

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PESCA

JEAMYLLE NILIN

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO DO  
ESTUÁRIO DO RIO CEARÁ

FORTALEZA  
2008

JEAMYLLE NILIN

# AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO RIO CEARÁ

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Pesca da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Pesca.

Orientador: Prof Dr. Tito Monteiro da Cruz Lotufo

FORTALEZA  
2008

JEAMYLLE NILIN

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO RIO  
CEARÁ

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de pesca da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Pesca.

Aprovada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Profª Drª Leticia Veras Costa-Lotufo (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Wladimir Ronald Lobo Farias (membro interno)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Charrid Resgalla Júnior (membro externo)  
Universidade do Vale do Itajaí

Pelo amor, dedicação, pela “alfavaca cheirosa”, “malva com leite pra fortificar os pulmões”, Biotônico Fontoura, Calcigenol, banho de caco de telha, pela doçura que foi na minha vida, dedico esse trabalho à minha querida avó Ester Oliveira (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Letícia e prof. Dr. Tito Lotufo pelo incentivo e confiança; eles são exemplos estatisticamente significantes para minha formação profissional e pessoal, as diferenças se completam “nessa dupla de dois”.

Ao prof. Dr. Wladimir Ronald Lobo Farias pelas contribuições a esta obra.

Ao prof. Dr. Charrid Resgalla Jr. por compartilhar o conhecimento científico tão prontamente e pelas contribuições a esta obra.

Ao prof. e amigo Denis Abessa que recebeu-me nas dependências do NUPEA-UNESP, onde troquei conhecimentos e risadas(muitas!!) e apesar das “marmitâncias” sempre estive a disposição.

A prof<sup>a</sup> Rozane Marins e ao laboratório de Biogeoquímica Costeira – LABOMAR, pela parceria neste trabalho, em especial ao MSc. José Edvar Aguiar.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Ao meu braço direito nas coletas MSc. Wilson Franklin-Jr; ouvir seus causos “ de quando eu era pequeno aqui na Barra...” sempre alegravam o dia.

Ao Laboratório de Oceanografia Abiótica – LABOMAR pelo suporte nas análises do sedimento

Ao Laboratório de Ecotoxicologia Marinha – LABOMAR (Marcionília Pimentel, Janisi Aragão, Isabelle Arthaud, Janaina Bernardo e Livia Pitombeira) pelo apoio e amizade diários. O melhor ambiente de trabalho de todas as Eras, onde eu nasci e estou crescendo para a Ecotoxicologia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Pesca e seus coordenadores, professores e funcionários.

Ao LABOMAR pela infra-estrutura e equipamentos cedidos; aos funcionários e professores.

Aos colegas Diego Pinheiro, Isabelle Arthaud, Frederico Osório, Lucas Buruaem e Cristiane Xerez pela ajuda nas coletas.

Às amigas, irmãs e companheiras de trabalho Luciane Maranhão e Marcela Davanso pela ajuda na execução dos testes de toxicidade.

Ao geólogo Luiz Bezerra pela amizade e confecção dos mapas.

Aos amigos de São Vicente-SP, em especial as 7 moças da república Tsé-Tsé que abrigaram-me como a 8ª Elementa.

Aos amigos do mestrado Kelma Pires, Douglas Ferreira, Ahriana Marreiro, Carolina Cerqueira (Eng.Pesca); Fernanda Paes, Luciano Amorim e Sandra Velásquez (Labomar).

Aos amigos da BIOLOGIA –UFC pela amizade (corpo a corpo ou via internet).

À Antonio Arruda pelo amor, paciência e incentivo durante toda minha vida acadêmica.

À “Família Buscapé”, em especial minha mãe Verônica Oliveira, e irmãos Luciana, Danyelle e Júnior, pela união diante das certezas e incertezas da vida.

À Deus pela oportunidade e inteligência para tentar amenizar os erros causados ao meio ambiente.

O seco deserto esta tomando conta do planeta  
Água doce bebível potável está acabando  
Poluição, devastação, quimadas  
Desequilíbrio mental  
Desequilíbrio do meio ambiente  
Segundo previsões dos cientistas  
De padres, pastores, budistas  
De ciganos, pai de Santos, Hare Krishna  
O tempo vai secar  
O sol vai cárcume  
E água pra beber  
Não vai ter  
E água pra lavar  
não vai dar  
Água pra benzer  
E água pra nadar  
Nada, nada  
(Seu Jorge)

Avaliação da qualidade do sedimento do estuário do rio Ceará. Jeanylle Nilin, 2008. 95 p. Orientador Tito Monteiro da Cruz Lotufo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Pesca

## RESUMO

A avaliação da qualidade do sedimento tem sido vista como a extensão coerente e necessária de programas de avaliação dos recursos aquáticos. Os sedimentos apresentam-se como o mais preocupante dos compartimentos devido às características que favorecem a deposição e acúmulo de contaminantes. Estudos anteriores mostraram que o estuário do rio Ceará vem sofrendo contaminação por efluentes industriais e domésticos e que foi observada toxicidade a embriões de ouriço do mar expostos às águas do estuário. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a qualidade ambiental de amostras de sedimento do estuário do Rio Ceará, através de análises sedimentológicas, quantificação de metais e através de bioensaios em vários compartimentos do sedimento. Foram realizadas três Campanhas (Out/06, Jan/07 e Mai/07) em quatro estações ao longo do estuário. Como local de referência foram amostrados sedimentos dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti. Análises de granulometria, carbonatos, matéria orgânica e ainda a análise de Zn, Cu, Pb e Cr serviram para caracterizar as estações. A toxicidade do sedimento integral foi avaliada em bioensaios com o anfípodo *Tiburonella viscana* e o copépodo *Nitokra* sp.; enquanto que embriões do ouriço do mar *Lytechinus variegatus* foram utilizados em testes na interface sedimento/água e com elutriatos. A caracterização da toxicidade de elutriatos foi realizada através de manipulações físicas e químicas para Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT). Foi observado um gradiente em relação às porcentagens de finos, matéria orgânica e metais com valores decrescendo na direção da foz. De forma geral, as amostras coletadas no estuário do rio Ceará foram tóxicas em todas as rotas de exposição. O teste com anfípodos mostrou boa reprodutibilidade, enquanto que a reprodução de copépodos teve grandes variações no controle, entre as Campanhas. Para ambos os testes com embriões de ouriço do mar, a toxicidade foi elevada. A amônia parece ter contribuído para toxicidade observada em amostras de elutriato, contudo manipulações de adição de EDTA, Tiosulfato de sódio, aeração, filtração e *Ulva* sp. reduziram a toxicidade das amostras sugerindo que além da amônia, metais, compostos oxidáveis, voláteis e particulados contribuam para a toxicidade. A correlação linear e a análise dos componentes principais entre os parâmetros abióticos, metais e toxicidade demonstraram que os parâmetros pesquisados não explicam totalmente a toxicidade observada nesse estudo. E apesar dos valores de metais encontrados no rio Ceará serem baixos em relação a outros estuários impactados, níveis elevados de toxicidade foram identificados em amostras de sedimento da região.

Quality evaluation of the estuary sediment of the river Ceara. Jeanylle Nilin, 2008.  
95 p. Advisor Tito Monteiro da Cruz Lotufo. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Pesca

## ABSTRACT

The evaluation of sediment quality has been seen as a consistent and necessary extension of assessment programmes for water resources. Sediments are the most concerning of the compartments due characteristics that favour the deposition and accumulation of contaminants. Previous studies showed that the estuary of Ceará River is suffering contamination by industrial and domestic effluents, and that toxicity was observed in embryos of sea urchin exposed to water of the estuary. The objective of the present study was to evaluate the environmental quality of sediment samples from the estuary of Ceará River, through sediment characterization, quantification of metals and bioassays in several compartments of the sediment. Three Campaigns were conducted (Oct/06, Jan/07 and May/07) at four stations along the estuary. As reference, sediments of the estuaries of Malcozinhado and Pacoti rivers were sampled. Analysis of granulometry, carbonate, organic matter and of the metals Zn, Cu, Pb and Cr served to characterize the stations. Toxicity of the whole sediment was evaluated in bioassays with the amphipod *Tiburonella viscana* and the copepod *Nitokra* sp.; whilst embryos of the sea urchin *Lytechinus variegatus* were used in tests at the interface sediment/water and with aqueous elutriates. The characterization of the toxicity of elutriates was accomplished through chemical and physical manipulation for the Evaluation and Identification of Toxicity (TIE). We observed a gradient on percentages of mud, organic matter and metals with values decreasing toward the mouth. In general, the samples from the estuary of Ceará River were toxic on all routes of exposure. The test with amphipods showed good reproducibility, whilst the reproduction of copepods showed large variations in the control, amongst the campaigns. Toxicity was high for both tests with sea urchin embryos. Ammonia seems to have contributed to the toxicity observed in samples of elutriate, however, manipulation of addition of EDTA, Sodium thiosulfate, aeration, filtration and the macroalgae *Ulva* sp. reduced the toxicity. This suggests that apart from ammonia, other factors such as metals, and oxidizable volatile and particulated compounds contribute to the toxicity. Linear correlation and principal components analysis between abiotic parameters, metals and toxicity demonstrated that the parameters investigated do not fully explain the toxicity observed in this study. Despite the values of metals found in the Ceará River were low relative to other impacted estuaries, high levels of toxicity were identified in samples of sediment from the region.

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Descrição	Pág.
Figura 1 -	Mapa da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F.) e adjacências, enfatizando os estuários dos rios Ceará Pacoti e Malcozinhado	10
Figura 2 -	Mapa das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará	20
Figura 3 -	Mapa da estação MC do estuário do rio Malcozinhado	21
Figura 4 -	Mapa da estação PT do estuário do rio Pacoti	22
Figura 5 -	Representação do aparato para quantificação de carbonatos. (Calcímetro de Bernard)	24
Figura 6 -	Draga para coleta de anfípodos. Foto: Cedida por Denis Abessa	26
Figura 7 -	Teste de toxicidade aguda com anfípodo <i>Tiburonella viscana</i> (S.L.R. Melo & D.M.S. Abessa, 2002). Fotos: Autor	27
Figura 8 -	Teste de toxicidade crônica com copépodos <i>Nitrokra</i> sp. (Lotufo & Abessa, 2002). Fotos: Autor	29
Figura 9 -	Fotografia do ouriço do mar <i>L. variegatus</i> . Foto: Autor	30
Figura 10 -	Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar <i>Lytechinus variegatus</i> (Cesar, 2003). Foto: Autor	31
Figura 11 -	Zigoto com membrana de fertilização. Foto: Autor	32
Figura 12 -	Larvas <i>Pluteus</i> normal. Foto: Autor	33
Figura 13 -	Preparação dos elutriatos aquosos. Foto: Autor	34
Figura 14 -	Teor de chumbo (Pb) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	42
Figura 15 -	Teor de cobre (Cu) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	42
Figura 16 -	Teor de zinco (Zn) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas	42
Figura 17 -	Teor de cromo (Cr) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	43
Figura 18 -	Sobrevivência em porcentagem (média $\pm$ D.P) de anfípodos expostos a amostras de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	44
Figura 19 -	Prole de copépodos (média $\pm$ D.P. de copepoditos e naúplios) expostos a amostras de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas. <sup>a</sup> Média melhor que o controle.	46
Figura 20 -	Fotografias dos efeitos tóxicos observados no teste com a interface sedimento/água. <b>a.</b> Células na 1 <sup>a</sup> divisão celular. <b>b.</b> Blástula. <b>c.</b> larva retardada. <b>d.</b> Embrião destruído. Foto: Autor	47
Figura 21 -	Análise dos Componentes Principais (ACP) das variáveis, areia, lama, matéria orgânica (M.O.), carbonatos (CaCO <sub>3</sub> ) e toxicidade para anfípodo, copépodo e ouriço (elutriato 25%) obtidas nas estações ao longo do estuário do rio Ceará nas três Campanhas realizadas.	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	Pág.
Tabela 1 -	Resumo das manipulações da Fase I e possíveis compostos detectáveis	9
Tabela 2 -	Datas das coletas de sedimento nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas, e respectivos testes de toxicidade e datas de execução. <b>ELU</b> = Elutriato; <b>ISA</b> = Interface sedimento/água; <b>AIT</b> = Avaliação e Identificação da Toxicidade.	22
Tabela 3-	Porcentagem de areia nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	38
Tabela 4-	Porcentagem de lama nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	39
Tabela 5-	Porcentagem de carbonatos nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	39
Tabela 6-	Porcentagem de matéria orgânica nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.	40
Tabela 7-	Teores certificados e obtidos para os metais analisados nesse estudo (padrão 1646 A-NIST)	40
Tabela 8-	Resultado do teste de toxicidade na interface sedimento/água (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) de amostras das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) na 2ª e 3ª Campanhas.	47
Tabela 9-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de elutriatos aquosos de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações do estuário do rio Malcozinhado (MC) na 2ª Campanha.	48
Tabela 10-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de elutriatos aquosos de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) na 3ª Campanha.	48
Tabela 11-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 1 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. * ANOVA seguida de Dunnet. <b>a,b,c</b> ANOVA seguida de Newmann- Keuls.	49
Tabela 12-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 2 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. * ANOVA seguida de Dunnet.	49
Tabela 13-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 3 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. * ANOVA seguida de Dunnet. <b>a,b</b> ANOVA seguida de Newmann- Keuls.	50
Tabela 14-	Número de larvas normais de ouriço do mar (média $\pm$ Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 4 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. <b>a;b</b> ANOVA seguida de Newmann- Keuls.	50
Tabela 15-	Correlação para os dados obtidos nas estações do rio Ceará. $p < 0,05$	51
Tabela 16-	Correlações obtidas entre as variáveis, areia, lama, matéria orgânica (M.O.), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) e metais e a toxicidade para anfípodo, copépodo e ouriço (elutriato 25%), e os fatores dos Componentes Principais obtidas nas estações ao longo do estuário do rio Ceará nas três Campanhas realizadas.	52
Tabela 17-	Comparação dos resultados obtidos nos testes de realizados em todas as	53

estações estudadas nas três Campanhas. **ELU** – elutriato a 25%. **ISA** – Interface Sedimento/Água.

Tabela 18-	Concentrações de metais em vários estuários. (valor mínimo/máximo)	59
Tabela 19-	Concentrações de metais para o TEL “Threshold Effect Level” e PEL “Probable Effect Level” (Environment Canadá, 1999)	60

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>X</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2. Considerações sobre área de estudo</b> .....	<b>10</b>
1.2.1 Considerações sobre o estuário do rio Ceará.....	10
1.2.2. Considerações sobre o estuário do rio Pacoti.....	13
1.2.3. Considerações sobre o estuário do rio Malcozinhado.....	14
1.2.4. Estudos prévios a cerca da qualidade ambiental dos estuários.....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. Geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2. Específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Amostragem do sedimento</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2. Análises sedimentológicas</b> .....	<b>23</b>
4.2.1. Distribuição granulométrica e teor de carbonatos.....	23
4.2.2. Teor de Matéria Orgânica.....	24
4.2.3 Análise das concentrações de metais-traço.....	24
<b>4.3. Testes de toxicidade</b> .....	<b>25</b>
4.3.1 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos.....	25
4.3.2. Teste de toxicidade com sedimento integral com anfípodo <i>Tiburonella viscana</i> .....	25
4.3.3. Teste de toxicidade com sedimento integral com copépodo <i>Nitokra</i> sp. ....	28
4.3.4. Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar.....	30
4.3.5. Teste de toxicidade com elutriatos com embriões de ouriço do mar.....	34
4.3.6. Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT).....	35
4.3.6.1. Adição de EDTA.....	35
4.3.6.2. Adição de Tiosulfato de sódio.....	35
4.3.6.3. Filtração.....	36
4.3.6.4. Aeração.....	36
4.3.6.5. <i>Ulva</i> sp.....	36
<b>4.4. Análise das variáveis</b> .....	<b>37</b>

<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1. Características sedimentológicas</b> .....	<b>38</b>
<b>5.2 Características químicas</b> .....	<b>40</b>
<b>5.3 Características ecotoxicológicas</b> .....	<b>43</b>
5.3.1. Teste de toxicidade de sedimento integral com anfípodos .....	43
5.3.2. Teste de toxicidade de sedimento integral com copépodos.....	45
5.3.3. Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar .....	45
5.3.3. Teste de toxicidade com elutriatos aquosos de sedimento com embriões de ouriço do mar .....	47
5.3.4. Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT).....	49
<b>5.4. Análise das variáveis</b> .....	<b>50</b>
<b>6. DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>75</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>76</b>
<b>APENDICE 1</b> –.....	<b>91</b>
<b>APENDICE 2</b> –.....	<b>92</b>
<b>APENDICE 3</b> –.....	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os usos tradicionais dos mangues até o início do século XX estavam relativamente restritos às comunidades litorâneas que utilizavam essas áreas para obtenção de alimentos, principalmente peixes, retirada de madeira para construções, para lenha, para o preparo do tanino utilizado para tingir redes, etc. Segundo Diegues (2001):

*“A extração intensiva de madeira levou a Coroa Portuguesa já no séc. XVIII a proibir o corte do mangue para a lenha. O alvará de 10 de julho de 1760 do Rei D. José determina a proteção das árvores de mangue reservando-as para a extração de tanino, usado no tratamento de couro.”*

Mais recentemente os usos das regiões estuarinas vêm se diversificando. De uma forma geral, no Brasil os estuários vêm sendo utilizados para a construção de salinas; viveiros de aquicultura; implantação de pólos químicos, petroquímicos e minero-metalúrgicos; construção de portos, expansão urbana, desde casebres a condomínios de luxo, e ampliação de áreas agricultáveis (DIEGUES, 2001).

Dentre as importâncias sócio-econômicas e ecológicas dos estuários podemos citar: proteção da linha de costa contra invasão do mar, controle de erosão, reciclagem dos nutrientes, manutenção da biodiversidade dos ambientes marinhos, dulcícolas e terrestres, fonte de subsistência e renda para a população ribeirinha, dentre outras (DIEGUES, 2001; GORAYEB et al., 2005; ZEE, 2005a).

Em ambientes aquáticos costeiros é possível encontrar várias fontes de degradação devido a crescente influência antropogênica. Substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, naturais ou sintéticas e resíduos sólidos contribuem bastante para perda de qualidade dos recursos hídricos, em seus diversos compartimentos. Os sedimentos apresentam-se como o mais preocupante dos compartimentos devido às características que favorecem a deposição e acúmulo de contaminantes.

Sedimentos podem ser definidos com o grupo de grãos minerais finos, médios e grosseiros e partículas orgânicas que são encontrados no fundo de lagos, rios, baías, estuários e oceanos. Eles são importantes componentes de ecossistemas aquáticos porque propiciam um ambiente favorável ao desenvolvimento de diversas

espécies bentônicas base de teias alimentares, incluindo espécies de valor econômico como camarões, caranguejos, lagostas, mexilhões, ostras, e espécies de poliquetas, anfípodos, oligoquetas e insetos (ADAMS et al., 1992).

Recentemente, a avaliação da qualidade do sedimento tem sido vista como a extensão coerente e necessária de programas de avaliação dos recursos aquáticos. A premissa básica que vem sendo usada para proteção da qualidade das águas é restringir a ocorrência de compostos químicos na água abaixo de concentrações conhecidas por seus efeitos crônicos a espécies testadas (ADAMS et al., 1992). Seguindo esse raciocínio vários pesquisadores têm investido esforços na caracterização e monitoramento de sedimentos de ambientes dulcícolas, marinhos e estuarinos (CARR et al., 1996 a,b, 2001; LOSSO et al., 2004; VOLPI GUIRARDINI et al., 2005; ANDERSON et al., 2007).

Tendo isso em vista, em 2004 foi publicada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a Resolução nº 344, que “ estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras”, que adicionou os testes ecotoxicológicos como um parâmetro auxiliar para a análise de qualidade de sedimentos, até então baseada apenas na análise de contaminantes e parâmetros físicos.

No Estado do Ceará recentemente foi realizado um Projeto de Zoneamento Ecológico e Econômico que caracterizou regiões litorâneas, dentre elas os estuários, visando conhecer a atual ocupação e conservação desses ambientes e propor novas diretrizes para ocupação e manejo sustentável. Os estuários foram caracterizados quanto aos parâmetros físico-químicos, características hidrológicas, geoambientais, identificação de metais, distribuição da fauna e diagnóstico socioeconômico. No entanto, nenhum trabalho foi realizado no tocante a toxicidade de amostras de água e sedimento da zona costeira.

Nilin et al. (2007) realizaram estudos ecotoxicológicos no estuário do Rio Ceará, um dos três estuários da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F.), com amostras de água coletadas em quatro estações, sendo que duas delas próximas à confluência com o rio Maranguapinho, que drena efluentes do Distrito Industrial de Maracanaú, foram consideradas tóxicas principalmente no período chuvoso quando o aporte fluvial foi maior. Baseado nos dados obtidos para amostras de água superficial, esse presente estudo tem como objetivo avaliar a qualidade do sedimento em estações distribuídas ao longo do estuário do rio Ceará.

## 1.1. Revisão Bibliográfica

Ecosistemas estuarinos são caracterizados pela mistura entre águas doces e salgadas e por possuir grande quantidade de material sedimentar fino disperso na coluna d'água, que é carregado para dentro do estuário por águas vindas do mar e dos rios, acumulando-se em bancos de lama (McLUSKY, 1981). A mistura das águas provoca mudanças na fisiologia dos animais que tendem a se adaptar às mudanças abruptas.

Baseado na análise de vários trabalhos com abordagens fisiográficas e biológicas, Elliott & McLusky (2002) propõem um conjunto de questões que abrangem vários aspectos que definem a estrutura e o funcionamento dos ambientes estuarinos. Características físicas, produção primária, presença de consumidores e de predadores são levadas em consideração para delimitação do ambiente estuarino. A fauna residente e os animais que passam parte da vida nos estuários encontram grande oferta de alimentos, provindos da grande decomposição da matéria orgânica local, e abrigo para reprodução e desenvolvimento.

A matéria orgânica, composta por produtos da excreção e decomposição de animais e plantas, é vital para o funcionamento dos estuários, já que é a fonte de alimento mais abundante. Uma pequena quantidade de matéria orgânica, bem distribuída, contribui para o aumento da produção biológica total. Contudo as fontes de enriquecimento orgânico nos estuários são variadas, e estão relacionados principalmente com despejo de esgotos domésticos e industriais, resquícios de fertilizantes utilizados na agricultura e pelo o uso intensivo dessas áreas para cultivos de animais aquáticos (MCLUSKY, 1981). Quando em excesso a matéria orgânica favorece a proliferação de bactérias que consomem o oxigênio da água e sedimento.

Por (1994) considera esse ecossistema de grande importância econômica, pois peixes e camarões passam parte de seu estágio juvenil vivendo da abundância alimentar do estuário, retornando ao mar ou à cabeceira do rio para se reproduzirem. Ainda conforme esse autor, cerca de 50% dos peixes capturados em torno da costa brasileira são dependentes dos nutrientes provenientes dos estuários.

Os sedimentos são genericamente a matriz de materiais detríticos, orgânicos e inorgânicos que compõem o fundo dos corpos d'água. Eles são geralmente heterogêneos quanto aos padrões físicos, químicos e biológicos. Power & Chapman

(1992) consideram quatro componentes importantes do sedimento: a água intersticial, que completa os espaços entre as partículas; a fase inorgânica, composta por fragmentos de rochas, conchas, partículas minerais derivados da erosão natural de materiais terrestres; a matéria orgânica, que regula a sorção e biodisponibilidade de alguns contaminantes; e por fim os materiais derivados de atividades antropogênicas.

Nos estuários há formação de depósitos de sedimentos finos que são derivados dos rios e/ou do mar, ou ainda das lavagens dos solos adjacentes pelas chuvas. Essa deposição é controlada pela velocidade das correntes e pelo tamanho das partículas, sendo que os sedimentos mais grosseiros, seixos e areias, tendem a depositar primeiramente enquanto que as partículas finas, as argilas e siltes permanecem em suspensão na coluna d'água (MCLUSKY, 1981). Por conseguinte, as águas dos estuários tendem a ser escuras e essas partículas eventualmente são depositadas em bancos de lama. A velocidade de deposição está relacionada com processos de floculação quando em contato com água do mar, uma vez que os sais promovem o aumento das colisões e posterior agregação de partículas.

Ecosistemas estuarinos são considerados pontos-alvo, onde informações sobre contaminação ao longo da bacia de um rio e sobre escalas e formas de contaminação que entram no mar estão concentradas (KHLEBOVICH, IVANOV e MAKEYEV, 1997). Os sedimentos representam um importante compartimento onde é possível observar a integração e acumulação de diversos contaminantes.

Os principais contaminantes detectados nos sedimentos estuarinos são metais (WEN et al., 1999; BAPTISTA NETO et al., 2006; GOMEZ-PARRA et al., 2000; SILVA et al., 2001; LIU et al., 2003, WANG & LIU, 2003) hidrocarbonetos (THOMAS et al., 1999; GEFFARD et al., 2003; ANDERSON et al., 2007), bifenilas policloradas (CHAU, 2006), biocidas (STATON et al., 2002; BEJARANO et al., 2005), considerados contaminantes persistentes; enquanto que amônia e sulfetos são tidos como não persistentes (MACHADO et al., 2004; LOSSO et al., 2007).

A adsorção dos contaminantes no sedimento é um processo complexo e pouco compreendido, e a biodisponibilidade, principalmente para organismos bentônicos, é de grande interesse em estudos de qualidade de sedimentos. Na opinião de Power & Chapman (1992) a única maneira de mensurar a biodisponibilidade é mensurando ou determinando as respostas biológicas através de testes de toxicidade.

Historicamente ensaios biológicos têm sido utilizados para avaliar o potencial tóxico de contaminantes associados a sedimentos (NEBEKER et al., 1984; GIESY & HOKE, 1989; BURTON, 1992), e desde a década passada foram desenvolvidos métodos padronizados para esse tipo de análise ambiental e devido ao grande impacto causado por atividades antrópicas, a frequência do uso de bioensaios tende a aumentar. (ENVIRONMENT CANADA, 1994; US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1994; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1995).

Todavia ainda há discussões sobre quais as rotas de exposições são mais relevantes para determinar a biodisponibilidade. Os contaminantes podem entrar em contato com organismos através da captação direta da água intersticial e superficial pelas paredes do corpo e sobre as superfícies respiratórias, e ainda através da ingestão de partículas de sedimento (POWER & CHAPMAN, 1992).

Casado-Martínez et al. (2006) consideram que testes que expõem os organismos a fase sólida do sedimento são mais confiáveis para identificação de toxicidade, uma vez que os organismos estão expostos ao sedimento e água intersticial. Esses autores encontraram melhor correlação entre os contaminantes e a toxicidade de amostras de sedimento do que para amostras aquosas extraídas do sedimento.

Por outro lado, Adams et al. (1992) avaliam que a transferência direta pelo contato de químicos presentes no sedimento com os organismos, é a maior rota de exposição para muitos animais aquáticos.

Do ponto de vista de proteção ambiental, todos os tipos de rotas a que os organismos estão expostos são importantes. O ideal seria que em estudos de análise da qualidade de sedimentos fossem utilizados um maior número possível de espécies com diferentes modos de alimentação e estilos de vida.

No presente estudo foram trabalhadas três formas de exposição dos organismos aos contaminantes através: do sedimento integral, da interface sedimento/água e de elutriatos aquosos.

Vários autores apontam o teste com sedimento integral como uma boa ferramenta para avaliação da qualidade de ecossistemas. Os organismos-teste bentônicos mais utilizados são os anfípodos (ABESSA, 2002; HAN et al., 2005; WIKLUND & BROMAN, 2005; ANDERSON et al., 2007; CESAR et al., 2007; MELO &

NIPPER, 2007) e os copépodos (MAGNUSSON et al., 1996; THOMAS et al. 1999; HAGOPIAN-SCHLEKAT et al., 2001; FISHER & HOOK, 2002).

Tais testes buscam avaliar o potencial tóxico para os organismos que estão em contato direto com o sedimento como um todo. Quando a toxicidade é indicada nesses bioensaios, é presumido que alguns componentes do sedimento causaram os efeitos biológicos observados. Entende-se por efeito biológico alterações no desenvolvimento, diminuição no crescimento, na reprodução e até mortalidade.

Contudo, os sedimentos testados usualmente apresentam uma mistura complexa de numerosos compostos tóxicos, dificultando a identificação dos componentes exatos que causaram toxicidade no bioensaio. Análises químicas e ecotoxicológicas têm grande importância na avaliação da qualidade ambiental, porém quando analisadas de forma individual podem, inserir no estudo, dados com grandes incertezas. Quando empregadas de forma integrada, essas ferramentas geram informações mais confiáveis sobre a saúde ambiental.

Apesar das concentrações de certos contaminantes serem superiores na fase sólida, quando comparados com a água superficial do sedimento, nem sempre é possível estabelecer a quantidade biodisponível para os organismos (BURTON, 1992).

Bioensaios utilizando anfípodos geram informações sobre efeitos agudos de contaminantes adsorvidos sobre as partículas do sedimento e testes com embriões de ouriço geram informações sobre os efeitos crônicos dos contaminantes na fração solúvel do sedimento ou na interface sedimento/água. Ambos os tipos de informação são úteis para programas de monitoramento ambiental (CESAR, 2003).

Em geral, a exposição aguda envolve pequenos períodos do ciclo de vida dos organismos, enquanto que na exposição crônica os organismos são expostos por um ciclo completo, por exemplo, de zigoto a larva (equinodermos e moluscos, etc.). Em certos casos o teste agudo é criticado por determinar apenas o estresse letal causado pelo poluente. Dessa forma, testes crônicos que se baseiam em efeitos sub-letais são amplamente indicados para avaliação de risco para o ambiente (RAND et al., 1995).

Os testes de toxicidade com copépodos contemplam tanto os efeitos agudos, quando avaliam a sobrevivência dos adultos, quanto os efeitos sub-letais que tem como respostas reprodução, produção de ovos e tempo de desenvolvimento de náuplios para copepoditos (MATIAS-PERALTA et al., 2005).

Testes de toxicidade com sedimentos são parte fundamental de estudos de avaliações de qualidade de ecossistemas aquáticos, mesmo se os efeitos tóxicos forem evidenciados diretamente na fase aquosa. Os contaminantes carregados dissolvidos na coluna d'água tendem a permanecer no sedimento especialmente em ambientes com baixa taxa de circulação como estuários (BURTON, 1992).

A camada superficial do sedimento apresenta uma alta atividade biogeoquímica e a troca de solutos com a água adjacente ao sedimento é constante e de grande importância para qualidade da água da interface, onde inúmeros organismos bentônicos e larvas planctônicas vivem. Prósperi (2002) afirma que a interface sedimento/água quando comparada com a coluna d'água representa um ambiente semiconfinado onde o tempo de residência do material particulado é bastante longo.

Anderson et al. (1996) destacam que a exposição de organismos planctônicos nessa faixa de interface é importante, pois a maioria dos testes com a fase sólida do sedimento analisa os efeitos agudos, e este apresenta uma abordagem de efeitos subletais. Além disso, expõe os organismos a mais uma rota de exposição onde não há interferência com as partículas de sedimento que poderiam interferir nos resultados.

De outra forma é possível avaliar a toxicidade de contaminantes que são facilmente dispostos na coluna d'água seja por dragagens ou revolvimento do sedimento causado, por exemplo, pelo hidrodinamismo, através de bioensaios com elutriados aquosos do sedimento. Os elutriados são extraídos do sedimento, em geral numa proporção de 1:4 sedimento/água (ARIZZI NOVELLI et al., 2006), por vários processos de agitação (centrífuga, agitador magnético ou manual) que basicamente reproduzem eventuais processos de mistura do sedimento com a água superficial (U.S.EPA, 1992).

Em geral, estudos com fração aquosa utilizam larvas planctônicas como forma de avaliar os possíveis efeitos para os organismos da coluna d'água. A avaliação do desenvolvimento embrio-larval de equinodermos (VOLPI GHIRARDINI et al., 2005; ARIZZI NOVELLI et al., 2006) e de moluscos (McDONALD, 2005; LOSSO et al., 2007) são metodologias bastante utilizadas devido à facilidade de execução dos testes, obtenção dos organismos e técnicas bem padronizadas.

Duas abordagens para testes envolvendo embriões de ouriço do mar são comumente realizadas: teste de fertilização, onde um dos gametas é exposto a

amostra e em seguida é observada a taxa de fertilização; e o teste que avalia o desenvolvimento embrio-larval (LONG et al., 2005).

Atualmente, a maioria dos estudos toxicológicos concentra-se em buscar os efeitos de compostos químicos isolados ou de misturas com compostos com mecanismos de ação semelhantes. No entanto no ambiente esses compostos apresentam-se em misturas complexas e com diversos mecanismos toxicológicos (STEEVENS & BENSON, 2000; HAGOPIAN-SCHLEKAT et al., 2001).

A Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT) tornaram-se uma ferramenta extremamente útil para estabelecer a causa de efeitos tóxicos de amostras ambientais complexas. Nessa técnica a amostra de efluentes, águas superficial e intersticial, é subdividida em manipulações que especificam os grupos químicos que influenciam a toxicidade.

A identificação de classes específicas de contaminantes é útil numa avaliação inicial de um ambiente influenciado por diversas fontes de poluição, sendo possível direcionar as pesquisas para determinadas classes, evitando assim gastos de tempo e recursos em análises de contaminantes que não estão associadas com a toxicidade. E adicionalmente, a identificação dessas classes serve para estabelecer programas efetivos de remediação, uma vez que identificado o contaminante, fica mais fácil relacionar com a fonte de descarga, e ações como regulação de emissão ou até mesmo proibição podem ser tomadas pelos órgãos ambientais (BURGESS et al., 1995).

Inicialmente a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) publicou esta metodologia para ser utilizada com efluentes industriais, mas ultimamente alguns pesquisadores adaptaram para o uso em amostras de águas superficiais e frações aquosas do sedimento (NORBERG-KING et al., 1991; ANKLEY & BURKHARD, 1992; BURGESS, 2000; HO et al., 2002).

O objetivo dos métodos da AIT é a identificação de quais classes ou compostos químicos específicos são responsáveis pela toxicidade através da combinação de testes de toxicidade e manipulações químicas e físicas simples. Os procedimentos da AIT são divididos em 3 fases : I- Caracterização, II- Identificação e III- Confirmação (U.S. EPA , 1992).

A Fase I pretende caracterizar os compostos que causam toxicidade através de manipulações que modifiquem ou suprimam a biodisponibilidade de substâncias com características similares (Tabela 1).

Na Fase II, empregam-se métodos de separação e/ou concentração dos componentes da amostra dentro das classes de compostos identificados na Fase I. Tais classes são metais, compostos orgânicos apolares, amônia e ácido sulfídrico.

A confirmação da toxicidade pelos compostos identificados nas Fases I e II, é realizada na Fase III, através da análise das correlações das toxicidades observada e esperada em função da concentração de determinado composto; sensibilidade de pelo menos duas espécies em relação ao composto e a amostra total; balanço de massa; e extração da amostra com resinas de troca iônica.

Tabela 1 - Resumo das manipulações da Fase I e possíveis compostos detectáveis

<b>Manipulações</b>	<b>Detecta influência de</b>
Adição de EDTA	Metais catiônicos ( $Al^{+3}$ , Cd, Cu, Fe, Ag, Ni, Zn e $Mn^{+2}$ )
Adição de Tiosulfato de sódio	Compostos oxidantes (clorados) e metais catiônicos (Ag, Hg, Cu e Cd), brometos e cloretos
Filtração	Sólidos suspensos e substâncias ligadas a particulados
Aeração	Compostos voláteis e oxidáveis, detergentes e amônia
Extração em coluna de $C_{18}$	Compostos orgânicos não polares, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAP) e pesticidas apolares
Gradação de pH	Compostos sensíveis a alteração de pH (alguns metais e amônia)
<i>Ulva</i> sp.	Amônia

## 1.2. Considerações sobre área de estudo

A Figura 1 apresenta o mapa do Litoral do Ceará enfatizando a Região Metropolitana de Fortaleza e os estuários estudados.

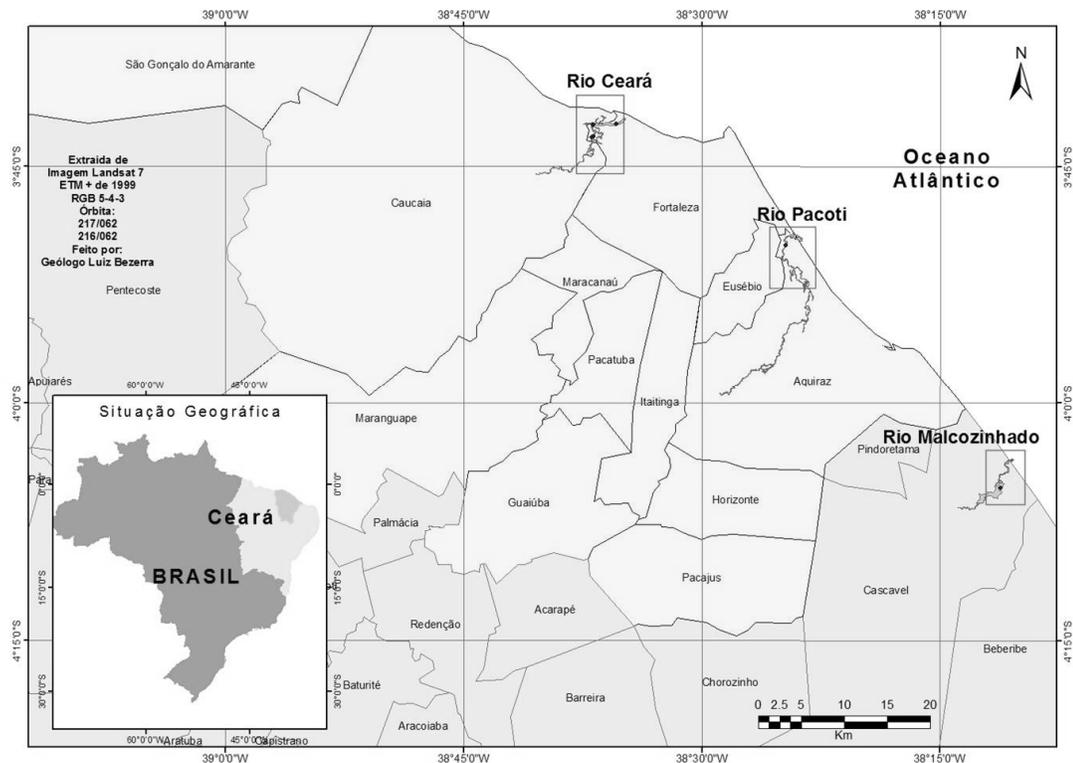


Figura 1 - Mapa da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F.) e adjacências, enfatizando os estuários dos rios Ceará, Pacoti e Malcozinhado.

### 1.2.1 Considerações sobre o estuário do rio Ceará

A bacia do Rio Ceará é um dos três principais recursos hídricos da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F.), capital do Estado do Ceará, situada na região Nordeste do Brasil (Figura 1). Sua nascente fica na serra de Maranguape, perfazendo as cidades de Maranguape, Caucaia e Fortaleza seguindo na direção NO-NE por cerca de 60 km até a foz, na Barra do Ceará (SEMACE, 2003), formando assim uma área total de 568,73 km<sup>2</sup>.

O estuário abrange uma área de aproximadamente 500 hectares de manguezal, compondo um ecossistema litorâneo com presença de terrenos baixos

sujeitos à ação das marés, principalmente durante os períodos de estiagem, onde existe a mistura da água doce dos rios com a água salgada das marés por até 8 Km no interior do estuário.

Em termos hidrológicos é o segundo rio com maior volume de águas, possuindo uma vazão média de 1 e 9 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> no período seco e chuvoso, respectivamente. O Rio Maranguape, conhecido como Maranguapinho, é um dos principais afluentes do Rio Ceará entrando em confluência, com este, na região do estuário, cerca de 5 km da foz (BRANDÃO, 1998).

Um diagnóstico geoambiental foi realizado na área tendo como intuito à caracterização dos aspectos geomorfológicos, recursos hídricos e cobertura vegetal (BRANDÃO, 1998). Foi visto que a planície flúvio-marinha é criada a partir da deposição de sedimentos predominantemente argilosos e arenosos (Dunas) sendo também compostos por matéria orgânica em abundância, onde a vegetação de mangue se desenvolve. O ritmo de deposição é determinado no estuário, principalmente, por influência das marés. Os sedimentos finos em suspensão, como silte e argila, floculam-se ao contato com o cloreto de sódio das águas marinhas e terminam por depositarem-se nas margens da planície. Por outro lado, as partículas areno-quartzosas tendem a acumularem-se no canal principal de escoamento ou chegam até o oceano (MOREIRA, 2002).

As espécies vegetais características de manguezais são: *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Laguncularia racemosa* (mangue branco), *Avicenia sp.* e *Conocarpus erecta* (mangue de botão). Essa vegetação tem grande valor, uma vez que contribui significativamente para o enriquecimento desse ecossistema pela decomposição de fragmentos de folhas, formando a base alimentar de inúmeras espécies aquáticas e terrestres.

Além das espécies características de estuários, inúmeras espécies de animais marinhos e dulcícolas utilizam esse ambiente de transição para reprodução e crescimento. Segundo a SEMACE (2003) foram identificadas algumas espécies de moluscos: *Mytella falcata* (sururu), *Crassostrea rhizophorae* (ostra); de crustáceos: *Aratus pisonii* (aratu), *Ucides cordatus* (caranguejo-uça), de peixes: *Sphoeroides testudineus* (baiacu de croa), *Lycengraulis grossidens* (arenque), *Choroscombrus chrysurus* (palombeta); de aves: *Casmerodius albus egretta* (garça), *Tigrisoma lineatum marmoratum* (socó-boi), *Paroaria diminicana* (galo de campina); e de mamífero: *Procyon cancrivorus cancrivorus* (guaxinim).

Tendo em vista as características peculiares desse tipo de ecossistema que o torna de extrema importância ecológica, em permanente estado de risco diante as interferências antrópicas, foi criada através do DECRETO ESTADUAL Nº 25.413 de 29 de março de 1999, uma Área de Proteção Ambiental com um total de 2.744,89 hectares entre os municípios de Fortaleza e Caucaia. Todavia impactos ambientais tais como alterações da paisagem natural pelo desmatamento, construção de habitações e de favelas, exploração de areia e argila, falta de saneamento básico e despejos de esgotos industriais, tratados ou não, no rio Maranguapinho, são observados na região.

Segundo relatório técnico expedido pela SEMACE (2003) um dos principais fatores de degradação natural que ocorre no estuário do rio Ceará é a ação dos ventos que altera o ambiente causando deslocamento da desembocadura do rio, assoreamento e soterramento de lagoas e áreas de mangue.

Dentre as degradações de origem antrópica indicadas nesse relatório estão:

- Ponte sobre o rio Ceará - Estrada Fortaleza-Caucaia
  - ⇒ Ocupação desordenada e irregular nas margens do rio.
  - ⇒ Lavagem de roupa dentro do rio
  - ⇒ Acondicionamento de lixo nas margens e dentro do próprio rio.
  - ⇒ Supressão da vegetação de mangue para fabricação de carvão.
- Bairro Vila Velha próximo a salina Ipiranga
  - ⇒ Invasão do manguezal para a construção de casebres.
  - ⇒ Falta de saneamento básico
  - ⇒ Disposição inadequada de lixos próximos as casas
  - ⇒ Surgimento de vegetação sucessora, modificando a paisagem natural.
- Parque Leblon – Caucaia, próximo à foz.
  - ⇒ Construção de casebres e barracas na faixa de praia.
- Galeria coletora da Estação Elevatória SD-2 da CAGECE - Riacho SESI, próximo à foz.
  - ⇒ Disposição de grande quantidade de lixo ao longo da galeria contribui para perda da qualidade da água.
  - ⇒ Lançamentos de efluentes líquidos na foz do rio

Além desses tipos de degradação expostos acima, outro agente poluidor para o estuário é o efluente gerado pela grande industrialização no entorno do rio Maranguape. Indústrias de galvanoplastia, plásticos, têxteis, matadouros, curtumes, óleos, massas e refrigerantes lançam em suas descargas altas concentrações de fenóis, substâncias sulfatadas, óleos e graxas e resíduos contendo metais como cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, mercúrio, zinco, ferro e manganês. Segundo Juvêncio (1997) há um grande número de indústrias que não recebem tratamento em seus efluentes sendo lançados na rede pública de drenagem ou mesmo nos recursos hídricos próximos. Segundo a SEMACE (*comunicação pessoal*) dos 78 estabelecimentos industriais potencialmente poluidores, através de descarte líquido, 19 participam do monitoramento dos efluentes líquidos, onde são medidos parâmetros físico-químicos, nutrientes, matéria orgânica e metais pesados.

#### 1.2.2. Considerações sobre o estuário do rio Pacoti

O rio Pacoti nasce na serra de Baturité e apresenta um curso de aproximadamente 130 km seguindo na direção sudoeste-nordeste. A bacia desse rio perfaz cerca de 717,06 km<sup>2</sup> entre os municípios de Aquiraz, Eusébio e Fortaleza, sendo que e o estuário em si, totaliza 150 km<sup>2</sup>.

A bacia do rio Pacoti é marcada pela presença de inúmeros açudes que determinam o aporte fluvial no estuário. Ainda assim o fluxo gerado por este rio é o de maior porte da R.M.F. com uma média de 1 e 19 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> no período de seca e chuva, respectivamente (ZEE, 2005b). Devido às baixas cotas altimétricas e reduzido aporte fluvial, a intrusão de águas salgadas contribui bastante para valores de salinidade no estuário, que varia de 10 a 36.

Grande parte da bacia do rio Pacoti está contida em terrenos cristalinos, sendo que ao se aproximar da R.M.F. passa a drenar terrenos sedimentares como Formação Barreiras e Dunas.

A vegetação é composta pelo manguezal (158 ha), tabuleiros e dunas. As principais espécies da mata de tabuleiros são *Tabebuia avellanedae* (pau d'arco), *Anacardium occidentale* (cajuero), *Cordia trichotoma* (freijó) e *Pithecellobium foliosum* (arapiroca) (BRANDÃO, 1998).

A ictiofauna foi estudada pelo ZEE (2005c), e foram registradas a presença de 109 espécies de peixes na região estuarina, obtendo um status “satisfatório” em relação ao número de espécies, espécies comerciais, de subsistência, importância ecológica e espécies ameaçadas de extinção. Espécimes de *Dasyatis guttata* (raia bico de remo), *Acanthurus bahianus* (lanceta), *Cynoscion leiarchus* (pescada-branca) e *Epinephelus itajara* (mero) podem ser encontradas na região.

Gorayeb et al. (2005), destacam diversos impactos na região estuarina do rio Pacoti, área de proteção ambiental desde 2000 (CEARÀ, 2000), associados ao mau uso dos recursos hídricos por atividades turísticas, desmatamento na região de dunas e manguezal, que desencadeiam a erosão e assoreamento, e como resultado mais drástico a diminuição da biodiversidade. A especulação imobiliária apresenta-se com o principal contribuinte para degradação local e a população nativa se restringe à pequenas áreas onde vivem em condições precárias, muitas vezes trabalhando em atividades econômicas informais, sendo uma delas a venda de moluscos e crustáceos coletados no estuário.

### 1.2.3. Considerações sobre o estuário do rio Malcozinhado

A bacia do rio Malcozinhado perfaz uma área total de 380 km<sup>2</sup> que margeia os municípios de Cascavel, Horizonte e Pindoretama a aproximadamente 100 km da capital Fortaleza (Costa Leste), sendo que o estuário apresenta cerca de 279 km<sup>2</sup>.

A contribuição total do rio Malcozinhado e seus afluentes na região estuarina é em média de 57,95 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> no período chuvoso e de 28 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> no período seco, valores esses reduzidos devido ao processo de açudagem do rio no ano de 2002 (CEARÁ, 2004).

A descarga fluvial é completamente influenciada pelas variações sazonais que governam o hidrodinamismo do sistema estuário. No período de estiagem observa-se uma variação de salinidade de 12 a 38 com média 26,8. Já no período chuvoso os valores para a salinidade ficaram entre 0 e 25. Vale salientar que a zona de influência máxima das marés tem média aproximada de 10 km de distância da foz.

A composição sedimentológica do estuário é formada predominantemente por areia quartzosas e lamas argilosas. A ação das marés e dos movimentos eólicos

atuam diretamente na remobilização dos bancos de areia presentes na foz para o interior do estuário. Na região central há predominância de lama arenosa decorrente da contribuição de sedimentos argilosos da Formação Barreiras. Na região sul do estuário a morfologia de talvegue é simplificada com pouca profundidade e há concentração de lamias argilosas na margem dando um aspecto de planície de inundação (CEARÁ, 2004).

A vegetação é constituída principalmente por espécies da caatinga e mata ciliar, porém contêm alguns indivíduos de mangue na região estuarina. Espécies como *Rhizophora mangle*, *Lagunculara racemosa*, *Avicennia* e *Conocarpus erecta* apresentam inúmeros indivíduos. Entre as espécies de mangue e a vegetação de dunas é possível encontrar espécimes do arbusto *Dalgebegia hecastophyllum* (bugi).

A ictiofauna local é basicamente marinha composta por *Opisthonema oglinum* (sardinha bandeira), *Arius spixii* (Bagre), *Mugil curema* (Sauna) entre outras. Entre os crustáceos é possível encontrar espécimes de *Cardisona guanhumi*, *Uca* sp. (Uça), *Ucides cordatus* (Aratu) e *Macrobranchium carcinus* (camarão pitu) (ZEE, 2005c).

Os municípios que cercam a bacia do rio Malcozinhado vêm passando por intenso processo de urbanização tanto em relação à população local como voltada para expansão do turismo. Grandes mudanças ocorrem na paisagem desses municípios causadas por construção de casas de veraneio e grandes empreendimentos imobiliários como condomínios residenciais, hotéis, pousadas, resorts, entre outros. A inexistência de um maior controle urbanístico promove uma distribuição desordenada das terras que podem contribuir de forma negativa no crescimento urbano (CEARÁ, 2004).

Devido a esse crescimento desordenado, setores como o esgotamento sanitário e disposição de lixo urbano são precários. Todas as três cidades não possuem rede de coleta de esgotos, embora Cascavel e Horizonte já possuam propostas de implantação nesse setor. Segundo censo IBGE (2000) cerca de 70 % do lixo gerado nas três cidades que compõe a bacia do rio Malcozinhado são coletados. Contudo parte do lixo gerado é enterrada ou queimada pelos habitantes.

#### 1.2.4. Estudos prévios a cerca da qualidade ambiental dos estuários

O Ceará é um Estado de economia pesqueira predominante na região litorânea, e muitas comunidades ainda dependem da pesca e da fauna marinha para sobreviver. O despejo de esgotos domésticos e industriais em bacias hidrográficas adjacentes a zona costeira, afetam espécies tanto de ambientes dulcícolas como marinhas, já que muitas delas passam parte do ciclo de vida na região estuarina.

Escouto (1996) ao analisar a distribuição de nutrientes no estuário do rio Ceará verificou que há uma variação elevada na vazão do rio durante o período chuvoso que afeta diretamente as concentrações de amônia, nitrito, fosfato e sulfato no sedimento, e matéria orgânica e fosfato no sedimento. As elevadas concentrações de amônia e fosfatos caracterizam uma forte influência orgânica derivada de esgotos domiciliares e industriais nas margens do rio Maranguapinho, afluente do rio Ceará.

Em relação à contaminação por metais, Juvêncio (1997) concluiu que a influência de águas marinhas interfere na disponibilidade de metais tanto na água como no sedimento, sendo que os teores na água tendem a ser maiores no período seco. Os metais chumbo (Pb), cromo (Cr) e cádmio (Cd) foram relacionados com descartes industriais. Já níquel (Ni), cobre (Cu) e zinco (Zn) foram originadas de efluentes industriais e da composição natural das rochas locais. O autor relatou também que Cr é o metal de maior distribuição seguidos de Zn, Ni, e Cu.

Aguiar (2005) ao avaliar os níveis de contaminação pelos metais cobre (Cu) e zinco (Zn) através da distribuição e partição geoquímica dos metais, observou um comportamento diferenciado nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, sendo que o primeiro obteve teores maiores de metais relacionados principalmente a fontes difusas de contaminação. Já no rio Pacoti o incremento de metais foi relacionado a fontes litogênicas.

Vaisman (2003) encontrou níveis elevados de mercúrio (Hg) em ostras do mangue nos estuários dos rios Ceará e Cocó, com concentrações características de ambientes moderadamente poluídos. Já os rios Pacoti e Jaguaribe tiveram baixos valores de Hg comumente encontrados em ambientes pouco impactados. Por apresentar os níveis mais elevados de Hg, o estuário do rio Ceará foi escolhido para um estudo mais detalhado e foi verificado que os níveis de bioacumulação foram

sete vezes maiores que os valores encontrados no sedimento e quatorze vezes em relação ao material em suspensão.

Nilin *et al.* (2007) realizou o primeiro estudo abordando aspectos ecotoxicológicos em estuários do Ceará. Foi realizado um monitoramento mensal de amostras de água superficial do estuário do rio Ceará através de testes crônicos de curta duração com embriões de ouriço do mar *Lytechinus variegatus*.

Dentre as quatro estações pesquisadas, duas apresentaram toxicidade elevada durante todo o período chuvoso (Estação 1 e Estação 2) e período seco (Estação 2). Tais estações são próximas da confluência com o rio Maranguapinho. Já amostras coletadas na estação 3, localizada próxima a um estaleiro, apresentaram toxicidade em 4 meses, de forma pontual. A estação 4, próxima à foz, não revelou toxicidade em nenhum dos 11 meses pesquisados, sugerindo que os contaminantes tenham sofrido diluição ou sedimentados na parte superior do estuário. De forma geral a toxicidade foi bastante evidente no período chuvoso quando há lixiviação dos solos, lavagem das ruas e aumento na vazão do rio. Durante o período seco a salinidade foi sempre elevada até nas estações mais internas evidenciando uma maior influência do mar sobre o estuário, contudo na estação 2 (confluência) o efeito tóxico continuou elevado.

Apesar dos trabalhos citados revelarem um aporte de contaminantes nos estuários, pouco foi estudado sobre as respostas biológicas de organismos expostos a água e ao sedimento, seja por testes em laboratório ou *in situ*. Baseado nos dados químicos e toxicológicos coletados no estuário do rio Ceará, o presente estudo tem como objetivo principal avaliar a toxicidade do sedimento a partir de bioensaios com frações sólidas e aquosas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Avaliar a qualidade ambiental de amostras de sedimento do estuário do Rio Ceará, através de análises sedimentológicas, quantificação de metais e através de bioensaios em vários compartimentos do sedimento.

### 2.2. Específicos

- Avaliar a sobrevivência do anfípodo *Tiburonella viscana* a amostras de sedimento integral do estuário do rio Ceará.
- Avaliar a reprodução do copépodo *Nitocra* sp. exposto a amostras de sedimento integral do estuário do rio Ceará.
- Avaliar o desenvolvimento embrio-larval do ouriço *Lytechinus variegatus* expostos a elutriatos e na interface sedimento-água.
- Caracterizar a toxicidade de elutriatos através de manipulações físicas e químicas para Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT).
- Caracterizar o sedimento nas estações de coleta através de análise de metais-traço (Cr, Zn, Cu, Cd, Fe), carbonatos, matéria orgânica e granulometria.
- Avaliar a existência de um gradiente espacial de toxicidade.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Amostragem do sedimento

As coletas foram realizadas em outubro/06 (1ª campanha), janeiro/07 (2ª campanha) e maio/07 (3ª campanha) na região estuarina do Rio Ceará na margem recém descoberta durante as marés de sigízia com maior amplitude coletas na baixa mar) em quatro estações distintas (Figura 2): Estação 1 (E1) (03°43'076 S 038°37'185 W) localizada na chamada Salina dos Pombos que dista aproximadamente 5 Km da foz do rio, onde antes funcionava uma salina. A Estação 2 (E2) (03°42'584 S 038°37'110 W) na foz do Rio Maranguapinho. A Estação 3 (E3) (03°42'116 S 038°37'138 W) localizada a aproximadamente 3 Km da foz. E Estação 4 (E4) (03°41'976 S 038°35'525 W ) fica próxima a um estaleiro. As amostragens no estuário do rio Ceará foram realizadas com auxílio de embarcações e as estações foram escolhidas baseadas em dados de toxicidade em amostras de água superficial relatados por Nilin *et al.* (2007).

As Campanhas foram realizadas entre os meses de outubro de 2006 e maio de 2007, sendo que a primeira amostragem ocorreu durante o período seco com índice pluviométrico de 3,2 mm no mês de outubro. Já a segunda e a terceira Campanhas ocorreram durante o período chuvoso, no início (janeiro) com índice de 36,5 mm e no final (maio) com índice de 181,6 mm. O período chuvoso no ano de 2007 teve padrões de chuva característicos da região com um total de 1056,8 mm (FUNCEME, 2008).

Pela impossibilidade de se obter um sedimento de referência, ou seja, um sedimento não-tóxico, dentro do sistema estuarino do rio Ceará, foi necessário amostrar sedimentos de outros estuários considerados menos impactados por efluentes industriais e domésticos (rios Malcozinhado e Pacoti). A ausência de estudos de toxicidade nessas áreas fez com que a escolha da estação fosse de forma aleatória levando em consideração, principalmente a facilidade no acesso e granulometria aparentemente similar as amostras do estuário do rio Ceará.

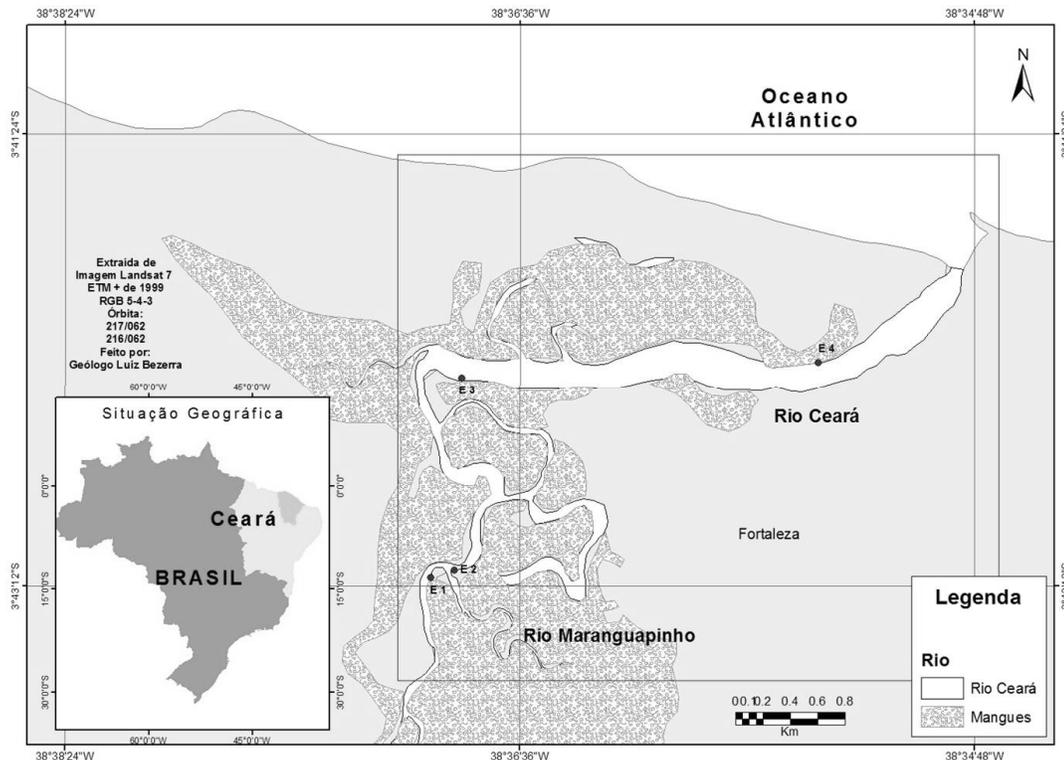


Figura 2 - Mapa das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará

Sedimentos do estuário do rio Malcozinhado (MC – 04° 05' 340 S 38° 11' 611 W - Figura 3) foram amostrados na 2ª Campanha e na 3ª Campanha e nesta também foram coletados sedimentos do estuário do rio Pacoti (PT – 03° 50' 057 S 38° 24' 443 W – Figura 4). As amostragens nesses dois estuários não foi necessária utilização de embarcações. As datas das coletas e dos experimentos de toxicidade estão listadas na Tabela 2.

A amostragem dos sedimentos seguiu método descrito por Burton (1992). Por se tratar de sedimento estuarino altamente anóxico apenas frações do sedimento presente na região poucos centímetros abaixo da superfície, foram coletados com auxílio de pá plástica. Os sedimentos coletados de forma composta (8 a 10 pegadas) foram dispostos em bandeja plástica e homogeneizados. Em seguida, as amostras foram distribuídas em sacos plásticos para análises de metais, teor de carbonatos, teor de matéria orgânica e granulometria, e em frascos de polipropileno de 1,5 L para os testes de toxicidade. As amostras foram mantidas refrigeradas à 4° C até a realização das análises.

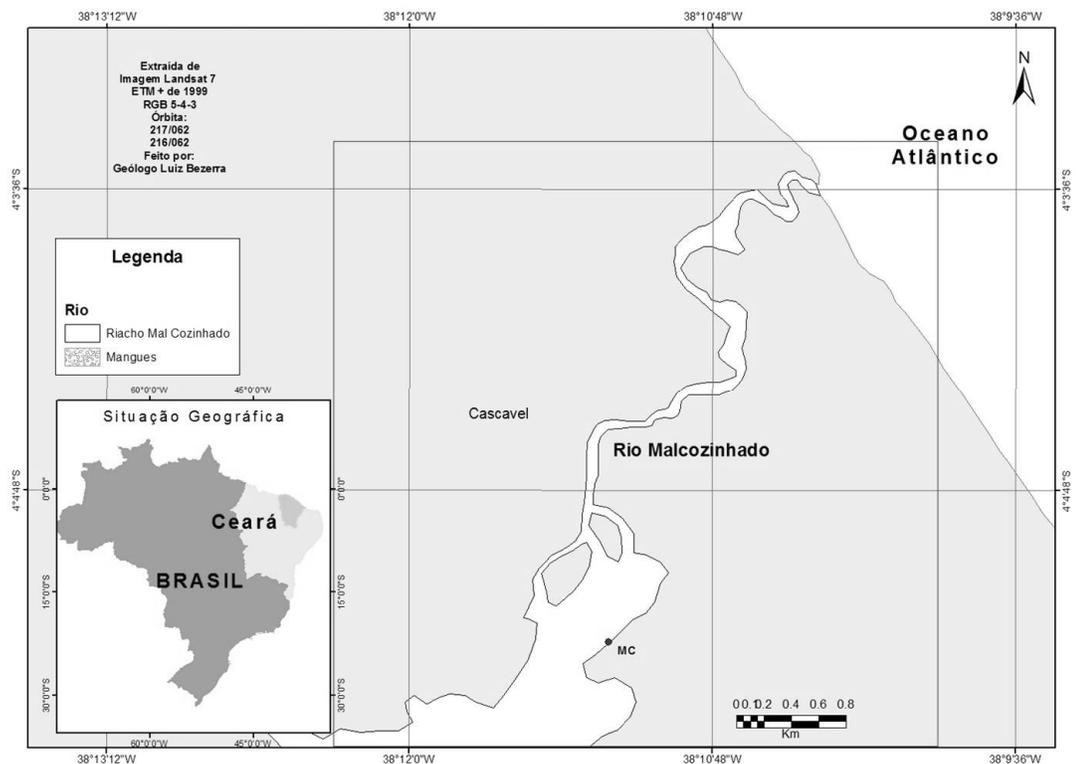


Figura 3 - Mapa da estação MC do estuário do rio Malcozinhado

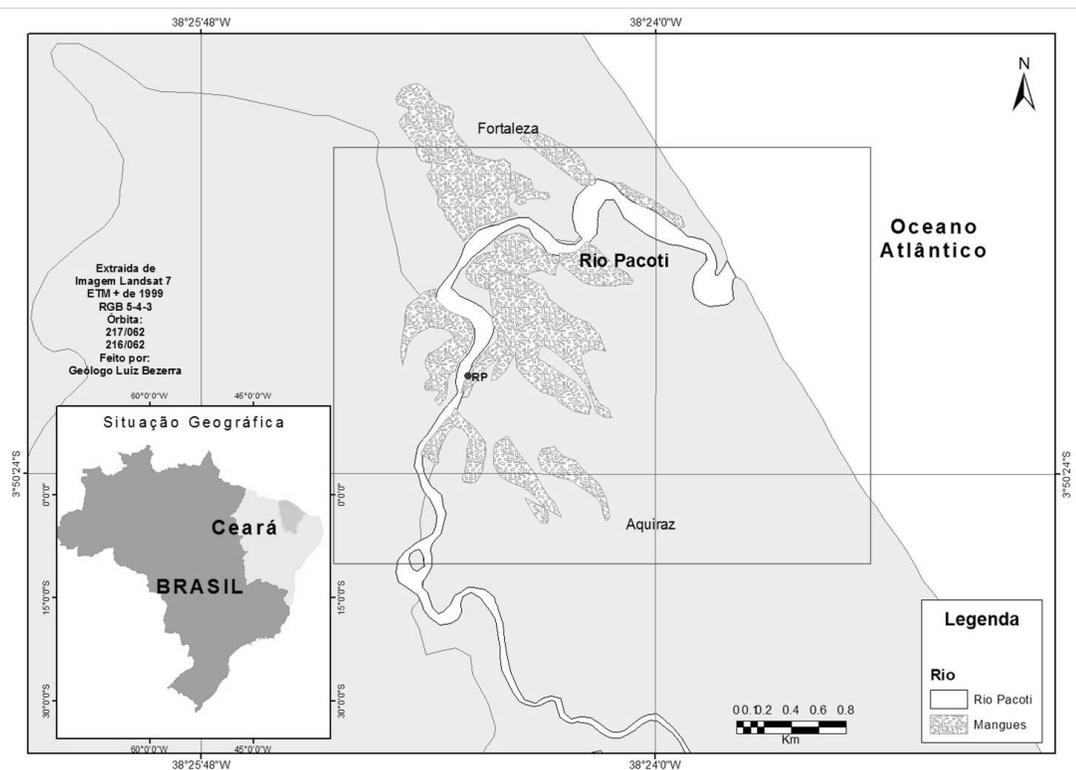


Figura 4 - Mapa da estação PT do estuário do rio Pacoti

Tabela 2 - Datas das coletas de sedimento nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas, e respectivos testes de toxicidade e datas de execução. **ELU** = Elutriato; **ISA** = Interface sedimento/água; **AIT** = Avaliação e Identificação da Toxicidade.

<b>Estações</b>	<b>Data da coleta</b>	<b>Testes de toxicidade e Datas de execução</b>
<b>1ª Campanha</b>		
<b>E1 (rio Ceará)</b>	05/10/2006	<u>12/12/2006</u>
<b>E2 (rio Ceará)</b>	05/10/2006	Teste com anfípodo
<b>E3 (rio Ceará)</b>	05/10/2006	Teste com copépodo
<b>E4 (rio Ceará)</b>	06/10/2006	
<b>2ª Campanha</b>		
<b>E1 (rio Ceará)</b>	22/01/2007	
<b>E2 (rio Ceará)</b>	22/01/2007	<u>01/03/2007</u> Teste com anfípodo
<b>E3 (rio Ceará)</b>	22/01/2007	<u>06/03/2007</u> Teste com ouriço ( <b>ELU, ISA</b> )
<b>E4 (rio Ceará)</b>	23/01/2007	<u>09/03/2007</u> Teste com copépodo
<b>MC (rio Malcozinhado)</b>	25/02/2007	
<b>3ª Campanha</b>		
<b>E1 (rio Ceará)</b>	17/05/2007	
<b>E2 (rio Ceará)</b>	17/05/2007	<u>01/06/2007</u> Teste com anfípodo
<b>E3 (rio Ceará)</b>	17/05/2007	<u>15/06/2007</u> Teste com ouriço ( <b>ELU, ISA, AIT</b> )
<b>E4 (rio Ceará)</b>	17/05/2007	<u>19/06/2007</u> Teste com copépodo
<b>MC (rio Malcozinhado)</b>	19/05/2007	
<b>PT (rio Pacoti)</b>	16/05/2007	

As análises de metais e teor de matéria orgânica foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Costeira, a determinação do teor de carbonatos e análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Abiótica, ambos do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará. Já os testes de toxicidade foram realizados no laboratório do Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática (NEPEA), da Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral, Unidade de São Vicente - São Paulo. As amostras destinadas aos testes de toxicidade foram transportadas em caixas de isopor vedadas e imediatamente dispostas na geladeira após chegada ao laboratório até a realização dos testes (Tabela 2).

## 4.2. Análises sedimentológicas

### 4.2.1. Distribuição granulométrica e teor de carbonatos

As amostras foram secas em estufa a aproximadamente 60 °C por 5 dias. Em seguida, foram separadas frações de 100 gramas para distribuição granulométrica. As amostras sofreram peneiramento úmido em malha 0,62  $\mu\text{m}$  que separa as frações finas (silte e argila < 0,62  $\mu\text{m}$ ) das frações grosseiras (areias 0,62 - 2,00  $\mu\text{m}$ ). O material grosseiro retido na peneira foi levado novamente à estufa para secagem. Após a secagem, as amostras foram peneiradas por 15 minutos com auxílio do agitador RO-TAP e do conjunto de peneiras “granutest”, seguindo intervalos de meio  $\phi$  na escala de Went-Worth. Logo após, a fração retida em cada peneira foi pesada para posterior classificação granulométrica de Shepard (1954).

Frações secas das amostras foram separadas para quantificação de carbonatos (0,5 gramas) através do método Calcímetro de Bernard. As amostras foram expostas ao ácido clorídrico 10% (2 mL) em erlenmeyer adaptado a um tubo em sistemas de vasos comunicantes (Figura 5). A reação do carbonato existente nas amostras em ácido libera gás carbônico fazendo com que a água presente no tubo se desloque. Os valores obtidos são comparados com o deslocamento de 0,5 gramas do padrão de carbonatos (99%).

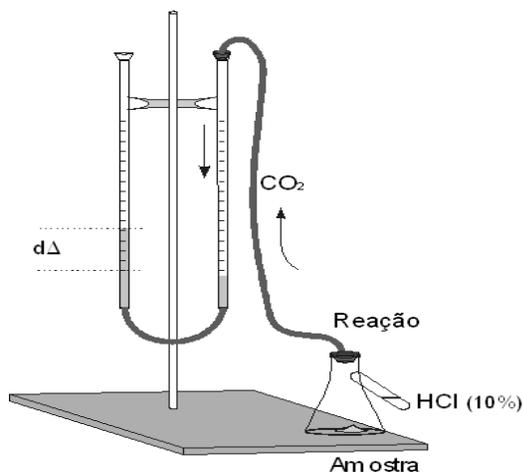


Figura 5 - Representação do aparato para quantificação de carbonatos. (Calcímetro de Bernard)

#### 4.2.2. Teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica total foi obtido através do método gravimétrico pela combustão de 2,0 gramas de sedimento seco previamente a 60 °C, em forno mufla à 450°C por 24 horas (LORING & RANTALA, 1992). As amostras foram analisadas em duplicata e o teor de matéria orgânica [ MO ] analisada foi obtido pela seguinte expressão:

$$[ \text{MO} ] = (m_c \times 100) / m_s$$

sendo:

$m_c$  = massa perdida após a calcinação

$m_s$  = massa do sedimento

#### 4.2.3 Análise das concentrações de metais-traço

Os metais pesquisados foram cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr) e chumbo (Pb). A concentração dos metais foi obtida através de digestão parcial de frações secas de sedimento (4 gramas) sempre em duplicata. As amostras foram digeridas em erlenmeyers de 125 mL, fechados com dedo frio, contendo 20 mL de água régia diluída (50%) em banho-maria na faixa de 70 – 80° C por 2 horas (GONÇALVES 1993). Os extratos resultantes da digestão foram levados a espectrofotômetro de absorção atômica de chama modelo AA-6200 da Shimadzu. A validação do método se deu pelo uso de amostras padrões para sedimento estuarino 1646-A da NIST (National Institute of Standards & Technology). O teor de cada metal [ Me ] analisado foi dado pela seguinte expressão.

$$[ \text{Me} ] = ( C \times V \times f ) / m$$

C = concentração em µg/mL obtida através da curva de calibração do metal

V = volume total do extrato

F = fator de diluição do extrato original, quando necessário

m = massa do sedimento

### 4.3. Testes de toxicidade

#### 4.3.1 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido (O.D.) medido através de um oxímetro portátil (YSI 550A); salinidade utilizando um refratômetro de mão (Biobrix-221); temperatura medida por visualização em termômetro de mercúrio. A leitura do pH (potencial hidrogeniônico) foi realizada, em cada réplica de campo, após a chegada ao laboratório através de potenciômetro (Quimis Q-400A). A quantificação de amônia foi realizada através de método colorimétrico com uso de equipamento de leitura (Hanna HI93).

#### 4.3.2. Teste de toxicidade com sedimento integral com anfípodo *Tiburonella viscana*

A utilização do anfípodo *Tiburonella viscana* - Amphipoda (Thomas & Barnard, 1983), em testes de toxicidade com sedimentos marinhos e estuarinos foi padronizada por Melo e Abessa (2002). Este organismo escavador apresenta um hábito alimentar predador/detritívoro, permanecendo em contato direto e quase permanente com o sedimento e água intersticial e pode ser encontrado próximo a bancos de gramíneas na zona intertidal de várias praias arenosas de São Paulo (NIPPER & MELO, 2007). Além disso, outros fatores igualmente importantes tornam essa espécie indicada para estudos de toxicidade de sedimentos, tais como abundância, ser um organismo autóctone e representativo, apresentar alta sensibilidade a inúmeros contaminantes, apresentar boa sobrevivência no período de aclimação em laboratório e ótima reprodutibilidade nos experimentos e demonstrar grande tolerância a vários fatores abióticos (MELO, 1993).

Os animais utilizados nos experimentos foram coletados na praia do Engenho D'água, no município de Ilhabela, São Paulo (23º 48' S – 45º 22' W), juntamente com o sedimento que foi utilizado como controle de cada experimento, com ajuda de uma draga especialmente confeccionada para coleta de anfípodos (Figura 6). O sedimento proveniente da Praia do Engenho D'Água foi selecionado como controle pelos seguintes motivos: 1) é utilizado com frequência como controle em estudos ecotoxicológicos conduzidos pelo Laboratório de Ecotoxicologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e pelo laboratório do NEPEA-

UNESP; 2) estudos anteriores indicaram que os sedimentos do local apresentavam-se não tóxicos (ABESSA, 1998); 3) facilidade de coleta e 4) é o local de origem dos organismos-teste.

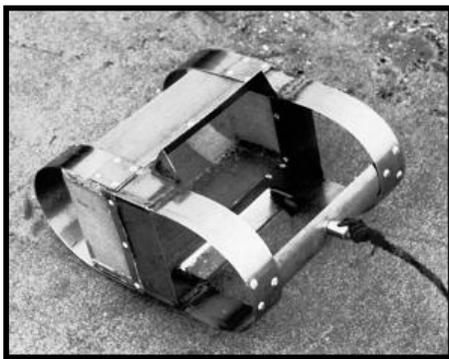


Figura 6 - Draga para coleta de anfípodos. Foto: Cedida por Denis Abessa

Os animais foram levados para o laboratório do NEPEA em frascos plásticos contendo sedimento e água, lá foram removidos para uma bacia plástica com água do mar filtrada e uma camada de aproximadamente dois centímetros de sedimento-controle, com temperatura de 25 °C, aeração e iluminação constantes e controladas por um período de aclimação de 2 ou 3 dias antes do experimento.

A água de diluição utilizada em todos os testes de toxicidade (exceto para copépodos) trata-se de água do mar filtrada em membrana de celulose (0,45 µm), coletada em mar aberto livre de fontes poluidoras.

O teste com anfípodos consiste na exposição de 10 espécimes aos sedimentos por 10 dias e a análise final é a sobrevivência.

A montagem de cada experimento foi realizada um dia antes do início da exposição dos organismos às amostras para uma boa estabilização do sistema (Figura 7). O sedimento de cada estação foi homogeneizado e transferido (200 ml) para potes de polipropileno com capacidade para 1 litro. Em seguida foi adicionado a cada pote 700 ml de água do mar filtrada de forma a evitar uma ressuspensão do sedimento. Quatro réplicas foram montadas para cada estação de coleta. A partir desse momento foi inserido o sistema de aeração moderada em cada pote através de um orifício na tampa, assegurando concentrações adequadas de oxigênio dissolvido (O.D.). Além do O.D. (>3,0 mg.L), a salinidade (34-37), o pH (> 7,0) e a temperatura (25 ± 2 °C) foram monitorados, atentando principalmente para o

aumento da salinidade devido à evaporação. Em casos de O.D. abaixo da quantidade necessária para sobrevivência dos organismos, o aumento da intensidade de aeração foi ajustado no período de estabilização. Nos casos de salinidade acima do indicado foi adicionada água destilada. Na 2ª Campanha realizada foi mensurada também a concentração de amônia. Os cálculos da amônia não ionizada foram realizados segundo especifica a U.S.EPA (1999).

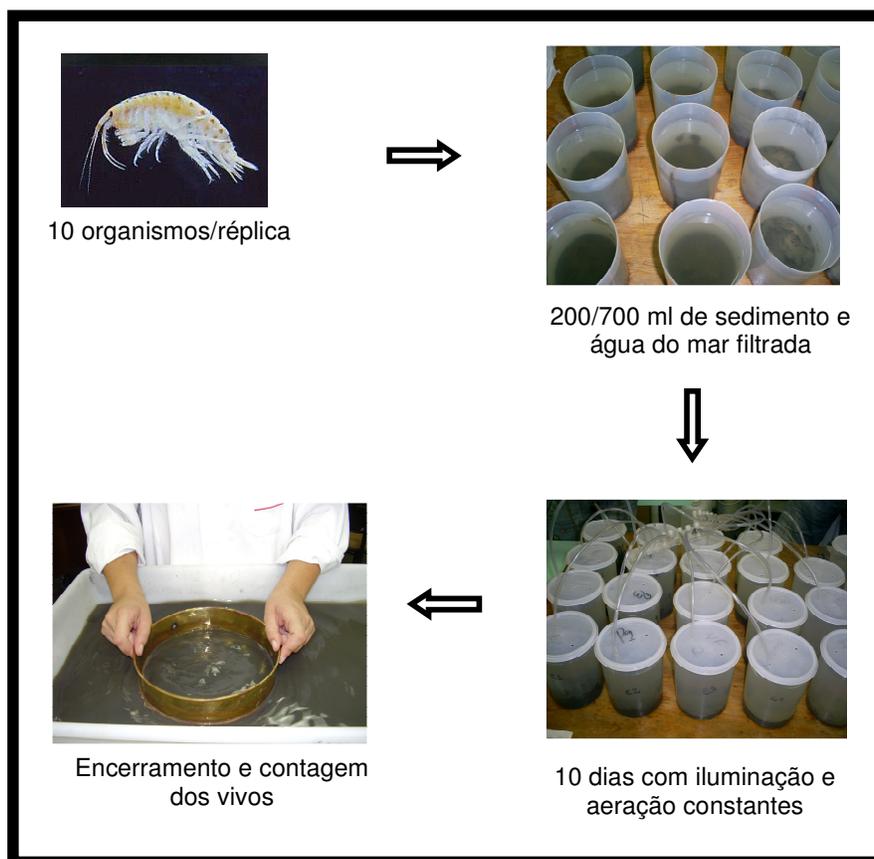


Figura 7 - Teste de toxicidade aguda com anfípodo *Tiburonella viscana* (Melo & Abessa, 2002).  
Fotos: Autor

Após 24 horas do preparo das réplicas, dez animais adultos saudáveis, que apresentaram movimentação dos apêndices foram adicionados aos potes com ajuda de uma pipeta de vidro com boca larga. A adição de fêmeas ovígeras foi evitada. Os organismos que permaneceram na superfície foram afundados através de um toque com a ponta da pipeta. Em seguida o sistema de aeração foi religado. Depois de transcorrida uma hora da adição dos animais foi observado se havia algum

organismo boiando. Caso ainda houvesse animal emergido fez-se necessária a troca por outro organismo. Durante o período do experimento (10 dias) os animais não foram alimentados e a iluminação foi mantida constante, fazendo com que eles permanecessem em contato máximo com o sedimento.

Decorrido o período de exposição, o sedimento de cada frasco-teste foi peneirado através de malha de 0,5 mm de abertura e os animais encontrados foram avaliados quanto à movimentação dos apêndices, em caso positivo foram contados como vivos. Os anfípodos não encontrados ou sem movimentação foram considerados mortos.

Foram calculados as médias e respectivos desvios-padrão para cada estação e em seguida o teste t-Student foi aplicado para devidas comparações com o controle (Ilhabela) através do programa GraphPad Prism versão 5.01 (GraphPad Software, Inc).

#### 4.3.3. Teste de toxicidade com sedimento integral com copépodo *Nitokra* sp.

A metodologia para o emprego do copépodo harpacticóide *Nitokra* sp. – Copepoda, em estudos de toxicidade com amostras de sedimento e água intersticial de regiões estuarinas foi padronizada por Lotufo & Abessa (2002). Espécies desse gênero foram registradas no litoral brasileiro por Reid (1998). Os animais foram obtidos do cultivo do Laboratório de Ecotoxicologia do IOUSP a partir de matrizes coletadas na zona entre-marés de bancos de gramíneas marinhas na região do complexo estuarino - lagunar de Cananéia-SP.

Assim como os anfípodos, esses animais apresentam hábito bentônico que favorece a interação máxima com o sedimento. Outras características favorecem a utilização desta espécie em estudos ecotoxicológicos como exemplo, facilidade no cultivo, boas taxas de reprodução e sobrevivência na presença ou ausência de sedimento, possuem um ciclo de vida relativamente curto (3 - 4 semanas), alta sensibilidade a diversos contaminantes e por ter um pequeno tamanho necessita de pequenas quantidades de amostras, assim como poucos recursos financeiros para execução do teste (LOTUFO & ABESSA, 2002).

Este teste avalia os efeitos tóxicos de contaminantes na fração biodisponível de sedimentos estuarinos a partir da análise da reprodução em 10 dias de exposição.

Aproximadamente 2,0 gramas do sedimento homogeneizado (0,5 centímetros) foram postos em frascos de cintilação com volume final de 10 ml (4 réplicas/amostra). Foram adicionados nos frascos 5 ml de água do mar reconstituída com salinidade de 17 com o cuidado para não ressuspender o sedimento (Figura 8).

Após 24 horas foram adicionadas a cada frasco-teste 10 fêmeas ovadas, previamente separadas do cultivo, com ajuda de uma pipeta Pauster. A alimentação consistiu na adição de 100 µL de uma mistura de levedura e água no início do experimento. Os frascos foram mantidos sem aeração e sob temperatura constante por 10 dias.

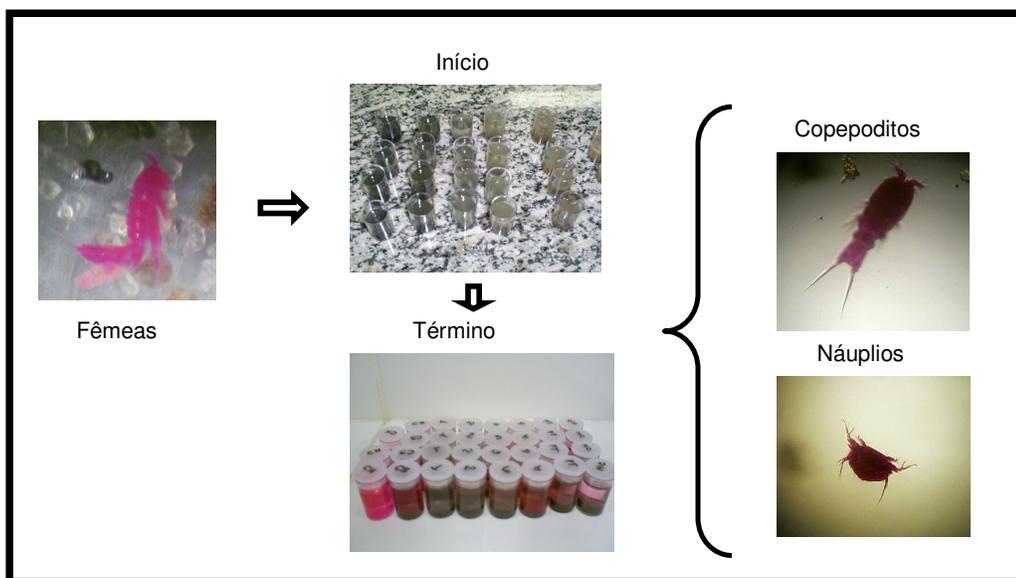


Figura 8 - Teste de toxicidade crônica com copépodos *Nitroakra* sp. (Lotufo & Abessa, 2002)  
Fotos: Autor

Findado os 10 dias, foi utilizada uma mistura de formalina 10% com corante rosa de Bengala para fixação e coloração dos organismos sobreviventes. Os frascos foram mantidos em repouso por 2-3 dias para melhor coloração dos animais (cor rosa intenso). Os organismos foram retirados do sedimento com auxílio de uma peneira de malha de porosidade de 45 µm. O material retido na peneira foi levado ao microscópio estereoscópico onde foram identificados e classificados como fêmeas,

náuplios e copepoditos. Neste estudo apenas dados sobre reprodução serão levados em consideração.

A reprodução foi avaliada pela soma de copepoditos e náuplios através das médias e desvios-padrão para cada estação e em seguida o teste t-Student foi aplicado para devidas comparações com o controle (Ilhabela) através do programa GraphPad Prism versão 5.01 (GraphPad Software, Inc).

#### 4.3.4. Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar

*Lytechinus variegatus* – Echinodermata (Lamarck, 1816) foi a espécie utilizada para os testes com fração aquosa do sedimento e na interface sedimento/água. Gametas e embriões de ouriço do mar são largamente utilizados nas análises de toxicidade há várias décadas (KOBAYASHI, 1973; ZÚÑIGA *et al* , 1995), e particularmente no Brasil, têm sido usados como bons indicadores nos estudos de poluição marinha e seus contaminantes (MASTROTI, 1997; PRÓSPERI, 1993). Características importantes para bons organismos-teste são encontradas nessa espécie como alta sensibilidade, sincronismo no desenvolvimento, embriologia bastante conhecida, além da facilidade de obtenção e manuseio (MASTROTI, 1997, KOBAYASHI E OKAMURA, 2002).



Figura 9 - Fotografia do ouriço do mar *L. variegatus*. Foto: Autor

Os ouriços foram coletados na Ilha da Palma na cidade de Santos–SP, através de mergulho livre (Figura 9). Aproximadamente 20 espécimes foram coletados e postos numa caixa plástica contendo água do mar e cascalho onde

foram envoltos em macroalgas retiradas do mesmo local. Assim foram transportados até o laboratório do NEPEA. Os organismos foram mantidos nas caixas com salinidade  $35 \pm 2$  e temperatura de  $25 \pm 2^{\circ}$  C. Os experimentos com ouriço do mar foram realizados no mesmo dia da coleta pelo fato do laboratório não dispor de aquários para manutenção dos animais.

O teste de toxicidade da interface sedimento/água teve metodologia padronizada pela norma da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) NBR15350. Os testes realizados no presente estudo foram executados como base nessa norma com algumas modificações sugeridas por Cesar (2003).

Este teste tem como objetivo verificar a influência de contaminantes presentes na água localizada imediatamente acima do sedimento que possam ter efeitos nocivos a organismos planctônicos.

Para a exposição à água da interface sedimento/água foram necessários que 2,0 gramas das amostras homogeneizadas fossem transferidos com auxílio de uma seringa com capacidade de 5 mL para tubos de vidro de 15 mL, tendo cuidado para não deixar vestígios de sedimento nas paredes do tubo. Em seguida foi inserido dentro de cada tubo (4 réplicas por amostra) com auxílio de um bastão de vidro, uma malha de 15  $\mu$ m, um centímetro acima do sedimento para evitar o contato direto dos embriões com o sedimento. Em seguida 8 mL de água do mar filtrada foram adicionados em cada tubo (Figura 10). Os tubos foram deixados em repouso por 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado com tubos controles contendo apenas água de diluição.

Os métodos de extração e fecundação dos gametas foram os mesmos para todos os testes envolvendo embriões de ouriço.

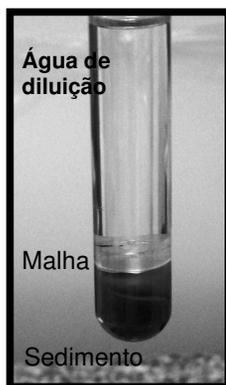


Figura 10 - Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar *Lytechinus variegatus* (Cesar, 2003). Foto: Autor

Para a eliminação de gametas foi injetado cerca de 3,0 mL de cloreto de potássio (KCl) 0,5 M na cavidade celômica do animal. Os óvulos foram coletados em um béquer (400 mL) com água do mar filtrada (filtro 0,45  $\mu\text{m}$ ), estando o animal com a superfície oral voltada para cima. Após a eliminação, essas células foram lavadas por decantação em uma proveta (300 mL) para que houvesse a remoção da camada gelatinosa que envolve o óvulo, promovendo dessa forma uma rápida fecundação. Este processo foi repetido por mais duas vezes. Os espermatozoides concentrados foram coletados por meio de uma pipeta Pasteur e conservados na geladeira até o momento de uso.

Após a decantação, os óvulos foram ressuspensos em um béquer (1 L) com água do mar filtrada. Para preparar os espermatozoides para a fecundação foi acrescentado 0,05 mL de suspensão concentrada de espermatozoides em 1 mL de água do mar filtrada, que foi então acrescentado ao béquer com óvulos. Passados cerca de dois minutos, a presença da membrana de fertilização foi observada, através de visualização em microscópio óptico, confirmando-se a fecundação (Figura 11). Após esse procedimento, a concentração de ovos no béquer pôde ser determinada pela contagem de 3 alíquotas ao microscópio óptico.

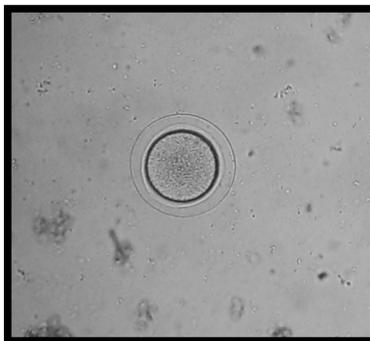


Figura 11 - Zigoto com membrana de fertilização. Foto: Autor

Após a fecundação foram adicionados aos tubos cerca de 500 ovos. Os tubos foram mantidos sob temperatura constante ( $25 \pm 2^\circ \text{C}$ ) num fotoperíodo de 16h claro: 8h escuro por 24 horas. Decorrido esse tempo, uma amostra de 10  $\mu\text{L}$  foi retirada dos tubos-controle para verificação do estágio de desenvolvimento dos embriões. Quando o controle mostrou 80% de larvas em estágio *Pluteus* bem desenvolvido (Figura 12), o conteúdo líquido dos tubos foi transferido gentilmente para frascos de cintilação de 20 mL separados especialmente para a fixação. Nesses frascos já continham 500  $\mu\text{L}$  de formaldeído para a fixação dos organismos. Posteriormente foi realizada contagem de cem embriões em cada réplica para obtenção da porcentagem de larvas normais.

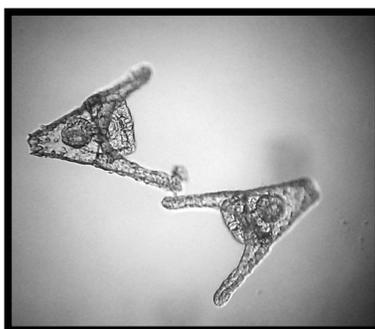


Figura 12 - Larvas *Pluteus* normal. Foto: Autor

#### 4.3.5. Teste de toxicidade com elutriatos com embriões de ouriço do mar

Os elutriatos foram preparados de acordo com U.S. EPA (1998). Água do mar filtrada e as amostras homogêneas de cada estação foram misturadas numa proporção de 1:4 (v:v) sob agitação vigorosa por 30 min e em seguida mantidas em repouso por 24 horas na geladeira. Após decantação o sobrenadante foi retirado cuidadosamente com uma pipeta automática para evitar ressuspensão do sedimento (Figura 13). Nessas amostras foram medidos os parâmetros físico-químicos (pH, salinidade, O.D., temperatura e amônia). As medidas de amônia foram realizadas a partir de diluições das amostras com água do mar, uma vez que para certas amostras os valores obtidos em 100% extrapolavam o limite de detecção do equipamento ( $9,99 \text{ mg.L}^{-1}$ )

O procedimento de incubação dos embriões com os elutriatos seguiu o método de microescala para testes com embriões de ouriço do mar utilizando placas 24-cavidades de poliestireno sugerido por Nilin *et al.* (2007).

A toxicidade dos elutriatos foi analisada a partir da amostra bruta (100%) e das diluições de 50 e 25%, em triplicata, num volume final de 2,5 mL em cada cavidade da placa, onde foram adicionados 500 ovos num volume máximo de 50  $\mu\text{L}$ . Água do mar filtrada foi utilizada como controle negativo. Decorrido aproximadamente 24 horas foi acrescentado a cada réplica 125  $\mu\text{L}$  de formaldeído para fixação dos organismos. A contagem das larvas ocorreu de forma semelhante ao exposto no item anterior.

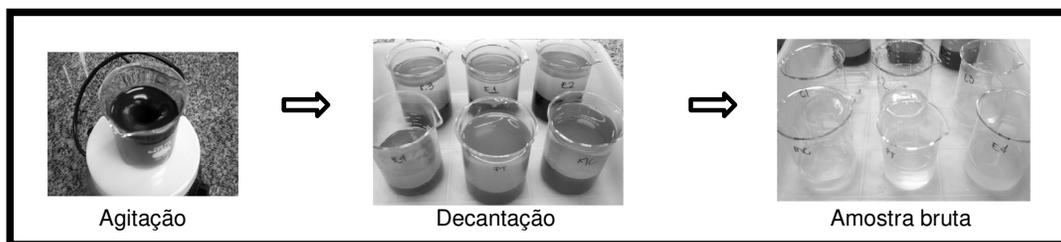


Figura 13 - Preparação dos elutriatos aquosos. Foto: Autor

#### 4.3.6. Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT)

Elutriatos aquosos dos sedimentos coletados na 3ª Campanha foram utilizados na AIT. A toxicidade encontrada nas amostras brutas e suas diluições (item anterior) serviram como valores de base para comparações com as demais etapas. Todas as manipulações foram realizadas também com água de diluição para excluir a possibilidade de aumento da toxicidade pelo tratamento (branco). A exposição dos embriões em cada manipulação ocorreu da mesma maneira que a descrita no item anterior.

##### *4.3.6.1. Adição de EDTA*

O ácido etilenediaminotetracético (EDTA) é um poderoso agente quelante e sua eficiência depende do pH da solução, do tipo e especiação do metal, da presença de outros ligantes e afinidade de ligação do EDTA pelo metal.

A solução estoque de EDTA ( $25 \text{ g.L}^{-1}$ ) foi preparada com adição do sal a água destilada. Para o teste de toxicidade com embriões de ouriço seguindo a metodologia com o uso de placas com 24-cavidades, foram necessários 15 mL de cada amostra e concentração final de  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após adição de EDTA as amostras ficaram em repouso por aproximadamente 3 horas. Por se tratar de um ácido foi realizada leitura de pH após esse período para assegurar que nenhuma mudança significativa tenha ocorrido nesse procedimento. Decorrido esse tempo, a amostra bruta foi diluída diretamente na placa (25 e 50% em triplicata).

##### *4.3.6.2. Adição de Tiosulfato de sódio*

O Tiosulfato de sódio é um agente redutor que tem por finalidade identificar compostos oxidantes presentes tais como alguns íons metálicos, cloro, ozônio, dióxidos, mono e dicloroaminas.

A solução estoque ( $23,6 \text{ g.L}^{-1}$ ) e as diluições foram preparadas da mesma forma que o EDTA, sendo que em 15 mL de cada amostra e concentração final de  $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . As concentrações de Tiosulfato de sódio e EDTA seguiram a U.S. EPA (1992).

#### 4.3.6.3. Filtração

A filtração das amostras fornece informações sobre a possível toxicidade de compostos filtráveis ou de substâncias ligadas a partículas.

Quinze mililitros de cada amostra de elutriato foram filtrados utilizando filtros de papel acoplados em béqueres de vidro. Após total filtração a amostra bruta foi diluída diretamente na placa (25 e 50% em triplicata).

#### 4.3.6.4. Aeração

A aeração da amostra tem por finalidade identificar a toxicidade relacionada a compostos voláteis, oxidáveis ou subláteis (compostos que ficam ligados as bolhas de ar como os surfactantes).

As amostras (15 mL) foram aeradas com ajuda de uma bomba de aquário de cânulas com reguladores. Devido ao baixo teor de oxigênio dissolvido nas amostras houve a necessidade de aerar por um tempo superior (180 min) ao tempo mínimo (60 min) necessário para aumentar a concentração de O.D. para acima de 3,0 mg.L<sup>-1</sup> (amostra bruta). No momento da remoção das amostras dos béqueres de aeração houve um cuidado especial para evitar nova contaminação das amostras com os possíveis compostos adsorvidos as paredes do recipiente. A amostra bruta foi diluída diretamente na placa (25 e 50% em triplicata).

#### 4.3.6.5. *Ulva sp.*

A função principal desse método é avaliar a remoção de amônia de frações aquosas utilizando tecido vivo de *Ulva sp.* que consome amônia como um nutriente (BURGESS *et al.*, 2003).

As macroalgas foram coletadas na Ilha das Palmas juntamente com os ouriços no dia da realização do teste. Elas foram lavadas para remover outros organismos e partes do tecido necrosado em seguida foram recortados aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de tecido e colocados em tubos de ensaio contendo amostras do elutriato (10 mL). Os tecidos e as amostras permaneceram em contato por 3 horas e em seguida o tecido foi removido com ajuda do bastão de vidro e o conteúdo líquido utilizado para os testes. O tempo de contato foi menor que 24 horas como estabelece Burgess *et al.* (2003), devido à impossibilidade de manter os ouriços vivos em laboratório. Devido ao pequeno volume restante de todas as manipulações não foi possível realizar o teste na diluição de 25%. A redução de

amônia foi avaliada apenas pela redução na toxicidade da amostra com e sem *Ulva* sp., uma que não possível quantificar os teores inicial e final de amônia.

Os dados de todos os testes envolvendo embriões de ouriço do mar foram analisados a partir da média e desvio-padrão do número de larvas normais encontradas em cada diluição. Os dados das estações foram comparados com o controle através de análise de variância (ANOVA) seguidas por Dunnet e Newman-Keuls utilizando o programa GraphPad Prism versão 5.01 (GraphPad Software, Inc).

#### **4.4. Análise das variáveis**

Para a integração dos dados obtidos para as variáveis abióticas, químicas e toxicológicas foram utilizadas a matriz de correlação e a Análise dos Componentes Principais. Pelo fato do número amostral para cada variável ser pequeno, optou-se pelo agrupamento dos dados obtidos em todas as campanhas. As análises foram realizadas utilizando o programa STATISTICA 7.0.

Os dados de areia, finos, carbonatos e matéria orgânica obtidos nas amostras coletadas no estuário do rio Ceará, foram correlacionados a partir das médias obtidas para cada variável. Como os teores de metais variaram de forma semelhante, os dados foram reduzidos a um fator único **A EQUAÇÃO?!** através da Análise Fatorial. Para analisar a toxicidade apresentada nos diferentes bioensaios, os resultados de ausência de toxicidade (i.e. sobrevivência de anfípodos, reprodução de copépodos e desenvolvimento embrio-larval normal de ouriço com elutriato diluição de 25%) foram considerados a partir da razão entre a média obtida na estação de coleta pela média obtida no controle de cada teste.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Características sedimentológicas

Os percentuais de areia encontrados nas amostras coletadas nos estuários estão apresentados na Tabela 3. Nas amostras coletadas no rio Ceará, os percentuais variaram entre 7,7 e 100%. Os sedimentos da estação 1 foram classificados como lamosos, a estação 2 como lama arenosos, a estação 3 areia lamosos e a estação 4 como arenosos (foz do rio).

As amostras coletadas nos rios Malcozinhado e Pacoti apresentaram uma variação de 41,8 a 59,6% de areia, sendo consideradas como areia lamosa.

Tabela 3 - Porcentagem de areia nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários do rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

Estações	% Areia		
	1ª Camp.	2ª Camp.	3ª Camp.
E1	36,1	7,7	9,8
E2	29,5	10,9	36,2
E3	58,3	65,2	43,4
E4	90,8	97,3	100
MC	-	41,8	75,6
PT	-	-	59,6

Os dados sobre o percentual de finos (silte e argila) obtido das amostras coletadas estão listados na Tabela 4. As estações 1 e 2 apresentaram maiores porcentagens de finos, principalmente na 2ª e 3ª Campanhas variando entre 63,8 e 92,3%. Os sedimentos da estação 3 foram constituídos por um misto de areia e finos. Já a estação 4, que situa-se próximo a foz do rio Ceará, apresentou um sedimento mais arenoso em todas as campanhas (< 10% de finos). Foi observado um gradiente de distribuição de materiais finos com valores menores na direção da foz.

As amostras coletadas no rio Malcozinhado apresentaram 58,2% e 24,4 de finos (2ª e 3ª Campanhas). Na única coleta realizada no rio Pacoti foi encontrado apenas 40,4% de finos.

Tabela 4 - Porcentagem de finos nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

% Finos			
Estações	1ª Camp.	2ª Camp.	3ª Camp.
E1	63,9	92,3	90,2
E2	70,5	89,1	63,8
E3	41,7	34,8	56,6
E4	9,2	2,7	0,0
MC	-	58,2	24,4
PT	-	-	40,4

Os teores de carbonatos variaram bastante entre as estações e entre as Campanhas (Tabela 5). De uma forma geral a estação 3 apresentou valores bem mais altos que as demais estações, de forma decrescente em relação as Campanhas (18,6 – 6,0%). Tal padrão também foi observado na estação 2 (1,6 – 0,6%). Os valores encontrados na estação MC assemelham-se aos valores das E1 e E2 e os valores de carbonatos da estação PT assemelham-se aos dados obtidos para as estações E1 e E4.

Tabela 5- Porcentagem de carbonatos nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

% CaCO <sub>3</sub>			
Estações	1ª Camp.	2ª Camp.	3ª Camp.
E1	2,2	5,5	0,6
E2	1,6	0,6	0
E3	18,6	9,6	6,0
E4	0	5,5	0
MC	-	0	2,2
PT	-	-	3,3

A estação 1 apresentou, em todas as Campanhas, valores altos para matéria orgânica, chegando até 24,8 % (1ª Campanha). As estações 2 e 3 apresentaram valores semelhantes entre as Campanhas variando de 8,2 a 15,2%. A estação 4 obteve os menores valores também para M.O. variando entre 1,6 e 2,5%. Já a

estação MC obteve valores entorno de 5% e a estação PT obteve 9,7%. Novamente foi identificado um gradiente nos valores, sendo que os menores valores foram obtidos na foz (Tabela 6).

Tabela 6 - Porcentagem de matéria orgânica nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

Estações	% M.O.		
	1ª Camp.	2ª Camp.	3ª Camp.
E1	24,8	24,1	21,1
E2	10,4	10,8	13,9
E3	15,2	8,2	12,6
E4	1,6	2,5	2,1
MC	-	5,1	5,7
PT	-	-	9,7

## 5.2 Características químicas

As concentrações de metais presentes nas estações dos estuários do rio Ceará, Malcozinhado e Pacoti estão listadas no Anexo 1. Os teores dos metais estudados no padrão de referência para sedimentos estuarinos da NIST estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Teores certificados e obtidos para os metais analisados nesse estudo (padrão 1646-A NIST)

Metal	Valor certificado ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Valor obtido ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Rendimento da digestão (%)
Pb	11,7 $\pm$ 0,3	11,8	100,9
Cu	10,01 $\pm$ 0,34	8,25	82,4
Zn	49,9 $\pm$ 1,6	42,35	86,6
Cr	40,9	26,0	63,5

Em cada estação, em geral, não houve diferenças entre as campanhas para os teores de chumbo que variaram de 3,1 a 30,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Figura 14). A estação 1 apresentou os valores mais elevados para esse metal chegando a 30,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (2ª Campanha). Em seguida ficaram as estações 2 e 3 com picos de 25,1 e 17,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

na 3ª Campanha. A estação 4 obteve os menores valores variando entre 3,1 e 6,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (1ª e 3ª Campanhas, respectivamente).

Os valores de chumbo encontrados nos sedimentos de MC e PT revelaram padrões semelhantes a estações do rio Ceará com teores acima do encontrado para estação 4 (menos contaminada).

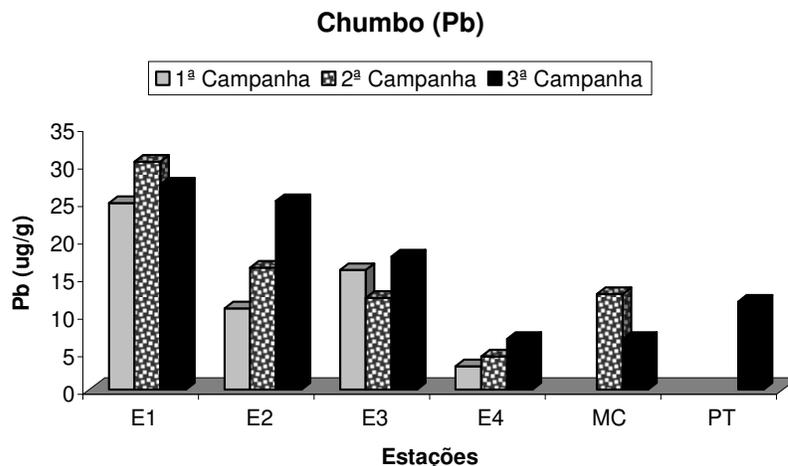


Figura 14 - Teor de chumbo (Pb) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários do rio Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

A quantidade de cobre nos sedimentos analisados tendeu a ser menor na 3ª Campanha, para todas as estações, variando de 0,6 a 35,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Figura 15). Novamente a estação 1 apresentou valores bem mais elevados que as demais chegando a 35,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na 1ª Campanha, seguidas pelas estações 2 e 3 que obtiveram picos de 11,9 e 11,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$  respectivamente. As estações MC e PT apresentaram valores baixos de forma análoga a estação 4.

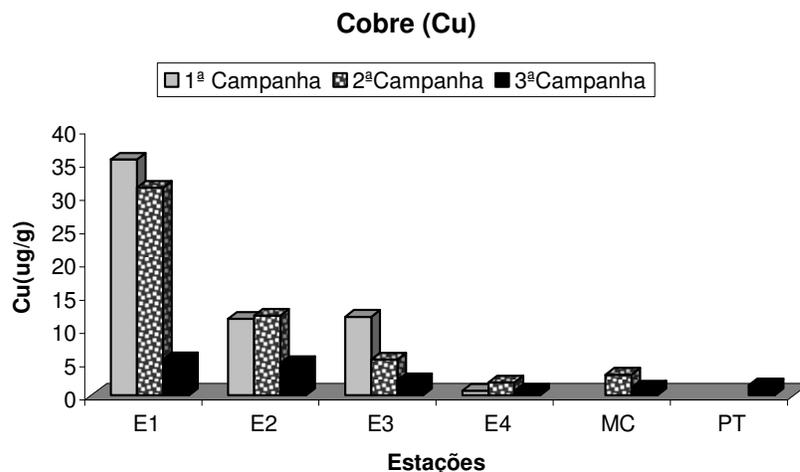


Figura 15 - Teor de cobre (Cu) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

Os valores de zinco nas amostras coletadas variaram entre as estações e entre as Campanhas com valores entre 5,0 e 110,1  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Analisando a Figura 16 podemos observar que as concentrações tendem a diminuir com a proximidade da foz do rio Ceará com valores máximos de 110,1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na estação 2 (3ª Campanha) e valores mínimos de 5,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  na estação 4.

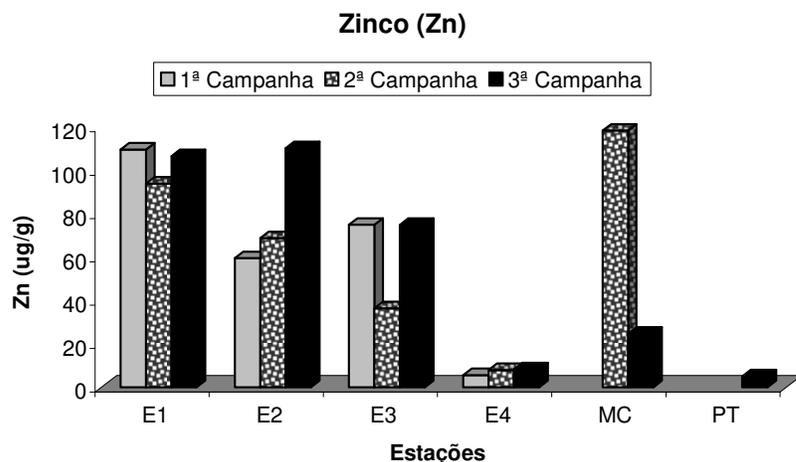


Figura 16 - Teor de zinco (Zn) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas

A concentração mais alta obtida para este metal foi observada nos sedimentos coletados na 2ª Campanha no estuário do rio Malcozinhado ( $118,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e a menor foi encontrada na estação do estuário do rio Pacoti ( $5,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Assim como os demais metais-traço analisados, encontramos os maiores teores de cromo na estação 1 variando entre  $63,6$  e  $76,1 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Figura 17). Os valores obtidos nas estações 2 e 3 apresentaram-se de foram semelhante entre si variando entre  $13,8$  e  $28,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Os menores valores, entre todas as estações estudadas, foram observados na estação 4 com máximos de  $9,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Os teores de cromo encontrados nas estações MC e PT assemelham-se com os valores obtidos nas estações 2 e 3 variando entre  $14,0$  e  $22,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

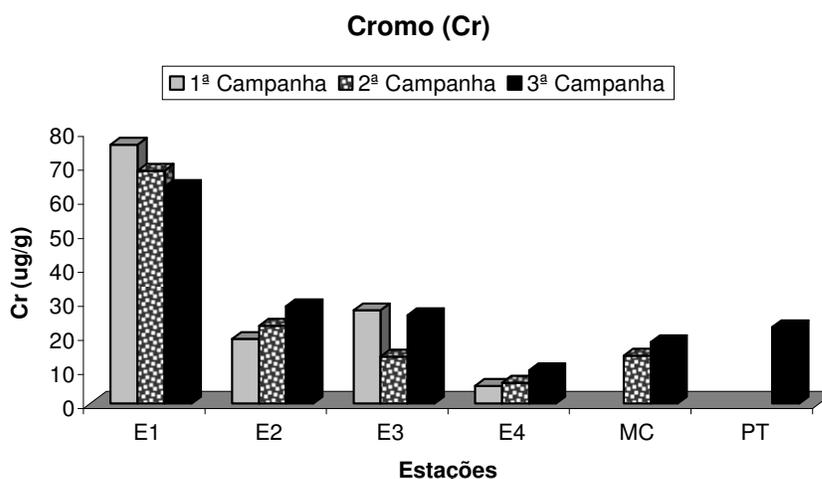


Figura 17 - Teor de cromo (Cr) nas estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e nas estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas.

### 5.3 Características ecotoxicológicas

#### 5.3.1. Teste de toxicidade de sedimento integral com anfípodos

Os parâmetros físico-químicos da água dentro das câmaras-teste no início e ao final de cada teste estão listados no Anexo 2. Em geral os parâmetros estiveram dentro dos padrões estabelecidos para este teste (pH > 7,0; Temp. =  $25 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ ; OD

> 3,0 mg.L<sup>-1</sup>; N amoniacal < 10,0 mg.L<sup>-1</sup>; salinidade entre 30 e 36) com exceção da salinidade que variou de 34 a 40. Os valores de amônia total na água superficial do teste realizado na 2ª Campanha variou de 0,05 a 36,2 mg.L<sup>-1</sup>, e a partir daí os valores da amônia não ionizada variaram entre 0,0 e 3,2 mg.L<sup>-1</sup>.

Os organismos expostos as amostras de sedimento coletados na praia do Engenho D'água em Ilhabela-SP, local de origem dos animais, apresentaram mortalidade similar nas três Campanhas não ultrapassando 20 % (Figura 18).

Na 1ª Campanha foram obtidas as maiores taxas de sobrevivência nas estações 2, 3 e 4. As estações 1 e 2 apresentaram toxicidade significativamente diferente do controle ( $p < 0,05$ ) com sobrevivência menor que 53%.

Na 2ª Campanha todas as estações, inclusive MC, foram significativamente tóxicas na seguinte ordem decrescente, E1 = E2 > E4 > E3 > MC. A sobrevivência variou de 0 a 66 %.

Na 3ª Campanha todas as estações do rio Ceará e do rio Pacoti apresentaram toxicidade significativamente diferente do controle com sobrevivência entre 0 e 55%. Ordenando a sobrevivência encontrada nos sedimentos das estações de forma crescente temos que E2 > E4 > E3 > E1 > PT. Apenas a estação MC não revelou toxicidade com 87,5% de sobrevivência.

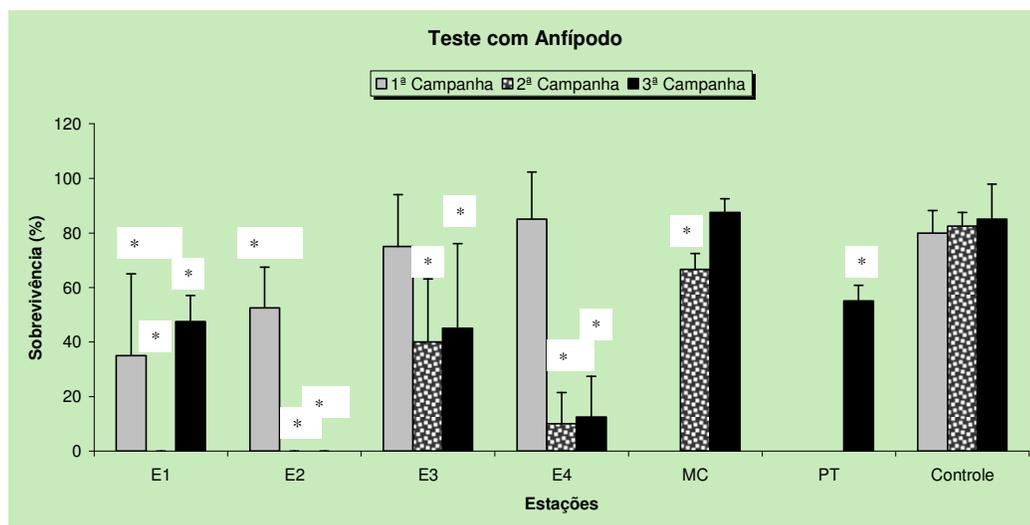


Figura 18 - Sobrevivência em porcentagem (média ± D.P) de anfípodos expostos a amostras de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas. Amostras coletadas em Ilhabela foi utilizada como controle.

### 5.3.2. Teste de toxicidade de sedimento integral com copépodos

Devido ao pequeno volume nos frascos-teste não foi realizada a medição dos parâmetros físico-químicos nos frascos, apenas dados sobre a água de diluição reconstituída foram colhidos (pH > 7,0; Temp. = 25 ( $\pm$  2) °C; OD > 3,0 mg.L<sup>-1</sup>; salinidade 17).

Houve uma grande variação na fecundidade dos copépodos em amostras controle entre as campanhas (Figura 19). Vale ressaltar que na 1ª Campanha foram utilizados apenas 5 fêmeas por réplica e ainda assim o número de jovens foi de 49,5  $\pm$  7,7. Na 2ª Campanha foi observada uma reprodução exacerbada em comparação com as demais coletas com um total de 292  $\pm$  11 jovens. A última campanha realizada apresentou baixa fecundidade, com menos da metade de jovens encontrados na 1ª Campanha mesmo contendo 10 fêmeas por réplica. Foram encontradas ao final do experimento somente 18  $\pm$  13,6 copepoditos e náuplios.

Ao analisar as amostras de sedimentos coletadas nos estuários foi notado que na 1ª Campanha quase todas as amostras foram tóxicas, com exceção da estação 4. Na 2ª Campanha apenas a estação 2 não revelou toxicidade significativa com um total de 235,5  $\pm$  60,5 jovens. Contrariamente as duas primeiras amostragens, não foi verificada toxicidade na 3ª Campanha nem nas amostras do rio Ceará, nem nos sedimentos dos rios Malcozinhado e Pacoti. Nessa mesma Campanha o sedimento da estação MC mostrou um número mais elevado de jovens que o encontrado no sedimento controle de Ilhabela.

### 5.3.3. Teste de toxicidade na interface sedimento/água com embriões de ouriço do mar

Os dados sobre as condições físico-químicas da água de diluição utilizada nos testes de toxicidade com embriões de ouriço do mar estão listados no Anexo 3. Todos os quesitos para realização dos testes foram obedecidos em todas as Campanhas em que tais ensaios foram realizados (pH > 7,0; Temp. = 25 ( $\pm$  2) °C; OD > 3,0 mg.L<sup>-1</sup>; salinidade 34  $\pm$  2).

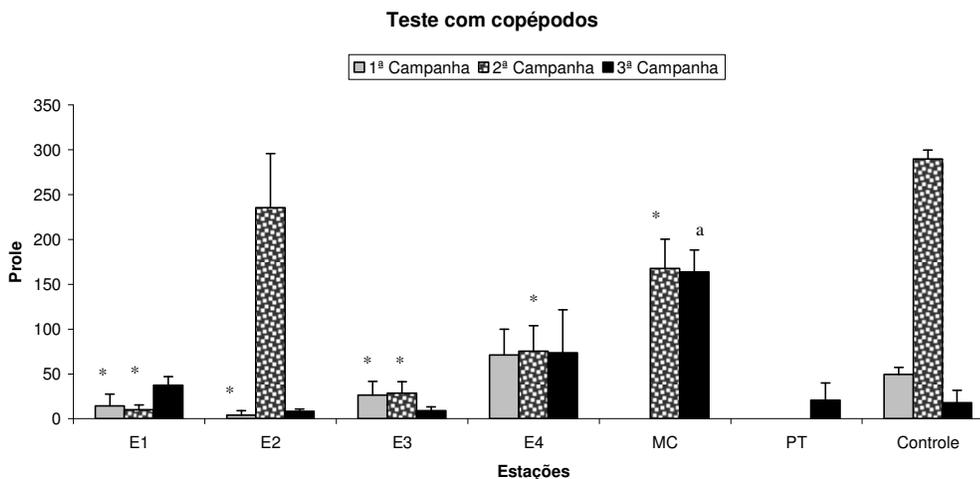


Figura 19 - Prole de copépodos (média  $\pm$  D.P. de copepoditos e náuplios) expostos a amostras de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) nas três Campanhas realizadas. <sup>a</sup> Média melhor que o controle.

Na 3ª Campanha foi realizado teste de sensibilidade com a substância tensoativa Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) paralelamente aos testes com amostras dos estuários. A Concentração Efetiva que causa efeito tóxico a 50 % dos embriões ( $CE_{50}$ ) da foi de  $2,6 \pm 0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Apenas água de diluição foi utilizada como controle nos testes na interface sedimento/água. O desenvolvimento embrio-larval ocorreu normalmente em ambas as Campanhas com média de larvas *Pluteus* normais acima de 90% (Tabela 8).

O teste na interface sedimento/água mostrou que as amostras de sedimento do rio Ceará foram altamente tóxicas a 100% dos embriões de *L. variegatus* (Tabela 8).

Na 2ª Campanha foi possível observar efeitos tóxicos (Figura 20) como impedimento de divisão celular (zigotos com membrana de fecundação - E3 e E4), destruição das células que chegaram até 1ª divisão (E2) e atraso no desenvolvimento em estágio de blástula (E1). A estação MC não revelou toxicidade para esse teste.

Tabela 8 - Resultado do teste de toxicidade na interface sedimento/água (média  $\pm$  Desvio Padrão - D.P.) de amostras das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) na 2ª e 3ª Campanhas.

	Nº <i>Pluteus</i> normais ( Média $\pm$ D.P.)	
	2ª CAMPANHA	3ª CAMPANHA
E1	0	0
E2	0	0
E3	0	0
E4	0	0
MC	93,4 $\pm$ 2,1	79,7 $\pm$ 2,6 *
PT	-	72,8 $\pm$ 3,6 *
CONTROLE	92,2 $\pm$ 4,6	95 $\pm$ 2,0

Na 3ª Campanha, efeitos severos como destruição do embrião (E1) e impedimento de divisão celular (E2, E3 e E4) foram observados. Em algumas réplicas foi possível observar desproporcionalidade de tamanho entre as células em 1ª Divisão. Os sedimentos coletados nas estações MC e PT foram tóxicos ( $p < 0,05$ ) quando comparados com o controle (79,7 e 72,8 larvas normais, respectivamente).

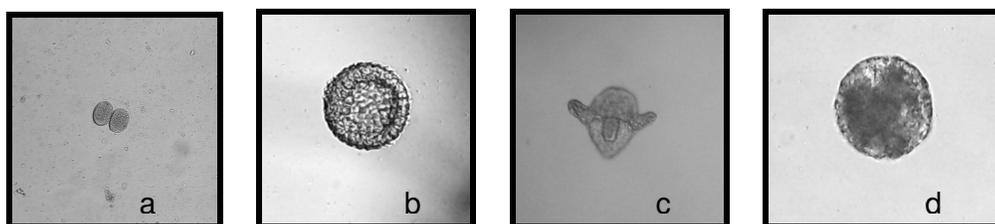


Figura 20 - Fotografias dos efeitos adversos observados no teste com a interface sedimento/água. **a.** Células na 1ª divisão celular. **b.** Blástula. **c.** larva retardada. **d.** Embrião destruído. Foto: Autor

### 5.3.3. Teste de toxicidade com elutriatos aquosos de sedimento com embriões de ouriço do mar

Os dados de pH, salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido foram medidos em 100% do elutriato de cada estação (Anexo 3). Apenas na 3ª Campanha foram mensurados os valores de O.D., que ficaram abaixo do mínimo indicado para os organismos (0,26 – 2,45 mg.L<sup>-1</sup>). Contudo para dar início ao experimento foi necessário aerar as amostras por 60 minutos para obtenção de pelo menos 3,0

mg.L<sup>-1</sup> de O.D. As concentrações de amônia total foram mensuradas nas amostras da 2ª Campanha e variaram entre 0,04 e 7,5 mg.L<sup>-1</sup>. Os valores para amônia não ionizada ficaram entre 0,0 e 0,09 mg.L<sup>-1</sup>.

Todas as amostras coletadas no rio Ceará foram tóxicas em 100 e 50 % dos elutriatos. Analisando o desenvolvimento larval em 25 % dos elutriatos foi observado que na 2ª Campanha as estações 3, 4, MC e PT obtiveram larvas normais acima de 80 % (Tabela 9). Já as estações 1 e 2 apresentaram toxicidade, sendo que E2 não obteve nenhuma larva normal nessa concentração.

Tabela 9 – Número de larvas normais de ouriço do mar (média ± Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de elutriatos aquosos de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações do estuário do rio Malcozinhado (MC) na 2ª Campanha.

Diluição	Nº de <i>Pluteus</i> normais (Média ± D.P.)					
	E1	E2	E3	E4	MC	Controle
100%	0	0	0	0	95,5 ± 2,4	94,5 ± 2,2
50%	0	0	0	0	96,0 ± 1,4	—
25%	64,0 ± 18,2*	0*	88,6 ± 5,6	90,0 ± 5,3	96,0 ± 1,7	—

Na terceira Campanha todas as estações do rio Ceará foram tóxicas a embriões de ouriço do mar na concentração de 100% e 50% da amostra (Tabela 10). A estação MC, ao contrário da segunda Campanha, apresentou baixo número de larvas normais (27,3 ± 7,6) a 100% do elutriato. Já a estação PT obteve larvas normais acima de 80%. De forma oposta aos resultados encontrados na 2ª Campanha, nesta foi possível encontrar larvas normais a 50 % dos elutriatos nas estações 3 e 4 (14,0 ± 3,6 e 13,3 ± 3,5; respectivamente). Com exceção da E2 (47,3 ± 6,03 larvas normais), não foi observada toxicidade em 25 % dos elutriatos nas outras estações.

Tabela 10 - Número de larvas normais de ouriço do mar (média ± Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de elutriatos aquosos de sedimento das estações 1, 2, 3 e 4 do estuário do rio Ceará e das estações dos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti (MC e PT) na 3ª Campanha.

Diluição	Nº de <i>Pluteus</i> normais (Média ± D.P.)						
	E1	E2	E3	E4	MC	PT	Controle
100%	0	0	0	0	27,3 ± 7,6*	83,7 ± 2,9 *	98,0 ± 1,0
50%	0	0	14,0 ± 3,6*	13,3 ± 3,5*	91,0 ± 4,0*	94,0 ± 2,7	—
25%	92,0 ± 3,6*	47,3 ± 6,0*	95,3 ± 4,7	90,0 ± 2,7*	96,3 ± 1,1	98,3 ± 0,6	—

### 5.3.4. Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT)

Os procedimentos de Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) foram realizados com elutriatos aquosos dos sedimentos amostrados no estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. As manipulações não influenciaram na toxicidade dos controles (branco).

Na estação 1 foi observada redução da toxicidade em relação à amostra bruta (0,0 larvas normais) na diluição de 50% (Tabela 11), principalmente na manipulação de aeração ( $54,3 \pm 13,3$ ), seguida por adição de tiosulfato de sódio ( $27,0 \pm 5,3$ ) e *Ulva* sp. ( $26,7 \pm 6,51$ ). Na adição de EDTA e na filtração foi identificada redução mínima, sendo que a filtração foi a que menos reduziu a toxicidade ( $3,0 \pm 3,6$ ) e agiu de forma negativa na diluição de 25%.

Tabela 11 - Número de larvas normais de ouriço do mar (média  $\pm$  Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 1 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. \* ANOVA seguida de Dunnet. **a,b,c** ANOVA seguida de Newmann- Keuls.

Diluição	Nº de Pluteus normais (Média $\pm$ D.P.)					
	Amostra Bruta	EDTA	FILTRAÇÃO	AERAÇÃO	TIOSULFATO	ULVA
100%	0	0	0	0	0	0
50%	0	$11,7 \pm 4,7^a$	$3,0 \pm 3,6^a$	$54,3 \pm 13,3^c$	$27,0 \pm 5,3^b$	$26,7 \pm 6,5^b$
25%	$92,0 \pm 3,6$	$94,7 \pm 2,5$	$62,0 \pm 11,1^*$	$90,3 \pm 2,7$	$87,0 \pm 3,6$	-

Na estação 2 as manipulações só reduziram a toxicidade na diluição de 25% (Tabela 12), ordenando de acordo com o aumento do número de larvas normais temos a aeração ( $69,7 \pm 4,5$ ), a adição de EDTA ( $68,0 \pm 4,6$ ), a filtração ( $67,3 \pm 2,5$ ) e a adição de tiosulfato de sódio ( $63,7 \pm 5,5$ ).

Tabela 12 - Número de larvas normais de ouriço do mar (média  $\pm$  Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 2 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. \* ANOVA seguida de Dunnet.

Diluição	Nº de Pluteus normais (Média $\pm$ D.P.)					
	Amostra bruta	EDTA	FILTRAÇÃO	AERAÇÃO	TIOSULFATO	ULVA
100%	0	0	0	0	0	0
50%	0	0	0	0	0	0
25%	$47,3 \pm 6,03$	$68,0 \pm 4,6^*$	$67,3 \pm 2,5^*$	$69,7 \pm 4,5^*$	$63,7 \pm 5,5^*$	-

Ao contrário do ocorrido nas estações anteriores, na estação 3 foi possível observar larvas normais na amostra bruta ( $14,0 \pm 3,6$ ) diluída a 50% (Tabela 13).

Quase todos os tratamentos foram eficazes na redução de toxicidade já a partir da diluição de 50%, exceto a adição de tiosulfato. Em destaque estão a adição de *Ulva* sp. ( $56,7 \pm 3,5$ ) e a aeração ( $52,3 \pm 6,1$ ). Logo após com uma média aproximada de 40,3 larvas normais estão adição de EDTA e filtração.

Tabela 13 - Número de larvas normais de ouriço do mar (média  $\pm$  Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 3 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. \* ANOVA seguida de Dunnet. **a,b** ANOVA seguida de Newmann- Keuls.

Diluição	Nº de <i>Pluteus</i> normais (Média $\pm$ D.P.)					
	Amostra bruta	EDTA	FILTRAÇÃO	AERAÇÃO	TIOSSULFATO	ULVA
100%	0	0	0	0	0	0
50%	14,0 $\pm$ 3,6	40,3 $\pm$ 5,0 <sup>a</sup>	40,3 $\pm$ 3,1 <sup>a</sup>	52,3 $\pm$ 6,1 <sup>b</sup>	22,7 $\pm$ 5,1	56,7 $\pm$ 3,5 <sup>b</sup>
25%	95,3 $\pm$ 4,7	96,0 $\pm$ 4,4	90,3 $\pm$ 2,5	93,0 $\pm$ 3,6	95,7 $\pm$ 4,2	-

Na estação 4 também foram encontrada larvas normais na amostra bruta ( $13,3 \pm 3,5$ ) a 50% (Tabela 14 ). A manipulação do elutriato com adição de *Ulva* sp. e com filtração não apresentaram redução significativa da toxicidade. A adição de tiosulfato apresentou a maior redução na toxicidade com  $31,7 \pm 3,5$  larvas normais, seguidas pelas manipulações com aeração e com EDTA ( $24,7 \pm 5,5$  e  $22,3 \pm 4,2$ ; respectivamente).

Tabela 14- Número de larvas normais de ouriço do mar (média  $\pm$  Desvio Padrão - D.P.) expostos a 100, 50 e 25% de frações manipuladas (AIT) de elutriatos aquosos de sedimento da estação 4 do estuário do rio Ceará na 3ª Campanha. **a;b** ANOVA seguida de Newmann- Keuls.

Diluição	Nº de <i>Pluteus</i> normais (Média $\pm$ D.P.)					
	Amostra bruta	EDTA	FILTRAÇÃO	AERAÇÃO	TIOSSULFATO	ULVA
100%	0	0	0	0	0	0
50%	13,3 $\pm$ 3,5	22,3 $\pm$ 4,2 <sup>a</sup>	17,3 $\pm$ 2,5	24,7 $\pm$ 5,5 <sup>a</sup>	31,7 $\pm$ 3,5 <sup>b</sup>	13,0 $\pm$ 2,7
25%	90 $\pm$ 2,7	92,7 $\pm$ 4,0	92,7 $\pm$ 3,8	95,0 $\pm$ 4,4	94,3 $\pm$ 3,0	-

#### 5.4. Análise das variáveis

A partir da análise da matriz de correlação foi possível observar fracas correlações entre os dados de ausência de toxicidade e as possíveis causas pesquisadas nesse estudo (Tabela 15). Para os dados de sobrevivência para o teste com anfípodo a maior correlação foi com o teor de carbonatos (0,38), ou seja, a sobrevivência tende a aumentar com o aumento do teor de carbonatos e de

compostos que se ligam a ele. Já para os dados de larvas normais de ouriço do mar expostos a elutriatos (25%) ficou mais correlacionado, de forma inversa, com a porcentagem de lama no sedimento (-0,52). Já no testes que avaliou a reprodução de copépodos em amostras de sedimento integral, esteve mais correlacionado com os carbonatos (0,61). Vale salientar que os metais estiveram mais correlacionados negativamente com esse teste (-0,29).

Tabela 15 - Correlação para os dados obtidos nas estações do rio Ceará.  $p < 0,05$

	<b>Metais</b>	<b>Areia</b>	<b>Finos</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>M.O.</b>
<b>Anfípodo</b>	-0,0646 p=0,879	0,0196 p=0,963	-,0198 p=0,963	0,3809 p=0,352	0,0814 p=0,848
<b>Ouriço</b>	-0,2660 p=0,524	0,5204 p=0,186	-0,5206 p=0,186	0,4465 p=0,267	-0,1543 p=0,715
<b>Copépodo</b>	-0,2861 p=0,492	0,3351 p=0,417	-0,3352 p=0,417	-0,6076 p=0,110	-0,2988 p=0,472

A Figura 21 traz o diagrama gerado pela Análise dos Componentes Principais onde se objetivou estabelecer uma análise multivariada entre a sobrevivência de anfípodas, reprodução de copépodos e desenvolvimento embrio-larval de ouriço do mar e os parâmetros abióticos e químicos.

A partir deste diagrama pode-se observar que as variáveis estudadas explicaram aproximadamente 77% na composição dos fatores, sendo que o fator 1 contribui com 51,85%. As variáveis que estão fortemente associadas a esse fator são metais, areia, finos e matéria orgânica (M.O.). A ausência de toxicidade obtida nos testes com anfípodo e copépodo contribui fracamente para composição deste fator.

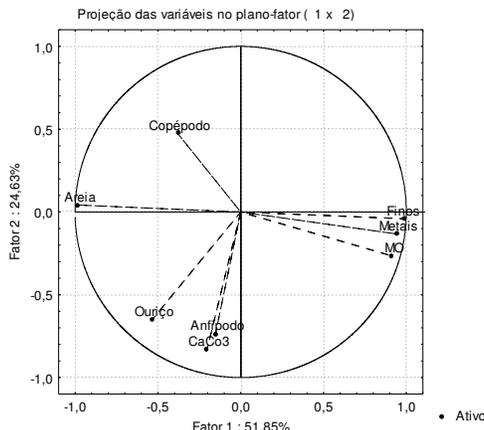


Figura 21 - Análise dos Componentes Principais (ACP) das variáveis, areia, finos, matéria orgânica (M.O.), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) e toxicidade para anfípodo, copépodo e ouriço (elutriato 25%) obtidas nas estações ao longo do estuário do rio Ceará nas três Campanhas realizadas.

Já o fator 2 explicou 24% das distribuição das variáveis, tendo os carbonatos e os testes de toxicidade com anfípodos e copépodos, e com embriões de ouriço do mar no teste com frações aquosas de elutriatos a 25% mais associados a este fator (Tabela 16).

Através da Análise dos Componentes Principais das variáveis obtidas foi possível comprovar novamente que os parâmetros pesquisados neste trabalho não explicam totalmente a toxicidade encontrada em todos os testes de toxicidade, sugerindo que outros compostos possam estar interferindo nesse dado.

Tabela 16 - Correlações obtidas entre as variáveis, areia, lama, matéria orgânica (M.O.), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) e metais e a toxicidade para anfípodo, copépodo e ouriço (elutriato 25%), e os fatores dos Componentes Principais obtidas nas estações ao longo do estuário do rio Ceará nas três Campanhas realizadas.

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>
<b>Anfípodo</b>	-0,152031	<b>-0,733704</b>
<b>Ouriço</b>	-0,533984	<b>-0,650605</b>
<b>Copépodo</b>	-0,380282	<b>0,475014</b>
<b>Metals</b>	<b>0,941395</b>	-0,132046
<b>Areia</b>	<b>-0,982774</b>	0,041345
<b>Lama</b>	<b>0,982795</b>	-0,041286
<b>CaCo3</b>	-0,204089	<b>-0,831960</b>
<b>MO</b>	<b>0,913874</b>	-0,265459

A Tabela 17 apresenta uma comparação dos resultados obtidos para os todos os testes de toxicidade realizados durante este estudo. É possível observar que há

diferenças nas respostas entre os testes, contudo as amostras coletadas na estação 1 e na estação 2 foram as mais tóxicas.

Tabela 17 - Comparação dos resultados obtidos nos testes de realizados em todas as estações estudadas nas três Campanhas. **ELU** – elutriato a 25%. **ISA** – Interface Sedimento/Água. **T**- Tóxico, **NT**- Não Tóxico, **x** – Não avaliado.

TESTES	E1			E2			E3			E4			MC	PT	
	1ª	2ª	3ª	2ª	3ª	3ª									
ANFÍPODO	T	T	T	T	T	T	NT	T	T	NT	T	T	T	NT	T
COPÉPODO	T	T	NT	T	NT	NT	T	T	NT	T	T	NT	T	NT	NT
OURIÇO - ELU	x	T	NT	x	T	T	x	NT	NT	x	NT	NT	NT	T	NT
OURIÇO - ISA	x	T	T	x	T	T	x	T	T	x	T	T	NT	T	T

## 6. DISCUSSÃO

Avaliação de risco de impacto em ambientes contaminados através de estudos ecotoxicológicos inclui várias etapas. Segundo Fent (2003) uma primeira fase seria a avaliação dos riscos ecológicos, onde as fontes de contaminantes potenciais são identificadas e a toxicidade é avaliada usando teste de toxicidade relativamente simples. O objetivo é buscar as relações causais entre os contaminantes e os efeitos tóxicos observados.

A segunda fase seria a caracterização do risco, com a busca por informações adicionais e a inclusão de novas ferramentas para avaliação das populações expostas, como exemplo avaliação dos animais e plantas expostos, bioensaios de longa duração e aplicação de manipulações de amostras de água e sedimento para avaliação e identificação de toxicidade. Finalmente, a caracterização do risco é construída baseada nos resultados da análise de cada fase de desenvolvimento, gerando uma estimativa do risco.

Nilin et al. (2007) ao avaliarem a toxicidade de amostras de água do estuário do rio Ceará, identificaram elevada toxicidade em duas estações próximas a confluência com o rio Maranguapinho que recebe efluentes do Distrito Industrial de Maracanaú. Tendo em vista a capacidade de acumulação de contaminantes nos sedimentos o presente estudo teve como objetivo avaliar a qualidade do sedimento do referido estuário, abordando aspectos sedimentológicos, químicos e ecotoxicológicos.

Após a análise granulométrica foi possível observar que as amostras extraídas das porções mais internas (Estação 1 e Estação 2) do estuário do rio Ceará apresentaram maiores porcentagens de silte e argila ( $>63 \mu\text{m}$ ), sendo que a estação 3 teve valores intermediários entre os sedimentos finos e mais grosseiros característicos de zona praiana (Estação 4).

Juvêncio (1997) constatou uma composição granulométrica predominantemente arenosa para a região estuarina do rio Ceará, com porcentagem de areia de aproximadamente 90%. Apenas a estação de coleta próxima à ponte da BR-222, distante 11 km da foz do rio, apresentou 40% de sedimentos finos em uma das campanhas (agosto/97). Todas as frações (areia e finos) variaram muito entre as campanhas realizadas, fato que foi atribuído à capacidade de transporte das correntes de maré. Tais variações ainda podem ser influenciadas por diferenças dos

locais de amostragem. O autor ainda afirma, a partir desses dados, que a participação de sedimentos finos e argilosos nas amostras superficiais do estuário é bem pequena.

Estudos mais recentes caracterizam os sedimentos próximos à confluência com o rio Maranguapinho entre areia muito fina a argila grossa e as estações próximas à foz mantêm o aspecto mais arenoso (Aguiar, 2005; Barroso, 2006). As amostras coletadas no presente trabalho apresentaram um incremento no teor de finos nas proximidades do rio Maranguapinho entre o período seco (acima de 60 %) e o período chuvoso (acima 90%). **COLOCAR ALGO SOBRE FINOS**

Os sedimentos amostrados nos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti apresentaram granulometria similar à Estação 3 do rio Ceará constituídos por um misto de areia e finos. Devido à falta de amplas baías a maioria dos estuários do Ceará é influenciada por sedimentos eólicos que fazem com que haja variações na disposição dos sedimentos na foz e nas áreas de manguezal (ZEE, 2005d).

Aguiar (2005) encontrou valores de carbonatos para o estuário do rio Ceará variando entre 3,75 e 49,72%, sendo que a presença de carbonatos foi evidenciada principalmente nas estações próximas a foz. Tais teores foram mais elevados do que os obtidos para amostras do presente trabalho, onde foi observado maior teor de carbonato na E3, durante o período seco (18,6%), fato que demonstra a influência das águas oceânicas e o baixo aporte fluvial nessa região.

Nas amostras de sedimento dos rios Malcozinhado e Pacoti, os carbonatos variaram entre 0 e 3,3 %, de forma semelhante as Estações 1, 2 e 4 do rio Ceará. Aguiar (2005) encontrou teores bem mais elevados de carbonatos para a região de coleta do rio Pacoti, variando de 38,80 a 79,08 %.

Os valores de carbonatos presentes no sedimento, obtidos no presente estudo variaram bastante entre as campanhas, contudo tiveram os menores valores na 3ª Campanha (final do período chuvoso), quando o aporte fluvial tende a ser maior. Outra explicação para a variação obtida esta relacionada com a metodologia empregada, uma vez que esse método utiliza o princípio da volumetria e segundo dados gerados pelo Laboratório de Biogeoquímica Costeira – UFC (BEZERRA, et al., 2007), este método apresentou resultados menos satisfatórios em comparação com outras metodologias que utilizam análises gravimétricas.

A matéria orgânica está presente num pequeno volume no sedimento, contudo é um importante componente uma vez que regula a sorção e biodisponibilidade de vários contaminantes (POWER & CHAPMAN, 1992).

Os teores de matéria orgânica encontrados por Aguiar (2005) no estuário do rio Ceará foram bem menores (0,82 a 3,96%) que os obtidos no presente estudo (1,6 a 24,8%), evidenciando um incremento significativo nos últimos anos. A estação de coleta com maior percentagem de matéria orgânica apresentada por esse autor situa-se próxima à confluência do rio Maranguapinho, sugerindo um incremento antrópico desse componente. No presente trabalho a E1 foi identificada como a estação com maior teor de matéria orgânica (aproximadamente 24%) seguidas pelas E2 e E3 (aproximadamente 12%). É importante observar que a E1 fica a 500 metros a montante da confluência do rio Maranguapinho e Ceará, ou seja, da Estação 2, fato que sugere que o aporte de matéria orgânica provinda do rio Maranguapinho tende a se depositar a montante.

As estações 1 e 2 estão sob menor influência das marés (ver Figura 2) e a diminuição da velocidade das águas faz com que os sedimentos mais finos ricos em matéria orgânica depositem no fundo. O rápido acúmulo de matéria orgânica na baía de Guanabara - RJ, através de fontes naturais e antropogênicas, foi relacionado com o enriquecimento de sulfetos (CARREIRA et al., 2002). Os sulfetos, juntamente com óxidos de manganês e ferro, atuam sobre a disponibilidade de metais (BURTON, 1992).

Kehrig et al. (2003) ao estudarem a região de Jequiá, que recebe águas continentais e da baía de Guanabara, encontraram valores de carbono orgânico variando entre 13,4 e 21,8 %. Já Abessa (2002) encontrou valores entre 4,7 e 23,9% para região estuarina de Santos - São Paulo.

Nas estações MC e PT houve uma variação menor nos valores de matéria orgânica (5,1 a 9,7 %) em comparação com estuário do rio Ceará, porém apresentaram valores foram mais aproximados com as Estações 2 e 3. Vale salientar que as duas regiões sofrem pressão do setor imobiliário e o aumento na população local pode influenciar a distribuição de matéria orgânica nos respectivos estuários.

Os teores dos metais do sedimento padrão (1646-A NIST) extraídos após digestão parcial tiveram rendimento acima de 80% para Pb, Cu e Zn. Utilizando a mesma metodologia e o mesmo sedimento padrão, Aguiar (2005), obteve

rendimento menor para Cu (69,2%) e Zn (51%), fato que certifica que os valores obtidos nas amostras dos estuários foram satisfatórios. O rendimento encontrado para Cr (63,5%) está de acordo com dados obtidos pelo Laboratório de Biogeoquímica Costeira (MSc. José Edvar Aguiar, *comunicação pessoal*).

A distribuição dos metais ao longo do estuário do rio Ceará obedeceu a um gradiente com valores decrescendo em direção a foz. A estação 1 obteve os maiores teores de metais e com exceção do Cu, os dados foram homogêneos em todas as Campanhas.

Os metais ocorrem naturalmente pela degradação das rochas, mas podem tornar-se um contaminante através de atividades antropogênicas que elevam os teores acima dos níveis naturais. Estudos que avaliem os níveis atuais em relação aos níveis naturais são de extrema importância para prover informações sobre o enriquecimento local.

O cromo é utilizado em ligas metálicas, catalisadores, pigmentos e preservantes de madeira. Também é bastante utilizado em curtumes e pode estar presente no ambiente como Cr (VI) ou Cr (III), sendo que a forma hexavalente é mais tóxica e possui grande potencial mutagênico (TAGLIARI et al, 2004).

Cobre é comumente utilizado em fiações, componentes eletrônicos e encanamentos. Também é um biocida potente adicionado em tintas antiincrustantes e preservantes de madeira, porém complexa facilmente com a matéria orgânica, tornando-se biologicamente indisponível (NEWMANN & UNGER, 2003). Prá et al. (2006) estudaram os efeitos do cobre em planárias e camundongos e concluíram que esse metal apresenta potencial tóxico e genotóxico interferindo diretamente no sistema de reparo de erros no DNA (planária,  $CL_{50} -7d = 480 \mu g.L^{-1}$ ).

O chumbo tem sido utilizado amplamente em gasolina, baterias, soldas, pigmentos, munições, tintas, cerâmicas entre outros. Os principais efeitos toxicológicos desse metal são: gastrintestinais, neurológicos, hematológicos, hepáticos, renais e cardiovasculares (SCHIFER et al., 2005). Esse metal tem tido o uso restrito a poucos produtos devido seu potencial tóxico e de bioacumulação.

Já o zinco é bastante empregado em revestimentos e galvanização para prevenir corrosão. Segundo Newmann & Unger (2003), esse metal é menos tóxico que Pb, Ni, Se, Cr, Ar, Cd e Hg.

Aguiar (2005) obteve concentrações de Cu variando de 0,6 a 20,4  $\mu g.g^{-1}$ , sendo que os maiores valores foram encontrados na foz do rio Ceará. Tais dados

discordam com os valores obtidos no presente estudo, onde foi encontrado valores variando entre 0,6 a 35,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e a estação 1 (próxima a confluência com rio Maranguapinho) apresentou maior retenção desse metal em comparação com as demais estações, sugerindo um maior aporte desse metal. Juvêncio (1997) obteve concentrações elevadas para esse metal em amostragens em áreas semelhantes que as E1 e E2 (1,3 a 85,2  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Já no Programa de Zoneamento Ecológico e Econômico (ZEE) realizado em 2005, três pontos de coleta (não identificados) foram tomados no rio Ceará e tiveram valores variando de 3,9 a 8,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

As estações MC e PT apresentaram valores intermediários aos encontrados nas estações 3 e 4 do rio Ceará. Aguiar (2005) encontrou valores entre não detectável a 1,95  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de Cu para o estuário do rio Pacoti e aponta a crescente urbanização da cidade de Aquiraz como possível contribuinte para o aumento desse metal.

Este mesmo autor encontrou uma distribuição para Zn, no rio Ceará, com teores variando entre 1,80 a 12,64  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , sendo que os maiores valores foram identificados próximo ao estaleiro da Barra do Ceará (foz) e na área de influência do rio Maranguapinho. Os dados obtidos pelo ZEE (2005e) apresentam teores um pouco mais elevados variando de 9,3 a 29,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Os valores obtidos para as amostras coletadas ao longo do estuário durante as 3 Campanhas realizadas no presente estudo foram significativamente superiores variando de 5,0 a 110,1  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

Os teores de Zn encontrados no rio Pacoti por Aguiar (2005) variaram de 0,40 a 7  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e assim o teor encontrado no sedimento amostrado da 3ª Campanha (5  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) revela que não houve incremento desse metal. Novamente a estação PT apresentou semelhanças com a estação 4. Já a estação MC apresentou grande variação no teor de zinco entre as Campanhas 2 e 3 (118,3 e 24,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) superando os teores encontrados no rio Ceará nas 3 Campanhas. Vale salientar que o teor de metais nos sedimentos está fortemente relacionado com a composição das rochas do embasamento, fato que pode ter influenciado na variação deste metal. A falta de estudos de composição química do sedimento na região do rio Malcozinhado, impossibilita a afirmação de que este valor seja gerado por contribuição antropogênica.

Juvêncio (1997) verificou que em amostras de água superficial que o padrão de distribuição de Zn durante a maré baixa tendia a diminuir em relação à foz do rio. Já para Cd, Pb e Cr esse padrão se invertia na maré alta. Segundo o autor essas

variações em relação às marés está relacionado com as propriedades químicas de cada metal que determina o caráter conservativo ou não na coluna d'água. Nesse mesmo trabalho, não foi detectada a presença de Pb em amostras de sedimento, contudo foi possível encontrar sua presença em amostras de água (teor máximo de  $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a partir da estação próxima a confluência com o rio Maranguapinho. Tal fato ocorreu provavelmente pelas características químicas da água que não geram condições de precipitação deste metal no sedimento. Outra explicação é que o metal estaria sobre a forma de complexos metálicos instáveis e seria mais facilmente removido para coluna d'água.

Dados apresentados pelo ZEE (2005e) comprovam a existência de Pb no sedimento, com valores inferiores ( $4,5$  a  $10,9 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ) ao encontrados no presente trabalho ( $3,1$  a  $30,3 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Em comparação com os trabalhos anteriores realizados no estuário do rio Ceará, os teores dos metais pesquisados no presente trabalho foram maiores sugerindo uma contribuição significativa de metais na região, principalmente nas estações 1 e 2.

A Tabela 18 apresenta concentrações de metais em outros estuários. Os valores obtidos para o rio Ceará ficaram bem abaixo dos valores de outros estuários bastante impactados.

Tabela 18 Concentrações de metais em vários estuários. (valor mínimo/máximo)

Estuário	Pb	Cu	Zn	Cr	Referência
<b>Santos–Brasil (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>					Abessa, 2002
	3,7/204,8		7,6/321,0	5,0/97,5	
<b>Changjiang–China (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>					Wang & Liu, 2003
	17,2/119,4	20,5/157,7	54,9/410,0		
<b>Cádiz–Espanha (ppm)</b>					Cesar et al., 2007
	6,2/406,0	3,7/1989,0	18,3/2010,0		
<b>Baía da Guanabara – Brasil (ppm)</b>					Baptista Neto et al., 2006
	2,0/19340,0	2,0/18840,0	5,0/755149,0	2,0/41364,0	
<b>Guadalquivir–Espanha (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>)</b>					Gomez-Parra et al., 2000
	22,5/33,8	9,8/18,5	84,0/395		
<b>Veneza–Itália (<math>\text{mg.kg}^{-1}</math>)</b>					Volpi Ghirardini et al., 2005
	18,0/100,0	10,0/105,0	52,0/605	12,0/38,0	
<b>Rio Ceará - Brasil (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>					(presente estudo)
	3,1/30,3	0,6/35,4	5,0/110,1	5,1/76,1	

Em geral os metais estão presentes no ambiente aquático, combinados a uma variedade de ligantes que determinam a solubilidade, a bioconcentração, o comportamento e a toxicidade. A identificação do total de ligantes possíveis para cada metal é um processo de difícil execução, porém os mais comuns em ambientes aquáticos bem oxigenados são  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , e em águas anóxicas são  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ . Já no sedimento os metais podem se ligar óxidos de ferro e manganês e carbono orgânico; em sedimentos anóxicos os ligantes principais são os sulfetos voláteis (NEWMANN & UNGER, 2003). Os metais também podem formar complexos com inúmeros compostos orgânicos naturais ou sintéticos. O equilíbrio desses processos é influenciado principalmente pelo pH, temperatura, estado de oxidação e tipo de ligante (LYMAN, 1995).

Em sedimentos onde há suspeita de contaminação por metais deve ser analisado quanto à presença de metais-traço extraídos simultaneamente, no processo de extração dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (Di TORO et al., 1990). Contudo alguns autores relatam que critérios de avaliação da qualidade de sedimento baseados nas concentrações de metais pelo peso seco são igualmente ou levemente mais acuradas para predizer a toxicidade (LONG et al., 1998).

Os guias de qualidade de sedimento, adotados pela legislação canadense, estabelecem dois níveis de concentração de contaminantes: o TEL “Threshold Effect Level”, que seria o nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e o PEL “Probable Effect Level”, que seria o nível provável acima do qual existe efeito tóxico sobre os organismos (ENVIRONMENT CANADA, 1999). Embora haja diferenças climatológicas e sedimentológicas entre os ambientes canadenses e brasileiros, os valores estabelecidos pelo TEL e PEL (Tabela 19) vêm sendo utilizados para comparação dos contaminantes encontrados no Brasil, uma vez que não existem guias específicos no Brasil (ABESSA, 2002).

Tabela 19 Concentrações de metais para o TEL “Threshold Effect Level” e PEL “Probable Effect Level” (Environment Canadá, 1999)

	Pb	Cu	Zn	Cr
TEL $\mu\text{g/g}$	30,2	18,0	124,0	52,0
PEL $\mu\text{g/g}$	122,0	108,0	271,0	160,0

Apesar dos valores de TEL e PEL serem calculados a partir da digestão total do sedimento, foi possível verificar que os valores obtidos no rio Ceará para Pb, Cu e Cr ficaram acima do TEL, ou seja, há uma contaminação moderada por esses metais nesse ambiente. Já os dados obtidos nos sedimentos dos rios Malcozinhado e Pacoti ficaram bem abaixo do TEL, ou seja, não há contaminação significativa para estes metais. Contudo vale salientar que para avaliar as causas e efeitos da toxicidade de sedimentos é preciso analisar as interações complexas entre os vários contaminantes presentes.

Segundo Nascimento (2002), há uma carência em termos de padronização de amostragem tanto para água quanto para sedimento, fato que levou ao desenvolvimento de inúmeras metodologias e procedimentos que atrapalham o entendimento e comparação de resultados entre diferentes estudos. A escolha do material necessário para coleta e armazenamento é de fundamental importância uma vez que estes podem interferir na interpretação dos resultados. Os procedimentos de coleta e armazenagem das amostras de estuários do Ceará foram aplicados de forma adequada para esse tipo de ambiente.

O tempo de armazenagem é um fator que pode influenciar na toxicidade das amostras. Ainda não há consenso sobre o tempo limite para estocagem, porém é recomendado que as análises sejam executadas assim que possível. De acordo com U.S.EPA (1994) preferencialmente, as amostras devem ser armazenadas por no máximo 14 dias, entretanto esse tempo poder ser variável de acordo com o objetivo do estudo já que as alterações são geralmente específicas para cada classe de contaminante.

Os testes de toxicidade com as amostras de sedimentos coletadas nos estuários dos rios Ceará, Malcozinhado e Pacoti, foram realizados em aproximadamente 60 dias (Tabela 2). Por se tratar de amostras coletadas na margem recém descoberta, não foi possível extrair a água intersticial para as análises de toxicidade. Dessa forma foram realizados testes com sedimento integral (anfípodo e copépodo), com elutriatos aquosos e na interface sedimento/água (ouriço).

As condições a que os anfípodos foram expostos estiveram dentro dos padrões estabelecidos por Melo & Abessa (2002), com exceção da salinidade que esteve acima de 36, para a maioria das estações. Contudo, segundo a Dr<sup>a</sup> Letícia

Pires Zaroni (*comunicação pessoal*) é possível encontrar populações naturais de *Tiburonella viscana* em salinidades acima de 40 no litoral do Espírito Santo.

A sensibilidade dos anfípodos ao dicromato de potássio varia entre 3,68 e 18,75 mg.L<sup>-1</sup> (ABESSA & SOUSA, 2003). Em testes de rotina para avaliar a sensibilidade dos organismos, realizados pelo NUPEA no período de execução deste trabalho mostraram que a sensibilidade dos anfípodos esteve dentro dos padrões (10,9 ± 2,2 mg.L<sup>-1</sup>).

As amostras coletadas nas estações 1 e 2 foram as mais tóxicas, todavia a partir da 2ª Campanha as amostras das estações 3 e 4 também apresentaram toxicidade significativa. As amostras coletadas nos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti, apesar de serem considerados pouco impactados, apresentaram toxicidade de forma similar a estação 3 no rio Ceará.

Variabilidade entre réplicas em testes de toxicidade com sedimento, utilizando vários organismos-teste foi identificada em vários trabalhos (REYNOLDSON et al. 1994; DEFOE et al. 1999). Alguns autores atribuem essa variação a presença de organismos residentes que podem tanto competir por recursos como atuar como predadores dos organismos adicionados às amostras. A competição é mais evidenciada quando o parâmetro de avaliação é o crescimento. Já a predação pode ser considerada com um fator relevante quando há ausência de animais em uma das quatro réplicas se as outras três apresentaram boa sobrevivência. A redução de espécies residentes pode ser encontrada em sedimentos com um tempo maior de estocagem (DEFOE & ANKLEY, 1999).

Diversas espécies de anfípodos são utilizadas em testes de toxicidade para água doce, estuarina e marinha em vários países: *Hyalella azteca*, *Corophium volutator*, *Gammarus duebeni celticus*, *Rhephoxynius abronius*, *Monoporeia affinis*, *Ampelisca abdita*, entre outras. A escolha da espécie adequada para realização dos testes é uma fase importante do desenho experimental. Segundo Wang et al. (2003), a utilização do anfípodo dulcícola *Hyalella azteca* em testes com sedimento integral não é adequada, uma vez que essa espécie não apresenta hábito escavador e nem é comedor de sedimento, e sim é epibêntico, estando dessa forma exposto mais a água superficial do sedimento do que ao sedimento e/ou água intersticial.

Melo & Nipper (2007) comentam que sedimentos finos podem agir de forma negativa entupir as brânquias de anfípodos, enquanto que partículas mais grosseiras podem causar um gasto elevado de energia no processo de escavação. Contudo

tais autores afirmam que *T. viscana* não é extremamente sensível a sedimentos lamosos (> 60% de lama), sendo inclusive necessária uma distribuição mista nos tamanhos das partículas para uma boa sobrevivência dos animais.

Há vários fatores que podem mascarar os resultados obtidos num teste, uma vez que os organismos são expostos a situações que normalmente não haveria no ambiente natural. Dentre tais fatores estão o estado nutricional e saúde dos organismos, e exposição a contaminantes não persistentes como amônia e sulfetos através do manuseio das amostras.

Amônia é um constituinte comum em ambientes marinhos e de água doce, e ocorre tanto na forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) como na forma não ionizada ( $\text{NH}_3$ ). A quantidade de cada forma é dependente do pH, temperatura e salinidade (NEWMAN & UNGER, 2003). Estudos indicam a maior toxicidade da amônia é causada pela forma não ionizada, presente em sedimentos anóxicos.

Prenter et al. (2004) afirmam que *G.d. celticus* fica menos tolerante a amônia quando parasitado pelo acantocéfalo *Echinorhynchus truttae*. Phillips et al. (1997) sugerem que sejam realizadas quantificações de amônia e sulfetos no início e no final dos experimentos, uma vez que sedimentos geralmente são bastante enriquecidos organicamente. A amônia deve ser mensurada na água superficial do sedimento já que existem nessa região altas concentrações de amônia não ionizada que podem estar associada com mortalidade de organismos infaunais.

Abessa (2002) determinou o valor da Concentração Letal a 50% dos organismos em testes de 72 horas para *T. viscana*. A  $\text{CL}_{50-72\text{h}}$  para amônia total foi 28,4 (13,7-60,3)  $\text{mg.L}^{-1}$  e para amônia não ionizada foi 1,83 (0,87 – 3,84)  $\text{mg.L}^{-1}$ . No presente estudo, a análise de amônia foi realizada apenas na 2ª Campanha e baseado nos dados apresentados acima possivelmente houve a participação da amônia na toxicidade das amostras de sedimento coletadas nas estações 2, 3 e 4 (1,8 a 3,2  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ ). Nas demais estações outros contaminantes devem ter causado a mortalidade dos anfípodos.

Stronkhorst et al. (2003) sugerem que aplicação de manipulações para Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) sejam realizadas para distinguir o efeito tóxico causado por contaminantes persistente e não persistentes, e assim não superestimar a toxicidade causada por contaminantes como a amônia.

Cesar et al. (2007) ao estudarem sedimentos da Baía de Cádiz verificaram baixa mortalidade de anfípodos em sedimentos que apresentava elevadas

concentrações de metais (Cu e Zn) e PCBs. Também observaram uma maior associação da mortalidade de anfípodos com HPAs em sedimentos estuarinos da Espanha (Huelva e Gudarranque) e do Brasil (Santos). De uma forma geral os autores observaram, para os dados da Espanha e do Brasil, uma forte relação entre a toxicidade e os parâmetros analisados (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, V, PCBs, HPA, Carbono Total e % de finos). Como exposto anteriormente na tabela 18, os valores de Zn, Pb e Cu obtidos nesse estudo são bem maiores do que os encontrados para o estuário do rio Ceará, além de outros contaminantes que excederam os valores de PEL (HPA e PCBs), ou seja, contribuíram bastante para a toxicidade observada.

Anderson et al. (2007) encontraram uma correlação negativa da sobrevivência de anfípodos com matéria orgânica e com os sedimentos finos, mas nenhum dos contaminantes pesquisados (hidrocarbonetos, metais, bifenilas policloradas, pesticidas) teve correlação com a toxicidade.

A correlação positiva da sobrevivência dos anfípodos com o teor de carbonatos nas amostras do rio Ceará sugere que a toxicidade é menor provavelmente devido à combinação de contaminantes com os carbonatos. Vale salientar que os carbonatos regulam a disponibilidade de íons metálicos.

Outro bioensaio realizado com o sedimento integral utilizou a reprodução do copépodo *Nitokra* sp. como parâmetro para análise de toxicidade. Existem poucos trabalhos que utilizam copépodos bentônicos como organismo-teste. As espécies mais utilizadas são *Tisbe bimienis*, *Amphiascus tenuiremis*, *Attheyella crassa*, *Nitokra affinis* e *Nitokra spinipes*.

No Brasil há uma deficiência de testes com organismos bentônicos, contudo bioensaios com copépodos bentônicos cultivados em laboratórios vêm sendo utilizados com sucesso há alguns anos pelo laboratório de Ecotoxicologia do IOUSP (LOTUFO & ABESSA, 2002; ZARONI et al., 2004). Segundo a carta-controle da sensibilidade dos copépodos cultivados no laboratório de Ecotoxicologia do IOUSP (BERGMANN FILHO, 2006), a variação da sensibilidade ao dicromato de potássio, está dentro dos limites aceitáveis ( $20,6 \pm 5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Conforme Lotufo & Abessa (2002) não há um limite mínimo no número de jovens (reprodução) para que o teste seja válido, contudo é necessário que haja reprodução nas amostras controle. Os autores afirmam que fêmeas expostas ao sedimento controle durante o período de 10 dias produzem, em geral,  $39,6 \pm 10,8$  copepoditos e náuplios por fêmea.

Dessa forma podemos considerar que a reprodução nos controles na 1ª e 3ª Campanhas ficou abaixo da média obtida por Lotufo & Abessa (2002). Apenas na 2ª Campanha a reprodução atingiu valores aproximados aos expostos acima. Contudo variações na reprodução são normais (Denis Abessa, *comunicação pessoal*).

Considerando as variações de reprodução nos controles normais, é possível identificar as estações 1 e 3 como as mais tóxicas. Na 2ª Campanha foi observada inesperadamente uma alta reprodução na estação 2. Já na 3ª Campanha a estação do rio Malcozinhado apresentou reprodução bem mais elevada que a encontrada nas amostras controle.

Abessa (2002) considera que a toxicidade observada nas amostras coletadas próximas ao emissário submarino de Santos, possa ter relação à ingestão preferencial de algas, bactérias ou partículas contaminadas, cujo papel é pouco conhecido como rota de exposição. E como ocorrido com o presente estudo, não foi possível correlacionar a toxicidade com nenhum dos contaminantes estudados.

Matias-Peralta et al. (2005) mostraram que apesar de conseguirem sobreviver a variações de salinidade grandes (10 - 35), fêmeas de *Nitokra affinis* tem a capacidade de reprodução e longevidade reduzida em salinidade entre 10 e 25 ( $18,8 \pm 1,5$  e  $98,8 \pm 1,1$  jovens.fêmea<sup>-1</sup>, respectivamente). As melhores taxas de reprodução foram evidenciadas em salinidade entre 30 e 35 ( $123,0 \pm 1,3$  jovens.fêmea<sup>-1</sup>).

No mesmo estudo os autores identificaram a exposição a luz como um fator que pode influenciar na reprodução e longevidade, sendo que baixas intensidade são mais recomendáveis ( $25 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) e iluminação constante inibe totalmente a reprodução. Houve pouca diferença na reprodução de fêmeas expostas a fotoperíodos de 12 claro : 12 escuro e 1 claro : 23 escuro ( $125,4 \pm 1,1$  e  $131,4 \pm 0,8$  jovens.fêmea<sup>-1</sup>) Todavia esse estudo foi realizado com amostras de água não levando em consideração que a exposição constante a luz faz com que os organismos permaneçam mais tempo em contato com o sedimento.

Os padrões e as direções dos contaminantes do sedimento refletem a complexidade de sistemas estuarinos. Flutuações observadas são provavelmente relacionados com a distância da fonte de contaminação, mudanças na vazão de água doce, eventos de ressuspensão do sedimento entre outros. Essas flutuações estabelecem um padrão único nas concentrações para cada local (THOMPSON et al. 1999).

Em estudo realizado por Magnusson et al. (1996) na baía de Kattegat e Skagerrak - Suécia, foi demonstrada que a toxicidade das amostras a *Nitokra spinipes* esteve correlacionada com organoclorados e com subprodutos da degradação do pesticida DDT, DDD e DDE, enquanto que os outros contaminantes mensurados (metais, amônia e HPA) estiveram relacionados com a toxicidade a *Daphnia magna* e larvas de *Mytilus edulis*. Devido à complexidade envolvendo a mistura de contaminantes em sedimentos, os autores recomendam que estudos de avaliação da qualidade de sedimentos utilizem vários organismos testes já que a sensibilidade aos inúmeros contaminantes podem diferir entre as espécies.

Hagopian-Schlekat et al. (2001) ao estudarem a sensibilidade do copépodo *Amphiascus tenuiremis* a cinco metais verificou que cádmio foi o mais tóxico e chumbo menos tóxico para o efeito de letalidade em amostras de sedimento contaminadas em laboratório ( $Cd > Cu (CL_{50-96h} 281,9 \mu g.g^{-1}) > Ni > Zn (CL_{50-96h} 671.3 \mu g.g^{-1}) > Pb (CL_{50-96h} 2462 \mu g.g^{-1})$ ). Os autores afirmam que os copépodos estão mais expostos ao metal quando em contato com o sedimento integral do que com água intersticial extraída através de centrifugação. Os metais podem se associar com o carbono orgânico dissolvido e com colóides, ficando dessa forma indisponível. Os valores mostrados acima são bem mais elevados que os valores obtidos para as amostras de sedimentos do rio Ceará, contudo os efeitos somatórios devem ser considerados.

Copépodos podem acumular metais contidos na água intersticial, através de seu exoesqueleto fino e pelos tecidos moles especialmente durante a muda, ou por ingestão e assimilação de sedimentos associados a metais. No estudo acima citado foi verificado que a mistura dos metais ( $4,1 \mu g Cd .g^{-1}$ ,  $42,5 \mu g Cu.g^{-1}$ ,  $60,4 \mu g Ni.g^{-1}$ ,  $59,4 \mu g Zn.g^{-1}$  e  $503,4 \mu g Pb.g^{-1}$ ) produziu uma toxicidade superior e aditiva para *Amphiascus tenuiremis*. Os autores concluem que estudo com sedimentos contaminados em laboratório com um único metal e com mistura deles são úteis para estimar os efeitos de forma comparativa e aditiva.

Segundo Bergmann Filho (2006), a sensibilidade à amônia não ionizada dos copépodos *Nitokra* sp. assemelha-se com a obtida para anfípodos por Abessa & Sousa (2003) com valores de  $CL_{50-96h} 1, 70 \pm 0, 97 mg.L^{-1}$ . A amônia não foi mensurada para este teste, porém levando em consideração os dados obtidos para o teste com anfípodo, é possível verificar a influência da amônia nas estações 3 e 4. Apesar do maior valor de  $NH_3$  ter sido encontrado na estação 2, não foi observada

toxicidade para os copépodos, ao contrário, nessa estação (2ª Campanha) foi observada maior reprodução.

A região compreendida imediatamente acima do sedimento apresenta uma relevante importância ecológica, uma vez que grandes quantidades de organismos bênticos e epibênticos, inclusive gametas e larvas de animais da coluna d'água em diversas fases importantes do desenvolvimento vivem nesse ambiente.

Testes que utilizam esse sistema tem diversas vantagens: complementam dados obtidos em outras matrizes permitindo uma avaliação da qualidade do sedimento mais ampla; permitem o uso de testes padronizados com embriões/larvas de espécies sensíveis, incorporando dados sobre efeitos sub-letais; possibilitam a realização de testes com sedimento intacto minimizando problemas causados pela manipulação das amostras (amônia); e por fim retratam de maneira mais aproximada, as condições reais a que tais organismos estão expostos (ANDERSON et al., 1996).

As larvas planctônicas mais utilizadas em testes de toxicidade embrio-larvais são de equinodermos e moluscos bivalves. As principais espécies de moluscos são *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea gigas*, *Perna perna* e de ouriços do mar são *Arbacia punctulata*, *Paracentrotus lividus*, *Strogylocentrotus purpuratus*, *Lytechinus variegatus*. No Brasil, o teste embrio-larval com *L. variegatus* foi padronizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB, 1999) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2006).

A metodologia padronizada pela ABNT (2006) para testes na interface sedimento água utiliza um aparato oneroso, já que os tubos-teste precisam ser feitos por encomenda, além de necessitarem de um amplo espaço físico para montagem dos experimentos (PRÓSPERI, 2002). Sendo assim, para as amostras de sedimentos de estuários do Ceará foi utilizada metodologia descrita por Cesar (2003).

As amostras coletadas no estuário do rio Ceará foram tóxicas a 100% dos embriões de *L. variegatus* expostos à interface sedimento/água. Os efeitos observados variaram desde o impedimento da divisão celular até destruição total dos embriões.

Apesar de na 3ª Campanha as amostras coletadas nos estuários dos rios Malcozinhado e Pacoti terem revelado toxicidade estatisticamente significativa, foi possível observar um desenvolvimento acima de 70 % de larvas normais.

Vários estudos têm considerado que a amônia é um dos principais fatores que mascaram os resultados das análises ecotoxicológicas em sedimentos (CARR et al. 2001, PRÓSPERI, 2002, LOSSO et al. 2007). Prósperi (2002) determinou a concentração de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$  de amônia não ionizada como valor máximo aceitável em testes de toxicidade com embriões de *L. variegatus*. Foi demonstrado também que os teores de  $\text{NH}_3$  na água intersticial foram várias vezes superiores que os valores encontrados na interface. A concentração de amônia na interface de sedimentos de estuários do Ceará não foi mensurada, porém analisando os dados obtidos para água superficial (anfípodos) e para elutriatos é possível afirmar que os valores obtidos para água superficial foram bem mais elevados, sugerindo que a amônia presente do sedimento seja encontrada mais facilmente na coluna d'água.

Kobayashi e Okamura (2004) estudando água drenada de uma mina abandonada verificaram a presença de metais pesados ( $900 \text{ } \mu\text{g Mn.L}^{-1}$ ,  $510 \text{ } \mu\text{g Pb.L}^{-1}$ ,  $12 \text{ } \mu\text{g Cd.L}^{-1}$ ;  $38 \text{ } \mu\text{g Zn.L}^{-1}$ ;  $0,62 \text{ } \mu\text{g Cr.L}^{-1}$ ;  $6,9 \text{ } \mu\text{g Ni.L}^{-1}$ ,  $3700 \text{ } \mu\text{g Fe.L}^{-1}$  e  $8,4 \text{ } \mu\text{g Cu.L}^{-1}$ ). Ao realizar teste de toxicidade com o ouriço do mar *Anthocardis crasispina* com amostras dessa mina, esse autor registrou anomalias possivelmente induzidas por estes metais. As anomalias mais freqüentes foram exogastrula, malformações no esqueleto e retardamento em estágio de gástrula. Apesar de não ter sido analisada a composição da água na interface, é possível ver que a concentração de alguns metais extraídos do sedimento do estuário do rio Ceará por digestão parcial, ou seja, na fase biodisponível, estão acima dos níveis apresentados por Kobayashi e Okamura, podendo ter contribuído para a toxicidade observada ( $110,1 \text{ } \mu\text{g Zn.g}^{-1}$ ;  $35,4 \text{ } \mu\text{g Cu.g}^{-1}$ ;  $76,1 \text{ } \mu\text{g Cr.g}^{-1}$ ).

A discriminação dos efeitos tóxicos observados pode ser usada com uma ferramenta auxiliar para hierarquização das amostras tóxicas, em função da intensidade do efeito, indicando quais áreas precisam ser priorizadas ou mais intensamente avaliadas. Prósperi (2002) apresenta seus dados sobre a toxicidade de sedimento do complexo estuarino de Santos - São Vicente/São Paulo de acordo com o estágio de desenvolvimento larval de forma que a toxicidade é maior quando estágios iniciais do desenvolvimento são observados. Seguindo esse raciocínio foi possível ordenar as estações do estuário do rio Ceará por grau de toxicidade decrescente, sendo  $E1 > E2 > E3 = E4 > PT = MC$ .

Prósperi (2002) ainda observou o incremento de metais na interface em comparação com a água de diluição, corroborando que contaminantes presentes no sedimento podem ser liberados para a coluna d'água.

Testes com elutriatos foram desenvolvidos inicialmente para avaliar o potencial tóxico a curto prazo, de contaminantes liberados pelo material dragado disposto em mar aberto. Ultimamente essa metodologia também tem sido aplicada para avaliar o potencial tóxico de fenômenos de ressuspensão do sedimento (VOLPI GHIRARDINI et al., 2005).

Nilin et al. (2007) utilizaram a metodologia padronizada pela CETESB para o testes embrio-larval com *L. variegatus* com algumas modificações que permitiram o uso de um volume menor de amostra de água (2,5 mL) do rio Ceará. Os testes foram realizados em microescala com placas de poliestireno com 24 cavidades em vez de tubos de vidro de 10 mL. A comparação com a metodologia padronizada pela CETESB não mostrou diferença na sensibilidade dos organismos (*dados não publicados*), fato que comprova a eficiência do método. As modificações introduzidas são importantes principalmente para testes que dispõem de pequeno volume de amostras, por exemplo, água intersticial. Além disso, problemas com a ineficiência da lavagem dos tubos de ensaio são eliminados já que as placas são estéreis e descartáveis. Essa metodologia foi aplicada com sucesso com as amostras de elutriato e AIT.

Neste mesmo trabalho foi observada grande toxicidade em amostras de água coletadas próximas a confluência do rio Maranguapinho. Esse rio além de receber efluentes industriais tratados pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), recebe aporte de esgotos domésticos não tratados que são lançados diretamente nas águas do rio. Vale ressaltar que nem todas as indústrias do Complexo Industrial do Maracanaú têm os efluentes tratados por sistemas próprios ou pela CAGECE. Segundo laudo expedido pela SEMACE (2007) o efluente lançado pela Estação de Tratamento de Esgoto do Sistema Integrado do Distrito Industrial (SIDI) está de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Portaria SEMACE 154/02, todavia as águas a jusante e a montante da ETE apresentam parâmetros em desacordo com a Resolução CONAMA Nº 357/05 para águas doce Classe 2 (cor, nitrogênio amoniacal total, O.D., cloretos, clorofila "a" e fósforo total). Tais resultados sugerem que há outras fontes de contaminação na região e dessa forma a capacidade de diluição do rio seja comprometida.

De acordo com os resultados obtidos para os elutriatos, as estações 1 e 2 foram as estações mais tóxicas mesmo na maior diluição (25%), quando os efeitos tóxicos causados pelo baixo teor de oxigênio e amônia tendem a ser mais brandos, sugerindo que outros contaminantes contribuem para a toxicidade observada. O desenvolvimento de larvas normais a 50% dos elutriatos das estações 3 e 4 (3ª Campanha) sugerem que as amostras dessa Campanha foram menos tóxicas que as da anterior.

As estações dos rios Malcozinhado e Pacoti em geral não foram tóxicas nesse teste, com exceção da 3ª Campanha para a estação MC (100 %). Os valores de amônia (2ª Campanha) nas amostras de referência e controle estiveram dentro dos limites recomendados por Prósperi (2002).

Long et al. (1990) não encontraram efeitos tóxicos significativos em elutriatos de sedimentos coletados na baía de São Francisco – EUA, testados com embriões de *Strongylocentrotus purpuratus*. Contudo quando realizado testes de fertilização com as mesmas amostras houve toxicidade significativa inclusive nos controles. Os autores comentam que efeito tóxico encontrado (não fertilização) deveu-se provavelmente a baixa densidade de espermatozóides em algumas baterias de testes.

Volpi Ghirardini et al. (2005) compararam os resultados de elutriatos da lagoa de Veneza para os testes embrio-larval e de fertilização e concluíram que o teste embrio-larval demonstrou ser mais sensível e apresentou uma maior capacidade discriminatória em relação às estações e campanhas. Tal fato foi comprovado no presente estudo, onde não houve redução da fertilização dos ovos após incubação dos espermatozóides (20 minutos) em amostras brutas dos elutriatos (dados não mostrados).

Carr et al. (2006) também afirmam que amônia raramente contribui para toxicidade de amostras de água intersticial em testes de fertilização, porém em testes envolvendo embriões ela pode influenciar bastante. Fundamentado nesses fatos os autores recomendam a realização dos dois testes para ajudar na interpretação dos efeitos da amônia, diferenciando a toxicidade de outros contaminantes (CARR et al., 2001).

Por outro lado, McDonald (2005) afirma que testes com elutriatos são menos suscetíveis, mas não imunes a interferência da amônia em virtude do desenho

experimental (pequena quantidade de sedimento em relação ao volume de água de diluição adicionada -1:4).

Na interpretação dos dados é imprescindível distinguir os efeitos biológicos influenciados por compostos não persistentes como amônia e sulfetos, de compostos persistentes, sendo que algumas vezes os efeitos desses podem ser subestimados (HO et al 2002; STRONKHORST et al 2003).

O oxigênio dissolvido nos elutriatos provavelmente foi fator determinante para a alta toxicidade das manipulações sem diluição (100%) das amostras, mesmo as amostras tendo sido aeradas por 60 min antes das manipulações (3ª Campanha). Sendo assim a partir da diluição de 50% as manipulações começaram a mostrar redução na toxicidade, por exemplo, com a manipulação de aeração (180 min) que teve redução de 50% na toxicidade, demonstrando que o oxigênio dissolvido já não seria um fator limitante.

Stronkhorst et al. (2003) preferiram não realizar a manipulação com aeração uma vez que as amostras coletadas no porto de Harlingen – Holanda, já tinham sido aeradas previamente por 2 horas, para a concentração mínima requerida para testes com anfípodo (*C. volutator*) e ouriço (*P. miliaris*).

Ho et al. (2002) levantam alguns questionamentos sobre a interpretação dos resultados da AIT em amostras de água intersticial e de amostras solubilizadas. Entre os questionamentos estão a mudança na biodisponibilidade de metais pela oxidação da amostra em contato com o ar ou quando é necessário aerar para a exposição dos organismos-teste; alterações de pH devido a volatilização do CO<sub>2</sub>; exposição subestimada de compostos que aderem aos recipientes – teste; sobreexposição dos organismos que normalmente não são expostos a 100% da água intersticial, como também a eliminação das outras rotas de exposição. Por outro lado esses métodos podem ser razoavelmente aproximados da exposição em campo para compostos orgânicos, metais e amônia principalmente para organismos que tem essa rota como principal via de exposição.

De forma geral todas as manipulações reduziram a toxicidade dos elutriatos. Na estação 1 destaca-se a redução pelas manipulações com aeração, EDTA e *Ulva* sp., sugerindo que esta estação esteja sobre influência de compostos voláteis e oxidáveis como substâncias cloradas, metais (Cu e Mn) e amônia. A estação 2 foi tóxica ainda na diluição de 50 %, e na diluição de 25% teve toxicidade reduzida por todos os tratamentos de forma semelhante, sugerindo que além dos possíveis

contaminantes citados acima, a região sofre influência de metais e outros compostos que ficam adsorvidos nos sólidos particulados.

Na estação 3 as manipulações com EDTA, filtração, aeração, e adição de *Ulva* sp., reduziram significativamente a toxicidade que teve grande influência da amônia. Já a estação 4 teve a toxicidade reduzida principalmente pela adição de Tiosulfato de sódio. Nessa estação não houve influência de amônia ou de contaminantes ligados à materiais particulados.

Burgess et al. (2003) compararam a capacidade de remoção de amônia pelos métodos de adição de *Ulva lactuta*, o mineral zeólito e aeração seguida de aumento do pH (10), e verificaram que a macroalga atua melhor na remoção de toxicidade.

Ho et al. (2002), verificaram que na manipulação com *Ulva* sp., com amostras de água intersticial de sedimentos de portos dos Estados Unidos, a toxicidade não foi reduzida, fato esse considerado surpreendente já que em muitos testes que aplicaram AIT consideraram o uso de água intersticial um método de sobreexposição a amônia bastante solúvel em água. Contudo Miller et al. 1990 não registraram concentrações tóxicas de amônia não ionizada em águas intersticiais.

Como conclusão Ho et al. (2002) sugerem que estudos mais aprofundados devem ser realizados para verificar a real existência dos compostos identificados na Fase I com análises laboratoriais, bem como a utilização de mesocosmos para avaliação em campo dos efeitos desses contaminantes.

Já no estudo realizado por Stronkhorst et al. (2003) identificaram a presença de amônia na amostra bruta, porém esse fator não explicou totalmente a toxicidade presente na amostra. Os autores afirmam que no processo de aeração necessário para realização dos bioensaios, os sulfetos são oxidados a sulfatos (menos tóxicos) sendo improvável que os sulfetos influenciem na toxicidade. E apesar de conter concentrações baixas de metais na água intersticial foi possível identificar uma redução significativa na toxicidade na manipulação com EDTA em teste com *C. volator* e *P. miliaris*, fato esse atribuído a outros compostos iônicos não pesquisados.

A Fase I da AIT ainda pode incluir manipulações de pH, extração através da coluna de C<sub>18</sub> e adição de metanol. Caso seja necessário as manipulações podem ser conjugadas para uma melhor avaliação.

De acordo com as análises univariada e multivariada foi possível verificar que a toxicidade encontrada nos testes com as 3 espécies não pode ser correlacionada totalmente com as variáveis mensuradas.

Após analisar as vantagens e desvantagens de utilizar a água intersticial como rota mais importante de exposição para organismos infaunais, Chapman et al. (2002) conclui que a manipulação da água intersticial pode gerar alterações nas amostras que podem subestimar ou superestimar as concentrações biodisponíveis, por consequência a toxicidade. Apesar de haver os mesmos problemas com manipulações do sedimento, este tem capacidade “amortecer” a exposição aos contaminantes tanto do sedimento integral quanto da água intersticial. Dessa forma todas as rotas de exposição atuam de forma conjunta sobre os organismos aquáticos.

McDonald (2005) considera que a decisão de incluir testes de toxicidade com água intersticial ou elutriatos em avaliações da qualidade do sedimento é uma questão específica de cada tipo de estudo e que a relevância da rota de exposição para espécies selecionadas deve ser considerada. O autor afirma ainda que o teste com interface sedimento/água pode ser uma alternativa para testes com água intersticial, já que simula um cenário de exposição com maior relevância ecológica do que a exposição de organismos da coluna d’água a 100% da água intersticial.

Apesar dos resultados apresentados no presente trabalho não demonstrarem a causa da toxicidade do sedimento, foi claramente observado que uma gama de classes químicas está envolvida na toxicidade observada nessa região.

Sendo assim estudos de avaliação da qualidade de sedimentos são importantes uma vez que muitos contaminantes persistentes acumulam-se nesse compartimento, e assim é possível observar como os contaminantes carregados pela água são distribuídos no ambiente aquático. Por outro lado, estudos com amostras de águas apenas refletem a situação no momento da coleta.

O alto custo de análises químicas inviabiliza estudos de identificação e quantificação de contaminantes, dessa forma a aplicação de bioensaios aceleram o entendimento sobre como o ecossistema está respondendo a inúmeras fontes difusas de poluição, de forma mais econômica e prática.

Em síntese os sedimentos amostrados nas quatro estações do estuário do rio Ceará foram tóxicos nos testes de toxicidade realizados.

O teste de toxicidade com sedimento integral utilizando o anfípodo *Tiburonella viscana* obteve sobrevivência acima de 80% quando expostos ao sedimento controle, nas três Campanhas realizadas. Amostras de sedimento da estação 1 e da

estação 2 foram tóxicas, nesse teste, em todas as Campanhas. As demais estações foram tóxicas na 2ª e 3ª Campanhas.

Os resultados para o teste de toxicidade com o copépodo *Nitokra* sp. mesmo com a variação da reprodução no controle, mostrou que as estações 1 e 2 foram as mais tóxicas.

Através da discriminação de efeitos adversos observados em todas as estações, em embriões do ouriço do mar *Lytechinus variegatus* expostos a interface sedimento/água, foi possível hierarquizar as estações do estuário do rio Ceará de acordo com a toxicidade, sendo que as estações 3 e 4 foram as mais tóxicas, seguidas pela estação 2 e por fim, a estação 1. De forma contrária, os testes realizados com elutriatos aquosos revelaram maior toxicidade nas estações 1 e 2. Vale ressaltar que essas estações encontram-se próximas a confluência do rio Maranguapinho que perfaz inúmeros bairros sem saneamento básico e também recebe efluentes do Distrito Industrial de Maracanaú, tratados ou não.

Foram observadas concentrações elevadas de amônia não ionizada, na água superficial do teste com anfípodos e nos elutriatos (apenas 2ª Campanha), que podem ter contribuído para toxicidade observada. Contudo após a caracterização da toxidade através de manipulações para Avaliação e Identificação da Toxicidade (AIT) com elutriatos obtidos na 3ª Campanha, foi possível observar que além da amônia, compostos voláteis, oxidáveis, metais, sólidos suspensos e substâncias ligadas a particulados contribuíram para toxicidade observada.

As análises sedimentológicas e químicas revelaram um gradiente de metais, matéria orgânica e porcentagem de lama tendendo a decrescer em direção a foz. Em comparação com outros trabalhos realizados na área, os valores mensurados no presente trabalho foram mais elevados, mostrando que o estuário recebeu maior aporte de metais e nutrientes nos últimos anos.

A correlação linear e a análise dos componentes principais entre os parâmetros abióticos, metais e toxicidade demonstraram que os parâmetros pesquisados não explicam totalmente a toxicidade observada nesse estudo.

Apesar da contaminação por metais ser baixa em relação a outros estuários do Brasil e de outros países, foi observada toxicidade elevada em diversos bioensaios, e, por conseguinte colocam em risco a biota local. Os dados obtidos pelo presente estudo enfatizam a necessidade de melhorias de tratamento de efluentes e de saneamento básico nos bairros que margeiam os rios Maranguapinho e Ceará.

## 7. CONCLUSÃO

As amostras de sedimento coletados no estuário do rio Ceará apresentaram toxicidade nos testes realizados com a fase sólida (integral), com a fase líquida (elutriato) e também na interface sedimento/água. Não foi evidenciada correlação significativa dos metais pesquisados (Cu, Cr, Pb e Zn), fração de finos e de areia, carbonatos e matéria orgânica com a toxicidade nos testes, sugerindo que outros contaminantes contribuam para os efeitos observados.

Os dados sobre a qualidade do sedimento do estuário do rio Ceará, corrobora os dados anteriores obtidos para amostras de água superficial, demonstrando que os contaminantes são introduzidos principalmente através do rio Maranguapinho, enfatizando a necessidade de melhorias de tratamento de efluentes e saneamento básico nos bairros que margeiam os rios Maranguapinho e Ceará.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M.; RACHID, B. R. F.; MASTROTI, R.R.. Use of the burrowing amphipod *Tiburonella viscana* as a tool in marine sediments contamination assessment. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 41, n. 2, p. 225-230, 1998.

ABESSA, D.M.S. **Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 2002, 290p.

ABESSA, D.M.S. & SOUSA, E.C.P.M. Sensivity of the amphipod *Tiburonella viscana* (Platyischnopidae) to  $K_2Cr_2O_7$ . **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.56, n.1, p.53-55, 2003.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Toxicidade crônica de curta duração - Método de ensaio com ouriço-do-mar (Echinodermata-Echinoidea)**, NBR 15350/2006, 2006.

ADAMS, W.J., KIMERLE, R.A. & BARNETT, J.W. Sediment Quality and Aquatic Life Assessment. **Environmental Science and Technology**, v.26, n.10, p. 1865-1875, 1992.

- ANDERSON, B.; HUNT, J.; PHILLIPS, B.; THOMPSON, B.; LOWE, S.; TABERSKI, K.; CARR, R.S. Patterns and trends in sediment toxicity in the San Francisco Estuary. **Environmental Research**, v.105, p.145-155, 2007.
- ANDERSON, B.S.; HUNT, J.W.; HESTER, M.; PHILLIPS, B.M. Assessment of sediment toxicity at the sediment water interface. *In*: Ostrander, G.K. **Techniques in Aquatic Toxicology**, Lewis Publishers, Ann Arbor, cap. 33, p. 609-624, 1996.
- AGUIAR, J.E. **Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE**. Monografia, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Fortaleza, 2005, 64p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Measuring the Toxicity of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates**. E1706-95, ASTM Annual Book of Standards. ASTM, Philadelphia, PA. 1995
- ANKLEY, G.T. & BURKHARD, L.P. Identification of surfactants as toxicants in a primary effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.11, p.1235-1248 1992.
- ARIZZI NOVELLI, A.; LOSSO, C.; LIBRALATO, G.; TAGLIAPIETRA, D.; PANTANI, C.; VOLPI GHIRARDINI, A. Is the 1:4 elutriation ratio reliable? Ecotoxicological comparison of four different sediment:water proportions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.65, p.306–313, 2006.
- BAPTISTA NETO, J.B.; GINGELE, F.X.; LEIPE, T.; BREHME, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geology**, v.49, p. 1051-1063, 2006.
- BARNES R.D. **Zoologia dos invertebrados**. 4 ed., São Paulo, Roca, 1984.
- BARROSO, C.X. **Levantamento quali-quantitativo da malacofauna do manguezal do estuário do Rio Ceará - Caucaia- CE**. Iniciação Científica. (Graduando em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Ceará. 65p. 2006.

- BEJARANO, A.C.; MARUYA, K.A.; CHANDLER, G.T. Toxicity assessment of sediments associated with various land-uses in coastal South Carolina, USA, using a meiobenthic copepod bioassay. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.23-32, 2004.
- BERGMANN FILHO, T.U. **Testes de toxicidade com Nitocra sp e água intersticial extraída de sedimentos contaminados da Baixada Santista**. Monografia, European Commission's Sixth Framework Programme, Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial, Especialização em Gestão Ambiental, Rio de Janeiro, 2006.
- BEZERRA, M. F.; DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V. Comparação de diferentes metodologias para análise de carbonato em sedimento. In: **XXVI encontro universitário de iniciação à pesquisa**, 2007, Fortaleza. XXVI encontro universitário de iniciação à pesquisa. Fortaleza. Editora UFC, v. ÚNICO, 2007.
- BRANDÃO, R. L. **Sistema de informações para gestão e administração territorial da região metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da região metropolitana de Fortaleza**. Fortaleza: CPRM, 1998, 100p.
- BURGESS, R.M. Characterizing and identifying toxicants in marine waters: a review of marine toxicity identification evaluations (TIEs). **International Journal of Environmental Pollution**, v.13, p.2-33, 2000.
- BURGESS, R.M.; HO, K.T.; TAGLIABUE, M.D.; KUHN, A.; COMELEO, R.; COMELEO, P.; MODICA, G.; MORRISON, G.E. Toxicity characterization of an industrial and a municipal effluent discharging to the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.8, p.524-535, 1995.
- BURGESS, R.M.; HO, K.T.; MORRISON, G.E.; CHAPMAN, G.; DENTON, D.L. Marine toxicity identification evaluation (TIE) procedures manual: Phase I Guidance Document. **EPA 600/R-96/054**, USEPA/Office of Research and Development, Washington D.C., Final Report, 1996.
- BURGESS, R.M.; PELLETIER, M.C.; HO K.T.; SERBST, J.R.; RYBA, S.A.; KUHN, A.; PERRON, M.M.; RACZELOWSKI, P.; CANTWELL, M.G. Removal of

ammonia toxicity in marine sediment TIEs: a comparison of *Ulva lactuca*, zeolite and aeration methods. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, n.5, p.607-618, 2003.

BURTON Jr., G.A. Sediment collection and processing: factors affecting realism. *In*: BURTON Jr., G.A. **Sediment Toxicity Assessment**, CRC Press, Boca Raton, cap.3, p.37-66, 1992.

CARR, R.S.; CHAPMAN, D.C.; HOWARD, C.E.; BIEDENBACH, J.M. Sediment quality triad assessment survey of the Galveston Bay, Texas system. **Ecotoxicology**, v.5, p.341-364, 1996a.

CARR, R.S.; LONG, E.R.; WINDOW, H.L.; CHAPMAN, D.C.; THURSBY, G.; SLOANE, G.M.; WOLFE, D.A. Sediment quality assessment studies of Tampa Bay, Florida. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, n.7, p.1218-1231, 1996b.

CARR, R.S.; BIEDENBACH, J.M.; HOOTEN, R.L. Sediment quality assessment survey and toxicity identification evaluation studies in Lavaca Bay, Texas, a marine superfund site. **Environmental Toxicology**, v.16, p.20-30, 2001.

CARR, R.S.; BIEDENBACH, J.M.; NIPPER, M. Influence of potentially confounding factors on sea urchin porewater toxicity tests. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.51, p.573-579, 2006.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; FILEMAN, T.; READMAN, J.; MACKO, S.A.; VEIGA, A. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v.79, p.207-227, 2002.

CASADO-MARTÍNEZ, M.C.; BUCETA, J.L.; BELZUNCE, M.J.; DELVALLS, T.A. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. **Environment International**, v.32, p.388-396, 2006.

CEARÁ (Estado). Decreto nº 25.413, de 29 de março de 1999. Declara o Estuário do rio Ceará como área de proteção ambiental. **Diário Oficial do Estado do Ceará**, 29/03/1999.

CEARÁ (Estado). Decreto nº 25.778 de 15 de fevereiro de 2000. Declara o Estuário do rio Pacoti como área de proteção ambiental. **Diário Oficial do Estado do Ceará**, 12/02/2000.

CEARÁ. SECRETARIA DOS RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório técnico do diagnóstico geoambiental e socioeconômico e proposta de monitoramento das áreas estuarinas e manguezais dos rios Malcozinhado, Catu, Timonha e Jaguaribe, no Estado do Ceará**/ Secretaria de Recursos Hídricos – Fortaleza: SRH/FUNCEME/SOMA/SEMACE, 130p, 2004.

CESAR, A. **Estudio Ecotoxicológico Integrado de la Contaminación Marina en la Bahía de Portmán (Sudeste -España)**. Tese de Doutorado, Universidad de Murcia, Espanha, 2003, 232p.

CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; DELVALLS, T.A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). **Environmental International**, v.33, p.429-435, 2007.

CETESB. Água do mar – **Teste de toxicidade crônica de curta duração com *Lytechinus variegatus*, Lamarck, 1816. (Echinodermata, Echinoidea)**. Norma Técnica L5.250. São Paulo, CETESB, 1992.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; GERMANO, J.D.; BATLEY, G. Pore water testing and analysis: the good, the bad and the ugly. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.359-366, 2002.

CHAU, K.W. Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River estuary. **Chemosphere**, v.64, p.1545-1549, 2006.

DeFOE, D.L.; ANKLEY, G.T. Influence of storage time on toxicity of freshwater sediments to benthic macroinvertebrates. **Environmental Pollution**, v.99, p.123-131, 1999.

- DIEGUES, A.C. **Ecologia humana e planejamento costeiro**, NUPAUB-USP, São Paulo, 2ª. ed, 2001, 225p.
- DI TORO, D.; MAHONEY, J.; HANSEN, D.; SCOTT, K.; HICKS, M.; MAYS, S.; REDMOND, M. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfides. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p.1487-1502, 1990.
- ELLIOTT, M. & MCLUSKY, D.S. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, p.815-827, 2002.
- ENVIRONMENT CANADA, 1994. **Test for Growth and Survival in Sediment using the Freshwater Amphipod *Hyaella Azteca***. Draft Guidance Manual, Environment Canada, Ottawa, ON.
- ESCOUTO, F.M.B. **Análise de nutrientes presentes nas águas e sedimentos do estuário do rio Ceará**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Civil, Fortaleza, 1996, 87p.
- FENT, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. **Toxicology Letters**, v.140/141, p.353-365, 2003.
- FISHER, N.S. & HOOK, S.E. Toxicology tests with aquatic animals need to consider the trophic transfer of metals. **Toxicology**, v.181/182, p.531-536, 2002.
- FUNCEME - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. **Relatório de Chuvas 2006/2007**. Governo do Estado do Ceará, <http://www.funceme.br/QUADRA/index.htm>. Acesso em 13 de janeiro de 2008.
- GEFFARD, O.; GEFFARD, A.; HIS, E.; BUDZINSKI, H. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p.481-490, 2003.
- GIESY, J.P.; HOKE, R.A. Freshwater sediment toxicity bioassessment: rationale for species selection and test design. **Journal of Great Lakes Research**. v.15, p.539-569, 1989.

- GOMEZ-PARRA, A.; FORJA, J.M.; DELVALLS, T.A.; SAENZ, I.; RIBA, I. Early contamination by heavy metals of the Guadalquivir Estuary after the Aznalcollar Mining Spill (SW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v.40, n.12, p.1115-1123, 2000.
- GONÇALVES, G.O. **Instruções Técnicas IT 003, Biblioteca CETEM/CNPq**, Rio de Janeiro, 1993, 6p.
- GORAYEB, A.; SILVA, E.V.; MEIRELES, A.J.A. Impactos ambientais e propostas de manejo sustentável para a planície flúvio-marinha do Rio Pacoti-Fortaleza/Ceará. **Revista Sociedade e Natureza**, Uberlândia, v.17, n.33, p.143-152, 2005.
- HAGOPIAN-SCHLEKAT, T.; CHANDLER, G.T.; SHAW, T.J. Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*. **Marine Environmental Research**, v.51, p.247-264, 2001.
- HAN, J.; MA, D.; QUAN, X.; WANG, J.; YAN, Q. Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*. **Hydrobiologia**, v.541, p.149-154, 2005.
- HO, K.T.; BURGESS, R.M.; PELLETIER, M.C.; SERBST, J.R.; RYBA, S.A.; CANTWELL, M.G.; KUHN, A.; RACZELOWSKI, P. An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.286-293, 2002.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo Populacional 2000. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2000/default.shtm> . Acesso em 08 de janeiro de 2008.
- JUVENCIO, F.J.M. **Caracterização física e química das águas e determinação de metais-traço nas águas e sedimentos do estuário do rio Ceará**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Civil, Fortaleza, 1997, 122p.

- KEHRIG, H.A.; PINTO, F.N; MOREIRA, I.; MALM, O. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. **Organic Geochemistry**, v.34, p.661–669, 2003.
- KHLEBOVICH, V.V.; IVANOV, V.V.; MAKEEV, V.M. Assessment aspect of contamination of the arctic estuary ecosystems. **Marine Pollution Bulletin**, v.35, n. 7, p. 222-225, 1997.
- KOBAYASHI, N. Studies on the effects of some agents on fertilized sea urchin eggs, as a part of bases for marine pollution bioassay. **Seto Marine Biology Laboratories**, v.21, p. 109-114. 1973.
- KOBAYASHI, N. & OKAMURA, H. Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.748-751, 2002.
- KOBAYASHI, N. & OKAMURA. Effects of heavy metals on sea urchin embryo development. 1. Tracing the cause by the effects. **Chemosphere**. v.55, p.1403-1412, 2004.
- LIU, W.; WANG, Z.; WEN, X.; TANG, H. The application of preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Le An River. **Environmental Pollution**, v.105, p.355-366, 1999.
- LONG, E.R.; BUCHMAN, M.F.; BAY, S.M.; BRETELER, R.J.; CARR, R.S.; CHAPMAN, P.M.; HOSE, J.E.; LISSNER, A.L.; SCOTT, J.; WOLFE, D.A. Comparative evaluation of five toxicity tests with sediments from San Francisco Bay and Tomales Bay, California. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p.1193-1214, 1990.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; CUBBAGE, J.C.; INGERSOLL, C. Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metal: acid volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, p.972-974, 1998.
- LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, v.32, p.235-283, 1992.

- LOSSO, C.; ARIZZI NOVELLI, A.; PICONE, M.; MARCHETTO, D.; PANTANI, C.; GHETTI, P.F.; VOLPI GHIRARDINI, A. Potential role of sulfide and ammonia as confounding factors in elutriate toxicity bioassays with early life stages of sea urchins and bivalves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.66, p.252-257, 2007.
- LOSSO, C.; ARIZZI NOVELLI, A.; PICONE, M.; MARCHETTO, D.; PESSA, G.; Molinaroli, E.; Ghetti, P.F.; Volpi Ghirardini, A. Evaluation of surficial sediment toxicity and sediment physico-chemical characteristics of representative sites in the Lagoon of Venice (Italy). **Journal of Marine Systems**, v.51, p.281-292, 2004.
- LOTUFO, G. R. & ABESSA, D. M. S. Testes de toxicidade com sedimentos total e água intersticial estuarinos utilizando copépodos bentônicos. *In*: Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M.G. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha: Aplicações no Brasil**, Artes Gráficas e Indústria Ltda, São Paulo, cap.13, p.151-162, 2002.
- LYMAN, W.J. Transport and transformation processes. *In*: RAND, G.M. **Fundamentals of Aquatic Ecotoxicology**, Taylor & Francis, Flórida, cap. 15, p 449-492., 1995.
- MACHADO, W.; CARVALHO, M.F.; SANTELLI, R.E.; MADDOCK, J.E.L. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.89-92, 2004.
- MAGNUSSON, K.; EKELUND, R.; DAVE, G.; GRANMO, A.; FORLIN, L.; WENBERG, L.; SAMUELSSON, M.O.; BERGGREN, M.; BRORSTROM-LUNDÉN, E. Contamination and correlation with toxicity of sediment samples from the Skagerrak and Kattegat. **Journal of Sea Research**, v.35, n.1-3, p.223-234, 1996.
- MASTROTI, R. R. **Toxicidade e biodegradabilidade de tensoativos aniônicos e água do mar**. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997, 112p.
- MATIAS-PERALTA, H.; YUSOFF, F.M.; SHARIFF, M.; ARSHAD, A. Effects of some environmental parameters on the reproduction and development of a tropical

marine harpacticoid copepod *Nitocra affinis* f. *californica* Lang. **Marine Pollution Bulletin**, v.51, p.722–728, 2005.

McDONALD, B.G. Comparison of porewater and elutriate bivalve larval development toxicity testing in a sediment quality triad framework. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.62, p.383-390, 2005.

McLUSKY, D.S. **The Estuarine Ecosystem**. New York: John Wiley and Sons Inc., 215p. 1981.

MELO, S.L.R. **Testes de toxicidade com sedimentos marinhos: adequação de metodologia para o anfípodo escavador *Tiburonella viscana***. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 1993, 172p.

MELO, S.L.R. & ABESSA, D.M.S. Teste de toxicidade com sedimentos marinhos utilizando anfípodos. *In*: Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M.G. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha: Aplicações no Brasil**, Artes Gráficas e Indústria Ltda, São Paulo, cap.14, p.163-178, 2002.

MELO, S.L.R. & NIPPER, M. Sediment toxicity tests using the burrowing amphipod *Tiburonella viscana* (Amphipoda: Platyischnopidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.66, p.412–420, 2007.

MOORE, D.W.; DILLION, T.W.; GAMBLE, E.W. Long-term storage of sediments: implications for sediment toxicity testing. **Environmental Pollution**, v.89, p.147-154, 1995.

MOREIRA, C.A.L. **Impactos ambientais causados pela expansão urbana ao longo do sistema estuarino do rio Ceará Fortaleza / Caucaia**. Relatório de Graduação, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geografia, Fortaleza, 2002, 48p.

NASCIMENTO, I. A. Testes de toxicidade com embriões da ostra *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828). *In*: Nascimento, I.A.; Sousa, E.C.P.M. & Nipper, M.G. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha: Aplicações no Brasil**, Artes Gráficas e Indústria Ltda, São Paulo, cap.6, p.73-81, 2002.

- NEBEKER, A.V.; CAIRNS, M.A.; GAKSTATTER, J.H.; MALUEG, K.W.; SCHUYTEMA, G.S.; KRAWCZYK, D.F. Biological methods for determining toxicity of contaminated freshwater sediments to invertebrates. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.3, p.617-630, 1984.
- NEWMAN, M.C. & UNGER, M.A. **Fundamentals of Ecotoxicology**, Lewis Publishers, 2a. ed., CRC Press, Boca Raton, 2003, 458p.
- NILIN, J., CASTRO, C.B., PIMENTEL, M.P., FRANKLIN JÚNIOR, W., MATOS, R.F.G., LOTUFO, T.M.C., COSTA-LOTUFO, L.V. Water toxicity assessment of the Ceará river estuary (Brazil). **Journal of Brazilian Society of Ecotoxicology**, v.2, n.2, p.107-113, 2007.
- NORBERG-KING TJ, DURHAN EJ, ANKLEY GT, ROBERT E. Application of toxicity identification evaluation procedures to the ambient waters of the Colusa Basin Drain, California. **Environmental Toxicology Chemistry**, v.10, p. 891-900, 1991.
- PHILLIPS, B.M.; ANDERSON, B.S.; HUNT, J.W. Measurement and distribution of interstitial and overlying water ammonia and hydrogen sulfide in sediment toxicity tests. **Marine Environmental Research**, v.44, n.2, p.117-126, 1997.
- POR, F.D. **Guia ilustrado do manguezal brasileiro**. São Paulo. Instituto de Biociências da USP, 1994, 82p.
- POWER, E. A.; CHAPMAN, P.M. Assessing sediment quality. *In*: BURTON Jr., G.A. **Sediment Toxicity Assessment**, CRC Press, Boca Raton, cap.1, p.1-18, 1992.
- PRÁ, D ; GUECHEVA, TN ; FRANKE, SIR ; KNAKIEVICZ, T ; ERDTMANN, B ; HENRIQUES, JAP . Toxicidade e genotoxicidade do sulfato de cobre em planárias de água doce e camundongos. **Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology**, v. 1, n. 2, p. 171-175, 2006.
- PRENTER, J.; MACNEIL, C.; DICK, J.T.A.; RIDDELL, G.E.; DUNN, A.M. Lethal and sublethal toxicity of ammonia to native, invasive, and parasitised freshwater amphipods. **Water Research**, v.38, n.12, p.2847–2850, 2004.

- PRÓSPERI, V.A. **Aplicação de testes de toxicidade com organismos marinhos para análise de efluentes industriais lançados em áreas estuarinas.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, São Paulo, 1993, 120p.
- PRÓSPERI, V.A. **Comparação de métodos ecotoxicológicos na avaliação de sedimentos marinhos e estuarinos.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2002, 118p.
- RAND, G.M.; WELLS, P.G.; McCARTY, L.S. Introduction to Aquatic Toxicology. In: RAND, G.M. **Fundamentals of Aquatic Ecotoxicology**, Taylor & Francis, Flórida, cap.1, p.3-67, 1995.
- REDMOND, M.S.; CROCKER, P.A.; MCKENNA, K.M.; PETROCELLI, E.A.; SCOTT, K.J.; DEMAS, C.R. Sediment toxicity testing with the amphipod *Ampelisca abdita* in Calcasien Estuary, Louisiana. **Archives Environmental Contamination and Toxicology**, v.30, p.53-61, 1996.
- REID, J.W. Maxillopoda - Copepoda. Harpacticoida. In: YOUNG, P.S. **Catalogue of Crustacea of Brazil.** Museu Nacional, Rio de Janeiro, Série Livros, v.6, p.75-127, 1998.
- REYNOLDSON, T.B.; DAY, K.E.; CLARKE, C.; MILANI, D. Effect of indigenous animals on chronic endpoints in freshwater sediment toxicity tests. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.13, p.973-977, 1994.
- SHEPARD, F. P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Petrology**, v.24, n.3, p.151-158, 1954.
- SCHIFER, T.S.; BOGUSZ Jr., S.; MONTANO, M.A.E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Infarma 67**, v.17, n.5/6, p. 67-72, 2005.
- SEMACE - Superintendência Estadual do Meio Ambiente. **Relatório Técnico Nº 581/2003**, SEMACE, Fortaleza, 2003.

- SILVA, C.A.R.; RAINBOW, P. S.; SMITH, B. D.; SANTOS, Z.L. Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi Estuary, Natal (Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. **Water Research**, v.35, n.17, p.4072-4078, 2001.
- STATON, J.L.; SCHIZAS, N.V.; KLOSTERHAUS, S.L.; GRIFFITT, R.J.; CHANDLER, G.T.; COULL, B.C. Effect of salinity variation and pesticide exposure on an estuarine harpacticoid copepod, *Microarthridion littorale* (Poppe), in the southeastern USA. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v.278, p.101-110, 2002.
- STEEVENS, J.A. & BENSON, W.H. Interactions of chlorpyrifos and methyl mercury: a mechanistic approach to assess chemical mixtures. **Marine Environmental Research**, v.50, p.113-117, 2000.
- STRONKHORST, J.; SCHOT, M.E.; DUBBELDAM, M.C.; HO, K.T. A toxicity identification evaluation of silty marine harbor sediments to characterize persistent and non-persistent constituents. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p.56-64, 2003.
- TAGLIARI, K.C.; CECCHINI, R.; ROCHA, J.A.V.; VARGAS, V.M.F. Mutagenicity of sediment and biomarkers of oxidative stress in fish from aquatic environments under the influence of tanneries. **Mutation Research**, v.561, p.101-117, 2004.
- THOMAS, J.D. & BARNARD, J.L. The Platyischnopidae of America (Crustacea: Amphipoda). **Smithsonian Contributions to Zoology**, v. 375 p.1-33, 1983.
- THOMAS, K.V.; BENSTEAD, R.; THAIN, J.E.; WALDOCK, M.J. Toxicity characterization of organic contaminants in UK estuaries and coastal waters. **Marine Pollution Bulletin**, v.38, p.925-932, 1999.
- THOMPSON, B.; ANDERSON, B.; HUNT, J.; TABERSKI, K.; PHILLIPS, B. Relationships between sediment contamination and toxicity in San Francisco Bay. **Marine Environmental Research**, v.48, p.285-309, 1999.

- U.S.EPA - United States Environmental Protection Agency. **Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I.** EPA/600/6-91/005F, National Effluent Toxicity Assessment Center, Duluth, MN, 1992.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Methods for Measuring the Toxicity of Sediment-associated Contaminants with Estuarine and Marine Amphipods.** EPA 600/R-94/025. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1994.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Evaluation of dredged material proposed for discharge in waters of the U.S.** U.S. Environmental Protection Agency and U.S. Army Corps of Engineers. EPA-823- B-98-004. Washington DC, 1998.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Ambient water quality criteria for ammonia** – EPA 822-R-99-014, US Environmental Protection Agency, Washington DC, 1999.
- VAISMAN, A.G. **Caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) como biomonitor de poluição por mercúrio em estuários cearenses.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Fortaleza, 2003, 48p.
- VOLPI GHIRARDINI, A.; ARIZZI NOVELLI, A.; TAGLIAPIETRA, D. Sediment toxicity assessment in the Lagoon of Venice (Italy) using *Paracentrotus lividus* (Echinodermata: Echinoidea) fertilization and embryo bioassays. **Environment International**, v.31, p.1065-1077, 2005.
- WANG, Z.L. & LIU, C.Q. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China. **Chemical Geology**, v.202, p.383-396, 2003.
- WEN, L.S.; SANTOSCHI, P.; GILL, G.; PATERNOSTRO, C. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. **Marine Chemistry**, v.63, p.185-212, 1999.
- WIKLUND, A.E. & BROMAN, B.S.D. Toxicity evaluation by using intact sediments and sediment extracts. **Marine Pollution Bulletin**, v.50, p.660-667, 2005.
- ZARONI, L. P.; SOUSA, E. C. P. M.; LOTUFO, G. Desenvolvimento de testes de toxicidade com sedimento integral usando o copépodo estuarino *Nitocra* sp. *In*:

VIII congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2004, Florianópolis. **Livro de Resumos**, 2004.

ZEE - ZONEAMENTO ECONÔNIMO E ECOLÓGICO - SEMACE/LABOMAR.  
**Diagnostico sócio-econômico da Zona Costeira do Estado do Ceará.**  
(Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral e Ecossistemas Associados do Estado do Ceará – ZEE, 2005). Fortaleza – CE, 534p, 2005a.

ZEE - ZONEAMENTO ECONÔNIMO E ECOLÓGICO - SEMACE/LABOMAR.  
**Estimava da descarga fluvial para os principais estuários do Estado do Ceará.** (Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral e Ecossistemas Associados do Estado do Ceará – ZEE, 2005). Fortaleza – CE, 26p , 2005b.

ZEE - ZONEAMENTO ECONÔNIMO E ECOLÓGICO - SEMACE/LABOMAR.  
**Ictiofauna dos estuários do Estado do Ceará.** (Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral e Ecossistemas Associados do Estado do Ceará – ZEE, 2005). Fortaleza – CE, 200p , 2005c.

ZEE - ZONEAMENTO ECONÔNIMO E ECOLÓGICO - SEMACE/LABOMAR.  
**Mapeamento Geoambiental da Zona Costeira do Estado do Ceará.**  
(Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral e Ecossistemas Associados do Estado do Ceará – ZEE, 2005). Fortaleza – CE, 225p , 2005d.

ZEE - ZONEAMENTO ECONÔNIMO E ECOLÓGICO - SEMACE/LABOMAR.  
**Identificação de Metais nos sedimentos dos estuários do Estado do Ceará.**  
(Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral e Ecossistemas Associados do Estado do Ceará – ZEE, 2005). Fortaleza – CE, 18p , 2005e.

ZUNIGA, M.; ROA, R.; LARRAIN, A. Sperm cell bioassays with the sea urchin *Arbacia spatuligera* on samples from two polluted Chilean coastal sites. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.5, p.313-319, 1995.

**APENDICE 1 –**

Concentração (Média, Desvio e Coeficiente de Variação (CV%)) de Metais nas estações dos estuários dos rios Ceará, Malcozinhado e Pacoti

	CHUMBO (Pb)			COBRE (Cu)			ZINCO (Zn)			CROMO (Cr)		
	Média	Desvio	Erro /CV %	Média	Desvio	Erro /CV %	Média	Desvio	Erro /CV %	Média	Desvio	Erro /CV %
1C E1	24,85	2,07	8,31	35,39	0,55	1,55	109,55	2,98	2,72	76,06	3,06	4,03
1C E2	10,77	1,67	15,54	11,44	0,48	4,22	59,41	3,35	5,64	18,98	1,41	7,42
1C E3	15,92	0,15	0,96	11,78	0,09	0,77	74,86	3,80	5,07	27,33	3,56	13,04
1C E4	3,07	0,50	16,18	0,63	0,04	6,05	5,47	0,36	6,59	5,12	0,64	12,44
2C E1	30,34	2,56	8,45	31,16	2,02	6,49	93,81	1,30	1,39	68,34	6,93	10,15
2C E2	16,22	0,59	3,66	11,93	0,38	3,22	68,76	10,71	15,58	22,82	1,50	6,56
2C E3	12,23	0,20	1,63	5,35	1,15	21,56	36,35	1,62	4,45	13,75	4,11	29,91
2C E4	4,37	0,24	5,44	1,92	0,07	3,46	7,95	0,11	1,44	6,08	0,76	12,51
2C MC	12,66	0,19	1,46	4,63	0,24	5,27	118,33	7,00	5,91	13,98	0,82	5,87
3C E1	27,28	0,20	0,74	5,41	0,04	0,73	106,45	1,17	1,10	63,55	0,90	1,42
3C E2	25,07	0,64	2,56	4,82	0,18	3,70	110,10	0,48	0,43	28,55	0,39	1,37
3C E2	17,65	0,13	0,75	2,25	0,10	4,57	74,82	6,12	8,18	25,96	0,00	0,00
3C E3	6,74	1,05	15,62	0,67	0,00	0,61	8,17	0,13	1,64	9,74	0,14	1,45
3C E4	6,65	0,88	13,16	1,13	0,00	0,29	24,61	2,46	9,98	18,01	0,40	2,24

## APENDICE 2 –

Condições Físico Químicas da água nas Câmaras teste no início e ao final no testes de toxicidade com sedimento integral das estações dos estuários dos rios Ceará, Malcozinhado e Pacoti, e da Ilhabela. **A. 1ª Campanha. B. 2ª Campanha. C. 3ª Campanha**

### **A.**

Identificação	pH		Salinidade		Temperatura (°C)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E1	8,21	7,99	35,0	35,0	25,1	25,5
E2	8,03	8,03	35,0	35,0	24,9	25,4
E3	8,10	8,00	35,0	36,0	25,2	25,5
E4	8,02	8,07	35,0	36,0	25,0	25,6
Controle Ilhabela	8,00	8,11	34,0	35,0	25,3	25,5

### **B.**

Identificação	pH		Salinidade		Temperatura (°C)		O.D. (mg/L)		NH4+ (mg/L)	NH3 (mg/L)
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
E1	7,18	8,11	37,0	38,0	23,0	24,0	3,42	6,6	5,3	0,27
E2	6,88	8,37	37,0	39,0	23,0	24,0	3,09	6,22	36,2	3,23
E3	7,83	8,78	36,0	38,0	23,0	24,0	3,14	6,87	8,9	1,80
E4	7,44	8,57	36,0	38,0	23,5	24,0	3,41	6,89	23	3,11
MC	7,99	8,33	37,0	38,0	23,0	24,0	5,81	7,01	1,65	0,14
Controle Ilhabela	8,05	8,26	37,0	36,0	23,0	24,0	5,62	7,19	0,05	0,00

### **C.**

Identificação	pH		Salinidade		Temperatura (°C)		O.D. (mg/L)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
E1	6,67	8,31	35,0	36,0	25,0	25,0	2,74	7,59
E2	6,49	7,92	35,0	36,0	25,0	25,0	0,87	7,59
E3	7,40	8,52	36,0	38,0	25,0	25,0	5,12	8,07
E4	7,44	8,62	36,0	40,0	25,0	25,0	3,63	8,13
MC	7,59	8,20	35,0	36,0	25,0	25,0	4,64	8,88
PT	7,52	8,80	36,0	37,0	25,0	25,0	5,1	8,73
Controle Ilhabela	7,73	8,12	36	40	25,0	25,0	6,85	8,03

**APENDICE 3 –**

Parâmetros Físico - Químicos das amostras de Elutriatos (100%) das estações dos estuários dos rios Ceará, Malcozinhado e Pacoti e da Água de diluição no testes de toxicidade com embriões de ouriço do mar *Lytechinus variegatus* .

**A. 2ª Campanha. B. 3ª Campanha**

**A.**

	pH	sal	temp (°C)	OD (mg/L)	NH4+ (mg/L)	NH3 (mg/L)
<b>Identificação</b>						
E1	7,47	34	24	NM	3,64 (25%)	0,05
E2	7,33	34	24	NM	1,57 (6,25%)	0,01
E3	7,46	34	24	NM	7,5 (50%)	0,09
E4	7,46	35	24	NM	3,12 (25%)	0,04
MC	7,56	33	24	NM	0,53(100%)	0,01
Controle	8,35	35	24	NM	0,04 (100%)	0,00

**B.**

	pH	sal	temp (°C)	OD (mg/L)
<b>Identificação</b>				
E1	6,94	33	24	0,39
E2	7,27	35	24	0,26
E3	7,35	37	24	0,72
E4	7,27	31	24	0,79
MC	7,09	35	24	4,28
PT	7,17	37	24	2,45
Controle	8,09	35	24	7,98