

DISPOSIÇÃO TERRESTRE DE SEDIMENTOS DE DRAGAGEM: ECOTOXICIDADE, BIODISPONIBILIDADE DE METAIS E ESTUDO DE CASO EM BELFORD ROXO (RJ)

Ricardo CESAR¹, Márcio Antônio SOUSA², Helena POLIVANOV², Emilio BARROSO²,
Thiago ALVARO², Juan COLONESE³, Silvia EGLER³, Zuleica CASTILHOS³

(1) Universidade Federal Fluminense, UFF. Instituto de Química, Departamento de Geoquímica Ambiental. Outeiro São João Baptista, s/n. Centro, Niterói – RJ. Endereço eletrônico: ricardogc.geo@gmail.com.

(2) Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Departamento de Geologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 274 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ.

(3) Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. Serviço de Desenvolvimento Sustentável, Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ.

Introdução

Materiais, Métodos e Técnicas

Área de estudo

Amostragem

Caracterização física e química

Caracterização mineralógica

Determinação de metais pesados

Índice de geoacumulação

Bioensaio agudo com oligoquetas (*Eisenia andrei*)

Bioensaio agudo com micro-crustáceos aquáticos (*Daphnia similis*)

Discussões, Interpretações e Resultados

Caracterização física, química e mineralógica

Determinação de metais pesados no sedimento dragado

Bioensaio agudo com oligoquetas (*Eisenia andrei*)

Bioensaio agudo com micro-crustáceos aquáticos (*Daphnia similis*)

Conclusões

Agradecimentos

Referências Bibliográficas

RESUMO - O presente trabalho trata dos efeitos ecotoxicológicos associados à disposição terrestre de sedimentos dragados de rios assoreados, com a utilização de bioensaios agudos com oligoquetas (*Eisenia andrei*) e micro-crustáceos de água doce (*Daphnia similis*). Foram estudadas amostras de sedimentos dragados da zona oeste do Estado do Rio de Janeiro e dispostos sobre área de proteção ambiental em Belford Roxo (RJ). A caracterização do material contemplou a determinação da textura, pH, matéria orgânica, mineralogia das argilas e de metais (mercúrio, chumbo, cromo, níquel, zinco e cobre). O bioensaio com oligoquetas foi realizado em misturas de sedimento:solo artificial, nas seguintes proporções: 0, 6, 12, 24, 50 e 100%. O ensaio com *D. similis* foi efetuado com um lixiviado do sedimento, diluído para as mesmas referidas proporções. Somente o cromo apresentou concentração em desconformidade com a legislação brasileira. O bioensaio com oligoquetas indicou baixos níveis de toxicidade (mortalidade abaixo de 10%), em concordância com os baixos teores de chumbo, níquel, cromo e mercúrio encontrados em tecidos de animais sobreviventes. Neste sentido, altos teores de matéria orgânica (~7%) e a presença de argilomineral expansivo (smectita) no sedimento podem ter promovido o sequestro geoquímico de metais, reduzindo assim sua biodisponibilidade. Ainda, aparentemente os oligoquetas reconheceram a matéria orgânica do sedimento como fonte de alimento. Todas as diluições testadas provocaram efeitos significativos sobre *D. similis*, indicando elevada toxicidade (possivelmente associada à acidez do sedimento; pH~3). Por fim, os resultados apontam que o sedimento é de baixa toxicidade para os oligoquetas. Este não é o caso, por outro lado, caso águas pluviais eventualmente venham a percolar o resíduo e, dessa forma, lixiviados tóxicos atinjam ecossistemas fluviais vizinhos.

Palavras-chave: Oligoquetas, micro-crustáceos, bioensaios, metais, sedimentos dragados.

ABSTRACT - The ecotoxicity and bioavailability levels of metals associated with terrestrial disposal of dredged sediments were studied using acute bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*) and aquatic micro-crustaceans (*Daphnia similis*). A sample of dredged sediment (from domestic wastes-contaminated rivers and disposed on an Environmental Protection Area at the Belford Roxo Municipality) was collected. The characterization of the sediment involved the determination of texture, pH, organic matter, clay minerals and metals (mercury, lead, chromium, nickel, zinc and copper). The bioassays with earthworms was performed with mixtures of artificial soil:sediment, according to the following proportions: 0, 6, 12, 24, 50 and 100%. The assay with *D. similis* was conducted using a leachate of the sediment, which was diluted for the same proportions used for earthworms. Chromium was the only metal whose concentration was higher than the limit established by Brazilian law. The bioassays with earthworms revealed low levels of toxicity, in agreement with low contents of lead, nickel, chromium and mercury found in tissues of surviving organisms. In this respect, high organic matter contents (~7%) and the presence of expansive clay mineral (smectite) in the sediment might have promoted the complexation of metals, reducing their bioavailability. Also, the earthworms apparently recognized the organic matter from the sediment as source of food. All test concentrations provoked significant effects on *D. similis*, indicating high toxicity (possibly associated with the acidity of the sediment; pH~3). In conclusion, this sediment exhibited low toxicity levels for earthworms. On the other hand, leachates of this sediment may impact surrounding fluvial ecosystems.

Key-words: Earthworms, micro-crustaceans, bioassays, metals, dredged sediments.

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o crescimento urbano e industrial tem estimulado o aumento da produção de efluentes e resíduos, os quais têm sido comumente despejados, sem pré-tratamento adequado, em sistemas aquáticos do Estado do Rio de Janeiro (RJ). Neste sentido, é urgente a necessidade de dragagem de diversos corpos hídricos do Estado, incluindo a baía da Baía de Guanabara, Lagoa Rodrigo de Freitas, lagunas e canais fluviais de Jacarepaguá, Barra da Tijuca e Baixada Fluminense e região portuária (Bidone & Lacerda 2004; Cesar *et al.* 2013a). Na maior parte desses casos, os sedimentos estão altamente contaminados e, conseqüentemente, eutrofizados (Cesar *et al.* 2013a; Rodrigues *et al.* 2011). A presença de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo é também frequentemente apontada para esses materiais, sobretudo na baía da Baía de Guanabara (Machado *et al.* 2002; Silva *et al.* 2007; Silveira *et al.* 2010; Rodrigues *et al.* 2011). A dragagem desses corpos hídricos é de fundamental importância à preservação da saúde dos ecossistemas impactados, bem como à manutenção da navegabilidade de sistemas fluviais e estuarinos assoreados (Munns *et al.* 2002). Além disso, a literatura também reporta o reaproveitamento de sedimentos dragados no engordamento de praias, na construção civil e como fertilizante na regeneração de áreas degradadas (Munns *et al.* 2002; Vacha *et al.* 2011).

A disposição terrestre de materiais dragados resulta, inexoravelmente, em misturas solo:sedimento sobre o continente (i.e., solos construídos). A Resolução 454 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA/2012), que estabelece as diretrizes para disposição terrestre de sedimentos dragados no Brasil, está baseada em padrões estipulados para o hemisfério norte e, dessa forma, não reflete as especificidades dos ecossistemas tropicais. Além disso, boa parte desses padrões de qualidade não está fundamentada em bioensaios utilizando organismos de solo - fato que ainda limita a emissão de prognósticos acerca dos efeitos ecológicos sobre a pedosfera. De fato, a maior parte dos estudos geoambientais em solos

tem sido baseada em análises químicas totais, extrações sequenciais ou especiação química (Tessier *et al.* 1979; Gleyzes *et al.* 2002; Cesar *et al.* 2011b). Neste sentido, os bioensaios tem o papel de complementar os resultados oriundos da análise química tradicional. Além disso, a determinação da concentração de metais em tecidos de animais expostos a materiais contaminados permite, de modo mais fidedigno, a estimativa das frações potencialmente biodisponíveis desses contaminantes (Straalen *et al.* 2005).

No caso dos solos, oligoquetas (*Eisenia andrei*, *Eisenia fetida*), enquitreídeos (*Enchytraeus crypticus*, *Enchytraeus albidus*), colêmbolos (*Folsomia candida*), nematóides (*Caenorhabditis elegans*) e ácaros predadores (*Hypoaspis aculeifer*) são comumente empregados na avaliação da ecotoxicidade do solo (Peredney & Williams, 2000; Bakker *et al.* 2003; Selivanovskaya & Latypova 2003; Natal-da-Luz *et al.* 2009; Chelinho *et al.* 2011; Van-Gestel *et al.* 2011; Vašíčková *et al.* 2013). Alternativamente, micro-crustáceos de água doce (*Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*) também são utilizados, de forma a avaliar o potencial tóxico de solos contaminados para comunidades aquáticas vizinhas (Baun *et al.* 2002; Parkpian *et al.*, 2002; Cesar *et al.*, 2010). No Brasil, este tipo abordagem ainda é escassa, sobretudo no que diz respeito ao risco ecológico associado à saúde da fauna edáfica. As principais razões que justificam a utilização dos referidos animais em bioensaios são o cultivo simples em laboratório, ciclo de vida relativamente curto, sua relevância ecológica e sensibilidade à presença de agentes tóxicos no solo (Neuhauser *et al.* 1985; Selivanovskaya & Latypova, 2003; Nahmani *et al.* 2007; Nahmani *et al.* 2009).

O presente trabalho da avaliação da ecotoxicidade e da biodisponibilidade de metais tóxicos associadas à disposição terrestre de sedimentos de dragagem (oriundos de rios assoreados da Baixada Fluminense) sobre a Área de Proteção Ambiental (APA) de Maringá-Vale do Ipê (Belford Roxo, RJ), utilizando bioensaios agudos com *Eisenia andrei* e *Daphnia similis*.

MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS

Área de estudo

Desde junho de 2007, o Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA) vem promovendo a dragagem de sedimentos dos rios da Baixada Fluminense (RJ), com o objetivo de reduzir as inundações, evitar enchentes e minimizar impactos ambientais (INEA, 2011). Segundo o INEA (2011), já foram extraídos mais de 4 milhões de toneladas de lama e lixo. A maior parte desses rios sofre com a degradação provocada pelo lançamento de efluentes residenciais e industriais e pelo despejo de resíduos sólidos, bem como com o assoreamento provocado pela presença de diversas jazidas de material terroso e pela prática do desmatamento.

Os resíduos descartados sobre a APA Maringá-Vale do Ipê (22°42'20"S; 43°20'31"W), localizada no município de Belford Roxo (RJ), provêm dos rios Iguaçú, Botas e Sarapuí, os quais vem sofrendo as referidas intervenções do INEA. Esses corpos hídricos estão situados na Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçú, drenando uma área de 699,4km² (aproximadamente 17% de toda a área continental de contribuição à Baía de Guanabara), e com um perímetro total de 160,7km (Consórcio Ecologus-Agrar, 2005).

Amostragem

Na área onde o sedimento dragado foi disposto na superfície do terreno, realizou-se uma única campanha de amostragem, na qual foram coletadas oito amostras, inicialmente com a cravação de tubos de "pvc" e depois com o auxílio de uma retroescavadeira para a remoção do solo de cobertura. Todas as amostras foram analisadas, mas neste artigo são apresentados os dados de apenas uma amostra (Ponto D), coletada em novembro de 2010 e cuja coordenada geográfica do ponto de coleta é 22°42'04,21"S; 43°21'20,38"W. A amostra foi retirada da porção basal dos rejeitos, tendo como limite de profundidade de coleta o material "*in situ*" que serviu como base para a deposição dos sedimentos.

O ponto D foi escolhido pelo fato de os sedimentos locais estarem isentos de solo de cobertura, apresentando-se homogêneos e, dessa forma, possivelmente mais

representativos dos sedimentos depositados no local. Vale ressaltar que a eventual mistura com os solos de cobertura provavelmente mudaria o comportamento geoquímico do solo, principalmente com relação à sorção de metais promovida pelos argilominerais. É importante destacar também a origem do solo de cobertura dos sedimentos dragados, cujas jazidas são os próprios maciços de solos circunvizinhos. A Figura 1A denota a cor avermelhada do solo de cobertura (semelhante ao solo que aparece no fundo da imagem), e a retroescavadeira utilizada na retirada do material de empréstimo. A Figura 1B apresenta mais um detalhe do solo de cobertura, e a necessidade do uso de trado para ultrapassar a camada de cobertura para se alcançar o sedimento. A Figura 1C apresenta o ponto D, local em que o solo de cobertura ainda não havia sido lançado, onde é possível notar a cor escura típica de ambientes redutores, e as evidentes feições de ressecamento devido à exposição do sedimento (fendas de contração). Portanto, mesmo visualmente são evidentes as características muito distintas entre o sedimento dragado e o solo de cobertura proveniente dos maciços vizinhos, o que justifica a utilização neste artigo apenas da amostra coletada no ponto D.

Caracterização física e química

A análise granulométrica do sedimento foi realizada através da combinação de dois processos: o peneiramento e a sedimentação, para as frações menores que 0,075 mm, segundo a norma ABNT (1984)

O pH foi determinado por meio de eletrodo combinado imerso em uma suspensão solo:água destilada na proporção 1:2,5, com o emprego de pHmetro modelo Q-400A da marca QUIMIS. A análise de carbono orgânico total foi realizada com o emprego do equipamento SC-144DR, um instrumento de quantificação simultânea de carbono e enxofre através de um detector infravermelho, conforme recomendações da USEPA (2002) e normas da ASTM (2008). A concentração de matéria orgânica foi calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico pelo fator de Van Bemmelen (1,724) (EMBRAPA,1997).



Figura 1. Aspecto do solo de cobertura presente para a maior parte dos pontos de coleta de sedimento dragado (A); detalhe da coleta de sedimento com o auxílio de trado (B); e o ponto de coleta (Ponto D) em que o sedimento estava exposto (C) na APA de Maringá-Vale do Ipê (Belford Roxo, RJ).

Caracterização mineralógica

A identificação das fases minerais presentes na fração argila foi obtida por difratometria de Raios-X (DRX), nas seguintes condições de operação: difratômetro Rigaku – Termoflex, com velocidade de 1°/min /min, ddp de 40kV, 30mA (contendo um contador proporcional), filtro de níquel e tubo de cobre. Foram confeccionadas lâminas orientadas pelo método do esfregaço (Theisen & Harward, 1962): amostra guia (sem tratamento prévio); amostra saturada com magnésio e glicolada (objetivando determinar minerais expansivos) e amostra saturada com potássio e aquecida a 550 °C em forno tipo mufla (objetivando investigar colapso e/ou destruição da estrutura dos

argilominerais).

Determinação de metais pesados

A determinação dos teores totais de mercúrio (Hg) em amostras ambientais (sedimento e misturas solo:sedimento) foi realizada com o Equipamento LUMEX (R A 915 +), um espectrômetro de Absorção Atômica acoplado à técnica de termodessorção. A determinação das concentrações totais de zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cádmio (Cd) foi efetuada com base na solubilização de 1g de amostra, em béquer de platina, utilizando uma mistura ácida composta de HF:HCl:HClO₄, na proporção de 2:1:1. A solução obtida foi então aquecida até secura em

chapa a 120 °C, sendo retomada com ácido nítrico 5% (HNO₃) para medição em Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Para a determinação dos metais pesados, as amostras biológicas (oligoquetas) passaram por procedimentos de preparação específicos, que consistem no congelamento dos animais, liofilização e trituração dos mesmos. Após esse preparo, as amostras são dissolvidas em mistura ácida conforme método analítico supracitado, sendo os metais determinados por ICP-OES.

Índice de Geoacumulação

O índice de Geoacumulação (IGEO) foi aplicado para avaliar o grau de poluição de metais no sedimento dragado. O IGEO, descrito por Müller (1979), consiste em uma escala logarítmica a partir da qual é possível associar a concentração do metal no sedimento com o teor determinado no folhelho médio (folhelho padrão) (Equação 1). A escolha pelo folhelho se deve ao fato de que se trata de uma rocha sedimentar de textura fina e com elevado teor de matéria orgânica, reunindo assim atributos que favorecem a retenção de metais. A partir do valor obtido com o IGEO, são definidas as classes de geoacumulação (variando de zero a sete), que descrevem a intensidade da poluição em relação ao *background* (neste caso, o folhelho padrão) e os respectivos graus de poluição.

$$\text{IGEO} = \log_2 \text{Me} / \text{NBN} \times 1,5$$

Equação (1)

Onde,

Me: Concentração do metal no sedimento;

NBN: *Background* geoquímico do metal no folhelho médio (Hg = 0,04 mg/kg; Zn = 95 mg/kg; Cu = 39 mg/kg; Pb = 23 mg/kg; Ni = 68 mg/kg; Cr = 90 mg/kg) (Turekian & Wedepohl, 1961).

Bioensaio agudo com oligoquetas (*Eisenia andrei*)

A toxicidade do sedimento dragado (resíduo) foi estudada aplicando-se misturas com um solo artificial inerte, constituído de 70% de areia de quartzo, 20% de caulim e 10% de pó de casca de coco (Garcia, 1996). As seguintes proporções de mistura solo artificial:

resíduo foram estudadas: 0, 6, 12, 24, 50, 100% (sendo 0% o solo artificial puro, e 100% o sedimento dragado puro). O bioensaio, executado com base em ASTM (2004), foi conduzido com três (3) réplicas de 200 gramas de mistura-teste (peso úmido), e 10 oligoquetas adultos, com peso variando entre 400 e 700 mg, por réplica. Antes de serem introduzidos nas misturas-testes, os oligoquetas foram deixados sobre papel absorvente contendo água destilada, por 24 horas, para o purgamento do conteúdo intestinal. Após 14 dias de exposição, sob iluminação constante e temperatura controlada (22 ± 2 °C), verificou-se o grau de mortalidade dos oligoquetas. Os oligoquetas sobreviventes foram novamente pesados (para verificação da perda de biomassa), congelados e enviados para a determinação de metais nos tecidos. A perda da biomassa foi monitorada por réplica, ou seja, considerando o peso total de todos animais inseridos na réplica. A significância das diferenças observadas entre a biomassa corporal dos oligoquetas e amostra controle foi avaliada por meio de ANOVA ("*one way analysis of variance*"), seguido de um teste Dunnet (*post hoc*).

Fator de bioconcentração em oligoquetas (*Eisenia andrei*)

O fator de bioconcentração (FBC) foi calculado com base na razão entre a concentração total do metal no organismo pela concentração no solo. Quando a concentração do metal no organismo esteve abaixo do limite de detecção do método analítico, o FBC foi calculado utilizando o próprio valor do limite.

Bioensaio agudo com microcrustáceos aquáticos (*Daphnia similis*)

A toxicidade do sedimento dragado foi estudada a partir de uma amostra de lixiviado (elutriado) do material (sedimento), visando a simulação de um cenário em que o sedimento disposto sobre o solo pudesse ser lixiviado e, dessa forma, soluções tóxicas atingissem sistemas fluviais vizinhos ou alcançassem o lençol freático. A preparação do elutriado está descrita em Cesar *et al.* (2010), e consistiu resumidamente na agitação orbital (200 rpm) de uma mistura na proporção de 1:4 (solo:meio MS de cultura para *D. similis*), por 2 horas, conforme Cesar *et al.* (2010). Após essa etapa,

a mistura foi centrifugada, filtrada e congelada. A partir dessa solução, foram realizadas diluições em meio MS (para o cultivo laboratorial de *D. similis*), nas seguintes concentrações: 0, 6, 12, 24, 50 e 100%. A composição do meio MS está descrita em ABNT NBR 12713/2004.

O ensaio consistiu na exposição de

fêmeas juvenis, de 6 a 24 horas de idade, às referidas diluições do elutriato do sedimento. O ensaio foi executado com 4 réplicas. Cada réplica contém 5 organismos. Após 48 horas de exposição, verificou-se o número de organismos-teste imóveis (ABNT NBR 12713/2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física, química e mineralógica

A análise granulométrica do sedimento indicou material de textura fina, com predominância da fração argila (39%), silte (31%) e areia (30%). (Tabela 1). A determinação do pH revelou valores extremamente ácidos (3,51). Esta elevada acidez pode estar atrelada a condições de anoxia no sedimento, estimulada pela abundância de matéria orgânica, cuja concentração ficou em torno de 6,9%.

A caracterização mineralógica da fração argila do sedimento acusou ampla predominância de caulinita (91,5%), seguida de esmectita e illita (Figura 2). A abundância de caulinita reflete o intenso intemperismo químico ao qual o material de origem do sedimento (ortogneisses de composição granítica de idade neoproterozóica) esteve submetido na área fonte, em concordância com as elevadas temperaturas e umidade verificadas na região das elevações circunvizinhas à baixada fluminense.

Tabela 1. Determinação da textura, pH, matéria orgânica e mineralogia do sedimento de dragagem descartado na APA Maringá-Vale do Ipê (Belford Roxo, RJ).

Parâmetros		Sedimento Dragado
Textura (%)	Argila	0
	Silte	28
	Areia	72
pH	H ₂ O	3,5
	KCl	3,0
Matéria orgânica (%)	-	6,88
Mineralogia das argilas (%) (proporção relativa)	Caulinita	91,5
	Illita	3,0
	Esmectita	5,5

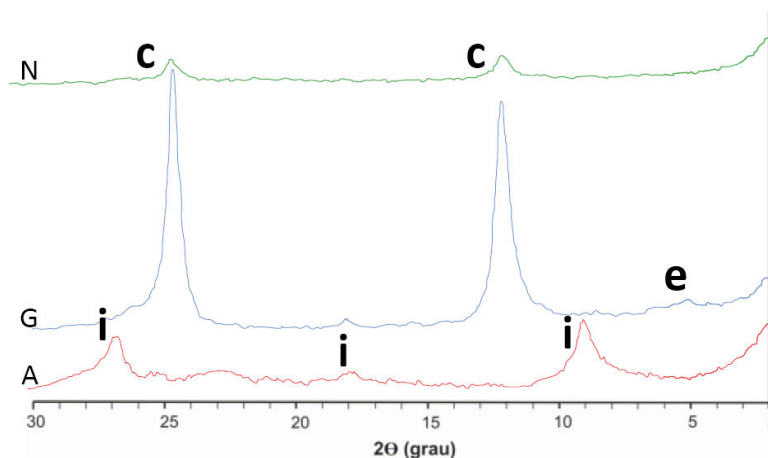


Figura 2. Difratograma de Raios-X da fração argila da amostra do sedimento dragado descartado sobre a APA de Maringá-Vale do Ipê (Belford Roxo, RJ). Amostras aquecidas = A; Amostras glicoladas = G; Amostras naturais (sem qualquer tratamento) = N; K = caulinita; S = esmectita; I = illita

Determinação de metais pesados no sedimento dragado

A determinação das concentrações de metais (Tabela 2) revelou que o Cr foi o único elemento que estava em desconformidade (acima do Nível 2 - limiar a partir de alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota) com os valores orientadores da Resolução 454 do CONAMA/2012, que estabelece as diretrizes para disposição de materiais dragados em áreas jurisdicionais brasileiras. Ainda, a concentração de Hg se aproxima muito do limite orientador para o Nível 1 (limiar a partir do qual espera-se a ocorrência de efeitos tóxicos em menor intensidade) (Tabela 2). Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico (0,2 mg/kg). Os valores de IGEO ficaram, em sua maior parte, na classe 0 ("praticamente não poluído"; Müller, 1979), com exceção do Hg que atingiu a classe 2 ("pouco a moderadamente poluído"; Müller, 1979) (Tabela 2).

O Zn é um bom indicador de contaminação por despejo de efluentes

industriais (sobretudo do ramo metalúrgico) - fato que talvez possa explicar sua mais elevada concentração absoluta (114 mg/kg) em relação aos demais metais estudados. Além disso, é importante destacar também que o Zn, em baixas concentrações, é considerado um micronutriente essencial Cesar *et al.* (2011a) e, dessa forma, seus excessos são frequentemente eliminados pelas fezes ou urina. Por outro lado, a concentração supracitada para o Zn é ainda mais de seis (6) vezes menor do que aquela encontrada por Cesar *et al.* (2012) em uma amostra de lodo de esgoto doméstico. Ainda, Cesar *et al.* (2013a), ao determinarem as concentrações totais de metais em um sedimento de dragagem oriundo do Canal do Cunha (bacia da Baía de Guanabara, RJ), encontraram teores de Hg e Pb seis vezes maiores e de Ni e Zn duas e três vezes maiores, respectivamente, do que aqueles quantificados para o sedimento estudado. A concentração de Cr para o presente sedimento (93,8 mg/kg) ainda foi semelhante àquela encontrada por Cesar *et al.* (2013a) (94,5 mg/kg) para o Canal do Cunha (RJ).

Tabela 2. Determinação da concentração total de metais e classes de índice de geoacumulação (IGEO) no sedimento de dragagem descartado sobre a APA Maringá-Vale do Ipê (RJ), além de valores de referência da resolução CONAMA (54/2012).

Metal	Concentração (mg/kg)	Classe de IGEO	Valor Orientador (Resolução 454 do CONAMA/2012)	
			Nível 1	Nível 2
Hg	0,161	2	0,17	0,486
Pb	19,0	0	35	91,3
Ni	8,6	0	18	35,9
Cr	93,8	0	37,3	90
Cd	< 0,06	0	0,6	3,5
Zn	114,0	0	123	315
Cu	26,3	0	35,7	197

Bioensaio agudo com oligoquetas (*Eisenia andrei*)

Não foram observados níveis significativos de mortalidade de animais (sempre menor < 5%; mesmo para a dose de 100% - i.e, sedimento puro), sugerindo baixa toxicidade aguda do sedimento para os oligoquetas edáficos. Mesmo a redução progressiva do pH com o incremento de dose (Tabela 3) não foi capaz de provocar mortalidade significativa. Estes dados parecem corroborar a determinação da concentração

total de metais nas misturas-teste, cujas concentrações geralmente estiveram em concordância com os teores estipulados pela Resolução 420 do CONAMA/2009 (Tabela 3), que estabelece as diretrizes para a qualidade de solos no Brasil. O tratamento de 100% foi a única exceção, visto que a concentração Cr estava acima do limite de prevenção (Tabela 3), cujo valor foi concebido com base no risco potencial a receptores ecológicos (CONAMA, 2009). Por outro lado, é importante assinalar que a referida resolução não está baseada em

bioensaios utilizando organismos de solo, o que enfatiza a necessidade de estudos relacionados a este tema.

Além das relativas baixas concentrações de metais nas misturas-teste, a abundância de matéria orgânica no sedimento dragado pode também ter contribuído para reduzir a biodisponibilidade de contaminantes para a solução do solo. Neste sentido, diversos autores indicam que a matéria orgânica é capaz de formar complexos estáveis com metais (Ritschie *et al.* 2003; Vijver *et al.* 2005), reduzindo sua biodisponibilidade e a mobilidade geoquímica. Outro atributo importante diz respeito à presença de argilomineral expansivo (esmectita) que, mesmo em baixas proporções relativas no sedimento, possui elevada capacidade de troca catiônica e são capazes de promover o sequestro geoquímico de metais, diminuindo sua concentração na água intersticial (solução do solo). Nesse sentido, a literatura também reporta a redução da ecotoxicidade de metais associada à presença de argilominerais expansivos no solo (Matske *et al.* 2009; Cesar *et al.* 2012; Vasickova *et al.* 2013; Cesar *et al.* 2013a). Neste contexto, no caso dos oligoquetas, é importante assinalar que a epiderme é uma das principais vias de exposição a metais (Vijver *et al.* 2003) e, dessa forma, a concentração de poluentes na solução do solo é de extrema relevância no processo de avaliação da toxicidade.

Os dados obtidos para a biomassa dos oligoquetas (Figura 3) indicaram que houve perda significativa de peso para as três menores doses testadas (6, 12 e 24%), seguido de um aumento relativo para as duas maiores doses testadas (a partir da dose de 24%). Tais dados sugerem que, em altas dosagens de aplicação de sedimento, os oligoquetas foram capazes de reconhecer a matéria orgânica contida no sedimento como fonte real de alimento. Para doses menores de aplicação, os dados indicam que a adição de matéria orgânica ao solo (oriunda do sedimento) não foi capaz de inibir a perda de peso dos animais, indicando que os mesmos poderiam estar submetidos a algum tipo de stress ambiental.

Alguns autores reportam que os oligoquetas são capazes de reconhecer a matéria orgânica contida no esgoto doméstico

como fonte real de alimento, a exemplo de trabalhos executados com solos tratados com lodo de esgoto doméstico e sedimentos dragados do Canal do Cunha, na bacia da Baía de Guanabara (RJ) (Natal-da-Luz *et al.* 2009; Carbonel *et al.* 2009; Cesar *et al.* 2012; Cesar *et al.* 2013a). Van Gestel & Hoogerwerf (2001) sugerem que o incremento da biomassa de oligoquetas expostas a solos impactados por resíduos domésticos pode ter implicações na reprodução desses animais. Nesse sentido, os referidos autores apontam que, uma vez expostos a altas concentrações de matéria orgânica, os oligoquetas dedicam boa parte da energia do metabolismo para o incremento de sua biomassa, reduzindo dessa forma as taxas de reprodução e de produção de casulos. As implicações ecológicas por detrás desse fenômeno são ainda desconhecidas (Van Gestel & Hoogerwerf, 2001). Em trabalhos futuros, recomenda-se a execução de ensaios crônicos com *E. andrei*, de forma a mensurar danos potenciais sobre a reprodução desses animais.

A determinação dos teores de Pb e Ni em tecidos de oligoquetas sobreviventes (Tabela 3) revelou valores abaixo dos limites de detecção do método analítico para todas as doses de aplicação de sedimento, sugerindo baixa captação desses metais pelos oligoquetas nas condições testadas. Fenômeno semelhante foi observado para o Cr, em que somente a dose de 24% apresentou concentração acima do limite (Tabela 3). Estes dados estão em concordância com os baixos níveis de mortalidade observados ao fim do ensaio, indicando baixa toxicidade para os oligoquetas edáficos.

A análise do coeficiente de correlação de Pearson (para $p < 0,05$ e $r^2 > 0,5$) indicou a ocorrência de relações positivas e significativas entre o incremento do teor de Hg e de Cu nos tecidos de oligoquetas com o aumento de dose de sedimento no solo. Contudo, é prudente notar que é provável que o presente sedimento dragado apresente contaminações diferenciadas, incluindo fármacos, hormônios (comumente presentes no esgoto doméstico) e microorganismos patogênicos, e que podem ter influência direta na dinâmica de bioconcentração de metais pelos oligoquetas. Outros metais, por outro lado, podem também apresentar mecanismos de saturação pelo metabolismo dos oligoquetas, deixando de

absorvê-los na mesma proporção em que são adicionados ao solo (Cesar *et al.* 2013b).

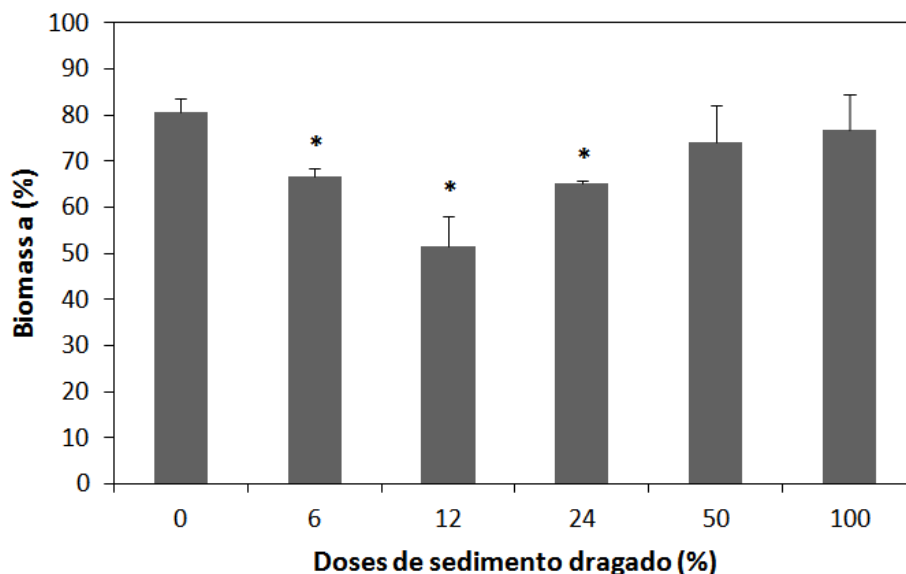


Figura 3. Variações da biomassa corporal de *Eisenia andrei* após 14 dias de exposição em misturas de diferentes proporções de solo artificial e do sedimento dragado descartado sobre a APA Maringá-Vale do Ipê (Belford Roxo, RJ). 0% = solo artificial puro; 100% = sedimento puro; * = redução significativa da biomassa em relação ao controle (ANOVA, $F = 29,09$; $p < 0,05$).

Liu *et al.* (2005) sugerem que valores de FBC menores do que um indicam que o organismo somente absorveu o contaminante do solo, mas não o bioacumulou. Segundo o autor supracitado, a "bioacumulação" de metais em oligoquetas ocorre quando as taxas de incorporação são maiores do que as taxas de excreção (i.e., um balanço de massa positivo). Quando as taxas de excreção são maiores ou iguais às taxas de incorporação, considera-se que houve somente "absorção".

Com base nas premissas de Liu *et al.* (2005), os valores de FBC para Hg sugerem que os oligoquetas absorveram o Hg (Tabela 3), mas não o biocumularam - indicando que o Hg estava pouco disponível para captação biológica. Além disso, é possível observar um nítido decréscimo dos valores de FBC com o incremento de dose. Cesar *et al.* (2013a), ao determinarem os valores de FBC em latossolos e chernossolos tratados com um sedimento de dragagem contendo esgoto doméstico e elevado teor de Hg (1,4 mg/kg), também encontraram relações inversas entre o FBC e o incremento de dose, sugerindo que o Hg estava pouco biodisponível. Por outro lado, mesmo em baixas concentrações em tecidos, é importante salientar que o Hg não possui qualquer função biológica no metabolismo dos oligoquetas, além de ser um metal altamente tóxico e

amplamente conhecido por provocar sérios efeitos deletérios à biota (Rodrigues *et al.* 2011; Cesar *et al.* 2010).

As concentrações absolutas de Zn e Cu em tecidos foram as maiores dentre todos os elementos estudados (Tabela 3). Carbonell *et al.* (2009), Cesar *et al.* (2012) e Cesar *et al.* (2013a), ao quantificarem os teores de Zn e Cu em tecidos de oligoquetas expostos a solos tratados com resíduos contendo esgoto doméstico, também verificaram a ocorrência de elevadas concentrações absolutas desses metais quando comparadas àquelas determinadas para outros elementos metálicos. Para o presente trabalho, foi possível, ainda, detectar valores de FBC maiores do que um (Tabela 3), sugerindo a ocorrência de fenômeno de bioacumulação. Por outro lado, observa-se também a redução dos valores de FBC com incremento de dose, indicando a ocorrência de mecanismos de saturação metabólica ou de regulação interna. O Zn e o Cu são considerados metais essenciais para os oligoquetas e desempenham papel importante em sua fisiologia. O Zn tem função no desenvolvimento, crescimento e regeneração dos tecidos, enquanto o Cu participa no transporte de substâncias entre as células e os tecidos (Lukkari *et al.* 2005). No entanto, em altas concentrações podem provocar efeitos adversos.

Tabela 3. Bioensaio agudo com *Eisenia andrei*: determinação do pH (em água), das concentrações totais (em mg/kg) de metais em misturas de solo artificial:sedimento (SL), em oligoquetas sobreviventes (OL) e respectivos fatores de bioconcentração (FBC). PV = Valor de prevenção (Resolução 420 do CONAMA/2009); IG = Valor de intervenção agrícola (Resolução 420 do CONAMA/2009). 0% = solo artificial puro; 100% = sedimento puro.

Misturas (%)	pH	Hg			Pb			Ni			Cr			Zn			Cu		
		SL	OL	FBC	SL	OL	FBC	SL	OL	FBC	SL	OL	FBC	SL	OL	FBC	SL	OL	FBC
0	6,4	0,032	0,027	0,85	13,00	<1,40	0,11	2,90	<0,20	0,07	7,20	<0,20	0,03	48,60	83,25	1,71	6,80	11,25	1,65
6	5,8	0,040	0,022	0,55	13,36	<1,40	0,10	3,24	<0,20	0,06	12,40	<0,20	0,02	52,52	62,90	1,20	7,97	5,30	0,66
12	5,3	0,047	0,042	0,87	13,72	<1,40	0,10	3,58	<0,20	0,06	17,59	<0,20	0,01	56,45	67,80	1,20	9,14	7,80	0,85
24	5,0	0,064	0,045	0,70	14,50	<1,40	0,10	4,33	<0,20	0,05	28,85	2,40	0,08	64,95	57,30	0,88	11,68	7,60	0,65
50	4,7	0,097	0,057	0,59	16,00	<1,40	0,09	5,75	<0,20	0,03	50,50	<0,20	0,00	81,30	58,00	0,71	16,55	7,40	0,45
100	3,6	0,161	0,052	0,32	19,00	<1,40	0,07	8,60	<0,20	0,02	93,80	<0,20	0,00	114,00	56,70	0,50	26,30	7,80	0,30
PV	-	0,5			72			30			75			300			60		
IG	-	12			180			70			150			450			200		

Bioensaio agudo com micro-crustáceos aquáticos (*Daphnia similis*)

Não houve imobilidade de animais para a amostra controle (ou seja, dose 0% - Meio MS *in natura*). Contudo, todas as concentrações (diluições) testadas revelaram 100% de imobilidade dos organismos-teste (mesmo a menor dose testada, de 6%), indicando a ocorrência potencial de efeitos adversos associados à lixiviação dos sedimentos dispostos sobre a APA Maringá-Vale do Ipê. Neste sentido, a presença de metais tóxicos pode ter desempenhado papel importante na toxicidade observada. O pH das soluções-teste foram de 6,9; 4,8; 4,3; 4,0; 3,8; e 3,6 - para as

diluições em 0, 6, 12, 24, 50 e 100%, respectivamente. Dessa forma, é possível observar o nítido decréscimo do pH com o incremento de dose, fato que provavelmente teve influência na toxicidade. Além disso, é importante ressaltar que o pH exerce papel importante no equilíbrio termodinâmico de metais, condicionando a oxidação, forma química, mobilidade e toxicidade desses elementos no ambiente (Garrels & Christ, 1965; Drever, 1997; Brookins, 1986). Em trabalhos futuros, o pH das soluções-teste deverá ser ajustado para a faixa de neutralidade de modo a verificar a influência deste parâmetro sobre a toxicidade.

CONCLUSÕES

Os teores totais de metais medidos no sedimento dragado foram relativamente baixos, à exceção do Cr, cuja concentração excedeu o nível de maior toxicidade (Nível 2, Resolução 454/CONAMA-2012) estipulado pela legislação brasileira. O bioensaio agudo com *E. andrei* indicou baixa toxicidade, em concordância com os baixos teores de metais altamente tóxicos determinados em tecidos de animais sobreviventes. Além disso, aparentemente os oligoquetas foram capazes de reconhecer a matéria orgânica contida no sedimento como fonte potencial de alimento. Por outro lado, o bioensaio agudo com *D. similis* indicou a ocorrência de elevados níveis de toxicidade associados à lixiviação do sedimento dragado. Nesse sentido, o decréscimo do pH

dos lixiviados pode ter exercido papel importante na toxicidade observada. Em trabalhos futuros, o presente sedimento deverá ser testado utilizando solos reais, de forma a verificar a influência da pedogeoquímica local sobre os mecanismos de toxicidade e de biodisponibilidade de metais.

Certamente, a disposição “*in natura*” de um resíduo em área de proteção ambiental (APA), mesmo que inerte, ou como no caso em pauta, sem conhecimento prévio de seus potenciais efeitos deletérios ao meio-ambiente, é um procedimento altamente não recomendável. Contudo, os resultados apontam que este sedimento dragado é de baixa toxicidade para os oligoquetas edáficos. Este não é o caso, por outro lado, caso águas pluviais eventualmente

venham a percolar o resíduo, com geração de soluções tóxicas capazes de impactar

ecossistemas aquáticos vizinhos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) por prover parte da infra-estrutura laboratorial necessária à execução desta pesquisa, em especial à Coordenação de Análises Minerárias (COAM) e ao Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA). O apoio financeiro do CNPq e da CAPES, através de concessão de bolsa a Helena Polivanov (PQ-2/CNPq), Ricardo Cesar (Doutorado/CNPq), Márcio Mendonça (Mestrado/CAPES), Thiago Alvaro (IC/CNPq) e Juan Colonese (IC/CNPq) foi de fundamental importância à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR - 7181. **Solo – Análise granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.
2. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12713. **Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
3. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard guide for conducting laboratory soil toxicity or bioaccumulation tests with the lumbricid earthworm *Eisenia fetida* and the *Enchytraeid* potworm *Enchytraeus albidus***. 2004.
4. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods**. 2008.
5. BAKKER, F. M.; FEIJE, R.; GROVE, A. J.; HOOGENDOORN, G.; JACOBS, G.; LOOSE, E. D.; VAN STRATUM, P. A. Laboratory test protocol to evaluate effects of plant protection products on mortality and reproduction of the predatory mite *Hypoaspis aculeifer* Canestrini (Acari: Laelapidae) in standard soil. **Journal of Soils and Sediments**, v.3, n.2, p.73-77, 2003
6. BAUN, A.; JUSTESEN, K. B.; NYHOLM, N. Algal tests with soil suspensions and elutriates: A comparative evaluation for PAH-contaminated soils. **Journal of Soils and Sediments**, v.46, n.2, p.251-258, 2002.
7. BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. The use of DPSIR framework to evaluate sustainability in coastal areas. Case study: Guanabara Bay Basin, Rio de Janeiro, Brazil. **Regional Environmental Change**, v.4, n.1, p.5-16, 2004.
8. BROOKINS, D. G. Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh-pH diagrams for 25°C, 1-bar pressure. **Chemical Geology**, v.54, p.271-278, 1986.
9. CARBONELL, G., GÓMEZ, J. P. N., BABÍN, M. M., FERNÁNDEZ, C.; ALONSO, E.; TARAZONA, J. V. Sewage sludge applied to agricultural soil: ecotoxicological effects on representative soil organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.72, p.1309-1319, 2009.
10. CESAR, R. G.; ALVARO, T. T.; SILVA, M. B.; COLONESE, J. P., PEREIRA, C.; POLIVANOV, H.; EGLER, S.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z. Biodisponibilidade de contaminantes em solos brasileiros tratados com lodo de esgoto: uma abordagem ecotoxicológica utilizando bioensaios com organismos aquáticos e edáficos. **Geochimica Brasiliensis**, v.24, p.41-49, 2010.
11. CESAR, R. G.; COLONESE, J.; SILVA, M. B.; EGLER, S. G.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; POLIVANOV, H. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, p. 35-45, 2011a.
12. CESAR, R. G.; EGLER, S. G.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v.64, p.211-222, 2011b.
13. CESAR, R. G.; SILVA, M. B.; COLONESE, J. P.; BIDONE, E. D.; EGLER, S. G.; CASTILHOS, Z. C.; POLIVANOV, H. Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands. **Environmental Earth Sciences**, v.66, p.2281-229, 2012.
14. CESAR, R. G.; NATAL-DA-LUZ, T.; SOUSA, J. P.; COLONESE, J.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; EGLER, S. G.; POLIVANOV, H. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earthworms. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, p. 1487-1497, 2013a.
15. CESAR, R.G. ; COELHO, M.B. ; ALVARO, T.T. ; COLONESE, J.P. ; CASTILHOS, Z.C. ; ENGLER, S.G. ; BIDONE, E.D. ; POLIVANOV, H. ; ALEXANDRE, N.Z. . Disposição continental de resíduos de mineração de carvão: drenagem ácida, ecotoxicidade aguda e biodisponibilidade de metais. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, p. 17-22, 2013b
16. CHELINHO, S.; DOMENE, X.; CAMANA, P.; NATAL-DA-LUZ, T.; SCHEFFCZYK, A.; RÖMBKE, J.; ANDRÉS, P.; SOUZA, J. P. Improving ecological risk assessment in the mediterranean area: selection of reference soils and evaluating the influence of soil properties on avoidance and reproduction of two oligochaete species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.30, n.5, p.1050-1058, 2011
17. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>>. Acesso em 1 Out. 2013.
18. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 454**. 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em 19 Set. 2013.
19. CONSÓRCIO ECOLOGUS-AGRAR. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro, out. 2005.
20. DREVER, J. I. 1997. The Geochemistry of Natural Waters. 3rd Ed., Upper Saddle River (Prentice Hall).
21. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE

- PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISES DE SOLOS. Rio de Janeiro, RJ, 212p, 1997.
22. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS. RJ, 412p, 1999.
 23. GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, v.21, p.451-467, 2002.
 24. GARRELS, R. M. & CHRIST, C. M. 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria Harpers. Geoscience Series. Harper and Row, New York, p. 450
 25. LIU, X., CHENGXIAO, H., ZHANG, S. Effects on earthworm activity on fertility and heavy metals bioavailability in sewage sludge. **Environment International**, v.31, p.874-879, 2005.
 26. LUKKARI, T.; ASTSINKI, M.; VÄISÄNEN, A.; HAIMI, J. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworms tests. **Applied Soil Ecology**, v.30, p.133-146, 2005.
 27. MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E. V.; OLIVEIRA, R. R.; LACERDA, L. D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.1277-1280, 2002.
 28. MATZKE, M.; STOLTE, S.; ARNING, J.; UEBERS, U.; FILSER, J. Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter. **Green Chemistry**, v.10, p.584-591, 2008.
 29. MAXAM, G.; RILA, J., DOTT, W.; EISENTRAEGER, A. Use of bioassays for assessment of water-extractable ecotoxic potential of soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.45, p.240-246, 2000.
 30. MUNNS, W. R.; BERRY, W. J.; DEWITT, W. T. Toxicity testing, risk assessment, and options for dredged material management. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.294-302, 2002
 31. NAHMANI, J.; HODSON, M. E.; BLACK, S. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. **Environmental Pollution**, v.145, p.402-424, 2007.
 32. NAHMANI, J.; HODSON, M. E.; DEVIN, S.; VIJVER, M. G. Uptake kinetics of metals by the earthworm *Eisenia fetida* exposed to field-contaminated soils. **Environmental Pollution**, v.157, p.2622-2628, 2009.
 33. NATAL-DA-LUZ, T.; TIDONA, S.; JESUS, B.; MORAIS, P. V.; SOUSA, J. P. The use of sewage sludge as soil amendment: The need for an ecotoxicological evaluation. **Journal of Soils and Sediments**, v.9, p.246-260, 2009.
 34. NEUHAUSER, E. F.; LOEHR, R. C.; MILLIGAN, D. L.; MALECKI, M. R. Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia fetida*. **Biology and Fertility of Soils**, v.1, p.149-152, 1985.
 35. MÜLLER, G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins – Veränderungenseit. **Umschau**, v.79, p.778-783, 1979.
 36. PARKPIAN, O.; KLANKRONG, K.; DELAUNA, R.; JUGSUJÍNDÁ, A. Metal leachability from sewage sludge amended Thai soils. **Journal of Environmental Science and Health**, v.37, p.765-791, 2002.
 37. PEREDNEY, C. L. & WILLIAMS, P. L. Utility of *Caenorhabditis elegans* for assessing heavy metal contamination in artificial soil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.39, p.113-118, 2000.
 38. RITSCHIE, J. D. & PERDUE, E. M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v.67, n.1, p.85-96, 2003
 39. RODRIGUES, A. P. C.; MACIEL, P. O.; SILVA, L. C. C. P.; ALMOSNY, N. R. P.; ANDREATA, J. V.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C. Relationship between mercury concentrations in the blood with that in the muscle of four estuarine tropical fish species, Rio de Janeiro State, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.86, p.357-362, 2011.
 40. ROULET, M. & LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. **Water Air and Soil Pollution**, v.80, p.1079-1085, 1995
 41. SELIVANOVSKAYA, S. Y. & LATYPOVA, V. Z. The use of bioassays for evaluating the toxicity of sewage sludge and sewage sludge-amended soil. **Journal of Soils Sediments**, v.3, n.2, p.85-92, 2003.
 42. SHEPARD, F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 24, p. 151-158, 1954
 43. SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, v.18, n.3, p.628-637, 2007.
 44. SILVEIRA, R. P.; RODRIGUES, A. P. C.; SANTELLI, R. E.; CORDEIRO, R. C.; BIDONE, E. D. () Mass balance in the monitoring of pollutants in tidal rivers of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.181, p.1-9, 2010.
 45. STRAALLEN, N. M.; DONKER M. H.; VIJVER, M. G.; GESTEL, C. A. M. Bioavailability of contaminants estimated from uptake rates into soil invertebrates. **Environmental Pollution**, v.136, p.409-417, 2005.
 46. TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate traces metals. **Analytical Chemistry**, v.51, n.7, p.844-851, 1979.
 47. TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geological Society American Bulletin**, v.72, p.175-192, 1961.
 48. USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological risk assessment support center.** NCEA-C-1282 Las Vegas: Office of Research and Development, 2002.
 49. VACHA, R.; CECHMANKOVA, J.; SKALA, J.; HOFFMAN, J.; CERMAK, P.; SANKA, M.; VACHOVA, T. Use of dredged sediments on agricultural soils from viewpoint of potentially toxic substances. **Plant, Soil and Environment**, v.57, n.8, p.388-395, 2011
 50. VAŠÍČKOVÁ, J.; KALÁBOVÁ, T.; KOMPRDOVÁ, K.; PRIESSNITZ, J.; DYMÁK, M.; LÁNA, J.; ŠKULCOVÁ, L.; ŠINDELÁŘOVÁ, L.; SÁNKÁ, M.; ČUPR, P.; VÁCHA, R.; HOFMAN, J. Comparison of approaches towards ecotoxicity evaluation for the application of dredged sediment on soil. **Journal of Soils Sediments**, v.13, p.906-915, 2013
 51. VAN GESTEL, C. A. M. & HOOGERWERF, G. Influence of soil pH on the toxicity of aluminium for *Eisenia andrei* (Oligochaeta: Lumbricidae) in an artificial soil substrate. **Pedobiologia**, v.45, p.385-395, 2001
 52. VAN GESTEL, C. A. M.; BORGMAN, EEF.; VERWEIJ, R. A.; ORTIZ, M. D. The influence of soil properties on the toxicity of molybdenum to three species of soil invertebrates. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.74, p.1-9, 2011
 53. VIJVER, M. G., VINK, J. P. M., MIERMANS, C. J. H., GESTEL, C. A. M. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. **Soil Biology & Biochemistry**, v.35, p.125-132, 2003.
 54. VIJVER, M. G.; VAN GESTEL, C. A. M.; LANNO,

R. P.; STRAALEN, N. M.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.
Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance –
a review. **Environmental Science Technology**, v.38, p. 4705-
4712, 2004.

Manuscrito recebido em: 08 de Outubro de 2013
Revisado e Aceito em: 23 de Julho de 2014