 2023. Degradation and toxicity of bisphenol A and S during cold atmospheric pressure plasma treatment. *Journal of Hazardous Materials* 454, 131478. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131478>

KUMAR, V., PANDITA, S., SETIA, R., 2022. A meta-analysis of potential ecological risk evaluation of heavy metals in sediments and soils. *Gondwana Research* 103, 487-501. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.10.028>

KUMAR, V., SHARMA, A., PANDITA, S., BHARDWAJ, R., THUKRAL, A.K., CERDA, A., 2020. A review of ecological risk assessment and associated health risks with heavy metals in sediment from India. *International Journal of Sediment Research* 35, 516-526. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2020.03.012>

LAU, C., CHRIS LE, X., 2023. Cadmium, chromium, copper, iron, lead, mercury, nickel, and zinc in freshwater fish: Assessing trophic transfer using stable isotope ratios of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$. *Journal of Environmental Sciences* 128, 250-257.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.01.007>

LEAL, M.S., TONELLO, K.C., DIAS, H.C.T., MINGOTI, R., 2017. Caracterização hidroambiental de nascentes. *Ambiente & Água* 12, 146-155.
<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1909>

LESSER, L.E., MORA, A., MOREAU, C., MAHLKNECHT, J., HERNÁNDEZ-ANTONIO, A., RAMÍREZ, A.I., BARRIOS-PIÑA, H., 2018. Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere* 198, 510-521.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>

LI, C., DING, S., MA, X., WANG, Y., SUN, Q., ZHONG, Z., CHEN, M., FAN, X., 2023. Sediment arsenic remediation by submerged macrophytes via root-released O₂ and microbe-mediated arsenic biotransformation. *Journal of Hazardous Materials* 449, 131006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131006>

LI, S., WU, Q., SUN, Q., COFFIN, S., GUI, W., ZHU, G., 2019. Parental exposure to tebuconazole causes thyroid endocrine disruption in zebrafish and developmental toxicity

in offspring. *Aquatic Toxicology* 211, 116-123.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.04.002>

LIU, Z., WANG, Y., ZHU, Z., YANG, E., FENG, X., FU, Z., JIN, Y., 2016a. Atrazine and its main metabolites alter the locomotor activity of larval zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 148, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.007>

LIU, D., LIU, J., GUO, M., XU, H., ZHANG, S., SHI, L., YAO, C., 2016b. Occurrence, distribution, and risk assessment of alkylphenols, bisphenol A, and tetrabromobisphenol A in surface water, suspended particulate matter, and sediment in Taihu Lake and its tributaries. *Marine Pollution Bulletin* 112, 142-150.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.026>

LIU, X., CHEN, Q., ALI, N., ZHANG, J., WANG, M., WANG, Z., 2019. Toxicidade relacionada ao estresse oxidativo único e conjunto de cádmio e chumbo associados a sedimentos em *Bellamyia aeruginosa*. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 24695–24706. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05769-9>

LIU, X., SHENG, Y., LIU, Q., LI, Z., 2023b. Ecological and environmental risks of heavy metals in sediments in Dingzi Bay, South Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin* 188, 114683. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114683>

LONG, Y., SONG, L., SHU, Y., LI, B., PEIJNENBURG, W., ZHENG, C., 2023. Evaluating the spatial and temporal distribution of emerging contaminants in the Pearl River Basin for regulating purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 257, 114918. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114918>

MACHADO, K.C., GRASSI, M.T., VIDAL, C., PESCARA, I.C., JARDIM, W.F. FERNANDES, A.N., SODRÉ, F.F. ALMEIDA, F.V. SANTANA, J.S. CANELA, M.C., NUNES, C.R.O., BICHINHO, K.M., SEVERO, F.J.R., 2016. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of The Total Environment* 572, 138-146.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

MANDAL, K., SINGH, B., JARIYAL, M., GUPTA, V.K., 2014. Bioremediation of fipronil by a *Bacillus firmus* isolate from soil, *Chemosphere* 101, 55-60.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.043>

MANRIQUE, W.G., FIGUEIREDO, M.A.P., MACHADO-NETO, J.G., 2013. Dissipação e risco ambiental do fipronil no meio aquático. *The Biologist* 11, 107-117.

MARASINGHE WADIGE, C.P.M., TAYLOR, A.M., MAHER, W.A. KRIKOWA, F., 2014. Bioavailability and toxicity of zinc from contaminated freshwater sediments: Linking exposure-dose-response relationships of the freshwater bivalve *Hyridella australis* to zinc-spiked sediments. *Aquatic Toxicology* 156, 179-190.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.08.012>

MARINS, K.; LAZZAROTTO, L. M. V.; BOSCHETTI, G.; BERTONCELLO, K. T.; SACHETT, A.; SCHINDLER, M. S. Z.; ZANATTA, L., 2019. Iron and manganese present in underground water promote biochemical, genotoxic, and behavioral alterations

in zebrafish (*Danio rerio*). Environmental Science And Pollution Research 26, 23555-23570. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05621-0>

MARQUES CARDOSO, C. M., VASCONCELOS FEITOSA MAR, N. C., MENDES PEDROZA, M., GAMA VIEIRA, G. E., DINIZ DE OLIVEIRA, J., 2015. Estudo de cromo nas águas e sedimentos de rios localizados na região amazônica do Brasil. Revista AIDIS De Ingeniería Y Ciencias Ambientales. Investigación, Desarrollo Y práctica 8, 397–412.

MARTINEZ, E.A., WOLD, L., MOORE, B.C., SCHAUMLOFFEL, J., DASGUPTA, N., 2006. Morphologic and Growth Responses in *Chironomus tentans* to Arsenic Exposure. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 51, 529–536. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0308-0>

MELO, M.P., CRISPIM, B.A., VIANA, L.F., LIMA, N.A., MELO, E.S.P., NASCIMENTO, V.A., BARUFATTI, A., 2022. Effects of local land use on riparian vegetation, water quality, and *in situ* toxicity. Ambiente & Água 17, 1-17. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2856>

MERMET, J., POUSSEL, E., 1995. ICP emission spectrometers: 1995 analytical figures of merit. Applied spectroscopy, v. 49, p. 12A-18A. <https://doi.org/10.1366%2F0003702953965588>

MICHALCZYK, Z., CHMIEL, S., GŁOWACKI, S., SPOSÓB, J., ZIELIŃSKA, B., 2020. Discharge of the springs of the Lublin Upland and Roztocze. Ecohydrology & Hydrobiology 20, 599-609. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2020.07.003>

MINILLO, A., ISIQUE, W.D., CARDOSO, C.A.L., SÚAREZ, Y.R., 2023. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceutically active compounds in neotropical small basins, Brazil. Acta Limnologica Brasiliensia 35, 00-00. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X7022>

MOHAJANE, C., MANJORO, M., 2022. Sediment-associated heavy metal contamination and potential ecological risk along an urban river in South Africa. Heliyon 8, e12499. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12499>

MONTAGNER, C.C., VIDAL, C., ACAYABA, R.D., 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Química Nova 40, 1094-1110. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MOREIRA, R.A., POLO-CASTELLANO, C., CORDERO-DE-CASTRO, A., DIAS, M.A., PINTO, T.J.S., MONTAGNER, C.C., ESPÍNDOLA, E.L.G., BLASCO, J., ARAÚJO, C.V.M., 2023. Short and long-term exposure to the pesticides fipronil and 2,4-D: Effects on behavior and life history of *Daphnia magna*. Chemosphere 310, 136719. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136719>

MU, H., YANG, X., WANG, K., TANG, D., XU, W., LIU, X., RITSEMA, C.J., GEISSEN, V., 2023. Ecological risk assessment of pesticides on soil biota: An integrated

field-modelling approach. *Chemosphere* 326, 138428.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138428>

NORMAN, 2023. Norman Ecotoxicology System. Disponível em:
<<https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>>. Acesso em: 17/05/2023.

NUGNES, R., RUSSO, C., ORLO, E., LAVORGNA, M., ISIDORI, M., 2023. Imidacloprid: Comparative toxicity, DNA damage, ROS production and risk assessment for aquatic non-target organisms. *Environmental Pollution* 316, 120682.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120682>

PASHAEI, R., DZINGELEVIČIENĖ, R., PUTNA-NIMANE, I., OVERLINGE, D., BŁASZCZYK, A., WALKER, T.R., 2023. Acute toxicity of triclosan, caffeine, nanoplastics, microplastics, and their mixtures on *Daphnia magna*. *Marine Pollution Bulletin* 192, 115113. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115113>

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

PATRA, R.C., RAUTRAY, A.K., SWARUP, D., 2011. Oxidative Stress in Lead and Cadmium Toxicity and Its Amelioration. *Oxidative Stress in Veterinary Medicine* 2011, 1-9. <https://doi.org/10.4061/2011/457327>

PEREIRA, S.B., ALVES SOBRINHO, T., FEDATTO, E., PEIXOTO, P.P.P., BONACINA, R., 2007. Variação temporal do comportamento hidrológico na bacia do Rio Dourados no período de 1973 a 2002. *Engenharia de Água e Solo* 27, 560-568. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162007000300027>

PETEFFI, G.P., FLECK, J.D., KAEL, I.M., ROSA, D.C., ANTUNES, M.V., LINDEN, R., 2019. Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. *Brazilian Journal of Biology* 79, 712-721. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.189752>

PHYU, Y.L., WARNE, M.S.J., LIM, R.P., 2005. The toxicity and bioavailability of atrazine and molinate to *Chironomus tepperi* larvae in laboratory and river water in the presence and absence of sediment. *Chemosphere* 58, 1231-1239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.035>

PINHEIRO, J.P.S., ASSIS, C.B., MUÑOZ-PEÑUELA, M., BARBOSA JÚNIOR, F., CORREIA, T.G., MOREIRA, R.G., 2019. Water temperature and acid pH influence the cytotoxic and genotoxic effects of aluminum in the freshwater teleost *Astyanax altiparanae* (Teleostei: Characidae). *Chemosphere* 220, 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.143>

PINTO, T.J.S., MOREIRA, R.A., FREITAS, J.S.S., DA SILVA, L.C.M., YOSHII, M.P.C., DE PALMA LOPES, L.F., OGURA, A.P., DE MELLO GABRIEL, G.V., ROSA, L.M.T., DO CARMO, J.B., MONTAGNER, C.C., DAAM, M.A., ESPINDOLA, E.L.G., SCHIESARI, L., 2023. Responses of *Chironomus sancticaroli* to the simulation of environmental contamination by sugarcane management practices: Water and sediment

toxicity. *Science of The Total Environment* 857, 159643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159643>

PORTINHO, J.L., NIELSEN, D.L., DARÉ, L., HENRY, R., OLIVEIRA, R.C., BRANCO, C.C.Z., 2018. Mixture of commercial herbicides based on 2,4-D and glyphosate mixture can suppress the emergence of zooplankton from sediments. *Chemosphere* 203, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.156>

PURI, M., GANDHI, K., KUMAR, M.S., 2023. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. *Journal of Environmental Management* 332, 117344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117344>

QU, H., MA, R.X., LIU, D.H., JING, X., WANG, F., ZHOU, Z.Q., WANG, P., 2016. The toxicity, bioaccumulation, elimination, conversion of the enantiomers of fipronil in *Anodonta woodiana*. *Journal of Hazardous Materials* 312, 169-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.063>

RABELLO, M.V.T., CESAR, R.G., CASTILHOS, Z., RODRIGUES, A.P., CAMPOS, T.M.P., WASSERMAN, J.C., POLIVANOV, H., 2018. Risco ecológico potencial por metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ). *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ* 41, 363-374.

R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2020. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna. <http://R-project.org>.

RIBAS, P.P., MATSUMURA, A.T.S., 2009. A química dos agrotóxicos: impacto sobre impacto sobre a saúde do meio ambiente. *Revista Liberato* 10, 149-158.

RIBEIRO, A.C.A., CARVALHO DORES, E.F.G., AMORIM, R.S.S., LOURENCETTI, C., 2012. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. *Química Nova* 36, 284-290. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200015>

RIUS-AYRA, O., BISEROVA-TAHCHIEVA, A., LLORCA-ISERN, N., 2023. Removal of dyes, oils, alcohols, heavy metals and microplastics from water with superhydrophobic materials. *Chemosphere* 311, 137148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137148>

RODRIGUES, A.C.F., 2014. Estudo de variações bioquímicas e genotoxicidade induzidas por mistura de contaminantes em tilápia (*Oreochromis niloticus*), como biomarcadores de contaminação ambiental. Tese (Doutorado em Genética), Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho" - Campus São José do Rio Preto.

RODRIGUES, J.S., CORDEIRO, J., CALAZANS, G.M., CORDEIRO, J.L., GUIMARÃES, J.C.S., 2018. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. *Research, Society and Development* 7, 01-22. <https://doi.org/10.17648/rsd-v7i6.240>

ROHANI, M.F., 2023. Pesticides toxicity in fish: Histopathological and hemato-biochemical aspects – A review. *Emerging Contaminants* 9, 100234. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100234>

ROMAN, Y.E., DE SCHAMPHELAERE, K.A.C., NGUYEN, L.T.H., JANSSEN, C.R., 2007. Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: Sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Science of The Total Environment* 87, 128-140. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.023>

SAKA, M., TADA, N., 2021. Acute and chronic toxicity tests of systemic insecticides, four neonicotinoids and fipronil, using the tadpoles of the western clawed frog *Silurana tropicalis*. *Chemosphere* 270, 129418. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129418>

SANTILLÁN DEIÚ, A., ONDARZA, P.M., MIGLIORANZA, K.S.B., DE LA TORRE, F.R., 2021. Multibiomarker responses and bioaccumulation of fipronil in *Prochilodus lineatus* exposed to spiked sediments: Oxidative stress and antioxidant defenses. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 177, 104876. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2021.104876>

SANTOS, M.O., MELO, S.M., 2017. Influência do uso e ocupação do solo na qualidade da água de nascentes - Macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores. *Journal of Environmental Analysis and Progress* 2, 36-43. <http://dx.doi.org/10.24221/jeap.2.1.2017.1029.36-43>

SCHIFER, T.S., BOGUSZ JUNIOR, S., MONTANO, M.A.E., 2005. Aspectos toxicológicos do chumbo. *Informa* 17, 67-72.

SCHWANTES, D., GONÇALVES JUNIOR, A.C., MANFRIN, J., CAMPAGNOLO, M.A., ZIMMERMANN, J., CONRADI JUNIOR, E., BERTOLDO, D.C., 2021. Distribution of heavy metals in sediments and their bioaccumulation on benthic macroinvertebrates in a tropical Brazilian watershed. *Ecological Engineering* 163, 106194. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2021.106194>

SCORZA JÚNIOR, R.P., LANA, J.T.O., SILVA, G.B.S., LOEBMANN, D.G.S.W., ALMEIDA, E.G., 2021. Resíduos de Agrotóxicos em Águas do Rio Dourados, Mato Grosso do Sul. Embrapa Agropecuária Oeste. Boletim de pesquisa e desenvolvimento.

SCORZA JÚNIOR, R.P., 2023. Rio Dourados – Ano: 2022. Monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em Mato Grosso do Sul. Embrapa Agropecuária Oeste. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/doc/1153236/1/Monit-2-2023.pdf>. Acesso em 03/06/2023.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS/INSTITUTO DE MEIO AMBIENTE PANTANAL - SEMA, 2005. Bacia Hidrográfica do Rio Dourados – Relatório de qualidade das águas superficiais. Disponível em: https://www.imasul.ms.gov.br/wp-content/uploads/2015/12/relatorio_dourados_1999-2004.pdf. Acesso em: 19/05/2023.

ŠEFČÍKOVÁ, Z., BABELOVÁ, J., ČIKOŠ, Š., KOVAŘÍKOVÁ, V., BURKUŠ, J., ŠPIRKOVÁ, A., KOPPEL, J., FABIAN, D., 2018. Fipronil causes toxicity in mouse preimplantation embryos. *Toxicology* 410, 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2018.08.008>

SEMADESC, 2023. Carta de conjuntura da agropecuária. Secretaria de Meio Ambiente, Desenvolvimento, Ciência, Tecnologia e Inovação. Disponível em: <https://www.semadesc.ms.gov.br/wp-content/uploads/2023/05/202303_CARTA_CONJUNTURA_AGROPECUARIA.pdf>. Acesso em 09/06/2023.

SHARMA, A., KUMAR, N., MUDHOO, A., GARG, V.K., 2022. Phytobiomass-based nanoadsorbents for sequestration of aquatic emerging contaminants: An Overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11, 109506. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109506>

SHI, Y., WAN, Y., WANG, Y., LI, Y., XU, S., XIA, W., 2023. Fipronil and its transformation products in the Yangtze River: Assessment for ecological risk and human exposure. *Chemosphere* 320, 138092. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138092>

SILBERSCHMIDT FREITAS, J., DA SILVA PINTO, T.J., CARDOSO YOSHII, M.P., CONCEIÇÃO MENEZES DA SILVA, L., DE PALMA LOPES, L.F., PRETTI OGURA, A., GIROTTO, L., MONTAGNER, C.C., DE OLIVEIRA GONÇALVES ALHO, L., CASTELHANO GEBARA, R., SCHIESARI, L., GAETA ESPÍNDOLA, E.L., 2022. Realistic exposure to fipronil, 2,4-D, vinasse and their mixtures impair larval amphibian physiology. *Environmental Pollution* 299, 118894. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118894>

SILVA, M.B., ANJOS, L.H.C., PEREIRA, M.G., SCHIAVO, J.A., COOPER, M., CAVASSANI, R.S., 2017. Soils in the karst landscape of Bodoquena plateau in cerrado region of Brazil. *CATENA* 154, 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.02.022>

SONG, X., WANG, X., LIAO, G., PAN, Y., QIAN, Y., QIU, J., 2021. Toxic effects of fipronil and its metabolites on PC12 cell metabolism. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 224, 112677. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112677>

SPOSITO, J.C.V., MONTAGNER, C.C., CASADO, M., NAVARRO-MARTÍN, L., JUT SOLÓRZANO, J.C., PIÑA, B., GRISOLIA, A.B., 2018. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere* 209, 696-704. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>

TARAFDAR, A., SIROHI, R., BALAKUMARAN, P.A., RESHMY, R. MADHAVAN, A., SINDHU, R., BINOD, P., KUMAR, Y., KUMAR, D., SIM, S.J., 2022. The hazardous threat of Bisphenol A: Toxicity, detection and remediation. *Journal of Hazardous Materials* 423, 127097. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127097>

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., SUTTON, D. J., 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

THIT, A., BANTA, G.T., SELCK, H., 2015. Bioaccumulation, subcellular distribution and toxicity of sediment-associated copper in the ragworm *Nereis diversicolor*: The

relative importance of aqueous copper, copper oxide nanoparticles and microparticles. *Environmental Pollution* 202, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.025>

TUÑÓN, O., CHANG, J.C., CARNEIRO, D., LEONE, O., GOTI, I., GÓMEZ H, J.A., 2022. Impacto del cobre (Cu) y cadmio (Cd) en sedimento del Estero Farfán, Golfo de Montijo, Panamá. *Tecnociência* 24, 22-44.

UECHI, D.A., GABAS, S.G., LASTORIA, G., 2017. Análise de metais pesados no Sistema Aquífero Bauru em Mato Grosso do Sul. *Engenharia Sanitária Ambiental* 22, 155-16. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016142430>

USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2023. Chromium in drinking water. Disponível em: <https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>. Acesso em: 23/05/23

VAN DER KAMP, G., 1995. The hydrogeology of springs in relation to the biodiversity of spring fauna: A review. *Journal of the Kansas Entomological Society* 68, 4-17.

VIANA, L.F., CRISPIM, B.A., SPOSITO, J.C.V., MELO, M.P., FRANCISCO, L.F.V., NASCIMENTO, V.A., BARUFATTI, A., 2021. High iron content in river waters: environmental risks for aquatic biota and human health. *Ambiente & Água* 16. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2751>

VIANA, L.F., CRISPIM, B.A., KUMMROW, F., NASCIMENTO, V.A., MELO, E.S.P., LIMA, N.A., BARUFATTI, A., 2022. Bioaccumulation, genotoxicity, and risks to native fish species from inorganic contaminants in the Pantanal Sul-Mato-Grossense, Brazil. *Environmental Pollution* 314, 120204. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120204>

VIANA, L.F., KUMMROW, F., CARDOSO, C.A.L., LIMA, N.A., CRISPIM, B.A., BARUFATTI, A., FLORENTINO, A.C., 2023. Metal bioaccumulation in fish from the Araguari River (Amazon biome) and human health risks from fish consumption. *Environmental Science and Pollution Research* 30, 4111-4122. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22457-3>

VIANNA, R.C., VIANNA JUNIOR, C.C., VIANNA, R.C., 2005. Os recursos de água doce no mundo – situação, normatização e perspectiva. *Juris* 11, 247-269.

VAREDA, J.P., VALENTE, A.J.M.M DURÃES, L., 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management* 246, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>

VON FUMETTI, S., BLATTNER, L., 2016. Faunistic assemblages of natural springs in different areas in the Swiss National Park: a small-scale comparison. *Hydrobiologia* 793, 175-184. <http://dx.doi.org/10.1007/s10750-016-2788-5>

VIVIEN, R., CASADO-MARTÍNEZ, C., LAFONT, M., FERRARI, B.J., 2020. Effect thresholds of metals in stream sediments based on *in situ* oligochaete communities. *Environments* 7, 31. <https://doi.org/10.3390/environments7040031>

- WANG, C., LU, Y., SUN, B., ZHANG, M., WANG, R., LI, X., MAO, R., CAO, Z., SONG, S., 2022b. Contamination, transport, and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products in a large irrigation region. *Science of The Total Environment* 851, 158179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158179>
- WANG, F., CHEN, H., LIAN, J., FU, Z., NIE, Y., 2020. Seasonal recharge of spring and stream waters in a karst catchment revealed by isotopic and hydrochemical analyses. *Journal of Hydrology* 591, 125595. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125595>
- WANG, Y., CHEN, C., YANG, G., WANG, X., WANG, Q., WENG, H., ZHANG, Z., QIAN, Y., 2022a. Combined lethal toxicity, biochemical responses, and gene expression variations induced by tebuconazole, bifenthrin and their mixture in zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 230, 113116. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113116>
- WANG, Y., YUAN, X., ZHOU, R., BU, Y., WANG, D., 2023. Combinational exposure to hydroxyatrazine increases neurotoxicity of polystyrene nanoparticles on *Caenorhabditis elegans*. *Science of The Total Environment* 880, 163283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163283>
- WHO, 2001. Arsenic and arsenic compounds (Environmental health criteria 224), 2nd ed. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.
- WOHL, E., 2007. The significance of small streams. *Frontiers of Earth Science* 11, 447–456. <https://doi.org/10.1007/s11707-017-0647-y>
- WU, Z., LIU L., ZHANG, X., JIANG, S., GAO, J., ZHANG, S., 2023. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments along the Weihai coast, China. *Marine Pollution Bulletin* 190, 114885. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114885>
- XU, C., NIU, L., LIU, J., SUN, X., ZHANG, C., YE, J., LIU, W., 2019. Maternal exposure to fipronil results in sulfone metabolite enrichment and transgenerational toxicity in zebrafish offspring: Indication for an overlooked risk in maternal transfer? *Environmental Pollution* 246, 876-884. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.096>
- XU, F., WANG, Y., CHEN, X., LIANG, L., ZHANG, Y., ZHANG, F., ZHANG, T., 2022. Assessing the environmental risk and mobility of cobalt in sediment near nonferrous metal mines with risk assessment indexes and the diffusive gradients in thin films (DGT) technique. *Environmental Research* 212, Part C, 113456. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113456>
- XUE, P., LIU, X., JIA, H., YUAN, H., LIU, B., ZHANG, J., HE, Z., 2022. Environmental behavior of the chiral fungicide epoxiconazole in earthworm-soil system: Enantioselective enrichment, degradation kinetics, chiral metabolite identification, and biotransformation mechanism. *Environment International* 167, 107442. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107442>
- YAMAMOTO, T., YASUHARA, A., SHIRAIISHI, H., NAKASUGI, O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42, 415-418. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00079-5)

YANG, L., GUO, M., XIN, C., REN, X., WANG, L., LIU, Y., 2021. Comparison of trace element concentrations in freshwater fish and marine fish consumed in Shandong Province, China, and their potential risks to human health. *Marine Pollution Bulletin* 165, 112114. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112114>

ZAMORA-LEDEZMA, C., NEGRETE-BOLAGAY, D., FIGUEROA, F., ZAMORA-LEDEZMA, E., NI, M., ALEXIS, F., GUERRERO, V.H., 2021. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation* 22, 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>

ZHANG, W., XIONG, H., ZHANG, J., WANG, W.X., 2021. Transfer and bioavailability of inorganic and organic arsenic in sediment-water-biota microcosm. *Aquatic Toxicology* 232, 105763. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105763>

ZHOU, L., LI, S., LI, F., 2022. Damage and elimination of soil and water antibiotic and heavy metal pollution caused by livestock husbandry. *Environmental Research* 215, 114188. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114188>

ZHOU, T., GUO, T., WANG, Y., WANG, A., ZHANG, M., 2023. Carbendazim: Ecological risks, toxicities, degradation pathways and potential risks to human health. *Chemosphere* 314, 137723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137723>