

ESTUDO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO MAROMBAS (SC/BRASIL), UTILIZANDO PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOENSAIOS

Beatriz Garcia Mendes¹
Dilma Budziak¹
Joni Stolberg¹
Zilma Isabel Peixer¹
Juliana Bastos Dalmarco²
Edesio Luiz Simionatto²
Rozangela Curi Pedrosa³
Karina Bettega Felipe³
Juliano Ogawa¹
Camilo Pegoraro¹
Larissa Scheffer¹
Marcos Renan Besen¹
Leonardo Jonathan G. Gomes de Oliveira¹
Reginaldo Geremias¹

RESUMO

O presente trabalho propôs realizar estudos preliminares de avaliação da qualidade das águas do Rio Marombas (SC-Brasil), utilizando parâmetros físico-químicos e bioensaios. Amostras de águas do Rio Marombas foram coletadas em 3 pontos e realizada a determinação de pH, oxigênio dissolvido (OD), análise de agroquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), compostos orgânicos voláteis (COV's) e bifenilas policloradas (PCB's). Foram executados ensaios de toxicidade aguda (CL₅₀) em microcrustáceos *Artemia* sp. e de fitotoxicidade em *Allium cepa* L. avaliada pela inibição de crescimento e peso de raízes e pelos biomarcadores de estresse oxidativo glutatona reduzida (GSH) e peroxidação lipídica. Os resultados dos parâmetros físico-químicos indicaram que os valores de pH estiveram compatíveis com padrões previstos pela legislação. Foi constatada a presença dos agroquímicos metomil nos Pontos 1 e 2 e metconazol no Ponto 1. Os bioensaios revelaram que não houve toxicidade em *Artemia* sp. e ausência de

¹ Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Campus Curitibanos, Curso de Ciências Rurais.

² Fundação Universidade de Blumenau – FURB, IPTB – Depto. de Química, Lab. de Cromatografia.

³ Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Depto. de Bioquímica.

inibição de crescimento e peso de raízes em *Allium cepa* L. A concentração de GSH estava significativamente aumentada no Ponto 3 quando comparada ao Ponto 1 e ao controle negativo. Não foi observada diferença significativa na avaliação de peroxidação lipídica entre os diferentes grupos. Esses resultados indicam que as águas do Rio Marombas podem estar sendo contaminadas por agroquímicos, sugerindo a necessidade de implementação de sistema de monitoramento periódico de sua qualidade.

Palavras-chave: rio Marombas, parâmetros físico-químicos, bioensaios

ABSTRACT

Study of water quality from the Marombas river (SC/Brazil) using the physicochemical parameters and bioassays. The present study proposed preliminary studies assessing the quality of water from the river Marombas (SC-Brazil) using the physicochemical parameters and bioassays. Samples of water from Marombas river were collected at three points and it was determined the pH, dissolved oxygen (DO), concentration of agrochemicals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), volatile organic compounds (VOC's) and polychlorinated biphenyls (PCB's). Acute toxicity tests (LC_{50}) were carried out in microcrustaceans *Artemia* sp. and phytotoxicity tests in *Allium cepa* L. assessed through the inhibition of growth and weight of roots and by biomarkers of oxidative stress reduced glutathione (GSH) and lipid peroxidation. The results of physicochemical parameters indicated that the pH values were consistent with standards established by the legislation. It could be observed the presence of the agrochemicals methomyl in Points 1 and 2 and metconazole in Point 1. The bioassays showed absence of the acute toxicity in *Artemia* sp. and there was no inhibition of growth and weight of roots in *Allium cepa* L. The concentration of GSH was significantly increased ($P < 0.05$) in Point 3 when compared to Point 1 and the negative control. No significant difference could be observed in the evaluation of lipid peroxidation between different groups. These results demonstrate that the water of the Marombas river is contaminated by agrochemicals, suggesting the necessity of implementing a system of monitoring its quality.

Key words: Marombas river, physicochemical parameters, bioassays

INTRODUÇÃO

A água é um recurso finito fundamental para a manutenção da vida no planeta e para as diferentes atividades humanas. Além da disponibilidade em quantidade suficiente, precisa atender a requisitos de qualidade em termos de parâmetros físicos,

químicos e biológicos necessários aos múltiplos usos como o abastecimento público, dessedentação de animais, irrigação, produção industrial, proteção de comunidades aquáticas, entre outros (CONAMA, 2005). A fonte de água mais abundante e de fácil acesso na natureza são os rios. Eles constituem sistemas naturais com importância ecológica, social e econômica cujas características resultam da influência do clima, geologia, fisiografia, vegetação, entre outros. As atividades antrópicas podem alterar aspectos da qualidade das águas, comprometendo a biota e restringindo os possíveis usos do recurso hídrico (Merten e Minella, 2002). Essas alterações podem ser decorrentes da contaminação por diversas classes de compostos químicos, incluindo carbamatos, fungicidas, herbicidas, organoclorados, organofosforados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), compostos orgânicos voláteis (COV's), bifenilas policloradas (PCB's), etc (Scribner *et al.*, 2000; Ross, 2004; Ray e Ghosh, 2006; Leff e Fierer, 2008; Arias *et al.*, 2009; Komárek *et al.*, 2010). Esses compostos são potencialmente tóxicos para os organismos vivos, sendo capazes de interferir na expectativa de vida, no crescimento, na fisiologia, na reprodução, entre outros efeitos (Garcia, 2001). Dentre os ambientes hídricos passíveis de contaminação está a sub-bacia do Rio Marombas, a qual pertence à Região Hidrográfica 4 (RH4), estando localizada no planalto serrano do Estado de Santa Catarina, sul do Brasil. O Rio Marombas é um dos seus principais mananciais hídricos, possuindo uma extensão de aproximadamente 145 km, com 14.989 km² de área de drenagem, sendo utilizado como fonte de abastecimento público (MMA, 2006). Na região, as principais atividades econômicas são a agricultura, a pecuária, além de indústrias da madeira e produção de papel e celulose. Nessas atividades, é frequente a utilização de inseticidas, fungicidas, herbicidas, preservantes de madeira como também a geração de resíduos industriais (Santa Catarina, 2003; Stanko e Angus, 2006; Rosa *et al.*, 2010). Muito embora o Rio Marombas esteja sujeito à contaminação por agroquímicos, efluentes industriais e domésticos, ainda são poucos os estudos da qualidade de suas águas. Nesse contexto, a avaliação de parâmetros físico-químicos como pH, oxigênio dissolvido (OD), Demanda Química de Oxigênio (DQO), demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), análise de compostos orgânicos potencialmente tóxicos e comparação com padrões de referência é de grande relevância para a avaliação da qualidade de águas de rios (CONAMA, 2005). Ensaio de toxicidade em organismos bioindicadores têm sido amplamente empregados para avaliação da qualidade de diferentes compartimentos ambientais, incluindo mananciais hídricos (Saurabh *et al.*, 2005; Svensson, 2005). Ensaio de toxicidade aguda em microcrustáceos

Artemia sp. têm sido utilizados internacionalmente por apresentarem vantagens como grande potencial reprodutivo, fácil aquisição no mercado e manutenção em laboratório, cistos de fácil eclosão e boa reprodutividade dos testes (Silva, 2002). Testes em fitotoxicidade em *Allium cepa* L. (cebola) também têm sido recomendados, pois podem ser avaliados diversos parâmetros fitotóxicos, tais como bioacúmulo de contaminantes em diferentes tecidos (raízes, folhas e bulbos), inibição de crescimento de raízes, perda de biomassa, além de biomarcadores de estresse oxidativo como peroxidação lipídica, carbonilação de proteínas, glutatona reduzida (GSH), atividade da catalase (CAT) e superóxido dismutase (SOD) (Fatima e Ahmad, 2005; Fiskesjö, 2006; Geremias, 2008). Dessa forma, tais organismos bioindicadores podem ser utilizados como ferramentas de avaliação da qualidade das águas do Rio Marombas. Portanto, aliando-se o monitoramento físico-químico com bioensaios pode-se ter uma melhor caracterização ecotoxicológica do rio em estudo. Nesse sentido, este trabalho propôs realizar estudos preliminares de avaliação da qualidade das águas do Rio Marombas, empregando parâmetros físico-químicos e ensaios toxicológicos em organismos bioindicadores.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta de Amostras de Águas do Rio Marombas

Amostras de águas (4 L) foram coletadas ao longo do Rio Marombas (SC/Brasil) em 3 diferentes pontos (Figura 1). O Ponto 1 (27°17'40,87''S e 50°11'8,27''W) corresponde à proximidade da nascente do rio, localizada no município de São Cristóvão do Sul/SC. O ponto 2 (27°12'25,63''S e 50°37'56,94''W) corresponde ao intermédio do rio, localizado no município de Curitiba/SC. O ponto 3 (27°19'0,20''S e 50°45'46,33''W) corresponde à proximidade do final do rio, localizado no município de Brunópolis/SC. As amostras para a determinação dos parâmetros físico-químicos foram coletadas em frascos de borosilicato e para os bioensaios em frascos de polietileno, sendo acondicionadas sob refrigeração (4°C), por um período não superior a 30 dias ou até a realização dos experimentos.

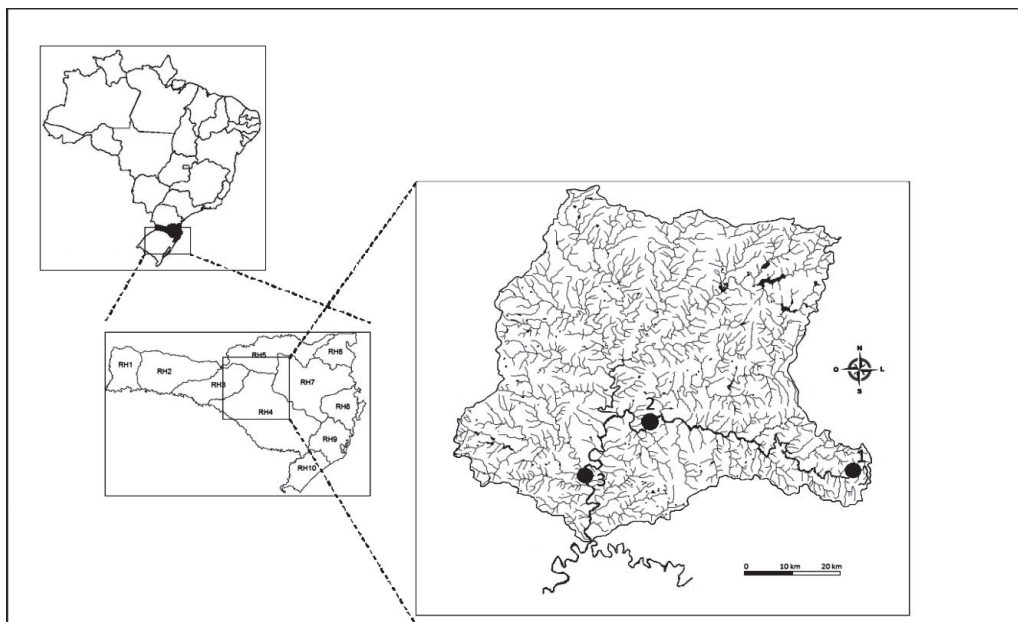


Figura 1. Pontos de coleta das águas do Rio Marombas/SC.

Parâmetros Físico-químicos das Águas do Rio Marombas

Os valores de pH foram determinados por potenciometria, usando pHmetro Lutron, modelo pH 206. A determinação de Oxigênio Dissolvido (OD) foi efetuada utilizando uma sonda amperométrica da Lutron, modelo SP1102. As análises cromatográficas para carbamatos e herbicidas foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE), Varian Pro-Star 310, com detecção por UV, e utilizando coluna C18 para a separação dos compostos. Para carbamatos, a mistura de solventes utilizada na eluição foi, inicialmente, 18% CH₃CN:82% H₂O, com gradiente até 15 minutos de 65% CH₃CN:35% H₂O e um gradiente de 15 a 20 minutos até 100% de CH₃CN. O fluxo utilizado foi de 2 mL min⁻¹ e a leitura realizada a 214 nm. Para herbicidas, a mistura de solventes utilizada na eluição foi, inicialmente, 30% CH₃CN : 70% H₂O até 3 minutos, um gradiente de 3 a 25 minutos até 100% de CH₃CN, e um período isocrático de 25 a 30 minutos com 100% de CH₃CN, sendo o fluxo utilizado de 1 mL min⁻¹ e a leitura realizada em 214 nm. As análises para HPA's, COV's, PCB's, organoclorados e organofosforados foram realizadas em um Cromatógrafo Gasoso Varian CP3800, acoplado a um Espectrômetro de Massa Varian Saturn 2000. Todas as separações foram realizadas em coluna capilar OV5 (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura de filme; OV Specialty Chemical, Marietta,

OH). Hélio ultra puro foi usado como gás carreador e *make-up* (auxiliar) com fluxo constante de 1 mL min⁻¹. As programações de temperatura foram diferentes para cada classe de compostos, sendo: HPA's: 100°C (2 min), 15°C min⁻¹ até 270°C (22 min); COV's: 40°C (5 min), 5°C min⁻¹ até 165°C; PCB's: 40°C (0,4 min), 15°C min⁻¹ até 270°C (25 min); organoclorados e organofosforados: 80°C (2 min), 10°C min⁻¹ até 250°C (11 min). Em todas as análises, as temperaturas do injetor foram fixadas em 250°C. A determinação das diferentes classes de compostos orgânicos foi realizada seguindo protocolos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e da Organização Internacional para Padronização (ISO).

Ensaio de Toxicidade

O ensaio de toxicidade aguda em *Artemia* sp. foi executado de acordo com Meyer *et al.* (1982), com algumas modificações. Cistos do microcrustáceo *Artemia* sp. (50 mg) foram colocados em 100 mL de solução salina a 2%, durante 24 horas, na temperatura aproximada de 37°C, sob aeração e ao abrigo da luz para a eclosão em náupilos. Os náupilos (n= 10) foram expostos a 2 mL de diluições seriadas com as águas do rio coletadas nos 3 pontos, em placas multipoços, por 24 horas, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Foi utilizada solução salina a 2% como controle negativo e para a preparação das amostras. Ao final da exposição, foi determinada a concentração letal média (CL₅₀), definida como a concentração na qual ocorre a mortalidade em 50% dos organismos bioindicadores (Svensson *et al.*, 2005); para tanto, foi empregado o método matemático *Trimmed Spearman-Kärber*, utilizando-se o programa Probitos[®].

O teste de fitotoxicidade em *Allium cepa* L. foi executado de acordo com Fiskesjö (1988), com modificações. Indivíduos de *A. cepa*, obtidos a partir de fontes comerciais, tiveram suas raízes retiradas, e os bulbos (n= 6) expostos a 50 mL das amostras coletadas nos 3 pontos, em tubos Falcon, por 7 dias, em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Foi utilizada água mineral como controle negativo. As amostras foram reabastecidas diariamente. Após a exposição, a fitotoxicidade foi avaliada através da determinação do comprimento e do peso médio das novas raízes crescidas, sendo os valores obtidos comparados entre os grupos expostos e o controle negativo. Também foram avaliados os biomarcadores de estresse oxidativo glutaciona reduzida (GSH) e de peroxidação lipídica em bulbos de *Allium cepa* L. A concentração de glutaciona reduzida (GSH) foi determinada mediante a reação do ácido 2-nitrobenzóico (DTNB), com grupamentos tióis, o qual forma o ânion tiolato (TNB) de cor amarela, mensurável espectrofotometricamente em 412nm, conforme método proposto por Beutler *et al.* (1975). A peroxidação lipídica em membranas

biológicas foi avaliada mediante a determinação da concentração de espécies que reagem com o ácido tiobarbitúrico (TBARS), a qual é medida em 535 nm, conforme proposto por Bird e Draper (1984).

Os resultados do teste de fitotoxicidade foram submetidos à análise de variância (ANOVA) complementada pelo *Student-Newman Keuls* (SNK) e Bonferroni *post-hoc* testes. As análises foram conduzidas usando *software GraphPad Prism 5.0* (GraphPad Inc. San Diego, California, U.S.A.), assumindo um nível de significância de $p < 0,05$. Todos os resultados foram expressos em média \pm DP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na avaliação do pH e no oxigênio dissolvido nas águas do Rio Marombas e os valores de referência previstos pela Resolução N. 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estão apresentados na tabela 1. Essa normativa dispõe sobre a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais e estabelece os valores de referência de diversos parâmetros físico-químicos (CONAMA, 2005). Os valores de pH medidos nos 3 pontos de coleta no Rio Marombas variaram de 7,4 a 7,6 e de OD de 6,1 a 7,4 mg L⁻¹, demonstrando que esses valores obtidos estão de acordo com padrões estabelecidos pela Resolução. Esses resultados são relevantes, uma vez que a avaliação de tais parâmetros físico-químicos constitui um importante indicador de qualidade de mananciais hídricos.

Tabela 1. Valores de pH e oxigênio dissolvido (OD) das águas coletadas no Rio Marombas e valores de referência do CONAMA.

Parâmetros	Rio Marombas			CONAMA ¹
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	
pH	7,6	7,5	7,4	6,0 a 9,0
OD (mg L ⁻¹)	7,4	6,1	6,2	> 5,0

¹ Valores de referência para água doce de Classe 2.

Nos resultados da análise de compostos orgânicos potencialmente tóxicos, realizada através de ensaios cromatográficos, observou-se que as concentrações de organoclorados e organofosforados estiveram abaixo do limite de detecção dos métodos de análises empregados (Tabela 2). Isso também foi observado com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos orgânicos voláteis e bifenilas policloradas nos 3 pontos de coletas (Tabela 3). Porém, verificou-se a presença do

inseticida metomil (carbamato) nas águas coletadas nos Pontos 1 e 2 e do fungicida metconazol (triazol) no ponto 1. Os demais carbamatos, fungicidas e herbicidas investigados não foram detectados pelos métodos propostos.

O metomil [IUPAC: S-metil-N-(metilcarbamoiloxi)tioacetimidato] é um dos integrantes das classes dos carbamatos com alta solubilidade em água (54,7 g L⁻¹; 25°C) e baixo coeficiente de partição octanol/água ($K_{ow} = 1,24$) (Litchfield, 1996). No Brasil, esse agroquímico é utilizado como inseticida e acaricida, sendo empregado na aplicação foliar nas culturas de algodão, batata, brócolis, couve, milho, repolho, soja, tomate e trigo (ANVISA, 2011a). A contaminação por metomil em corpos d'água, via terrestre por escoamento superficial ou lixiviação, não ocorre frequentemente, porém águas superficiais próximas das culturas podem ser diretamente atingidas (Pereira e Gonçalves, 2007). A Organização Mundial de Saúde (OMS) classifica o metomil como altamente perigoso (Litchfield, 1996; Who, 2009).

O metconazol [IUPAC: (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-clorobenzil)-2,2-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol] pertence à classe dos triazóis, apresenta baixa solubilidade em meio aquoso (30,4 mg L⁻¹, 20°C) e alto coeficiente de partição octanol/água ($K_{ow} = 7,08 \cdot 10^3$). No Brasil, é empregado como fungicida em culturas de algodão, amendoim, soja, alho, amendoim, batata, café, cebola, cenoura, crisântemo, feijão, feijão-vagem, melancia, melão, morango, pimentão, rosa, soja, tomate, trigo e uva (ANVISA, 2011b). A OMS classifica o metconazol como altamente perigoso (Scherm *et al.*, 2009; Who, 2009).

A literatura tem descrito diversos efeitos tóxicos promovidos pela exposição e pelo bioacúmulo ao metomil e metconazol, dentre os quais alterações bioquímicas e hematológicas, inibição da acetilcolinesterase, hipotonia, diarreia, miose, além de distúrbios nos sistemas reprodutivo, respiratório, gastrointestinal e cardiovascular, coma e até a morte (Jarlet *et al.*, 2000; Ecobichon, 2001; Padilla *et al.*, 2007; Garg *et al.*, 2009; Shalaby *et al.*, 2010).

Portanto, a presença desses agroquímicos no Rio Marombas representa um risco potencial para a biota aquática e para as populações humanas que utilizam suas águas para o consumo.

Tabela 2. Concentração de agroquímicos nas águas do Rio Marombas.

Classes	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Carbamatos			
Metomil	1,75	3,08	< 0,5
Outros: Aldicarbe sulfóxido; Aldicarbe sulfona; Oxamil; 3-hidroxi-carbofurano; Alicarbe; Propoxur; Carbofurano; Carbaril; Metiocarbe.	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fungicidas/Herbicidas			
Metconazol	4,98	< 0,1	< 0,1
Outros: Atrazina; Metalaxil-M; Diurom; Azoxistrobina; Tebuconazol; Metconal; Cialotrina.	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Organoclorados			
α -HCH; β HCH; γ -HCH; δ -HCH; Heptacloro; Aldrin; Heptacloro epóxido isômero B; α -Clordano; γ -Clordano; Endossulfam I; 4,4'-DDE; Dieldrin; Endrin; Endossulfam II; 4,4'-DDD; Endrin aldeído; Endossulfam sulfato; 4,4'-DDT; Endrin cetona; Metoxicloro.	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Organofosforados			
o,o,o-trietilfosforotioato; Tionazina; Sulfotep; Forato; Dimetoato; Dissulfotom; Parationa metílica; Parationa etílica; Famphur.	< 0,5	< 0,5	< 0,5

*HCH: hexaclorocicloexano; DDT: diclorodifeniltricloroetano;
 DDD: diclorodifenildicloroetano; DDE: diclorodifenildicloroetano.

Tabela 3. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), compostos orgânicos voláteis (COV's) e bifenilas policloradas (PCB's) nas águas do Rio Marombas.

Classes	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
HPA's			
Naftaleno; acenaftileno; acenafteno; fluoreno; fenantreno; antraceno; fluoranteno; pireno benzo[a]antraceno; criseno; benzo[b+k]fluoranteno; benzo[a]pireno; benzo[g,h,i]perileno; indeno[1,2,3-cd]pireno; dibenz[a,h] antraceno.	< 0,5	< 0,5	< 0,5
COV's			
1,1-dicloroetileno; <i>trans</i> -1,2-dicloroetileno; 1,1 dicloroetano; 2,2-dicloropropano; <i>cis</i> -1,2-dicloroetileno; clorofórmio; bromoclorometano; 1,1,1-tricloroetano; 1,1-dicloropropeno; tetracloreto de carbono; 1,2-dicloroetano; benzeno; tricloroetileno; 1,2-dicloropropano; bromodiclorometano; dibromometano; <i>cis</i> -1,3-dicloropropeno; tolueno; <i>trans</i> -1,3-dicloropropeno; 1,1,2-tricloroetano; tetracloroetileno; 1,3-dicloropropano; dibromoclorometano; 1,2-dibromoetano; clorobenzeno; etilbenzeno; 1,1,1,2-tetracloroetano; <i>o</i> -xileno; <i>m</i> -xileno; <i>p</i> -xileno; estireno; bromofórmio; isopropilbenzeno; 1,1,2,2-tetracloroetano; 1,2,3-tricloropropano; bromobenzeno; <i>n</i> -propilbenzeno; 2-clorotolueno; 1,3,5-trimetilbenzeno; 4-clorotolueno; <i>terc</i> -butilbenzeno; 1,2,4-trimetilbenzeno; <i>sec</i> -butilbenzeno; <i>p</i> -isopropiltolueno; 1,3-diclorobenzeno; 1,4-diclorobenzeno; <i>n</i> -butilbenzeno; 1,2-diclorobenzeno; 1,2-dibromo-3-cloropropano; 1,2,4-triclorobenzeno; hexaclorobutadieno; naftaleno; 1,2,3-triclorobenzeno.	< 20,0	< 20,0	< 20,0
PCB's			
2,2',5'-triclorobifenila; 2,4,4'-triclorobifenila; 2,4',5'-triclorobifenila; 2,2',3,5'-tetraclorobifenila; 2,2',5,5'-tetraclorobifenila; 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenila; 2,3',4, 4',5'-pentaclorobifenila; 2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenila; 2,2',3,4',5',6-hexaclorobifenila; 2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenila; 2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenila; 2,2',3,3',4,4',5,5'-octaclorobifenila.	< 500	< 500	< 500

Nos ensaios de toxicidade aguda, os resultados revelaram que as águas do Rio Marombas coletadas nos 3 diferentes pontos não promoveram letalidade em *Artemia* sp em todas as diluições testadas, não sendo possível os cálculos da CL_{50} . Da mesma forma, não foi constatada diferença significativa no crescimento e no peso médio das raízes em *Allium cepa* L. expostas às águas do rio em comparação com o grupo controle (Figura 2).

Esses resultados estão consistentes com a literatura, que observou baixa sensibilidade em *Artemia* sp. ($CL_{50} = 18,7 \text{ mg/L}$) e *Allium cepa* L. ($CE_{50} = 39,17 \mu\text{g L}^{-1}$) quando expostas a agroquímicos da classe dos carbamato (Sánchez-Bayo, 2006;

Saxena *et al.*, 2010). Os resultados permitem sugerir que, embora tenha sido detectada a presença de agroquímicos nas águas do Rio, os organismos bioindicadores em estudo não se mostraram sensíveis aos poluentes nas condições dos ensaios. Entretanto, a letalidade é considerada um parâmetro drástico de avaliação de toxicidade e, dessa forma, ensaios complementares poderiam ser sugeridos para indicar possíveis alterações bioquímicas, fisiológicas e morfológicas nos organismos-teste frente à exposição às águas em estudo (Streb *et al.*, 2002).

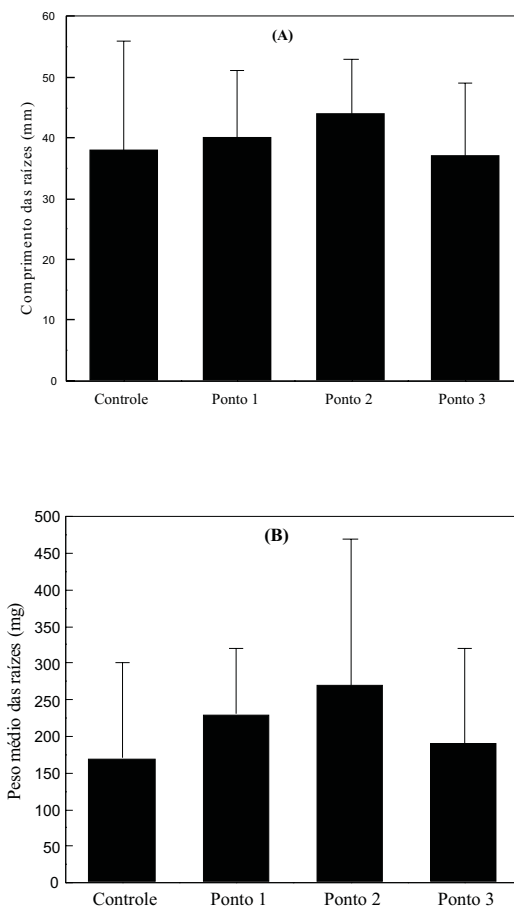


Figura 2. Comprimento das raízes (A) e peso médio das raízes (B) em *Allium cepa* L. expostas às águas do Rio Marombas nos 3 pontos de coleta e à água mineral como controle negativo. Resultados expressos em Média \pm Desvio Padrão.

Na avaliação de parâmetros de estresse oxidativo em *Allium cepa* L., constatou-se que a concentração de glutathiona reduzida (GSH) estava significativamente aumentada ($p < 0,05$) na exposição às águas coletadas no Ponto 3, quando comparada ao Ponto 1 e ao controle negativo (Figura 3). Muito embora não se tenha observado no Ponto 3 a presença dos compostos avaliados no presente trabalho, o aumento da concentração de GSH nesse ponto de coleta poderia estar associado à resposta da planta frente à exposição a outras classes de contaminantes, uma vez que a glutathiona se mostra como uma linha de defesa antioxidante em presença de agentes estressores (Blokhina *et al.*, 2002). Em relação aos resultados da avaliação de peroxidação lipídica (TBARS), não foi observada diferença significativa entre os diferentes grupos (controle negativo = $96,2 \pm 27,0 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Ponto 1 = $144,7 \pm 37,5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Ponto 2 = $109,5 \pm 25,1 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Ponto 3 = $133,2 \pm 32,5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$), evidenciando a possível proteção antioxidante da GSH sobre dano oxidativo de lipídeos de membranas em *Allium cepa* L.

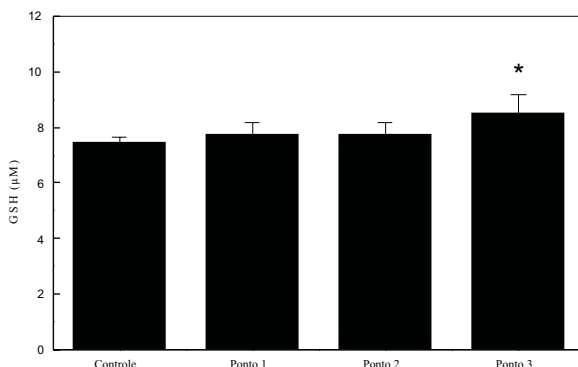


Figura 3. Concentração de glutathiona reduzida (GSH) em *Allium cepa* L. expostas às águas do Rio Marombas nos 3 pontos de coleta e à água mineral como controle negativo. Resultados expressos em Média \pm Desvio Padrão. * Diferença significativa em relação ao controle negativo e ao Ponto 1 ($p < 0,05$).

Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho são de grande relevância, uma vez que evidenciaram a presença de agroquímicos potencialmente tóxicos no Rio Marombas e efeito estressor em *Allium cepa* L., suscitando a necessidade de um processo de monitoramento da qualidade dos mananciais hídricos da região de forma a prevenir possíveis impactos socioambientais decorrentes da atividade agrícola.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que as águas do rio Marombas apresentaram valores de pH e oxigênio dissolvido dentro dos parâmetros previstos pela Resolução do CONAMA. A presença dos agroquímicos metomil e metconazol permite sugerir a contaminação das águas pela atividade agrícola. Os organismos bioindicadores *Artemia* sp e *Allium cepa* L. não se mostraram sensíveis à presença dos agroquímicos. Dessa forma, ensaios complementares são necessários para uma melhor avaliação da qualidade das águas do rio em estudo.

REFERÊNCIAS

- ANVISA. Monografias autorizadas: M17- Metomil. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1a8cf3804098a7eaa30bef7232b7a538/m17.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 02 jun. 2011a.
- ANVISA. Monografias Autorizadas: M34- Metconazol. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/3777fb004098b2afa40aec7232b7a538/m34.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 02 jun. 2011b.
- ARIAS, A. H. *et al.* 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, n. 1, p. 67-81.
- BEUTLER, E.; DURAN, O.; KELLY, B. M. 1975. Improved method for the determination of blood glutathione. **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, v. 61, p. 882-890.
- BIRD, R. P.; DRAPER, A. H. 1984. Comparative studies on different methods of malondyaldehyde determination. **Methods in Enzymology**, v. 90, p. 105-110.
- BLOKHINA, O.; VIROLAINEN, E.; FAGERSTEDT, K.V. 2002. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review. **Ann. Bot.**, v. 91, p. 1-4.
- CONAMA. Resolução N. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2011.
- ECOBICHON, D. J. 2001 Carbamate insecticides. In: **Krieger, R. L.; Krieger, W. C. (Org.). Handbook of Pesticide Toxicology**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, p. 1087-1106.
- EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 18 maio 2011.

- FATIMA, R. A.; AHMAD, M. 2005. Certain antioxidant enzymes of *Allium cepa* as biomarkers for the detection of toxic heavy metals in wastewater. **Sci. Total Environ.**, v. 346, p. 256-273.
- FISKESJÖ, G. 1988. The *Allium* test. An alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. **Mutation Research**, v. 197, n. 2, p. 243-260.
- FISKESJÖ, G. 2006. The *Allium* test in wastewater monitoring. **Environmental Toxicology & Water Quality**, v. 8, n. 3, p. 291-298.
- GARCIA, E. G. 2001. **Segurança e saúde no trabalho rural: a questão dos agrotóxicos**. São Paulo: Fundacentro, 182 p.
- GARG, D. P. *et al.* 2009. Methomyl induced hematological and biochemical alterations – protection by vitamin E. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 93, n. 3, p. 127-132.
- GEREMIAS, R. 2008. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 121p.
- ISO. International Organization Standardization. Disponível em: <<http://www.iso.org/iso/home.html>>. Acesso em: 22 maio 2011.
- JARLET, E. *et al.* 2000. Incidence et caractéristiques des intoxications graves au méthomyl (carbamate anticholinestérasique à l'île de la Réunion. **Réanimation Urgences**, v. 9, n. 3, p. 177-184.
- KOMÁREK, M. *et al.* 2010. Contamination of vineyard soils with fungicide: A review of environmental and toxicological aspects. **Environment International**, v. 36, n. 1, p. 138-151.
- LEFF, J. W.; FIERER, N. 2008. Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 1629-1636.
- LITCHFIELD, M. L. 1996. Methomyl. In: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. **Environmental Health Criteria**, n. 178. Geneva: World Health Organization, 150 p. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc178.htm>>. Acesso em: 23 maio 2011.
- MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. 2002. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38.
- MEYER, B. N. *et al.* 1982. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 1, p. 31-34.
- MMA. 2006. **Caderno da região hidrográfica do Uruguai/Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos**. Brasília: MMA, 128 p.

- PADILLA, S. *et al.* 2007. Inibidor da acetilcolinesterase time course of cholinesterase inhibition in adult rats treated acutely with carbaryl, carbofuran, formetanate, methomyl, methiocarb, oxamyl or propoxur. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 219, n. 2-3, p. 202-209.
- PEREIRA, J. L.; GONÇALVES, F. 2007. Effects of food availability on the acute and chronic toxicity of the insecticide methomyl to *Daphnia* spp. **Science of the Total Environment**, v. 386, n. 1-3, p. 9-20.
- RAY, A. K.; GHOSH., M. C. 2006. Aquatic toxicity of carbamate and organophosphates. In: GUPTA, C. R. (Org). **Toxicology of Organophosphate and Carbamate Compounds**. Burlington: Elsevier Academic Press, p. 657-672.
- ROSA, R. *et al.* 2010. Comparison of a test battery for assessing the toxicity of a bleached-kraft pulp mill effluent before and after secondary treatment implementation. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 161, n. 1-4, p. 439-451.
- ROSS, G. 2004. The public health implications of polychlorinated biphenyls of (PCBs) in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 3, p. 275-291.
- SÁNCHEZ-BAYO, F. 2006. Comparative acute toxicity of organic pollutants and reference values for crustaceans. I. Branchiopoda, Copepoda and Ostracoda. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 3, p. 385-420.
- SANTA CATARINA. 2003. Secretaria de Desenvolvimento Regional - Curitiba: Caracterização Regional. Disponível em: <<http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/diagnostico/CURITIBANOS.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2011.
- SAURABH, C. *et al.* 2005. Comparative biomonitoring of leachates from hazardous solid waste of two industries using *Allium* test. **Science of the Total Environment**, v. 347, p. 46-52.
- SAXENA, P. N.; GUPTA, S. K.; MURTHY, R. C. 2010. Carbofuran induced cytogenetic effects in root meristem cells of *Allium cepa* and *Allium sativum*: A spectroscopic approach for chromosome damage. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 96, n. 2, p. 93-100.
- SCHERM, H. *et al.* 2009. Quantitative review of fungicide efficacy trials for managing soybean rust in Brazil. **Crop Protection**, v. 28, n. 9, p. 774-782.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R. 2000. Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. **The Science of the Total Environment**, v. 248, n. 2, p. 157-167.
- SHALABY, M. A.; EL ZORBA, H. Y.; ZIADA R. M. 2010. Reproductive toxicity of methomyl insecticide in male rats and protective effect of folic acid. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 11, p. 3221-3226.

SILVA, A. C. 2002. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 126p.

STANKO, J. P.; ANGUS, R. A. 2006. Paper manufacture and its impact on the aquatic environment. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 185, p. 67-92.

STREB, C. et al. 2002. ECOTOX – Biomonitoring based on real time movement analysis of unicellular organisms. **Journal of Gravitational Physiology**, v. 9, n. 1, p. 345-346.

SVENSSON, B.M. *et al.* 2005. *Artemia salina* as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, n. 1-3, p. 309-321.

WHO. 2009. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009**. Geneva: World Health Organization, 78 p.