

# **CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA PARA QUALIFICAÇÃO AMBIENTAL DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS-SÃO VICENTE E CANANÉIA**

Hydrochemical characterization meant for environmental certifying of the Santos-São Vicente and Cananéia estuaries

Juliana de Souza Azevedo<sup>1</sup>, Elisabete Santis Braga<sup>2</sup>

## **RESUMO**

*Ambientes aquáticos, especialmente os estuários, são afetados por diferentes fatores. O objetivo deste estudo foi caracterizar os processos de contaminação em diferentes áreas dos estuários de Santos-São Vicente e Cananéia, São Paulo, Brasil. Para este propósito, ambos os estuários foram segmentados em três áreas segundo os níveis de contaminação para o estuário de Santos-São Vicente e de acordo com as características hidrodinâmicas do estuário controle (Cananéia). Os resultados hidroquímicos e a concentração de nutrientes confirmam a maior influência humana no estuário de Santos-São Vicente, principalmente na área interna, quando comparado a Cananéia, um estuário que reflete mais as condições naturais.*

**Palavras-chaves:** biomonitoramento, estuários, contaminação ambiental.

## **ABSTRACT**

*Aquatic environments, especially estuaries, are affected by a number of different factors. The aim of this study was to characterize the contamination processes in different areas of Santos-São Vicente and Cananéia estuaries, São Paulo State, Brazil. For this purpose, both estuaries were segmented in three areas according to the levels of contamination in the polluted estuary (Santos-São Vicente) and in accordance with the hydrodynamic characteristics of the non-polluted estuary (Cananéia). The results of hydrochemistry and nutrients concentration confirmed the larger human influence in Santos-São Vicente estuary, mainly in the inshore zone overall when compared to Cananéia, an estuary under more natural conditions.*

**Key words:** biomonitoring, estuaries, environmental contamination.

<sup>1</sup> Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, atualmente no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo. E-mail: julianaazevedo\_1978@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

## INTRODUÇÃO

O ambiente aquático constantemente sofre alterações devido ao aporte de contaminantes decorrente da atividade humana. Em especial, os estuários são os ambientes que mais estão sujeitos ao efeito da impactação urbana e industrial (Livingstone, 1998; Oliveira-Ribeiro *et al.*, 2005; Akaishi *et al.*, 2007; Valdez-Domingos *et al.*, 2007). Cloern (2001) define a eutrofização como uma miríade de respostas biogeoquímicas e ecológicas, direta ou indireta, originada da fertilização antropogênica dos ecossistemas costeiros. Neste cenário, o aporte de nutrientes, principalmente das formas de nitrogênio e fósforo, representa um dos maiores problemas em estuários ocasionados pela influência antropogênica. Além disso, o contínuo crescimento populacional junto aos ambientes costeiros, associado ao uso de fertilizantes e combustíveis fósseis tem contribuído ao aumento da concentração de nutrientes no meio sedimentar, aquático e biológico. Desta forma, o ambiente aquático está continuamente exposto aos processos de poluição, dada a quantidade de substâncias químicas que nele ingressam (Livingstone, 1998).

O Complexo estuarino-lagunar de Cananéia encontra-se encerrado entre a bacia do Paranaguá ao sul e a região do Ribeira de Iguape, ao norte. Embora esteja situado entre estas duas notórias áreas submetidas a intensos processos de impactação humana (CETESB, 2002; CETESB, 2005; Valdez-Domingos, 2006) ao longo dos anos o estuário de Cananéia vem sendo utilizado como área comparativa para efeitos de estudos de biomonitoramento, à medida que apresenta baixos valores de metais traço, compostos de nitrogênio e fosfato, assim como elevados

teores de oxigênio dissolvido (Braga *et al.*, 2000; Aguiar, 2005; Chiozzini *et al.*, 2006, Perretti, 2006; Azevedo, 2008; Berbel, 2008) indicando características naturais deste sistema e a baixa influência antropogênica.

Por outro lado, o sistema estuarino de Santos-São Vicente está sujeito ao processo de contaminação química e biológica, principalmente por decorrência da intensa atividade industrial localizada na cidade de Cubatão, lançamentos antigos ou descargas ilegais e não menos importante a retenção de compostos inorgânicos (CETESB, 2001; CESTESB, 2005; Hortellani *et al.*, 2005) e orgânicos (Lamparelli *et al.*, 2001; Bicego *et al.*, 2006).

Neste contexto, o presente estudo teve por objetivos avaliar alguns parâmetros hidroquímicos e teores de nutrientes para predizer a influência antropogênica nestes sistemas. Para tal, foram considerados parâmetros climatológicos e determinado os teores de oxigênio dissolvido, pH, matéria orgânica, material particulado em suspensão e os teores de nutrientes indicativos de influência antropogênica, como formas nitrogenadas e fósforo inorgânico dissolvido.

## PARTE EXPERIMENTAL

A malha amostral do presente estudo compreendeu 13 estações no estuário de Cananéia e 14 estações no estuário de Santos/São Vicente (Figura 1). As coletas foram realizadas sazonalmente, durante o inverno de 2005 e o verão de 2006. As estações de amostragem foram estabelecidas com base nas características hidrodinâmicas e o grau de influência antropogênica em ambos os estuários, a saber:

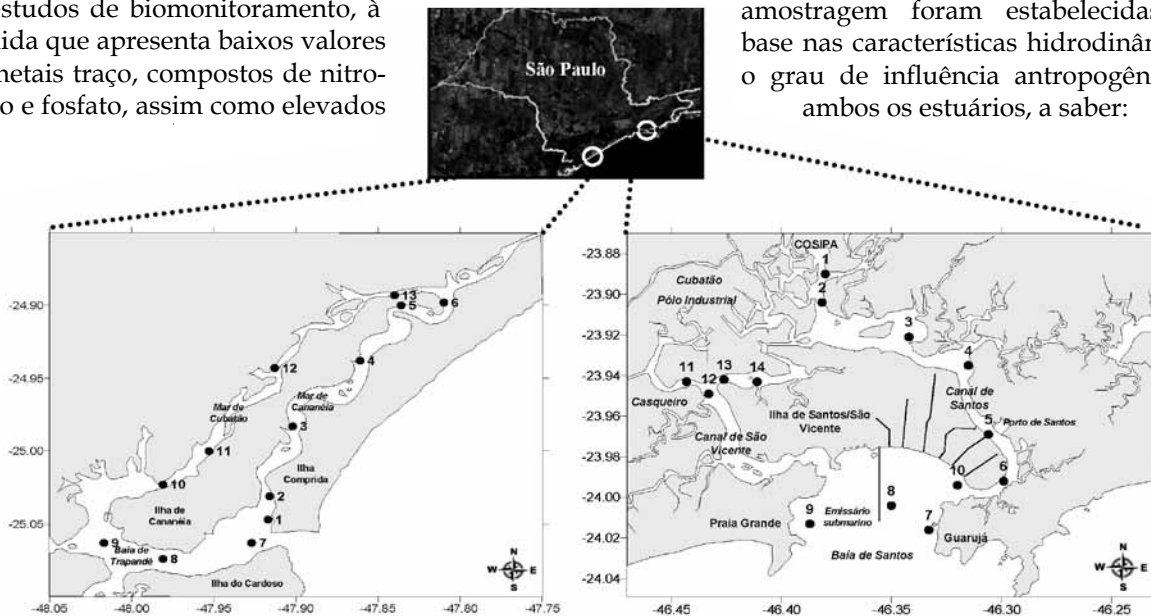


Figura 1 - Localização das regiões de estudo. (A): Estuário de Cananéia, (B): Estuário de Santos-São Vicente, com a identificação das estações de amostragens.

## Estuário de Santos/São Vicente

**Setor CS** - Canal de Santos: estações 1, 2, 3, 4, 5 e 6; representa a parte mais interna do sistema, afetada pela intensa atividade industrial devido à proximidade do Pólo Industrial de Cubatão e atividade portuária.

**Setor BS** - Baía de Santos: estações 7, 8, 9 e 10; região menos afetada pela atividade industrial, devido a maior circulação dos compostos químicos, sendo os processos de depuração mais acentuados.

**Setor CSV** - Canal de São Vicente: estações 11, 12, 13 e 14; região caracterizada pela intensa vegetação de mangue e pela presença de povoamento urbano com pouca estrutura de saneamento.

## Porção Sul do estuário de Cananéia

**Setor MCa** - Mar de Cananéia: estações 1, 2, 3, 4, 5 e 6; região característica por sofrer uma maior influência da baía devido a proximidade com a barra de Cananéia.

**Setor MCu** - Mar de Cubatão: estações 10, 11, 12 e 13; região localizada na porção mais abrigada do estuário, junto ao continente, na porção Sul.

**Setor BT** - Baía de Trapandé: estações 7, 8 e 9; região característica da maior influência marinha.

As coletas foram realizadas a bordo do barco de pesquisa Albacora, sendo as estações de amostragens referenciadas com auxílio de GPS (aparelho de posicionamento global) próprio da embarcação. Para as análises hidroquímicas procedeu-se a coleta de amostras de água de fundo. Para amostragem destas foram empregadas garrafas hidrográficas go-flo em policarbonato, coletando-se a água mais próxima ao fundo. Exceto para as análises de nitrogênio amoniacal, toda a vidraria destinada a coleta de água para avaliação de nutrientes dissolvidos foi submetida a uma pré-lavagem com HCl 5%, a fim de se efetuar a descontaminação química do material utilizado. As amostras de água do mar foram filtradas em filtro Whatman GF/F de 0,7  $\mu\text{m}$ , congeladas (-20°C) e preservadas segundo a recomendação descrita em cada método até o momento da análise.

Dados de pluviosidade para a região de Cananéia foram obtidos junto ao Laboratório MAPTOLAB do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Dados pluviométricos referentes à região de Santos foram obtidos junto ao Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC).

Para determinação da temperatura da água *in situ* utilizaram-se termômetros de reversão protegidos, calibrados em °C, acoplados as garrafas Hydrobios, com precisão de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . As leituras

foram corrigidas, quanto ao efeito da dilatação ou contração térmica, com valores finais apresentando precisão de  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ .

A análise de oxigênio dissolvido seguiu o método estabelecido por Winkler (1888 *apud* Grasshoff *et al.*, 1983), onde 1 mL de ácido sulfúrico é adicionado a amostra, sendo a mesma titulada com tiosulfato de sódio 0,02N em um sistema hydro-bios Kiel com titulador Dosimat, 645 Multi. A concentração de oxigênio foi relacionada com o volume de equivalência, pela relação: 4 mols de tiosulfato de sódio equivalem a 1 mol de oxigênio. O método apresenta precisão de  $\pm 0,04 \text{ mL L}^{-1}$  para os teores superiores a 2  $\text{mL L}^{-1}$  e  $\pm 0,02 \text{ mL L}^{-1}$  para os teores inferiores a 2,00  $\text{mL L}^{-1}$ .

Alíquotas para determinação do valor de pH foram coletadas das garrafas amostradoras, após a coleta de oxigênio dissolvido. As amostras foram lidas em potenciômetro portátil PHM 203 - Radiometer, munido de eletrodo de vidro combinado, com precisão de  $\pm 0,001$ , seguindo as recomendações apresentadas por Aminot & Chaussepied (1983).

O método para determinação de fosfato inorgânico dissolvido na água do mar baseia-se na formação do ácido molibdofosfórico e sua subsequente redução com ácido ascórbico, resultando na formação do complexo de cor azul, o fosfomolibdênio, sendo a quantidade deste proporcional à concentração de fosfato inorgânico na água do mar. Assim, os teores de fosfato foram determinados segundo metodologia proposta por Grasshoff *et al.* (1983). Decorrido o tempo reacional, determinou-se a absorvância das amostras a 880 nm em espectrofotômetro marca Gesesis 2, Baush&Lomb. O método apresenta precisão de  $\pm 0,01 \mu\text{M}$  e os resultados são apresentados em  $\mu\text{M}$ .

O nitrogênio amoniacal dissolvido foi determinado espectrofotometricamente, com base na reação do nitrogênio na forma amoniacal dissolvida ( $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ ) com o hipoclorito, formando um composto de coloração azul. A metodologia utilizada para esta determinação seguiu as recomendações de Tréguer & Le Corre (1975), sendo a absorvância das amostras tomadas a 630 nm com auxílio de um espectrofotômetro Genesis 2, Baush & Lomb. O método apresenta uma precisão de  $\pm 0,05 \mu\text{M-N}$  e os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$ .

As amostras para determinação de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foram obtidas a partir de alíquotas filtradas e congeladas (-20°C). As análises de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram realizadas seguindo o método descrito por Tréguer & Le Corre (1975), utilizando-se equipamento automático AutoAnalyser II - Bran-Luebbe, com uma mini-coluna de cádmio cupreri-

zado para a redução do nitrato à nitrito, segundo as recomendações de Grasshoff et al. (1983). A eficiência da redução pela coluna foi mantida acima de 98%, com o método apresentando uma precisão de  $\pm 0,1 \mu\text{M}$  para o nitrato e  $\pm 0,02 \mu\text{M}$  para o nitrito.

O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) foi obtido pelo somatório das concentrações de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ ).

Para a determinação do material em suspensão (MES) seguiu-se o método proposto por Strickland & Parsons (1968). Os filtros "Whatman GF/F" foram previamente lavados e calcinados para garantir a eliminação de resíduos e, após resfriamento, seu peso tomado em balança analítica Mettler, com precisão de  $\pm 0,005 \text{ mg}$ . Após coleta de um volume de água, a partir de garrafas do tipo go-flo, a mesma foi filtrada em Whatman GF/F. Após a filtração, os elementos filtrantes foram armazenados em pacotes de papel, individuais, devidamente etiquetados e acondicionados em sílica-gel, sendo mantidos em  $-20^\circ\text{C}$ . Em laboratório, após a secagem a  $60^\circ\text{C}$  por 1 h, os filtros foram pesados e a diferença dos pesos inicial e após secagem forneceu o material em suspensão (MES); após a calcinação a  $450^\circ\text{C}$  por 4h 30 min em uma mufla e resfriamento, a medida de peso foi utilizada para o cálculo da matéria orgânica em suspensão (MO), a qual é expressa em  $\text{mg L}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estuário de Cananéia observou-se maiores índices pluviométricos nos meses de setembro a março, com um máximo em fevereiro (564 mm). Em contra partida, os menores valores de precipitação foram encontrados para os demais meses, com um mínimo em junho (25 mm). Para a região de Santos-São Vicente, os maiores índices pluviométricos foram observados nos meses de janeiro (336 mm), fevereiro (286 mm), março (414 mm) e maio (252 mm), com um máximo em março, menores valores de precipitação para os demais meses e um mínimo em junho (30 mm). No presente estudo as coletas foram realizadas em meses característicos por baixos e elevados índices pluviométricos, tanto para o estuário de Cananéia (Ago: 60 mm; Fev: 564 mm), quanto para o estuário de Santos/São Vicente (Ago: 50 mm; Fev: 286 mm), como diferenciado na Figura 2-A/B.

Elevados valores de material em suspensão (MES) tendem a reduzir a penetração da luz na coluna d'água e conseqüentemente diminuir a profundidade de distribuição dos organismos fotossintetizantes, afetando assim o processo de produção primária de matéria orgânica. (Teixeira, 1969). Adicionalmente, penetrações mínimas da luz ocorrem durante o período de maior índice pluviométrico e nas regiões de maior influência costeira (Braga, 1995).

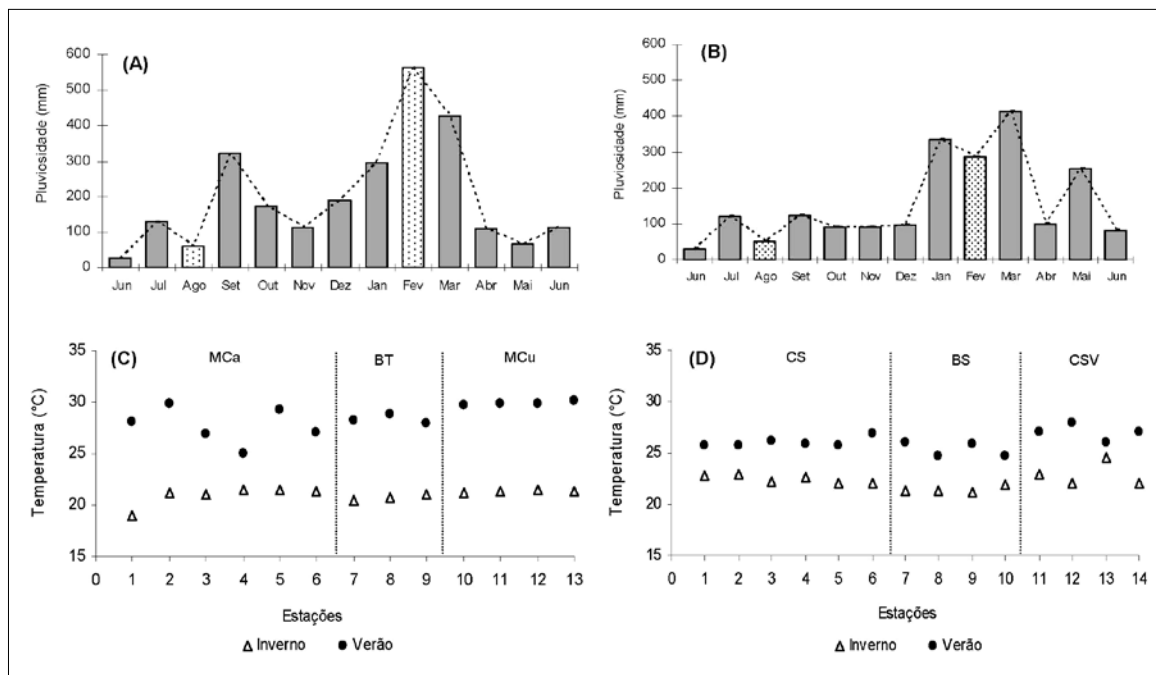


Figura 2. Pluviosidade média obtida para a região de Cananéia (A) e Santos (B) (Período: junho de 2005 a junho de 2006. Fonte: CEPTEC) e variação espaço-temporal da temperatura da água de fundo para a Porção Sul do estuário de Cananéia (C) e para o estuário de Santos-São Vicente (D).

Os valores de material em suspensão (MES) e matéria orgânica (MO) obtidos revelaram uma maior concentração durante o inverno, tanto para o estuário de Cananéia, quanto para o estuário de Santos/São Vicente (Figura 3). De maneira geral, os maiores valores de MO obtidos nessa estação estão associados à sua maior disponibilidade, devido à hidrodinâmica mais intensa, associada às condições climáticas que revelam dias encobertos. De maneira geral, o padrão de distribuição espacial do MES (Figura 3-A/B) e MO (Figura 3-C/D) foi similar em ambos os estuários.

Durante os dois períodos de amostragem verificou-se um padrão geral de céu nublado, totalmente encoberto por nuvens. Deste modo, os elevados valores de material particulado em suspensão (MES) observados podem estar associados aos valores de precipitação pluviométrica, assim como, com as características dos sedimentos locais.

Como previsto, a temperatura da água, em ambos os estuários, mostrou maiores valores durante o período de verão (Fig. 2C/D). De maneira geral, as maiores temperaturas ocorreram nas estações localizadas nos setores mais internas do estuário, MCu em Cananéia e CS e CSV em Santos-São Vicente. Este padrão pode estar associado a maior quantidade de material particulado nestas águas, que tendem a aumentar a capacidade de absorção solar, aumentando assim a temperatura dessas águas. Em um estudo conduzido nos mesmos sistemas estuarinos, Aguiar (2005) e Perretti (2006) observaram o mesmo padrão de variação.

O pH pode ser considerado como uma das variáveis ambientais mais importantes, ao mesmo tempo em que uma das mais difíceis de interpretar, devido ao grande número de fatores que podem influenciá-lo, uma vez que apresentam uma estreita interdependência entre as comunidades vegetais, animais e o meio aquático. A distribuição espaço-temporal dos valores de pH apresentou um gradiente decrescente das Baías de Trapandé e Santos, em Cananéia e Santos/São Vicente, respectivamente, em direção às estações mais internas dos estuários (Figura 4-A/B), onde se pode verificar valores de pH próximos a 8 junto às áreas de maior influência marinha e menor que 8 nas áreas mais internas dos sistemas. Em Cananéia, os processos de hidrodinâmica local mais acentuado sugerem também uma contribuição adicional para os valores de pH encontrados.

Valores de pH abaixo de 8 obtidos para as regiões mais internas dos estuários provavelmente estão relacionados com as condições de maior anoxia nestes setores. Deste modo o padrão observado reflete condições ambientais equilibradas, mas deve-se ressaltar que o pH por si só, não representa o parâmetro ambiental preponderante para qualificação ambiental, devendo ser analisado em conjunto com os resultados de teor de oxigênio e nutrientes dissolvidos.

De modo geral, nos oceanos a concentração de oxigênio dissolvido tende a variar de 4-6 mg L<sup>-1</sup> (Rilley & Chester, 1978). Teores de oxigênio dissolvido abaixo de 2 mg L<sup>-1</sup> revelam a ocorrência de eventos de hipoxia e anoxia e representam sinais de interesse, uma vez que podem afetar a disponibilidade de nutrientes

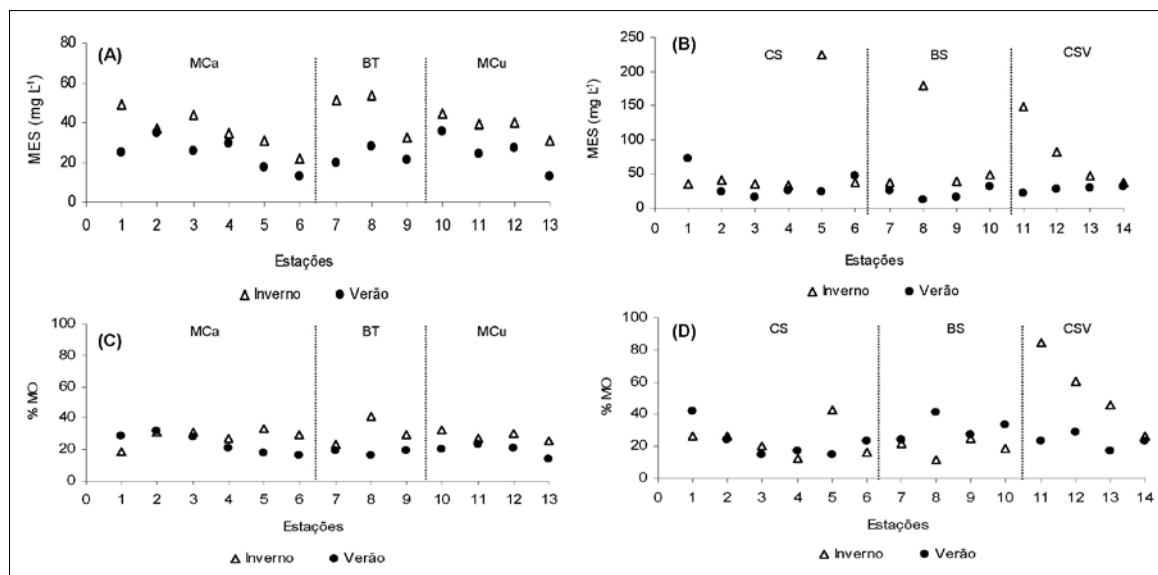


Figura 3. Variação espaço-temporal dos teores de material particulado em suspensão (MES) da água de fundo para a Porção Sul do estuário de Cananéia (A) e para o estuário de Santos/São Vicente (B), assim como teores de matéria orgânica (MO) para Cananéia (C) e Santos/Santos-São Vicente (D).

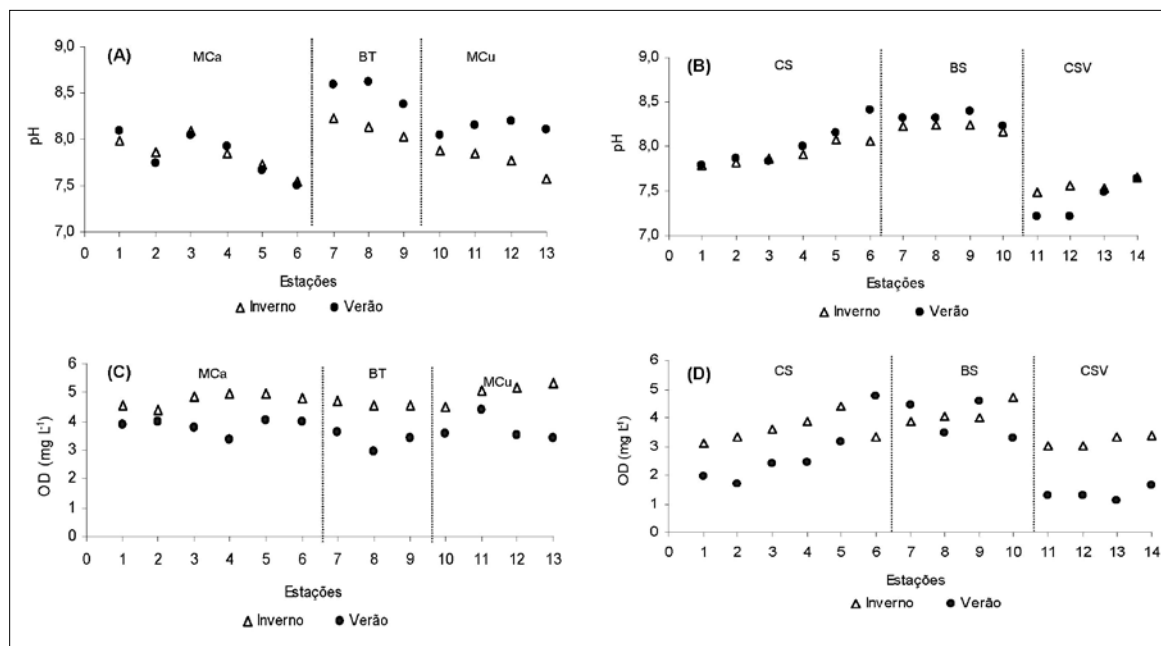


Figura 4 - Variação espaço-temporal do pH da água de fundo para a Porção Sul do estuário de Cananéia (A) e no estuário de Santos-São Vicente (B) e teores de oxigênio dissolvido (OD) para as estações em Cananéia (C) e em Santos/São Vicente (D).

no meio, afetando em último estágio a comunidade biológica (Libes, 1992; Bianchi, 2007).

Em ambos os estuários, a distribuição espaço-temporal dos teores de OD mostrou maiores valores durante o período de inverno (Figura 4-C/D). Para o estuário de Cananéia, durante o inverno, todas as estações mostraram concentrações de OD acima de  $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Entretanto, durante o verão, as concentrações de OD se apresentaram mais heterogêneas, podendo ser encontrados teores abaixo de  $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ , que refletem um consumo que pode estar ligado aos processos de decomposição da matéria orgânica.

Tanto no inverno, quanto no verão, as estações localizadas em CSV, mostraram concentrações de OD abaixo de  $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ . Os baixos valores de OD observados nos setores mais internos do estuário de Santos-São Vicente, principalmente em CSV durante o verão, que tende a acidificar o meio e reduzir os teores de OD, quando associada à baixa hidrodinâmica. O padrão obtido no presente estudo é corroborado por outros autores que também conduziram estudos nos estuários de Cananéia e Santos/São Vicente (Aguiar, 2005; Perretti, 2006; Berbel, 2008). Entretanto, uma diminuição na concentração de oxigênio dissolvido também pode estar relacionada a uma diminuição das taxas de fotossíntese devido a uma redução nas taxas de radiação solar, a uma provável alteração da comunidade fitoplanctônica causada pela entrada de água com uma maior influência marinha e pela oxidação da matéria orgânica.

Para a conversão do material particulado orgânico em sais nutrientes como  $\text{NO}_3^-$  evidenciam-se três estágios: o primeiro reduz o N-org particulado a  $\text{N-N}_{\text{amoniacal}}$ , o qual é atacado por um segundo grupo de bactérias para convertê-lo em  $\text{NO}_2^-$ . Uma terceira ação é requerida para converter o  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$ . Desta forma, o  $\text{N-N}_{\text{amoniacal}}$  representa o primeiro produto da decomposição da matéria orgânica (Aguiar, 2005), sendo ainda a forma de nitrogênio mais facilmente assimilável (Rilley & Chester, 1978).

As Figuras 5 e 6 mostram a distribuição espaço-temporal das concentrações de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-N}_{\text{amoniacal}}$ ) para os estuários de Cananéia e Santos-São Vicente, respectivamente. Em Cananéia, de maneira geral, as maiores concentrações de nitrogenados foram observadas durante o inverno, mostrando a recuperação de estoque destas formas neste período. Entretanto, no estuário de Santos-São Vicente, os maiores teores de nitrogenados foram obtidos durante o período de verão, onde as formas  $\text{N-N}_{\text{amoniacal}}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NO}_2^-$  contribuíram de forma significativa para os valores de NID. Em Cananéia, a forma  $\text{N-N}_{\text{amon}}$  representou a maior contribuição para o NID.

Especificamente para o estuário de Cananéia, durante o inverno, as concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  mostraram maiores valores para as estações localizadas em MCu, com menores valores sendo observados nas estações amostradas em MCa. Por outro lado,

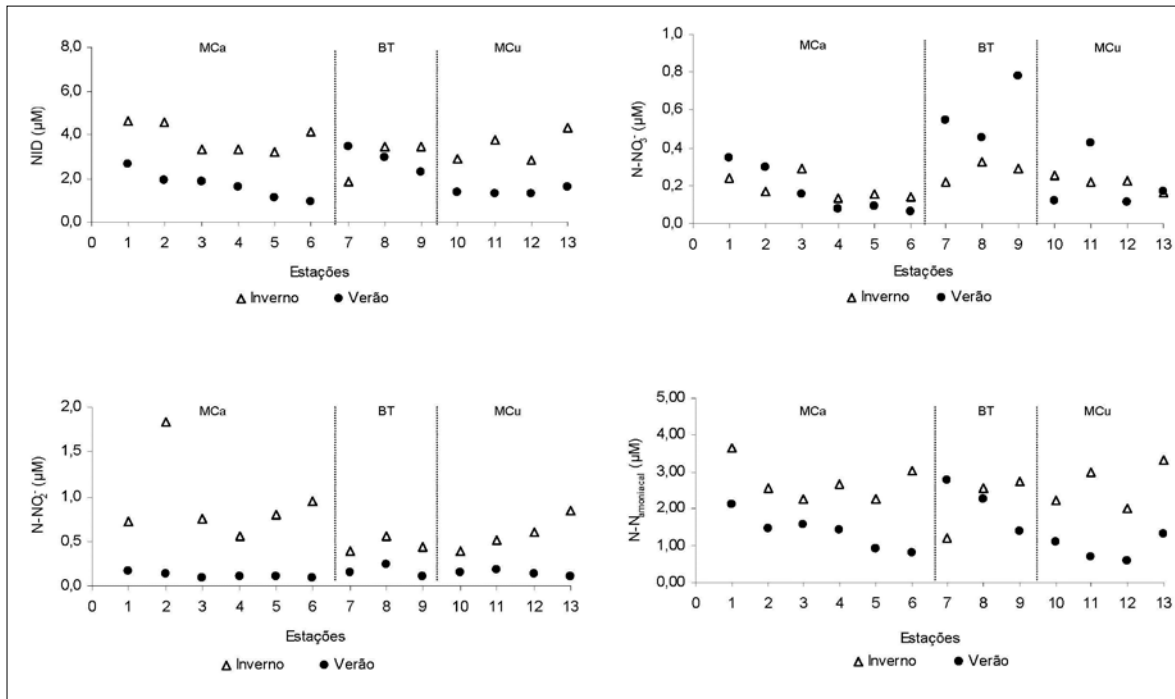


Figura 5 - Variação espaço-temporal da concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrogênio amoniaco ( $\text{N-Namoniaco}$ ) da água de fundo na Porção Sul do estuário de Cananéia.

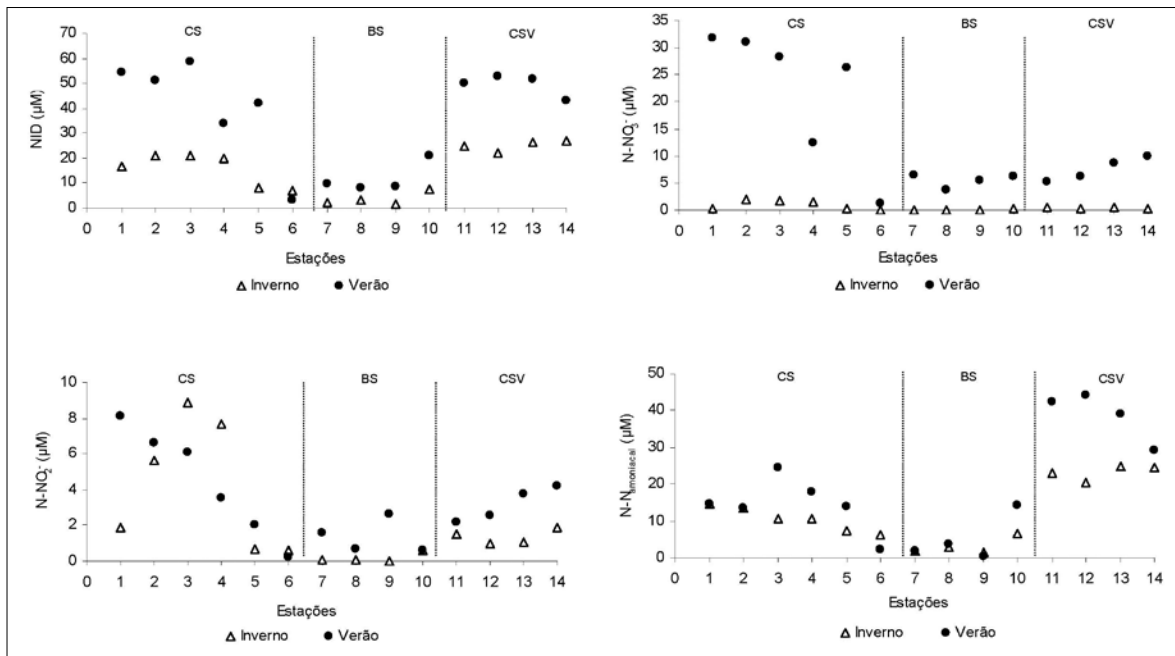


Figura 6 - Variação espaço-temporal da concentração de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrogênio amoniaco ( $\text{N-Namoniaco}$ ) da água de fundo no estuário de Santos-São Vicente.

durante o verão, embora as estações amostradas em MCa tenham mantido o perfil de menores valores, as estações localizadas em BT apresentaram as maiores concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$ . Quanto ao perfil de variação dos teores de  $\text{N-NO}_2^-$ , durante o inverno, o perfil de variação média deste nutriente mostrou o mesmo padrão que o NID, com menores valores

sendo obtidos para as estações localizadas em BT e maiores concentrações para as estações amostradas em MCa. Entretanto, durante o verão, o padrão de variação do  $\text{N-NO}_2^-$  foi semelhante ao  $\text{N-NO}_3^-$ , sendo observado menores valores médio para as estações localizadas em MCa e maiores concentrações para as estações amostradas em BT.

Quanto aos teores de nitrogenados no estuário de Santos-São Vicente, durante o inverno, as concentrações de  $\text{N-NO}_3^-$  mostraram maiores valores para as estações localizadas em CS, com teores muito menores sendo observados nas estações amostradas em BS. Durante o verão, o mesmo padrão foi observado, porém pode-se verificar um incremento nos valores de  $\text{N-NO}_3^-$ , em relação aos valores obtidos para o inverno. O perfil de variação média dos teores de  $\text{N-NO}_2^-$  mostrou o mesmo padrão que o  $\text{N-NO}_3^-$  tanto para o período de inverno quanto para o período de verão, onde nos dois períodos considerados, os menores valores de  $\text{N-NO}_2^-$  foram obtidos para as estações localizadas em BS, com concentrações muito maiores sendo observadas para as estações amostradas em CS.

Valores elevados de  $\text{NO}_2^-$  estão associados a processos de desnitrificação e/ou oxidação do  $\text{N-N}_{\text{am}}^+$  proveniente da primeira etapa de decomposição da matéria orgânica. Adicionalmente, deve-se considerar que os baixos teores de oxigênio dissolvido também são indicativos de desnitrificação. Os elevados valores de  $\text{N-NO}_2^-$  observados no canal de Santos (CS), principalmente no período de verão, associado com os menores teores de oxigênio dissolvido neste setor, podem estar refletindo processos de desnitrificação ou oxidação incompleta do  $\text{N-N}_{\text{am}}^+$ , uma vez que também foram observados elevados teores deste último no canal de Santos. Por outro lado, os elevados teores de  $\text{N-N}_{\text{am}}^+$  no canal de São Vicente (CSV) podem estar relacionados à oxidação da matéria orgânica, que tende a reduzir o teor de oxigênio dissolvido e liberar o  $\text{N-N}_{\text{am}}^+$  no meio. Este padrão já foi observado por Perretti (2006). De um modo geral, os teores de  $\text{N-NO}_2^-$  em sistemas considerados não poluídos correspondem a cerca de 10% dos teores de  $\text{N-NO}_3^-$  (Rilley & Chester, 1978). Deste modo, os dados de  $\text{N-NO}_2^-$  e  $\text{N-NO}_3^-$  obtidos para o estuário de Santos/São Vicente indicam uma forte influência antropogênica neste sistema.

Em conjunto com o nitrogênio, o fósforo representa um elemento de importância estrutural para os organismos e para a conversão de energia para todo o sistema biológico. Pode

estar presente na forma particulada e dissolvida. O fósforo particulado é associado a organismos vivos e mortos e a produtos de degradação. As formas inorgânicas são os íons do ácido fosfórico ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), que são controladas pelo pH e salinidade. A distribuição das várias formas de fósforo na água do mar é controlada por processos físicos e biológicos, semelhantes ao nitrogênio (Rilley & Chester, 1978). Estes nutrientes também representam um fator limitante para a produção primária pela comunidade planctônica, sendo que em sistemas costeiros a atuação como limitante ocorre com maior frequência pelo nitrogênio.

A distribuição espaço-temporal da concentração de fosfato ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ), ou fósforo inorgânico dissolvido (PID), para os estuários de Cananéia e Santos/São Vicente podem ser vistos nas Figuras 7-A e 7-B, respectivamente.

Em ambos os estuários, as maiores concentrações de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  foram observadas durante o período de verão, sendo obtido, entretanto, um perfil de distribuição espacial semelhante em ambos os períodos.

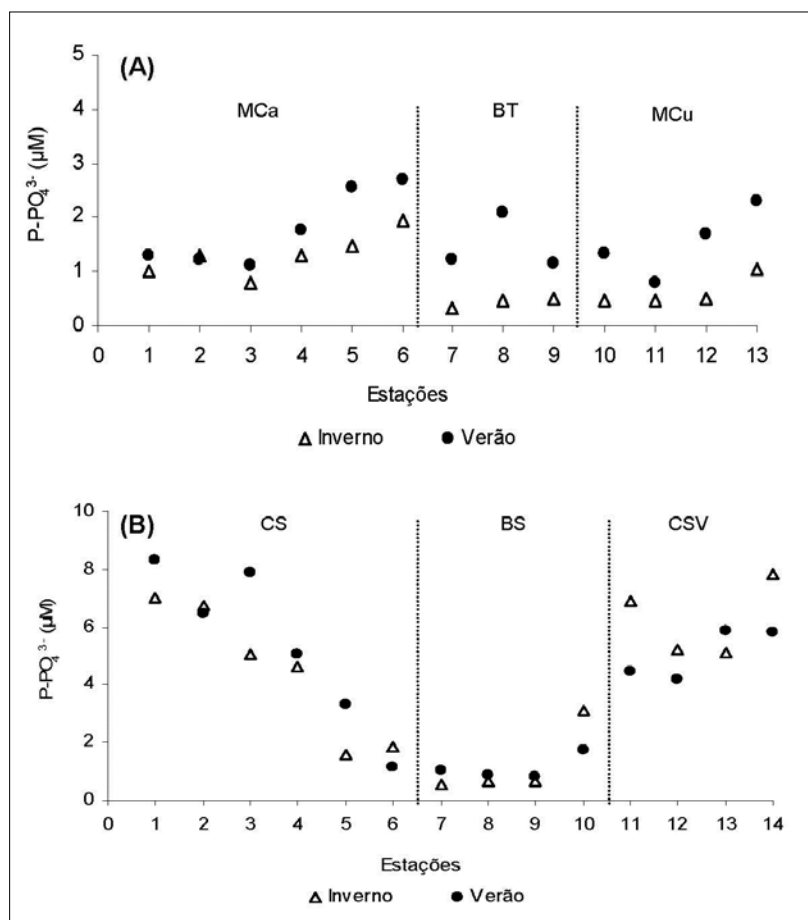


Figura 7. Variação espaço-temporal da concentração de fosfato inorgânico dissolvido ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) da água de fundo na Porção Sul do estuário de Cananéia e do estuário de Santos/São Vicente.



Especificamente para o estuário de Cananéia, os maiores valores médios de verão, mostram que processos de aportes e de regeneração deste nutriente estão bastante ativos neste período. Por outro lado, no estuário de Santos-São Vicente, os altos valores médios refletem um comprometimento do sistema quanto à carga excessiva de nutrientes, como consequência principalmente das diversas atividades industriais. Os maiores valores de PID observados nas áreas mais internas do estuário de Santos/São Vicente sugerem a maior contribuição por aporte terrestre.

Em estudo realizado no estuário de Santos-São Vicente, Aguiar (2005) obteve valores de  $P-PO_4^{-3}$  variando de 0,08 a 6,61  $\mu M$ . Para o mesmo estuário, Perretti (2006) obteve concentrações variando de 0,5 a 7,81  $\mu M$ . Os dados de PID apresentados no presente estudo variaram de 1,25 a 6,26  $\mu M$  e estão de acordo ao obtido por outros autores. Estes valores de fósforo inorgânico dissolvido, considerados altos, no caso específico do estuário de Santos-São Vicente, principalmente nas áreas mais internas, podem estar revelando uma maior contribuição alóctone, estando associado ao aporte industrial, lembrando da influência das fábricas de fertilizantes localizadas no pólo petroquímico de Cubatão e do acúmulo de fosfógeno na mesma região (Berbel, 2008).

## CONCLUSÕES

A região de Santos apresenta um histórico de contaminação por compostos diversos, dentre eles o enriquecimento de formas de nitrogênio e de fosfato, como consequência das múltiplas atividades industriais, descarte de despejo urbano, associados aos processos hidroquímicos naturais do sistema. Os dados de OD,  $P-PO_4^{-3}$ ,  $N-NO_3^-$ ,  $N-NO_2^-$  e  $N-N_{amoniacal}$  considerados em diferentes áreas do estuário de Santos/São Vicente se mostraram fora dos limites máximos aceitáveis pela legislação brasileira (CONAMA, 2005), principalmente durante o verão, quando comparados com os padrões aceitáveis para corpos d'água não contaminados concentrações de OD  $\geq 5,00$   $mg L^{-1}$  e máximo de 6,45  $\mu M$ ; 0,15  $\mu M$ ; 0,22  $\mu M$ ; e 1,30  $\mu M$  de  $N-NO_3^-$ ,  $N-NO_2^-$ ,  $N-N_{amoniacal}$  e  $P-PO_4^{-3}$ , respectivamente. Por outro lado, os elevados teores de oxigênio dissolvido, e as baixas concentrações de fósforo inorgânico dissolvido e de nitrogênios em Cananéia revelam a baixa influência antropogênica neste meio. Os dados hidroquímicos considerados para a Porção Sul do estuário de Cananéia mostraram valores dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA (2005), mas valores ligeiramente superiores de  $P-PO_4^{-3}$  e  $N-N_{amoniacal}$  sugerem a influência dos processos biogeoquímicos

naturais deste estuário, uma vez que não é relatada fonte de contaminação antropogênica nesta região. O acompanhamento e a detecção de fontes geradoras de contaminantes, principalmente no estuário de Santos-São Vicente devem ser considerados afim de que medidas preventivas continuem sendo adotadas, para que informações concisas e acertadas sobre a melhor maneira de gerenciar e controlar os impactos causados pela atividade antropogênica neste sistema seja adotada.

**Agradecimentos** - Os autores agradecem a FAPESP pelo auxílio concedido na forma do Projeto MOBIO (Proc. 2005/50769-2).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, V.M.C. *Variação especial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/S. Vicente e na Porção sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo)*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 243 p., 2005
- Akaishi, F.M.; St-Jean, S.D.; Bishay, F.; Clarke, J.; Rabitto, I.S. & Oliveira Ribeiro, C.A. Immunological responses, histopathological finding and disease resistance of blue mussel (*Mytilus edulis*) exposed to treated and untreated municipal wastewater. *Aquat. Toxicol.*, v.82, n.1, p.1-14, 2007.
- Aminot, A. & Chaussepied, M. *Manuel des analyses chimiques en milieu marine*. CNEXO, Brest Cedex. 395 p., 1983.
- Azevedo, J.S. *Biomarcadores de Contaminação em Cathorops spixii nos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 218 p., 2008.
- Berbel, G.B.B. *Estudo do fósforo sedimentar e de suas especificações químicas em dois sistemas costeiros e plataforma continental sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímica*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 283 p., 2008
- Bianchi, T.S. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford University Press Inc. 706 p., 2007
- Bicego, M.C.; Taniguchi, S.; Yogui, G.T.; Montone, R.C.; Silva, D.A.M.; Lourenço, R.A.; Martins, C.C.; Sasaki, S.T.; Pellizari, V.H. & Weber, R.R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of

- the Santos and São Vicente estuary system, São Paulo, Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, v.52, p.1784-1832, 2006.
- Braga, E.S. *Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 1995.
- Braga, E.S.; Bonetti, C.V.D.H.; Burone, L. & Bonetti Filho, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system - Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, v.40, n.2, p.165-173, 2000.
- CETESB. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico, 178 p., 2001
- CESTESB. *Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo*. Relatório Técnico, 227 p., 2002
- CESTESB. *Qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo*: Relatório Técnico - Balneabilidade das Praias, 2004, 334 p., 2005
- CONAMA. *Resolução 357 de 15 de março de 2005*. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 23 p., 2005.
- Chiozzini, V.G.; Maluf, J.C.C.; Torres, J.L.R. & Braga, E.S. Variabilidade sazonal (inverno-verão) das especiações químicas de nitrogênio no complexo estuarino-lagunar de Cananéia - SP. *Livro de Resumos, Simpósio Brasileiro de Oceanografia*. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2006.
- Cloern, J.E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, v.210, p.223-253, 2001.
- Grasshoff, K.; Ehrhardt, M & Kremling, K. *Methods of seawater analysis*. Weinhein, Verlag Chemie, 2<sup>nd</sup> edition, 419 p., 1983
- Hortellani, M.C.; Sarkis, J.E.S.; Bonetti, J. & Bonetti, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente estuarine system, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* v.16, n.6A, p.1140-1149, 2005.
- Lamparelli, M.C.; Costa, M.P.; Prósperi, V.A.; Bevilacqua, J.E.; Araújo, R.P.A.; Eysink, G.G.J. & Pompéia, S. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB, São Paulo, 2001.
- Libes, S.M. *An introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 734 p., 1992.
- Livingstone, D.R. The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrates and fish. *Comp. Biochem. Physiol.* v.120A, p.43-49, 1998.
- Oliveira Ribeiro, C.A.; Vollaie, Y.; Sanchez-Chardi, A. & Roche, H. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue nature reserve, France. *Aquat. Toxicol.* v.74, p.53-69, 2005.
- Perretti, A.R. *Estudo biogeoquímico das águas de fundo e da matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo*. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 106 p., 2006
- Riley & Chester. *Chemical Oceanography*. Academic Press Inc., 2<sup>nd</sup> edition, 508 p., London, 1978.
- Strickland, J.D.H. & Parsons, T.R. A practical handbook of seawater analyses. *Bull. Fish. Res. Board. Can.*, Ottawa, 311 p., 1968.
- Teixeira, C. *Estudo sobre algumas características do fitoplâncton da região de Cananéia e o seu potencial fotossintético*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, 82 p., 1969.
- Tréguer, P. & Le Corre, P. *Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer*. Université de Bretagne Occidentale, 110 p., Brest, 1975
- Valdez-Domingos, F.X. *Biomarcadores de contaminação ambiental em peixes e ostras de três estuários brasileiros e cinética de derivados solúveis do petróleo em peixes*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Biologia Celular, 130 p.2006.
- Valdez Domingos, F.X.; Azevedo, M.; Silva, M.D.; Randi, M.A.F.; Freire, C.A.; Silva de Assis, H.C. & Oliveira Ribeiro, C.A. Multibiomarker assessment of three Brazilian estuaries using oysters as bioindicators. *Environ. Res.*, v.105, n.3, p.350-363, 2007.