

**CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO  
ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS NO ENTORNO DE  
RIO GRANDE, RS: FUNDAMENTOS E TÉCNICAS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

**EXEMPLAR REVISADO**

Data de entrada no Serviço: 30./10./00.

Ass.: *Josemar*

**ADEMILSON JOSEMAR ZAMBONI**

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016744



Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**ORIENTADOR: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria da Glória B. Soares Moreira**

São Carlos

2000

Class.	TESE - EESC
Cod.	6363
Tombo	T0244/00

3160016744

51110266

#### FICHA CATALOGRÁFICA

Z24c ZAMBONI, Ademilson Josemar  
Caracterização ecotoxicológica do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, RS: fundamentos e técnicas / Ademilson Zamboni. -- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo, 2000.

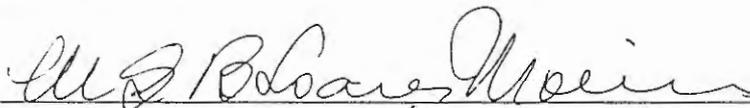
Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria da Glória B. Soares Moreira

1. Ecotoxicologia - Lagoa dos Patos I. Título

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Candidato: Oceanólogo **ADEMILSON JOSEMAR ZAMBONI**

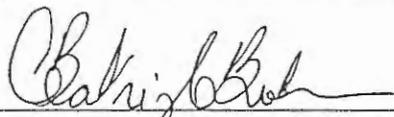
Tese defendida e aprovada em 20-07-2000  
pela Comissão Julgadora:



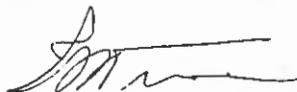
Profa. Titular **MARIA DA GLÓRIA BLUMER SOARES MOREIRA** (Orientadora)  
(Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo)



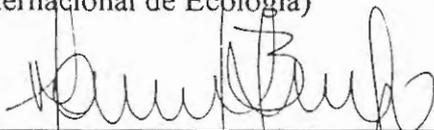
Profa. Titular **ODETE ROCHA**  
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



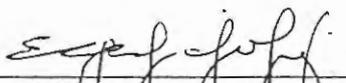
Profa. Doutora **MARIA BEATRIZ CAMINO BOHRER**  
(IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)



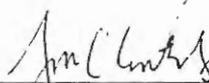
Profa. Titular **TAKAKO MATSUMURA TUNDISI**  
(IIE - Instituto Internacional de Ecologia)



Profa. Doutora **MÁRCIA CARUSO BÍCEGO**  
(Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **EVALDO LUIZ GAETA ESPÍNDOLA**  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
em Ciências da Engenharia Ambiental



**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

*Dedico este trabalho à memória de minha irmã Madalena,  
que de algum lugar zela e torce por mim,  
e para o amigo Tadeu que nos últimos doze anos, nos bons  
e nos maus momentos, sempre esteve ao meu lado.*

*... à minha orientadora, que me deu total liberdade e acreditou em  
minha capacidade de executar o projeto, às Instituições que me  
apoiaram logística e financeiramente, mas sobretudo a todas as  
pessoas que foram parceiras de trabalho e de convívio, me  
incentivando e colaborando direta ou indiretamente para  
a conclusão desta tese, meu muitíssimo obrigado!*

*Biro*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	vi
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
PRÓLOGO .....	1

### CAPÍTULO I

#### SELEÇÃO DE ESPÉCIES-TESTE

1 INTRODUÇÃO .....	5
1.1 Objetivos específicos .....	14
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	15
2.1 Espécies utilizadas .....	15
2.1.1 <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> Bacescu, 1968 (Crustacea: Mysidacea) .....	15
2.1.1.1 Coleta em campo, triagem e manutenção em laboratório .....	15
2.1.1.2 Testes para avaliação da tolerância a diferentes temperaturas e salinidades .....	15
2.1.1.3 Cultivo em laboratório.....	16
2.1.2 <i>Kalliapseudes schubartii</i> Mané-Garzon, 1949 (Crustacea: Tanaidacea) .....	17
2.1.2.1 Coleta em campo e triagem .....	17
2.1.2.2 Manutenção em laboratório e aclimação a diferentes salinidades .....	17
2.1.3 <i>Hyaella azteca</i> Saussure, 1958 (Crustacea: Amphypoda).....	18
2.1.3.1 Cultivo em laboratório .....	19
2.2 Testes de toxicidade aguda com metais pesados para avaliar a sensibilidade relativa entre espécies e selecionar substâncias de referência .....	20
3 RESULTADOS .....	23
3.1 Ocorrência de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> em campo e testes para avaliação da tolerância a diferentes temperaturas e salinidades .....	23
3.2 Testes de toxicidade aguda com metais pesados .....	24
3.2.1 Toxicidade de Zn, Cu e Pb sobre <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> .....	24
3.2.1.1 Zinco .....	24
3.2.1.2 Cobre .....	25
3.2.1.3 Chumbo .....	26
3.2.2 Toxicidade aguda de metais pesados para <i>Kalliapseudes schubartii</i> e <i>Hyaella azteca</i> .....	26
3.2.2.1 Cromo .....	26
3.2.2.2 Cádmiio .....	28
4 DISCUSSÃO .....	29
5 CONCLUSÕES .....	44

## CAPÍTULO II

**DIAGNÓSTICO ECOTOXICOLÓGICO INTEGRADO DO ESTUÁRIO DA  
LAGOA DOS PATOS NO ENTORNO DE RIO GRANDE, RS, POR MEIO DA  
"TRÍADE DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS"**

1 INTRODUÇÃO .....	45
1.1 Objetivos específicos .....	56
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	57
2.1 Pré-caracterização ecotoxicológica dos sedimentos estuarinos no entorno de Rio Grande .....	58
2.1.1 Pontos de amostragem e coleta de sedimentos .....	58
2.1.2 Coleta de sedimentos .....	60
2.1.3 Testes de toxicidade com <i>Hyaella azteca</i> .....	60
2.2 Experimento preliminar para adequar metodologia de teste de toxicidade com <i>K. schubartii</i> como organismo-teste .....	61
2.3 Monitoramento sazonal da toxicidade dos sedimentos .....	63
2.3.1 Pontos amostrados e coleta de sedimentos .....	63
2.3.2 Testes de toxicidade aguda com sedimentos .....	64
2.3.2.1 Testes de toxicidade com <i>Kalliapseudes schubartii</i> .....	64
2.3.2.2 Testes de toxicidade com <i>Hyaella azteca</i> .....	65
2.3.3 Monitoramento de parâmetros físico-químicos da água no ambiente e durante os bioensaios .....	66
2.3.4 Caracterização geoquímica e granulométrica .....	67
2.3.4.1 Metais pesados .....	67
2.3.4.2 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos policíclicos .....	67
2.3.4.2.1 Avaliação do método .....	69
2.3.4.3 Carbono Orgânico Total (COT) .....	69
2.3.4.4 Granulometria .....	70
2.3.5 Caracterização sazonal das comunidades bentônicas .....	70
2.4 Aplicação da "Tríade de Qualidade de Sedimentos - TQS" .....	71
3 RESULTADOS .....	75
3.1 Caracterização ecotoxicológica preliminar da área de estudo.....	75
3.2 Experimento preliminar para adequação de testes de toxicidade com sedimentos utilizando <i>Kalliapseudes schubartii</i> como organismo teste .....	76
3.3 Caracterização sazonal da toxicidade de sedimentos utilizando <i>H. azteca</i> e <i>K. schubartii</i> como organismos-teste.....	78
3.3.1 Outono 1997 .....	78
3.3.2 Inverno 1997 .....	79
3.3.3 Primavera 1997 .....	80
3.3.4 Verão 1998 .....	80

3.4 Monitoramento dos parâmetros físico-químicos durante os bioensaios em laboratório ..	81
3.5 Monitoramento de parâmetros químicos e físicos na área de estudo .....	83
3.6 Caracterização química e granulométrica dos sedimentos testados .....	84
3.6.1 Metais pesados .....	84
3.6.1.1 Cádmio .....	84
3.6.1.2 Cromo .....	85
3.6.1.3 Cobre .....	85
3.6.1.4 Níquel .....	87
3.6.1.5 Chumbo .....	87
3.6.1.6 Zinco .....	88
3.6.2 Carbono Orgânico Total (COT) .....	89
3.6.3 Hidrocarbonetos nos sedimentos .....	90
3.6.3.1 Hidrocarbonetos alifáticos .....	90
3.6.3.2 Hidrocarbonetos aromáticos .....	91
3.6.4 Granulometria .....	93
3.7 Caracterização da comunidade bentônica .....	95
3.8 Aplicação da "Triade de Qualidade de Sedimentos" .....	97
3.8.1 Índices de toxicidade (It e NIIt) .....	97
3.8.2 Índices de contaminação (NIc e Ic) .....	98
3.8.3 Índices da estrutura da comunidade bentônica (NIb e Ib) .....	99
3.8.4 Áreas dos triângulos formadas a partir dos índices de toxicidade, de contaminação e de bentos.....	101
4 DISCUSSÃO .....	103
4.1 Pré caracterização ecotoxicológica da área de estudo .....	103
4.2 <i>Kalliapseudes schubartii</i> em testes com sedimentos contaminados: avaliando o protocolo experimental .....	107
4.3 Avaliação da qualidade ambiental do Estuário da Lagoa dos Patos nas adjacências de Rio Grande .....	108
4.3.1 Granulometria e matéria orgânica .....	109
4.3.2 Metais pesados e hidrocarbonetos do petróleo .....	114
4.3.3 Caracterização das comunidades bentônicas e da toxicidade dos sedimentos .....	129
4.4 Triade de qualidade de sedimentos .....	140
5.CONCLUSÕES.....	145
6. BIBLIOGRAFIA .....	147
FIGURAS.....	166

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01a -	Fêmea de <i>Metamysidopsis e atlantica</i> (Crustacea: Mysidacea) .....	166
FIGURA 01b -	Macho de <i>Metamysidopsis e atlantica</i> (Crustacea: Mysidacea) .....	166
FIGURA 02 -	<i>Kalliapseudes schubartii</i> (Crustacea: Tanaidacea) (organismo adulto).....	167
FIGURA 03 -	<i>Hyalella azteca</i> (Crustacea: Amphipoda) )(superior: organismo adulto, inferior: organismo jovem) .....	167
FIGURA 04 -	Praia do Cassino em Rio Grande, RS e áreas mais propícias às coletas de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> .....	168
FIGURA 05 -	Médias mensais de temperatura e salinidade da água do mar e do número de fêmeas ovadas de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> capturadas na Praia do Cassino, Rio Grande, RS. ....	169
FIGURA 06a -	Tolerância de juvenis de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> a diferentes salinidades em temperatura de $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .....	170
FIGURA 06b -	Tolerância de juvenis de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> a diferentes salinidades em temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .....	170
FIGURA 7ab -	Especiação do Cr em função do pH .....	171
FIGURA 08 -	Localização da área de estudo na Lagoa dos Patos e sua porção estuarial no entorno de Rio Grande, RS, Brasil .....	172
FIGURA 09 -	Fontes de contaminação das águas marginais a Rio Grande, RS .....	173
FIGURA 10 -	Enquadramento dos recursos hídricos da parte sul da Lagoa dos Patos nas imediações do município de Rio Grande, RS, levando em consideração os parâmetros classificatórios listados na resolução CONAMA 20/1986 .....	174
FIGURA 11a -	Pontos de amostragem de sedimentos para caracterização ecotoxicológica preliminar efetuada durante o EIA das atividades portuárias em Rio Grande, e respectivos percentuais de sobrevivência de <i>Hyalella azteca</i> em testes de toxicidade aguda .....	175
FIGURA 11b -	Pontos de coleta de sedimento para caracterização sazonal de toxicidade, análises químicas e da estrutura da comunidade bentônica .....	176
FIGURA 12abc-	Sobrevivência de <i>H. azteca</i> e <i>K. schubartii</i> expostos a diferentes sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	177
FIGURA 13abc-	Sobrevivência de <i>H. azteca</i> e <i>K. schubartii</i> expostos a diferentes sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	177

FIGURA 14 -	Dados de pluviosidade em Rio Grande e salinidade no Estuário tomada no ponto "controle", com destaque (em vermelho e azul) para o período estudado .....	179
FIGURA 15abc-	Concentrações de metais pesados em sedimentos superficiais do Estuário da Lagoa dos Patos .....	180
FIGURA 16acb-	Concentrações de metais pesados em sedimentos superficiais do Estuário da Lagoa dos Patos .....	181
FIGURA 17abcd-	Granulometria dos sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos entre o Inverno de 1997 e o Verão de 1998 .....	182
FIGURA 18a-20b-	Representação gráfica da Tríade de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	183
FIGURA 21a-23b-	Representação gráfica da Tríade de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	184
FIGURA 24a-26b -	Representação gráfica da Tríade de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	185

## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 -	Sumário das condições de cultivo de <i>Metamysidopsis elongata atlantica</i> em laboratório .....	16
TABELA 02 -	Sumário dos procedimentos empregados na manutenção temporária de <i>K. schubartii</i> e no cultivo de <i>Hyaella azteca</i> em laboratório .....	19
TABELA 03 -	Resumo da metodologia empregada nos testes de toxicidade com metais pesados .....	21
TABELA 04 -	Toxicidade aguda de Zn para <i>M. e. atlantica</i> em diferentes temperaturas e salinidades .....	24
TABELA 05 -	Toxicidade aguda de Cu para <i>M. e. atlantica</i> em diferentes temperaturas e salinidades .....	25
TABELA 06 -	Toxicidade aguda de Cr para <i>K. schubartii</i> e <i>H. azteca</i> em diferentes salinidades .....	27
TABELA 07 -	Toxicidade aguda de Cd para <i>K. schubartii</i> e <i>H. azteca</i> em diferentes salinidades .....	28
TABELA 08 -	Comparação entre a sensibilidade de seis espécies de misidáceos a Zn em diferentes temperaturas e salinidades .....	31
TABELA 09 -	Comparação entre a sensibilidade de 4 espécies de misidáceos a Cu em diferentes temperaturas e salinidades .....	32
TABELA 10 -	Comparação entre a sensibilidade do misidáceo <i>M. e. atlantica</i> a três metais pesados encontrados nas águas do Estuário da Lagoa dos Patos e seus respectivos limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA nº 20/1986 .....	42
TABELA 11 -	Pontos de coleta de sedimento selecionados para a pré-caracterização ecotoxicológica do Estuário da Lagoa dos Patos .....	58
TABELA 12 -	Pontos selecionados para a caracterização sazonal da toxicidade de sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	63
TABELA 13 -	Procedimentos de testes de toxicidade preliminares e sazonais com sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, utilizando <i>H. azteca</i> e <i>K. schubartii</i> como organismos-teste .....	65
TABELA 14 -	Teste de toxicidade preliminar com o anfípodo <i>Hyaella azteca</i> exposto a sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande .....	75

TABELA 15 -	Sobrevivência de <i>K. schubartii</i> , variação de pH e oxigênio dissolvido em teste preliminar com dois sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos.....	77
TABELA 16 -	Sobrevivência média de <i>Hyaella azteca</i> e <i>Kalliapseudes schubartii</i> expostos a sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos no Outono e Inverno de 1997 .....	79
TABELA 17 -	Sobrevivência média de <i>Hyaella azteca</i> em sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos na Primavera de 1997 e de <i>Hyaella azteca</i> e <i>Kalliapseudes schubartii</i> em sedimentos coletados no Verão de 1998 .....	81
TABELA 18 -	Concentrações de amônia na água sobrenadante no início e ao final dos experimentos com sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	82
TABELA 19 -	Média mensal e sazonal da salinidade no Estuário, e pluviosidade sazonal registrada na área de estudo .....	84
TABELA 20 -	Concentrações em µg/g de Cd, Cr e Cu nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande .....	86
TABELA 21 -	Concentrações de Ni, Pb e Zn (em µg/g) nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande .....	88
TABELA 22 -	Percentual de carbono orgânico total (COT) na fração fina dos sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos .....	90
TABELA 23 -	Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, e algumas relações entre compostos que auxiliam na identificação de sua origem mais provável .....	92
TABELA 24 -	Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	93
TABELA 25 -	Percentagem de cada classe granulométrica na constituição dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande .....	94
TABELA 26 -	Total de espécies bentônicas coletadas no Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande entre o inverno de 1997 e o verão de 1998 .....	96
TABELA 27 -	Principais descritores da comunidade bentônica do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande durante o período estudado .....	97
TABELA 28 -	Valores médios anuais de mortalidade de <i>H. azteca</i> e <i>K. schubartii</i> obtidos em testes de toxicidade aguda com sedimentos, respectivos RTRs e RTMs utilizados para cálculo dos índices de toxicidade (It e NIt) .....	98

TABELA 29 -	Valores de <b>RTMs</b> e <b>RTRs</b> calculados à partir das concentrações médias anuais de metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos, para cálculo dos respectivos índices de contaminação ( <b>N<sub>Ic</sub></b> e <b>I<sub>c</sub></b> ) .....	99
TABELA 30 -	Valores de <b>RTMs</b> e <b>RTRs</b> , e os respectivos índices de bentos ( <b>N<sub>Ib</sub></b> e <b>I<sub>b</sub></b> ) calculados à partir dos principais descritores da comunidade bentônica no Estuário entre o período do inverno de 1997 e o verão de 1998 .....	100
TABELA 31 -	Índices de toxicidade, de contaminação e de bentos ( <b>N<sub>It</sub></b> , <b>N<sub>Ic</sub></b> , <b>N<sub>Ib</sub></b> e <b>I<sub>t</sub></b> , <b>I<sub>c</sub></b> , <b>I<sub>b</sub></b> ), e as respectivas áreas formadas pelos valores plotados de seus vetores, e a relação entre a área da figura correspondente a cada ponto amostrado (# S <sub>i</sub> ), em relação à área do controle (# S <sub>1</sub> ) .....	102
TABELA 32 -	Distribuição percentual de cascalho, areia, silte e argila, por faixa de profundidade no Estuário da Lagoa dos Patos .....	109
TABELA 33 -	Níveis metálicos de referência em sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos .....	115
TABELA 34 -	Possibilidades de combinações entre os componentes da "Tríade de Qualidade de Sedimentos" .....	142

## RESUMO

ZAMBONI, A.J. (2000) *Caracterização ecotoxicológica do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, RS: fundamentos e técnicas*. São Carlos, 2000. 193p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

A Ecotoxicologia conduz ao exercício da multidisciplinaridade, como um meio de integrar observações segmentadas e trazer à luz abordagens objetivas mas não menos ricas em dados realísticos sobre a questão da poluição ambiental. O presente estudo explora certos fundamentos de sua aplicação como a seleção de novos organismos-teste ecologicamente representativos dos ambientes marinhos e estuarinos do sul do Brasil, e partindo de um problema real e urgente, a poluição do Estuário da Lagoa dos Patos nas adjacências de Rio Grande, RS, propõe uma técnica integrada de diagnóstico de qualidade para este ecossistema. O misidáceo *Metamysidopsis elongata atlantica* e o tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii* foram investigados quanto suas potencialidades para uso em testes de toxicidade com amostras líquidas e sedimentos, e quanto à sua sensibilidade a metais pesados sob diferentes condições de salinidade e temperatura, mostrando-se muito adequados para a finalidade proposta. Num segundo momento, à partir de uma caracterização toxicológica preliminar e do levantamento de dados ambientais pretéritos, entre o Outono de 1997 e o Verão de 1998, foi aplicada uma metodologia que reuniu testes de toxicidade aguda de sedimentos com *K. schubartii* e o anfípodo *H. azteca*, análises químicas de contaminantes como metais pesados e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos do petróleo além da caracterização da comunidade bentônica em 10 pontos localizados ao redor de Rio Grande sob impacto de diferentes fontes contaminantes. Os resultados foram integrados e um diagnóstico foi gerado segundo a metodologia da “Tríade de Qualidade de Sedimentos”, que apontou locais fortemente impactados por atividades antropogênicas e com grande contaminação por metais pesados, nutrientes e hidrocarbonetos. Alterações na estrutura das comunidades bentônicas e toxicidade dos sedimentos também foram associadas a esses fatores.

Palavras-chave: Ecotoxicologia, poluição, estuário, testes de toxicidade, *Metamysidopsis elongata atlantica*, *Kalliapseudes schubartii*, *Hyalella azteca*, metais pesados, hidrocarbonetos do petróleo, Tríade de Qualidade de Sedimentos

## ABSTRACT

ZAMBONI, A.J. (2000). *Ecotoxicological characterization of the Patos Lagoon Estuary around Rio Grande, RS: fundamentals and techniques*. São Carlos, 2000. 193p. Tese (Doutorado)– Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Ecotoxicology, leads to the exercise of multidisciplinary, as a way to integrate segmented observations and to bring to the light objective insights, but still rich in realistic data on the subject of environmental pollution. The present study explores certain foundations of its application as the selection of new test-organisms ecologically representative of the marine and estuarine environments of southern Brazil and, starting from a real and urgent problem, the pollution of the Patos Lagoon Estuary in the neighborhood of Rio Grande, RS, proposes an integrated technique of quality diagnosis for this aquatic ecosystem. The mysid crustacean *Metamysidopsis elongata atlantica* and the tanaid *Kalliapseudes schubartii* were investigated as their potential for use in toxicity tests with liquid samples and sediments, and with relationship to its sensitivity to heavy metals under different salinity and temperature conditions, being shown to be very adequate for the purpose. In a second instance, starting from a preliminary toxicological characterization and from bibliographic searches for previous environmental data, between the Autumn of 1997 and the Summer of 1998, it was applied a methodology that gathered tests of acute toxicity of sediments with *K. schubartii* and the amphipod *H. azteca*, chemical analyses of pollutants as heavy metals and aliphatic and aromatic hydrocarbons of petroleum and the characterization of the benthic community in 10 points located around Rio Grande, under impact of different polluting sources. The results were integrated and a diagnosis was generated according to the "Sediments Quality Triad" methodology, that pointed to areas heavily impacted by anthropogenic activities and with great contamination for heavy metals, nutrients and petroleum hydrocarbons. Alterations in the benthos and toxicity of the sediments were also associated to those factors.

Keywords: Pollution, toxicity tests, estuary, *Metamysidopsis elongata atlantica*, *Kalliapseudes schubartii*, *Hyaella azteca*, heavy metals, petroleum hydrocarbons, Sediment Quality Triad

## PRÓLOGO

Muito já se discorreu sobre Ecotoxicologia e particularmente, sobre uma de suas vertentes, a Toxicologia Aquática. Trata-se de uma ciência que ainda que surgida em época relativamente recente, tem encontrado em nossos dias, aplicações e perspectivas que superam enormemente aquelas da era dos chamados “bioensaios em frascos de conserva”, ocorrida no pós-guerra nos anos 50. Esse foi somente um dos “eventos” que marcaram o estabelecimento dessa ciência multidisciplinar que realmente veio a firmar-se como tal nos últimos 25 anos, ao estabelecerem-se programas efetivos de treinamento, além de estudos em universidades e outras instituições de pesquisa e controle ambiental que representaram avanços significativos para sua aplicação (RAND *et al.*, 1995).

Com a mesma rapidez que se deu sua evolução, cresceu o número de cientistas que emprestaram seu “dom” para conceitualizá-la, incluindo-a no rol das Ciências do Ambiente, e conferindo-lhe um rótulo tão genérico quanto a procedência de seus “biógrafos”. Para RAND *et al.* (1995), por exemplo, Toxicologia Aquática é o estudo dos efeitos de produtos químicos de origem natural ou antropogênica sobre organismos aquáticos em vários níveis de organização, desde o subcelular, até uma comunidade ou ecossistema. Segundo os autores, ela trata de efeitos que podem provocar mudanças tanto positivas quanto negativas das circunstâncias existentes num dado momento, mas enfoca principalmente as modificações que são consideradas adversas, e que deveriam cessar assim que a exposição aos agentes tóxicos terminasse. Portanto, Toxicologia Aquática seria, em sua essência, um ramo multidisciplinar da Ecotoxicologia e, em sua prática, uma ciência eminentemente interdisciplinar.

Definições à parte, é certo que um de seus maiores méritos foi trazer à luz uma releitura de conceitos como contaminação e poluição, que sempre foram tratados de forma estanque pela Química, Geologia, Física e pela própria Biologia. Hoje, graças à Ecotoxicologia, abordagens integradas dos efeitos de poluentes cujos ciclos físicos e biogeoquímicos já foram dissecados individualmente, levam em consideração parâmetros abióticos concomitantemente à medidas biológicas, fazendo com que sua importância cresça graças ao amplo repertório de respostas oferecidas pelo seu principal instrumento, os testes de toxicidade.

Realizados em laboratório ou diretamente em campo, eles podem encerrar desde o princípio mais básico das curvas “dose-resposta” e observação de modificações comportamentais, fisiológicas e letalidade, até enfoques mais sofisticados como alterações bioquímicas, genéticas ou teratogênicas. Podem ainda ser realizados com água, sedimentos, efluentes, produtos químicos puros e com indivíduos, populações ou comunidades animais e vegetais como um todo, buscando sempre as respostas mais rápidas, precisas, de fácil interpretação e que sejam correlacionáveis com outros meios de avaliação ambiental.

Contudo, mesmo que avanços tecnológicos em termos de equipamentos, novas drogas, materiais e “kits” comerciais favoreçam a expansão dos bioensaios, eles só são realmente efetivos quando seu principal fundamento, a seleção do material biológico, um dos temas explorados nessa tese, é executado criteriosamente.

Por volta de 1977, uma iniciativa pioneira da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo), introduziu os estudos em Ecotoxicologia Aquática no Brasil. Naquele momento, ênfase foi dada à padronização e implantação de bioensaios de toxicidade com peixes de água doce (CETESB, 1996), e desde então, expandiram-se e consagraram-se estudos com vários outros organismos como cladóceros, anfípodos e microalgas dulcícolas em programas de monitoramento de efluentes industriais lançados a corpos hídricos continentais.

Quanto aos organismos marinhos, embriões de ostra já eram utilizados no início dos anos 80 para monitorar qualidade de água da Baía de Aratú (BA) (NASCIMENTO, 1982), e entre 1987 e 1993, a CETESB inicia uma nova investida, agora na seleção e implantação de metodologias com espécies do litoral de São Paulo, apoiando estudos que seriam conclusivos por mostrarem a adequabilidade de testes de toxicidade com ouriços do mar (NIPPER *et al.*, 1990 a,b; 1991, 1993a; PRÓSPERI, 1993; ZAMBONI, 1993, 1995, 1997), copépodos (NIPPER *et al.*, 1990b; 1991, 1993b; REYNIER *et al.*, 1993), anfípodos (MELO & NIPPER 1991; MELO, 1993), e misidáceos, cujas pesquisas estão devidamente referenciadas no Capítulo 1.

Ocorre porém, que várias espécies marinhas passaram a ser utilizadas inclusive para avaliar toxicidade de amostras ambientais e despejos em estuários, gerando respostas, que ao serem interpretadas revestiam-se de certas limitações, pois os efluentes, água do ambiente ou água intersticial de sedimento necessitavam ser diluídos até alcançarem a salinidade suportada pelos animais, o que, via de regra, descaracterizava a constituição original das amostras e

desconsiderava as condições vigentes no ambiente receptor. Essa questão já houvera sido elemento de discussão de PRÓSPERI *et al.* (1992) e PRÓSPERI (1993), estudos que ainda que não propusessem novos organismos-teste estenoalinos, discutiam quais, entre as metodologias mais comuns com espécies eurialinas, eram, até aquele momento, as mais adequadas para avaliação de despejos nesses ambientes.

Posto isso, fazia-se urgente a seleção de um ou mais organismos-teste caracteristicamente estuarinos e/ou marinhos que suportassem variações naturais de salinidade, e fossem capazes de fornecer uma resposta coerente com a toxicidade potencial de produtos antrópicos. Isso viria a eliminar duas dificuldades: a primeira seria a já citada não descaracterização da amostra, e a outra seria a possibilidade de termos material biológico para bioensaios sempre disponível para monitorar zonas de transição extremamente dinâmicas como os estuários.

Até como meio de transpor tais obstáculos e enriquecer a pesquisa, veio somar-se aqui o estudo da influência da temperatura associada à salinidade, como alteradoras da sensibilidade de microcrustáceos a alguns metais pesados encontrados em muitos estuários brasileiros poluídos.

Dentro do contexto exposto e levando-se em consideração fundamentos capitais a serem seguidos para uma boa seleção de espécies-teste, o misidáceo *Metamysidopsis elongata atlantica* (Zimmer, 1918) e o tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii* (Mañé-Garzon, 1949), foram, entre os diferentes grupos investigados na região marinha adjacente e no próprio Estuário da Lagoa dos Patos, os organismos que despertaram maior interesse.

Desse modo, o Capítulo 1 desta Tese tem o objetivo de fazer uma análise crítica sobre as reais possibilidades das duas espécies, baseando-se em conceitos seletivos teóricos e resultados práticos de testes de toxicidade aguda com metais pesados como “substâncias de referência” e amostras ambientais, e se possível, buscar nesses resultados elementos que sirvam de crítica à legislação ambiental brasileira sobre os níveis máximos permitidos para alguns metais pesados em águas estuarinas e marinhas temperadas.

O segundo capítulo, ainda que relacionado ao primeiro, conduz a uma visão eminentemente prática dos bioensaios enquanto forma de caracterizar a qualidade de um ecossistema. No presente caso, isso foi feito aplicando o conceito da “Tríade de Qualidade de Sedimentos-TQS” introduzido por LONG & CHAPMAN (1985), que visa

demonstrar o nível de degradação do ambiente e suas possíveis causas, integrando medidas ecotoxicológicas, análises químicas e alterações na estrutura das comunidades bentônicas.

Essa abordagem foi utilizada pela primeira vez no Brasil também pela CETESB (CETESB, 1996), na avaliação do “complexo” da Represa Billings em São Paulo, onde a TQS serviu como um apoio para melhor interpretar dados pretéritos e gerar um diagnóstico a respeito do estado de qualidade daquele reservatório. Agora, nessa que se pode considerar uma estréia da TQS para caracterizar ambientes costeiros no país, foram aplicados testes de toxicidade com o anfípodo *Hyalella azteca*, organismo utilizado mundialmente com essa finalidade, e com próprio tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii*. Foram ainda levantados os principais descritores que caracterizam a comunidade bentônica e analisados poluentes orgânicos e inorgânicos nos sedimentos estuarinos impactados em Rio Grande, RS.

A seleção da área de estudo no Estuário da Lagoa dos Patos, especificamente as adjacências da cidade de Rio Grande, deu-se em função de ser um ambiente sabidamente poluído por muitas fontes já caracterizadas, com um acúmulo considerável de dados sobre a ecologia, hidrodinâmica, geoquímica e hidroquímica, e que contava também com uma infraestrutura de pesquisa na Fundação Universidade do Rio Grande que favorecia projetos multidisciplinares.

Tomando como tônica a interdisciplinaridade pregada pelo Curso de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental da EESC-USP, no cerne desta Tese está, portanto, a tentativa de demonstrar os passos para selecionar “organismos-teste” e, partindo de um problema real e urgente, a poluição no Estuário da Lagoa dos Patos, propor uma metodologia que integre três das formas mais eficientes para conhecer as interações dos contaminantes no sedimento e fazer uma interpretação realística e atual de sua qualidade. É, portanto, uma tarefa que alia o respeito aos princípios e conceitos teóricos da Ecotoxicologia, e busca na aplicação prática dos mesmos, ratificar seu uso como uma das estratégias possíveis para avaliação e controle de qualidade de ambientes marinhos e estuarinos.

## CAPÍTULO I

### SELEÇÃO DE ESPÉCIES -TESTE

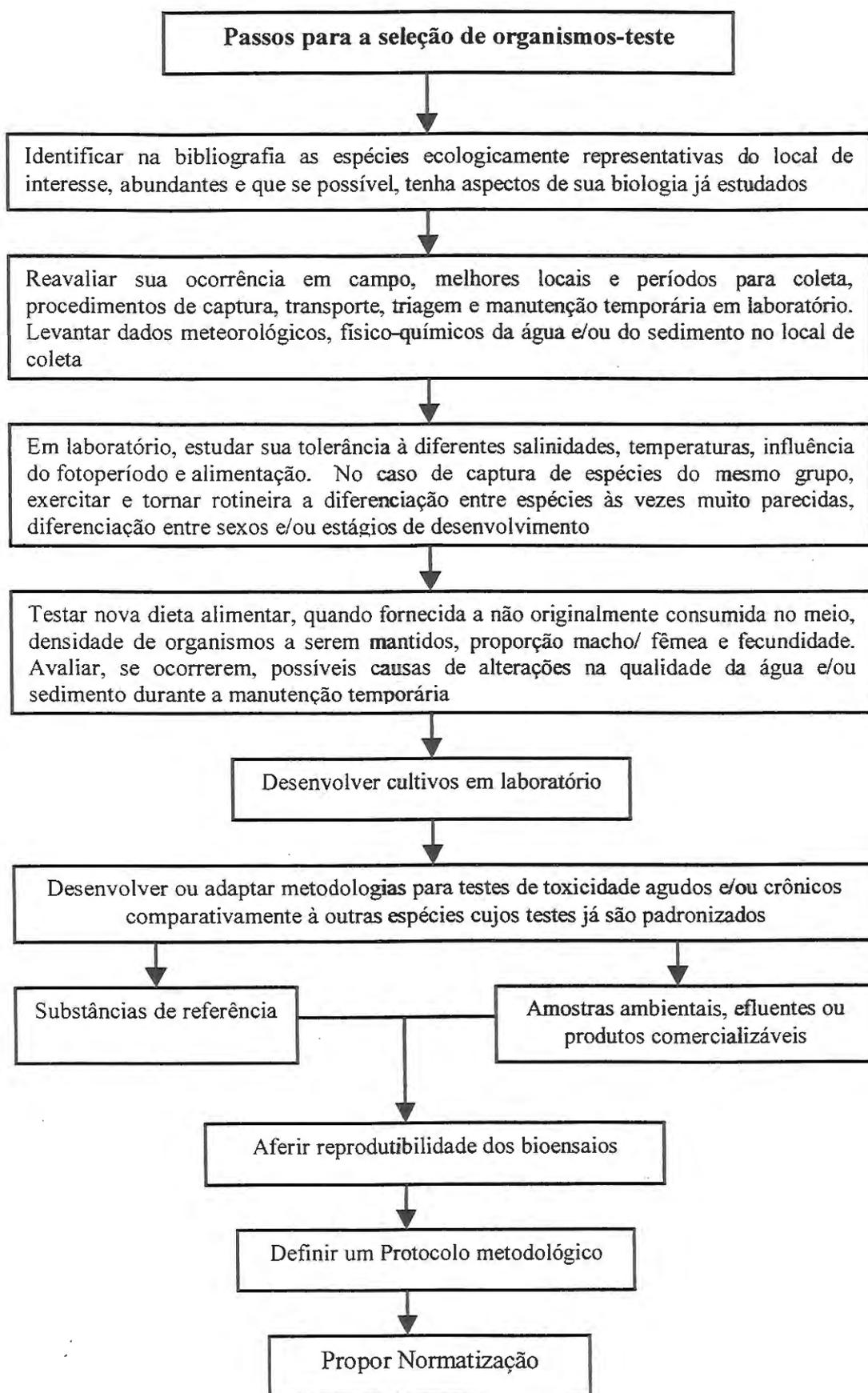
#### 1. INTRODUÇÃO

Neste primeiro capítulo apresenta-se um fundamento capital dos estudos ecotoxicológicos que têm nos testes de toxicidade seu principal recurso metodológico. A concepção e desenvolvimento de pesquisas que valem-se desse recurso requerem uma seleção criteriosa de seu mais importante componente, o organismo-teste, que é, em última instância, o “veículo” para a obtenção das respostas que validarão as hipóteses formuladas.

Questões levantadas no Prólogo, principalmente sobre a necessidade de selecionar espécie estenoalinas ou mesmo eurialinas que suportem variações significativas de salinidade para avaliações de ambientes estuariais, são aqui, um ponto-chave. Contudo, escolher organismos com essa finalidade não resume-se apenas no simples desejo de fazê-lo, ou estudar se os mesmos são ou não tolerantes a diferentes salinidades e temperaturas.

É um processo que requer que atentemos antes para pontos básicos como pesquisar organismos que sejam abundantes e ocorram continuamente na região de estudo. Dar preferência a espécies nativas e ecologicamente representativas do ambiente passível de receber despejos, e/ou buscá-las entre grupos recreacional e/ou comercialmente importantes e optar por grupos de fácil coleta, manutenção e cultivo em laboratório que favoreçam o desenvolvimento de testes de toxicidade agudos e crônicos. É importante ainda que se tenha um bom “background” a seu respeito, por exemplo, do conhecimento de sua fisiologia, genética ou comportamento, além da sensibilidade de outras espécies do mesmo grupo a diferentes contaminantes (RAND *et al.*, 1995).

Configura-se assim a hipótese de que as etapas mostradas no fluxograma a seguir, possam conduzir ao misidáceo *Metamysidopsis elongata atlantica* e ao tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii*, como espécies de grande potencial para bioensaios com amostras líquidas e sedimentos em suas diferentes fases.



Várias pesquisas sobre espécies do Estuário da Lagoa dos Patos e região marinha adjacente, sobretudo aquelas geradas na Fundação Universidade Federal de Rio Grande (FURG), revelam grupos de importância ecológica e/ou econômica, como peixes, moluscos, crustáceos decápodes e peneídeos. Mas a quase totalidade desses estudos trata de aspectos biológicos e ecológicos e reforçam a importância de proteção dessas espécies para a exploração pesqueira ou aqüicultura, resumindo-se a pouco mais que uma dezena, as publicações que se dedicam exclusivamente a enfoques toxicológicos em algum nível.

Um dos primeiros registros dessa modalidade de estudo na região está em DE LA REZA (1983), que testou *Jenynsia lineata* (peixe da família ANABLEPIDAE, vulgarmente chamado “barrigudinho”), como possível indicador biológico para mercúrio em estuários, através de amostragens em campo e testes em laboratório. O autor observou diferentes padrões de bioacumulação entre machos e fêmeas, sendo que durante exposições prolongadas a 2 ppb de Hg, verificou efeitos sub-letais como fechamento completo do espaço interlamelar das brânquias e intensa vacuolização do tecido hepático.

Mais recentemente, o potencial de cultivo de Tainha (*Mugil platanus*) tanto em água doce quanto salina, motivaram a realização de vários experimentos para estudar a toxicidade de nitrito (WASIELESKY *et al.*, 1992), amônia (MIRANDA FILHO *et al.*, 1995) e tiosulfato de sódio CASTELLO *et al.* (1995), sobre seus alevinos. Os dois primeiros estudos mostraram tratar-se de uma espécie muito resistente a nitrito e amônia, enquanto o terceiro mostrou que tiosulfato pode ser empregado como uma técnica alternativa e mais rápida para a eliminação de cloro da água para cultivo, substância que em certas concentrações pode causar mortalidade aos alevinos. FERREIRA *et al.* (1995), sugeriu que o banho em formalina com concentração entre 170 a 250 ppm, pode ser eficiente no combate a ectoparasitas sem representar uma toxicidade aguda significativa.

Merecem registro também os resultados obtidos por PHONLOR *et al.* (1992), que alertam para diferentes espécies de “peixe-rei” como promissoras para uso em testes de toxicidade em ambientes límnicos, estuarinos e marinhos, e estudos sobre a tolerância do “linguado” (*Paralichthys orbignyanus*) a diferentes parâmetros físico-químicos incluindo compostos nitrogenados (WASIELESKY, 1994; BIANCHINI *et al.*, 1996).

Quanto aos moluscos, FURLEY (1993), valendo-se da já reconhecida adequação desse grupo como bioindicadores de poluição e de conhecimentos prévios sobre a influência de

fatores abióticos e bióticos na acumulação de metais pelo mexilhão *Perna perna*, empregou-o como biomonitor da presença de Cd, Pb, Zn, Cu e Mn na costa gaúcha, incluindo pontos próximos e na própria desembocadura da Lagoa dos Patos . A pesquisa mostrou que apenas a flutuação sazonal das concentrações de Cu foi influenciada pela temperatura, ao passo que variações de pH não tiveram correlação com a bioacumulação de nenhum dos metais estudados, assim, a autora concluiu que os locais amostrados podiam ser considerados como “naturais” ou “levemente” contaminados, e entre esses últimos estava a desembocadura da Lagoa dos Patos.

Os crustáceos decápodes, também estão entre os grupos com grande representatividade ecológica no referido Estuário, onde ocorrem, por exemplo, grandes populações de *Chasmagnatus granulata* associadas aos seus marismas (CAPÍTOLI *et al*, 1978).

Além de destacado elo na cadeia alimentar, o hábito desta espécie cavadora de tocas facilita a erosão e as trocas do material orgânico do sedimento com o meio estuarial (D'INCAO, 1991), enquanto alimentando-se de talófitas terrestres, pode funcionar como um vetor de transferência de energia do continente para o meio estuarial (RODRIGUEZ, 1991). Essas e outras características são exaustivamente ressaltadas para justificar vários estudos que discorrem sobre sua eco-fisiologia (SANTOS *et al*, 1987; SCHIMITT & SANTOS, 1993a,b; D'INCAO *et al*, 1992; NERY & SANTOS, 1993, SCHIMITT & MIRANDA, 1994; CASTILHO *et al.*, 1996).

Autores como REBELO (1996), CASTILHO & BIANCHINI (1997) e CASTILHO *et al.* (1998), deram um caráter ecotoxicológico às suas pesquisas com *C. granulata*, uma vez que o primeiro discorreu sobre os efeitos letais e sub-letais da amônia em diferentes salinidades, concluindo que os mesmos são bastante resistentes a esse composto tóxico; enquanto os últimos, investigaram os efeitos do zinco sobre sua capacidade osmorregulatória.

Espécies economicamente explotáveis estão, via de regra, entre as de maior interesse para uso em estudos ecotoxicológicos, e crustáceos peneídeos como o “camarão rosa” *Penaeus paulensis*, recurso pesqueiro bastante importante da costa Sul e Sudeste brasileira, não foge à regra. O interesse pelo seu cultivo em laboratório quer para estudar sua biologia ou larvicultura, passam indubitavelmente pelo conhecimento de fatores que interferem no sucesso dessa atividade. Vários pesquisadores portanto, têm se dedicado a estudar a ação deletéria aguda e crônica de compostos nitrogenados, sobre os diferentes estágios de vida deste

camarão (OSTRENSKY *et al.*, 1992a; WASIELESKY *et al.*, 1994, OSTRENSKY & WASIELESKY, 1995; MIRANDA FILHO, 1997).

Outrossim, mesmo que não sendo economicamente interessante, o crustáceo *Balanus improvisus* também foi estudado por BAUMGARTEN (1987) e BAUMGARTEN & NIENCHESKI (1990), como bioindicador da presença de Pb, Cu e Mn no Estuário da Lagoa dos Patos.

O retrospecto bibliográfico já indicava grande probabilidade de estar entre os crustáceos o(s) organismo(s) mais promissores para a finalidade original deste projeto, no entanto, os resultados da maioria dos estudos citados revelavam que as espécies mais estudadas na região não se mostravam vantajosas quanto à sensibilidade a tóxicos específicos. Isto é evidente, e não surpreende, em SCHIMITT & SANTOS (1993a), por exemplo, que ao comparar a sensibilidade entre pós-larvas de *P. paulensis* e misidáceos a metais pesados, concluiu ser esse último grupo bem mais sensível.

Com um grande número de espécies descritas (cerca de 780) (MAUCLINE, 1980), os misidáceos têm na sensibilidade, na facilidade de coleta, manuseio e cultivo em laboratório, no desenvolvimento direto e ciclo de vida curto (LUSSIER *et al.*, 1988; WEBER, 1991), vantagens que tornam indiscutível a opção pelo seu uso em testes de toxicidade. Prova disto é o grande número de protocolos de testes já definidos e adotados sobretudo nos EUA, e estudos muito importantes com espécies da costa brasileira citados a seguir.

Á luz das perspectivas que o uso de misidáceos trazia neste campo, as pesquisas de NIPPER *et al.* (1990, 1991), já abordavam aspectos da biologia de *Mysidopsis juniae* como alimentação, ciclo de vida e sensibilidade a substâncias de referência como DSS e Zn, e contribuíram inclusive para gerar norma técnica recomendada para testes de toxicidade aguda com a espécie (CETESB, 1992, NIPPER *et al.*, 1993b). Contudo, deve-se reconhecer o pioneirismo e recomendar a leitura de BADARÓ-PEDROSO (1993), que traz uma ampla revisão dos estudos com esse peracarida até aquele ano, além de acrescentar elementos importantes como a obtenção de respostas sub-letais em testes de toxicidade crônicos de curta duração com substâncias químicas, amostras de água e efluentes colhidos no Canal de São Sebastião, SP.

*Mysidopsis juniae*, viria a ser explorado também por PRÓSPERI (1993), onde a autora, já citada no Prólogo, buscou selecionar entre as espécies-teste então disponíveis, a(s) mais adequada(s), para monitoramento de toxicidade de efluentes lançados em ambientes estuarinos no Estado de São Paulo; ao passo que REYNIER *et al.* (1993), BADARÓ-PEDROSO (1999), empregaram-na para avaliar a toxicidade de efluentes derivados exclusivamente da produção de petróleo.

É inegável também uma notória influência das pesquisas anteriormente citadas, sobretudo as primeiras, em REYNIER (1996), REYNIER & ROCHA (no prelo) e PHAN *et al.* (1994), que adaptaram tais técnicas para outras espécies de misidáceos como *Mysidium gracile* e *Promysis atlantica*, em testes com amostras colhidas no ambiente, efluentes e hidrocarbonetos isolados.

Mas o que dizer sobre *Metamysidopsis elongata atlantica* ?

Além das inúmeras justificativas encontradas na bibliografia especializada, para usar misidáceos em testes de toxicidade, o que chamou à atenção para a espécie foram: a) a necessidade de acrescentar mais organismos-teste ao rol dos hoje disponíveis, especialmente de ambientes subtropicais, b) sua abundância e importância ecológica e c) seu potencial para testes em salinidades intermediárias como as encontradas na porção estuarial da Lagoa dos Patos.

Trata-se de um crustáceo do zooplâncton marinho que pode fazer parte do suprabentos de praias arenosas bastante dinâmicas, vivendo em sua zona de arrebentação, ou mesmo em estuários (FIGURAS 1a,1b). Já foi observado abundantemente na primavera e no verão na Praia do Cassino em Rio Grande, RS (BERSANO, 1994; BERSANO & MONTÚ, 1995), porém, sua distribuição geográfica parece ser ampla, pois em termos de costa brasileira tem ocorrência registrada no litoral de Cananéia, SP (ALMEIDA PRADO, 1974; TARARAN *et al.*, 1996), existindo ainda registros na Costa do Pacífico, no litoral californiano (CLUTTER, 1969).

Quanto aos fatores físico-químicos que influenciam a ocorrência de *M. e. atlantica*, BERSANO (1994), registrou-a ao longo da Praia do Cassino em águas com salinidade entre 28 e 36, e temperatura entre 19 e 25 °C, enquanto GLOEDEN & MONTÚ (1995), observaram a espécie formando densas populações em águas no interior do Estuário da Lagoa dos Patos com salinidades entre 10 e 17. TARARAN (1996), também confirmou a presença da espécie entre as de maior biomassa e densidade do suprabentos da região lagunar estuarina de Cananéia.

Pode-se dizer então que em um primeiro momento, foram as características ecológicas de *M. e. atlantica* que conduziram-nos a explorar aspectos de sua biologia que viessem a favorecer seu cultivo em laboratório, já descritos em ZAMBONI & GAMA (1996) e GAMA & ZAMBONI (1999), e que deram suporte para o planejamento de experimentos que aferissem sua qualidade como organismo-teste.

Outra espécie que se destacou no levantamento bibliográfico foi o tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii* (FIGURA 2), tanto pela sua ecologia quanto pela carência em disponibilizar novos grupos para testar sedimentos. Nesse particular, viam-se nesta espécie três possíveis vantagens: **a)** sua grande representatividade ecológica e abundância; **b)** ser uma espécie que suporta naturalmente grandes variações de salinidade e **c)** passa a totalidade do seu ciclo de vida enterrada no sedimento.

Bentônico, tubícola, tal tanaidáceo está entre as espécies mais comumente encontradas nos ambientes estuarinos da costa sul-sudeste brasileira, distribuindo-se desde o sul, na desembocadura do Rio da Prata (Uruguai), até o norte, na Ilha Grande (Angra dos Reis, RJ), (ALMEIDA, 1994). Entretanto, sua ocorrência não parece limitar-se somente a ambientes mixoalinos, pois LEITE (1995) e LEITE & LEITE (1997), tem estudado sua bio-ecologia em ambiente eurialino no litoral norte de São Paulo.

No Estuário da Lagoa dos Patos especificamente, diversos estudos revelam a predominância de *Kalliapseudes schubartii* entre o macrobentos de menor mobilidade caracterizando-se nos níveis inferiores do infralitoral, na borda dos canais mais profundos e na parte central de enseadas protegidas (CAPITOLI *et al.*, 1978; BEMVENUTI *et al.*, 1978). É um importante componente da comunidade associada às pradarias de *Ruppia*, o que é um fato incomum, uma vez que, em outros locais esse grupo não é predominante nos substratos cobertos por fanerógamas. Sua ocorrência durante todo o ano, por certo está relacionada a encontrar refúgio nessas pradarias especialmente durante seus picos de reprodução, desde o verão até o início do outono (ASMUS, 1984).

Uma estreita relação entre as características do sedimento e sua distribuição foi recentemente ratificada em estudo experimental feito por ROSA-FILHO & BEMVENUTI (1998), que correlaciona o sucesso do recrutamento à presença de fundos moles que favoreçam

o enterramento de juvenis, uma vez que a espécie tem por estratégia de refúgio cavar tubos em “U” até 15 cm quando adultos, e em pequenas profundidade quando jovens (ASMUS, 1984).

Tem ainda relevância notável na cadeia trófica do ambiente em questão, pois faz parte da dieta de muitos peixes como *Micropogonias furnieri* e *Odontestes bonariensis* e crustáceos como *Penaeus paulensis* e *Callinectes sapidus*; que são espécies de elevada importância econômica pelo seu uso para consumo humano (CAPITOLI *et al.*, 1978). Ainda quanto sua ecologia e biologia FONSECA (1998), concluiu que a espécie tem crescimento populacional rápido e longevidade média variando entre 8 a 12 meses, que apresenta dimorfismo sexual no 2º par de pereópodos, e que tal dimorfismo caracteriza a existência de três tipos de machos (1, 2 e 3), sendo os terceiros, os reprodutivos. Dado o rigor desse estudo, chama à atenção ainda o fato de, mesmo sendo comum em tanaidáceos, não ter sido encontrada nenhuma prova conclusiva de reversão sexual nessa espécie.

Mesmo que em CETESB (1990), tentativas preliminares de cultivo de *K. schubartii* em laboratório se mostrassem mal sucedidas, suas características bio-ecológicas de total dependência com o sedimento, a água e com os contaminantes contidos nesses compartimentos, foram determinantes na avaliação de seu potencial para testes de toxicidade.

Feito o que pode-se considerar uma pré-seleção das espécies de interesse, os demais procedimentos sugeridos no fluxograma anterior também seriam aplicados às mesmas, como por exemplo, valer-se dos aspectos já conhecidos de sua bio-ecologia para estimar os melhores períodos para coletas em campo e testar procedimentos de triagem e manutenção em laboratório. Também viriam a ser essenciais a realização de testes para averiguar sua tolerância a diferentes temperaturas, salinidades e alimentação adequada, sobretudo porque, em última instância, o objetivo é que tais organismos possam vir a ser cultivados e utilizados em testes com salinidades intermediárias.

Mesmo que em alguns casos o cultivo de organismos em laboratório não seja considerado um procedimento essencial, ele pode enriquecer e facilitar sobremaneira os estudos, pois além da pronta disponibilidade, pode-se testar lotes de animais mais homogêaneamente selecionados quanto à idade, tamanho, sexo, estado fértil e até geneticamente.

Nesse sentido, é interessante que técnicas de cultivo novas ou já conhecidas sejam aplicadas aos organismos, mesmo porque, existe a possibilidade de uma interrupção temporária

de sua ocorrência em campo, queda no recrutamento ou que surjam situações emergenciais onde sejam necessários estudos ecotoxicológicos não previamente programados, como foi o caso do acidente com o Navio “BAHAMAS” (ZAMBONI *et al*, 1998).

Por fim, o pesquisador deve adaptar protocolos de testes de toxicidade agudos e/ou crônicos já padronizados ou propor novos procedimentos que explorem diferentes “end-points”, para aferir, através de substâncias de referência a sensibilidade dos tais organismos pré-escolhidos. Aliás, deve-se lembrar que um dos pré requisitos para tal seleção é que os organismos pertençam a grupos sabidamente sensíveis a tóxicos específicos, inclusive permitindo comparações entre diferentes grupos.

Nesse estágio do presente estudo, ao referirmo-nos às possibilidades do uso de *K. schubartii*, passa-se a considerar um novo componente: um organismo que servisse a um primeiro balizamento à sua utilização, dado que a bibliografia não reporta a outras espécies de tanaidáceos que tivessem sido estudadas com esse fim.

Assim, num primeiro momento, foram sugeridos testes de toxicidade com *H. azteca* (FIGURA 3), em paralelo aos de *K. schubartii* expostos às mesmas substâncias de referências, até que novas espécies de tanaidáceos ou outras ecologicamente mais similares fossem testadas. Como mostra o Capítulo 2, a opção pelo anfípodo justificou-se também pelo seu uso para testar a qualidade de sedimentos e gerar o Índice de Toxicidade utilizado na “Triade de Qualidade de Sedimentos”.

Portanto, seguindo a seqüência proposta no fluxograma, seja em relação aos tanaidáceos, anfípodos ou misidáceos, deve-se executar repetições dos testes com os tóxicos chamados “de referência”, visando atestar não só a já dita sensibilidade e homogeneidade dos lotes cultivados ou coletados diretamente em campo, mas também a qualidade operacional expressa pela repetibilidade das respostas obtidas ao longo do tempo. E por fim, como resultante do domínio da metodologia, definir e documentá-la através de um protocolo padrão para testes com o organismo de interesse e sugerir sua normatização.

Com maior ou menor grau de refinamento, essa seqüência de etapas teoricamente apresentadas e em sua grande parte aplicadas na prática, formam o “caminho da pedras” para escolher de um bom organismo para testes de toxicidade, restando-nos agora avaliar através dos

resultados aqui obtidos, se *M. e atlantica* e *K. schubartii* realmente podem ser utilizadas para tanto.

### 1.1. Objetivos específicos do Capítulo 1

- Com base nos principais fundamentos e critérios de seleção, avaliar a adequabilidade de *Metamysidopsis elongata atlantica* e *Kalliapseudes schubartii* como organismos-teste potenciais para avaliar toxicidade de amostras ambientais ou contaminantes lançados aos ecossistemas estuarinos em especial no Estuário da Lagoa dos Patos, RS.
- Conhecer o efeito simultâneo da temperatura e salinidade sobre a toxicidade aguda de Zn e Cu e Pb para *Metamysidopsis e. atlantica*.
- Avaliar a sensibilidade de *Kalliapseudes schubartii* comparativamente a do anfípodo *Hyalella azteca* a Cr e Cd durante exposições agudas aos metais em diferentes salinidades.
- Selecionar, entre os metais pesados Zn, Cu, Cr e Cd, as melhores substâncias de referência para testes de toxicidade com o misidáceo e o tanaidáceo citados.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Espécies utilizadas

#### 2.1.1. *Metamysidopsis elongata atlantica* Bacescu, 1968 (Crustacea:Mysidacea)

##### 2.1.1.1. Coleta em campo, triagem e manutenção em laboratório

No presente estudo, organismos foram coletados na Praia do Cassino, em Rio Grande (FIGURA 4), na zona de arrebentação entre 1,0 e 1,5m de profundidade, por meio de arrastos paralelos à linha de praia com duração de 3 minutos cada, utilizando-se rede de plâncton com boca de 50 cm de diâmetro e malha de 300  $\mu\text{m}$ . Em todos os episódios de coleta, que podiam ser semanais ou quinzenais dependendo da necessidade de incrementar as culturas, foi registrada a temperatura e a salinidade da água no local, visando apenas a correlação desses parâmetros com a ocorrência de fêmeas férteis, e ajustar as condições laboratoriais de cultivo ao ótimo da espécie no ambiente.

Uma vez coletado, o material foi acondicionado em baldes plásticos contendo água do local e imediatamente transportado para o laboratório de cultivo onde efetuou-se a triagem manual do número de fêmeas em estado fértil; que foram então contadas e mantidas separadas dos demais organismos até o nascimento dos jovens que seriam utilizados em bioensaios ou para iniciar os cultivos.

##### 2.1.1.2. Testes para avaliação da tolerância a diferentes temperaturas e salinidades

Previamente ao estabelecimento das culturas, foram efetuados testes para avaliar a tolerância de *Metamysidopsis elongata atlantica* aos dois parâmetros. Tais experimentos reproduziram as “condições-controle” de um teste agudo de 96h, estático, em temperaturas de 20 e 25 $\pm$ 1C° e uma faixa de salinidade que incluiu os limites máximos e mínimos, onde os organismos foram encontrados no Estuário e na Praia do Cassino (entre 10 e 35, respectivamente). Para cada experimento foram preparadas 3 réplicas contendo 200ml de água com diferentes “salinidades-teste” (FIGURAS 6a, 6b) e 10 organismos com idade entre 2 e 5 dias. Os organismos mortos foram contados e retirados diariamente, sendo aos sobreviventes, fornecida *Artemia sp* recém eclodida como alimento (TABELA 1).

### 2.1.1.3. Cultivo em laboratório

A metodologia de cultivo aplicada, descrita em detalhes em GAMA & ZAMBONI (1999) está resumida na Tabela 1 e foi uma adequação dos respectivos métodos de manutenção e cultivo utilizados por BADARÓ-PEDROSO (1993) e PRÓSPERI & BURATINI (1994) para a espécie da costa brasileira *Mysidopsis juniae*, além de outros procedimentos empregados no cultivo de espécies do Atlântico Norte e Pacífico como *Mysidopsis bahia* (NIMMO *et al.*, 1978, 1991; LUSSIER *et al.*, 1988), *Mysidopsis almyra* (REITSEMA & NEFF, 1980; LUSSIER *et al.*, 1988), *Mysidopsis bigelowi* (LUSSIER *et al.*, 1988), *Holmesimysis costata* (MARTIN *et al.*, 1989; WEBER, 1991).

**TABELA 1:** Sumário das condições de cultivo de *Metamysidopsis elongata atlantica* em laboratório (GAMA & ZAMBONI, 1999)

Condições de cultivo	Juvenis (até diferenciação sexual)	Adultos (até reprodução)
Sistema	semi-estático	semi-estático
Renovação de água	Semanal (1 troca total no primeiro dia e 1 troca de 2/3 da água no quarto dia)	Semanal (1 troca total no primeiro dia e 1 troca de 2/3 da água no quarto dia)
Recipiente de cultivo	Polietileno transparente	Polietileno transparente
Volume recipiente	15 l	15 l
Densidade	30 organismos/l	20 organismos/l
Salinidade	28 a 34	28 a 34
Temperatura	20 ± 1°C	20 ± 1°C
PH	7,9 a 8,4	7,9 a 8,4
Fotoperíodo	12/12h	12/12h
Iluminação	300 LUX	300 LUX
Aeração	Constante	Constante
Alimentação	Até 3 dias: náuplios de <i>Artemia sp</i> recém eclodidos, após, <i>Artemia sp</i> enriquecida com óleos de peixes	Náuplios de <i>Artemia sp</i> enriquecidos com óleos de peixes
Taxa alimentar	40 a 60 náuplios/misid./dia	70 a 100 náuplios/misid./dia
Proporção macho/fêmea	Desconhecida	1 : 2

## 2.1.2. *Kalliapseudes schubartii* Mañé-Garzon, 1949 (Crustacea:Tanaidacea)

### 2.1.2.1. Coleta em campo e triagem

Pela sua abundância e ocorrência ao longo de todo o ano no estuário da Lagoa dos Patos, não foi, nessa fase do estudo, desenvolvido seu cultivo em laboratório. Os organismos utilizados nos testes de toxicidade foram coletados diretamente em campo a Oeste da Ilha das Pombas (FIGURA 11a), na camada superficial do sedimento até 20 cm com pás de PVC. Ainda em campo o sedimento foi peneirado em malha para coleta de bentos de 300  $\mu\text{m}$ , sendo os organismos retidos acondicionados em baldes hermeticamente fechados contendo 2 cm de sedimento e água do próprio local.

Selecionou-se a ponta oeste da Ilha das Pombas a 32° 01'51''S e 52° 07'96'' W para coleta dos organismos e de "sedimentos controle" nos futuros testes de toxicidade, por existirem estudos anteriores que apontavam para aquela área como um local protegido, longe de atividades antropogênicas impactantes, que apresentava altas densidades e persistência temporal de populações bentônicas (ASMUS, 1984).

No laboratório, a triagem foi feita adicionando-se água do ambiente sobre o sedimento onde encontravam-se os organismos promovendo uma suave agitação e, por conseqüência, a ressuspensão dos animais. Os tanaidáceos que vinham à superfície eram capturados manualmente com o auxílio de pipetas de boca larga e separados por meio de uma peneira de malha de 500 $\mu\text{m}$  em grupos de adultos, juvenis e os em estado fértil.

Excetuando-se as fêmeas ovígeras (quando presentes), os demais, de tamanho entre 0,7 e 1cm foram mantidos em cubas de vidro de 5l contendo uma fina camada de sedimento peneirado em malha de 500  $\mu\text{m}$  e água de manutenção, em um número máximo de 100 indivíduos/ cuba.

### 2.1.2.2. Manutenção em laboratório e aclimação a diferentes salinidades

Antes da realização dos testes de toxicidade, as cubas contendo os animais foram mantidas por um período máximo de até 7 dias com aeração suave e constante em uma temperatura de  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ , sob fotoperíodo de 12h luz/ 12h escuro. Como em tese

os ensaios de toxicidade com esta espécie podem ser feitos em salinidades variando de 0 a 30  $\pm$ 1, no presente caso, dependendo da salinidade da água no local de coleta, a aclimação para salinidade 15 levou entre 6 e 12h.

Quando coletados em salinidades próximas a 0, a aclimação de *K. schubartii* em 15  $\pm$  1 foi feita com adição de salmoura obtida por descongelamento de água do mar filtrada à água de manutenção. Contudo, nas situações inversas, quando se desejou efetuar o ajuste para salinidade 0, diluiu-se a água de manutenção a cada 2 horas com água doce de boa qualidade (no caso, água de poço ou reconstituída utilizada no cultivo do anfípodo *Hyaella azteca*), baixando de 3 a 5 unidades de salinidade a cada diluição.

Durante a manutenção foi fornecida alimentação a cada 48h, que para um lote de 100 animais, constituiu-se de 2 ml de uma solução composta de ração de truta fermentada e ração microfloculada para alevinos de peixe e dependendo da salinidade, 1 ml de alga *Tetraselmis sp.* ou *Isochrhysis galbana* em concentração de  $1 \times 10^5/l$ . Ao atingir a salinidade desejada, os organismos foram ali mantidos por no mínimo 24h antes de iniciarem-se os bioensaios com sedimento ou substâncias de referência, possibilitando que só aqueles realmente adaptados fossem testados. A Tabela 2, no final do item 2.1.3.1. resume tais procedimentos.

### 2.1.3. *Hyaella azteca* Saussure, 1958 (Crustacea:Amphipoda):

Anfípodo de ambientes dulcícolas lacustres, de hábito omnívoro encontra-se muitas vezes associado a plantas aquáticas como *Elodea sp* e *Chara sp*, fazendo trocas através da vegetação e do detrito orgânico do bentos. Pode alimentar-se de animais e vegetais em decomposição no substrato ou de algas vivas (COOPER, 1965). Tem ampla distribuição geográfica ocorrendo nas Américas do Norte, Central e do Sul, tendo sido registrado no Brasil nos estados do Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (WAKABARA & SEREJO, 1998).

*H. azteca* é de fácil cultivo em laboratório, inclusive tolerando e reproduzindo-se em águas mixohalinas (NEBEKER & MILLER, 1988), o que corrobora para que a mesma seja utilizada mundialmente em estudos de toxicidade dos mais diversos compostos e produtos e, sobretudo, de sedimentos contaminados.

### 2.1.3.1. Cultivo em laboratório

No presente caso, seu cultivo seguiu os protocolos da ASTM (1993) e CETESB (1996), com algumas modificações na dieta alimentar e na salinidade da água de manutenção (salinidade  $15 \pm 1$  ou água de poço). Empregou-se um sistema de “culturas rotativas”, onde os lotes de matrizes mais velhas (aquelas que demonstravam sensível perda de fertilidade após aproximadamente 4 meses), foram descartadas dando lugar ao cultivo de um novo lote. Assim, a cada 10 dias, a água de manutenção (de poço ou salobra), que era mantida constantemente aerada, foi trocada e os organismos jovens separados das matrizes iniciando-se a cultura de um novo lote.

Em havendo a necessidade de efetuar testes de toxicidade com amostras ambientais ou mesmo para acompanhar a sensibilidade dos lotes cultivados, os organismos podiam ser obtidos imediatamente, uma vez que a idade de cada lote era conhecida. Tanto durante os episódios de troca de água, quanto ao longo do período de cultivo, parâmetros como pH, dureza da água e condutividade foram sistematicamente monitorados. Os procedimentos básicos empregados estão sumarizados na tabela a seguir (TABELA 2).

**TABELA 2:** Sumário dos procedimentos empregados na manutenção temporária de *K. schubartii* e no cultivo de *Hyaella azteca* em laboratório

	<i>Kalliapseudes schubartii</i> (manutenção)	<i>Hyaella azteca</i> (cultivo)
<b>Sistema</b>	estático	estático com renovação
<b>Renovação de água</b>	só em caso de manutenção prolongada	2/3 a cada 10 dias
<b>Recipiente</b>	cubas de vidro	béqueres
<b>Volume recipiente</b>	5 l	2 l
<b>Densidade</b>	20 organismos/l	100/l (jovens) e 50/l (adultos)
<b>Salinidade</b>	0 a $30 \pm 1$	0 e $15 \pm 1$
<b>Dureza da água</b>		60 a 80 mgCaCO <sub>3</sub>
<b>Condutividade</b>		160 $\mu$ S
<b>Aeração</b>	constante	constante

**TABELA 2: continuação**

<b>pH</b>	6,8 a 8.4	6,8 a 8.2
<b>Temperatura</b>	22 ± 1°C	22 ± 1°C
<b>Fotoperíodo</b>	12 h luz / 12h escuro	16h luz / 8h escuro
<b>Alimentação</b>	a cada 48h para um lote de 100 animais: 2 ml de uma solução composta de ração de truta fermentada e ração microfloculada para alevinos de peixe e dependendo da salinidade, 1 ml de alga <i>Tetraselmis sp.</i> ou <i>Isocrhysis galbana</i> em concentração de 1x10 <sup>5</sup> /l	a cada 48h: “Meio RL” (solução fermentada de ração para trutas), enriquecido com óleo de Prímula + solução de fermento biológico e ração para peixe microfloculada.

## 2.2. Testes de toxicidade aguda com metais pesados para avaliar a sensibilidade relativa entre espécies e selecionar substâncias de referência:

Ensaio de toxicidade com *M. e. atlantica*, seguiram a metodologia de testes de toxicidade aguda de 96h com organismos marinhos descrita em PELTIER & WEBER (1985) e NIPPER *et al.* (1993), enquanto nos experimentos com *K. schubartii* as condições-teste, até para efeito de comparação, estiveram mais próximas do método tradicional de avaliação de sensibilidade de *H. azteca* descrita em CETESB (1996).

De forma geral, os procedimentos experimentais empregados com as três espécies foram alterados apenas pela combinação de diferentes salinidades e temperaturas de exposição, buscando correlação com duas situações observadas no Estuário da Lagoa dos Patos; e que são mais evidentes durante as chuvas no inverno e primavera (baixa salinidade), e estiagem com temperaturas e salinidade mais elevadas no verão.

Nos testes de toxicidade foram utilizados misidáceos obtidos de cultivos, ou da primeira geração nascida em laboratório a partir de fêmeas coletadas em campo. *Kalliapseudes schubartii* foram coletados diretamente em campo e *Hyaella azteca* obtidas exclusivamente de cultivos.

Quanto às substâncias de referência potenciais para testes com misidáceos, foram investigados Zn e Cu (na forma de Zn SO<sub>4</sub>5H<sub>2</sub>O e Cu<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, respectivamente), dado a haverem

estudos indicando tais substâncias como adequadas para aferir a sensibilidade de lotes de organismos-teste, assim como a acuidade na condução intra e interlaboratorial de metodologias padronizadas. Os testes com Pb (CIPb) foram efetuados para conhecer seu efeito tóxico sobre *M. e. atlantica* e correlacioná-lo a dados ambientais, uma vez que, em um certo momento, foram realizadas análises químicas das águas do referido Estuário que evidenciaram altas concentrações desse metal dissolvido.

A opção por Cr na forma de dicromato de potássio para monitorar a sensibilidade de populações de *Hyalella azteca* cultivadas, deu-se em função de essa ser uma substância de referência frequentemente utilizada (CETESB, 1996). Com relação ao Cd, embora com menos registros, também existem estudos com outras espécies de anfípodos que reportam à utilização deste metal com essa finalidade (HICKEY & MARTIN, 1995).

Entretanto, quanto a *Kalliapseudes schubartii*, por não haverem sido até o momento, desenvolvidas pesquisas dessa natureza, Cr e Cd foram tomados como pontos de partida para estabelecer um referencial de sensibilidade. Nesses testes eles foram expostos apenas a soluções aquosas, inicialmente preparadas em água do meio coletada no Estuário e que quando necessário, tiveram sua salinidade ajustada para 0 ou  $15 \pm 1$ , mas que foi, num segundo momento, substituída por água de poço (a mesma da manutenção e cultivo de *Hyalella azteca*, que também teve sua salinidade ajustada). A Tabela 3 a seguir, resume todas as características dos testes.

**TABELA 3:** - Resumo da metodologia empregada nos testes de toxicidade com metais pesados

Condições-teste	<i>M. e. atlantica</i>	<i>K. schubartii</i>	<i>H. azteca</i>
Tipo de teste	Agudo/estático	Agudo/estático	Agudo/estático
Duração	96 h	96 h	96 h
Substância	Zn, Cu e Pb	Cd e Cr	Cd e Cr
Salinidade	15 e $30 \pm 1$	0 e $15 \pm 1$	0 e $15 \pm 1$
Água de diluição	água do mar	água estuarina ou de poço diluídas	água de poço
Temperatura	$20 \pm 1$ e $25 \pm 1$ °C	$22 \pm 1$ °C	$22 \pm 1$ °C
pH	6,8 a 8,2	6,8 a 8,2	7,2 a 7,8
Fotoperíodo	12/12 h	12/12 h	12/12 h
Réplicas	3	4	4
Volume de solução	180 ml	180 ml	180 ml
Organismos/réplica	10	5 a 10	10

**TABELA 3:** continuação

<b>Idade</b>	2 a 5 dias	Heterogênea	7 a 14 dias
<b>Frasco-teste</b>	PE descartável *	PE descartável *	PE descartável *
<b>Alimentação</b>	do cultivo	de manutenção	do cultivo
<b>Efeito observado</b>	mortalidade	mortalidade	mortalidade
<b>Retirada dos organismos mortos</b>	a cada 24h	a cada 24h	a cada 24h
<b>Expressão</b>	CL50 (96h)	CL50 (96h)	CL50 (96h)
<b>Cálculo da CL50</b>	"Trimmed Spearman-Kärber" (HAMILTON <i>et al.</i> , 1977)		

\*PE: frascos de polietileno de alta densidade descartáveis (GS Plásticos®).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Ocorrência de *Metamysidopsis elongata atlantica* em campo e testes para avaliação da tolerância a diferentes temperaturas e salinidades

Em cada ocasião de coleta entre janeiro de 1996 e junho de 1997, a temperatura e salinidade da água registradas na Praia do Cassino foram correlacionadas à ocorrência de fêmeas férteis. Nos 18 meses amostrados a temperatura média da água foi de 21°C, com mínima de 11°C e máxima de 28°C em julho e dezembro de 1996, respectivamente, sendo a captura máxima de fêmeas ovígeras observada em abril de 1996, quando a temperatura média mensal da água esteve em torno de 22°C e a salinidade 33, ao passo que nos meses mais frios observou-se a quase ausência da espécie (FIGURA 5) (GAMA & ZAMBONI, 1999).

Experimentos em laboratório com organismos de idade entre 2 e 5 dias evidenciaram máximos de sobrevivência de 90% em 20±1°C e 75% quando a 25±1°C (FIGURAS 6a, 6b); sugerindo que a temperatura ideal para condução dos testes de toxicidade com essa espécie estaria em torno da média anual para a Praia do Cassino (20±1°C), independentemente das temperaturas máximas e mínimas observadas em campo quando da obtenção das matrizes.

Por sua vez, o aspecto mais relevante evidenciado pelos ensaios de tolerância à salinidade, diz respeito às altas taxas de sobrevivência de organismos jovens nas salinidades intermediárias, sendo encontrados valores máximos de até 80% em salinidade 18 e 90% em 23 (FIGURAS 6a, 6b), enquanto as exposições aos extremos de salinidade mostraram 0 e 25% de sobrevivência em salinidades 10 e 12, respectivamente e 15% em salinidade 45 (FIGURAS 6a, 6b).

### 3.2. Testes de toxicidade aguda com metais pesados

#### 3.2.1. Toxicidade de Zn, Cu e Pb sobre *Metamysidopsis elongata atlantica*

##### 3.2.1.1. Zinco

Em ambas salinidades testadas pôde-se perceber que a temperatura de exposição de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  provocou um efeito mais contundente do zinco sobre *M. e. atlantica* do que a menor temperatura ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ). As CL50(96h) médias obtidas em testes a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  foram de 313,6  $\mu\text{g/l}$  em salinidade 30 e 392,2  $\mu\text{g/l}$  em salinidade 15, enquanto em  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  as CL50(96h) correspondentes às mesmas salinidades foram 565 e 659  $\mu\text{g/l}$  (TABELA 4). O efeito da salinidade como coadjuvante da toxicidade aguda desse metal, fica mais claro quando são comparados os resultados em uma mesma temperatura, assim, em  $25^\circ\text{C}$  soluções de zinco preparadas em água do mar com salinidade 30, foram de 20% mais tóxicas do que as preparadas em água salobra (salinidade 15). Os coeficientes de variação (CV) observados entre os resultados desses experimentos a  $25^\circ\text{C}$  foram de 10,45% e 25,4%, contra 10,3% e 18,67% nos testes a  $20^\circ\text{C}$  (TABELA 4).

**TABELA 4:** Toxicidade aguda de Zn para *M. e. atlantica* em diferentes temperaturas e salinidades

CL50 (96h) $\mu\text{g/l}$ e respectivos intervalos de confiança				
Temperatura	$25 \pm 1^\circ\text{C}$		$20 \pm 1^\circ\text{C}$	
Salinidade	$30 \pm 1$	$15 \pm 1$	$30 \pm 1$	$15 \pm 1$
Zn	363 (330-400)	354 (210-589)	405 (395-415)	732 (610-880)
	202 (180-242)	364 (220-600)	550 (450-670)	600 (490-730)
	237 (207-268)	392 (360-460)	628 (580-680)	721 (611-880)
	357 (280-460)	459 (360-590)	522 (450-680)	583 (410-690)
	409 (370-460)		720 (620-840)	
Dp.100	7968	4098	10551	6788
Média	313,6	392,2	565	659
Cv (%)	25,4	10,45	18,67	10,3

### 3.2.1.2. Cobre

Ainda que apresentando-se mais tóxico que o Zn, os testes com Cu não apontaram uma influência tão marcante da temperatura sobre a mortalidade da espécie. Em  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e salinidade 30, seu efeito pôde ser expresso por CL50(96h) média de  $70,08 \mu\text{gCu/l}$ , ao passo que em salinidade 15 a CL50(96h) média foi de  $91,05 \mu\text{g/l}$ , com coeficientes de variação de 18,2 e 22,5%, respectivamente (TABELA 5). Na menor temperatura de exposição ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), as CL50 médias em salinidades 30 e 15 foram respectivamente, 83,8 e  $95,1 \mu\text{gCu/l}$ , observando-se uma menor variabilidade entre os resultados com coeficientes de variação de 14,1 e 21,6% (TABELA 5). Comparando estes experimentos aos de Zn, a salinidade pareceu exercer maior efeito na toxicidade, pois em exposições a  $25^\circ\text{C}$ , soluções de salinidade 30, foram 23% mais tóxicas que as preparadas em meio salobra, enquanto nos testes efetuados a  $20^\circ\text{C}$ , essa diferença não ultrapassou 11,8%.

**TABELA 5:** Toxicidade aguda de Cu para *M. e. atlantica* em diferentes temperaturas e salinidades

CL50 (96h) $\mu\text{g/l}$ e respectivos intervalos de confiança				
Temperatura	$25 \pm 1^\circ\text{C}$		$20 \pm 1^\circ\text{C}$	
Salinidade	$30 \pm 1$	$15 \pm 1$	$30 \pm 1$	$15 \pm 1$
Cu	52 n/c	121 (100-140)	82,6 (70-100)	103,5 (90-120)
	76 (54-87)	90 (75-105)	86 (80-100)	81 (80-84)
	73 (70-80)	90 (80-100)	66,7 (60-80)	120 (110-130)
	91 (80-100)	63,2 (50-80)	100 (82-120)	75,8 (50-120)
	80 (80-90)			
	58,6 (50-70)			
	60 (50-60)			
<b>Dp.100</b>	1276	2046	1184	2051
<b>Média</b>	<b>70,08</b>	<b>91,05</b>	<b>83,8</b>	<b>95,1</b>
<b>Cv (%)</b>	<b>18,2</b>	<b>22,5</b>	<b>14,1</b>	<b>21,6</b>

n/c: intervalo de confiança não calculável

### 3.2.1.3. Chumbo

Embora tenham sido realizados apenas quatro testes de toxicidade com esse metal, sendo dois deles preliminares e todos a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , onde os organismos foram expostos a 8 diferentes concentrações de Pb numa faixa entre 2,5 e 320  $\mu\text{g/l}$  os resultados merecem algum destaque.

Observou-se sim, em salinidade 15, um máximo de 37% de mortalidade na maior concentração (320  $\mu\text{g/l}$ ), e 7% na menor (2,5  $\mu\text{g/l}$ ), enquanto naquela que seria a máxima registrada em águas do Estuário da Lagoa dos Patos (20,9  $\mu\text{g/l}$ ) (BAUMGARTEN & NIENCHESKI, 1998), apenas 10%. Uma vez em salinidade 30, o efeito foi ainda menor, com um máximo de mortalidade de 13% na maior concentração de exposição (320  $\mu\text{g/l}$ ). Logo, os testes definitivos, tanto em salinidade 15 quanto em 30, não apresentaram toxicidade aguda significativa para organismos jovens dessa espécie de misidáceo.

### 3.2.2. Toxicidade aguda de metais pesados para *Kalliapseudes schubartii* e *Hyaella azteca*

#### 3.2.2.1. Cromo

Em salinidade 0 (grupo de testes I), observaram-se CL50(96h) de cromo para *Kalliapseudes schubartii* que variaram de 257 a 676  $\mu\text{g/l}$ , com média de 397,43  $\mu\text{g/l}$  e CV de aproximadamente 40% (TABELA 6), enquanto em salinidade 15, podemos dividir os testes em dois grupos (II e III): no grupo II onde a água de diluição era coletada no Estuário as CL50 estiveram entre 3162 e 7350  $\mu\text{g/l}$ , com média de 5448  $\mu\text{g Cr/l}$  e CV de 29,7% (TABELA 6).

No terceiro grupo (III) estão reunidos testes onde foi utilizada água de poço para diluição, sendo obtidas CL50 (96h) de 11180 a 15110  $\mu\text{g Cr/l}$ , com média de 12973  $\mu\text{g Cr/l}$  e CV de apenas 13,1% (TABELA 6).

Testes com *H. azteca* exposta a cromo em salinidade 0 apresentaram CL50(96h) de 65 a 162  $\mu\text{g/l}$ ; média de 114,4  $\mu\text{g/l}$  e CV de 30,7%, observando-se, por outro lado, em salinidade 15

$\pm 1$  uma toxicidade muito menor com aumento da CL50 para algo entre 6370 e 13250  $\mu\text{gCr/l}$ , com CV de 30,47 % (TABELA 6).

**TABELA 6:** Toxicidade aguda de Cr para *K. schubartii* e *H. azteca* em diferentes salinidades

Espécie	<i>Kalliapseudes schubartii</i>			<i>Hyalella azteca</i>	
	CL50 (96h) $\mu\text{g/l}$			CL50 (96h) $\mu\text{g/l}$	
Salinidade	15 $\pm$ 1			0	15 $\pm$ 1
Grupos	I	II	III		
Cr	340 (270-430)	3162 (n.c.) 3320 (2360-4680)	13840 (11140-1720)	162 (100-200)	6370 (5080-8000)
	265 (n.c.)	4310 (3010-6170)	12510 (11500-13630)	65 (60-80)	7520
	320 (250-420)	7000 (6420-7640)	10500	84 (70-100)	(5740-9850)
	676 (540-860)	7350 (6640-8140)	(8070-13670)	120 (70-200)	10140
	676 (540-860)	7000 (6420-7640)	(8070-13670)	130 (100-160)	(8240-12500)
	372 (280-500)	7350 (6640-8140)	(10000-12500)	76 (50-120)	(9320-17260)
	372 (280-500)	7350 (6640-8140)	(10000-12500)		13250
	257 (210-310)	5950 (5150-6880)	(10000-13400)		(7500-23490)
	257 (210-310)	5950 (5150-6880)	(10000-13400)		
	552 (400-760)	4920 (3460-7000)	(11300-17800)		
	552 (400-760)	4920 (3460-7000)	(11300-17800)		
			14610 (9720-21960)		
		15110 (12660-1800)			
Dp.100	15742	161784	169986	3514	304515
Média	397,43	5448	12973	114,4	9992
Cv (%)	39,9	29,7	13,1	30,7	30,47

( ): Intervalo de confiança

n/c: Intervalo de confiança não calculável ao nível de 95%

### 3.2.2.2. Cádmiu

Quanto ao cádmio, após 96 horas de exposição de *K. schubartii* a soluções de salinidade 0, foram observadas CL50 de 73 a 132 µg/l (média de 101,17 µg/l e CV de 19,2%), ao passo que em testes com diluições desse metal em água de salinidade  $15 \pm 1$  (água de poço salinizada) forneceram valores de CL50 de 612 a 1040 µg/l (média de 825 e CV de 18,16, TABELA 7). Se comparada a *K. schubartii*, *Hyalella azteca* mostrou-se mais sensível a cádmio em ambas salinidades. Em água doce as CL50 observadas estiveram entre 10 e 17 µg/l, com média de 12,46 µg/l e CV de 17,7%, enquanto em água salobra (salinidade 15), a toxicidade foi muito inferior com CL50 média de 366 µgCd/l e CV de 18,25% (TABELA 7).

TABELA 7: Toxicidade aguda de Cd para *K. schubartii* e *H. azteca* em diferentes salinidades

Espécie	<i>K. schubartii</i>		<i>H. azteca</i>	
	CL 50 (96h) µg/l		CL 50 (96h) µg/l	
Salinidade	0	$15 \pm 1$	0	$15 \pm 1$
Cd	73 (60-80)	612 (430-870)	10 (8-13)	304 (nc)
	105 (70-120)	936 (770-1140)	12,2 (10-15)	457 (400-550)
	132 (110-170)	735 (560-970)	12,5 (10-20)	302 (90-1040)
	90 (70-110)	1040 (nc)	11 (10-11)	406 (320-520)
	105 (90-130)	812 (810-920)	17 (15-19)	361 (300-440)
	102 (80-130)	814 (530-1250)	12 (10-12)	
			12,5 (10-20)	
Dp.100	1948,8	149865	220	6679
Média	<b>101,17</b>	<b>825</b>	<b>12,46</b>	<b>366</b>
Cv (%)	<b>19,2</b>	<b>18,16</b>	<b>17,66</b>	<b>18,25</b>

( ): Intervalo de confiança

n/c: Intervalo de confiança não calculável ao nível de 95%

#### 4. DISCUSSÃO

Entre os diferentes grupos de larga ocorrência e abundância no ambiente marinho costeiro do Rio Grande do Sul e no Estuário da Lagoa dos Patos, o misidáceo *Metamysidopsis elongata atlantica* e o tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii*, são, em seus respectivos habitats, espécies de inegável representatividade. Suas já pormenorizadas características bioecológicas, por si só suscitavam interesse por seu uso em estudos ecotoxicológicos como os que foram aqui desenvolvidos.

O potencial de *M. e. atlantica* já se evidenciava na bibliografia que reporta à sua abundância e distribuição na Praia do Cassino e também no interior do Estuário, para onde é conduzido em situações de pronunciada invasão da “cunha salina”. Os bioensaios de tolerância à salinidade e temperatura mostraram sua efetiva capacidade osmorregulatória e foram determinantes para definir as condições de cultivo e metodologia de testes de toxicidade com metais e efluente. A técnica adaptada para cultivo foi eficiente para o fornecimento rotineiro de organismos e recorreu, em linhas gerais, a soluções simples e baratas como a troca parcial de água e o uso de galões de polietileno transparentes descartáveis, de manutenção fácil e segura como os sugeridos por PRÓSPERI & BURATINI (1994).

No que tange a *Kalliapseudes schubartii*, NIPPER *et al.* (1990), já se referia à dificuldade de cultivá-lo em laboratório, onde conseguiu resultados inexpressivos ao mantê-los por no máximo 20 dias em béqueres com sedimento e alimentação à base de fitoplâncton. Por outro lado, a metodologia aplicada para sua obtenção em campo, muito simples, requer poucos componentes além de malhas para coleta de bentos e baldes plásticos para acondicionamento, deixando para a triagem em laboratório maior cuidado e atenção, pelo fato de muitos organismos permanecerem ainda no interior de tubos trazidos com o pouco sedimento e resíduos de fanerógamas.

O sucesso de sua aclimação, que pôde ser verificado pela sobrevivência sempre acima de 80% nos controles dos testes de toxicidade, variou de acordo com o lote coletado nas diferentes estações do ano, pois organismos juvenis com tamanho entre 0,5 e 0,7cm. pareceram ter maior facilidade de aclimação do que os adultos. Mas de forma geral, a espécie mostrou-se resistente às diferentes salinidades e manipulação, o que não surpreendeu, na medida em que

*Kalliapseudes schubartii* é bastante adaptado às situações de estresse do ambiente estuarino; as mesmas que limitam a ocorrência e o sucesso ecológico de outras espécies.

A atenção dada à avaliação da sensibilidade desses dois organismos aos metais pesados Zn, Cu e Pb, no caso do misidáceo, e Cd e Cr no caso do tanaidáceo visava responder a questões como:

- 1: *M. e. atlantica* e *K. schubartii* eram efetivamente sensíveis aos metais pesados selecionados, sobretudo pela inserção das variáveis salinidade e temperatura nos bioensaios. Os testes de toxicidade apresentaram reprodutibilidade nas respostas qualificando alguma dessas substâncias como “de referência” ?
- 2: É possível encontrar entre os resultados dos experimentos, elementos que contribuam para uma melhor interpretação dos atuais critérios legais para emissões de poluentes inorgânicos ao ambiente marinho e estuarino?

Os resultados obtidos nos testes de toxicidade aguda mostraram que *Metamysidopsis elongata atlantica* foi, nas condições testadas, igualmente ou mais sensível ao zinco que outras espécies de misidáceos estudadas no Brasil ou no exterior (TABELA 8). Numa comparação entre três espécies que ocorrem na costa brasileira, *M. e. atlantica*, *Mysidopsis juniae* e *Mysidium gracile*, e uma do Atlântico Norte amplamente utilizada em bioensaios (*Mysidopsis bahia*), observa-se que em temperatura de  $25\pm 1^\circ\text{C}$  e salinidade 30, a ordem de sensibilidade ao zinco foi *M. gracile* > *M. e. atlantica* > *M. juniae* > *M. bahia*, sendo que entre as diferentes CL50(96h) obtidas com *M. e. atlantica*, estão valores até inferiores aos encontrados por REYNIER (1996) para *M. gracile* (TABELA 8). Contudo, no conjunto de dados apurados entre outros autores, não foi possível traçar comparações dos efeitos de temperaturas inferiores a  $25\pm 1^\circ\text{C}$  pela diferença dos tratamentos empregados em cada estudo (TABELA 8).

**TABELA 8:** Comparação entre a sensibilidade de seis espécies de misidáceos a Zn em diferentes temperaturas e salinidades

Espécie	Temperatura (°C)	Salinidade	CL50 (µg/l) (I.C.)*	Autor
<i>M. bahia</i>	25	30 ± 2	499 (350-600)	LUSSIER (1985)
<i>M. Bahia</i>	25	25	303 (253-262)	CRIFE (1994)
<i>P. flexuosus</i>	15	13.5	1000	Mc LUSKY & HAGERMAN (1987)
		18	1600	
		22.5	1600	
		27	300	
<i>H. costata</i>	13 -15.5	35 -40	138 (122-152)	MARTIN <i>et al.</i> (1989)
	14 -15	35 -38	87 (75-100)	
	13 -16	34 -36	81 (73-91) cv = 30.7%	
<i>M. juniae</i>	25 ± 1	33 ± 2	360 (310-410) cv = 4,1%	NIPPER <i>et al.</i> (1993)
<i>M. juniae</i>	25 ± 1	33 ± 2	350 cv = 11,4%	BADARO-PEDROSO (1993)
<i>M. gracile</i>	25 ± 1	33 ± 1	230 (210-250)	REYNIER (1996)
<i>M. e. atlantica</i>	25 ± 1	30 ± 1	313 cv = 25,4%	Neste estudo
		15 ± 1	392 cv = 10,45%	
	20 ± 1	30 ± 1	565 cv = 18,67%	Neste estudo
		15 ± 1	659 cv = 10.3%	

\*Intervalo com 95% de confiança

*M.e. atlantica* também foi bastante sensível ao cobre, e comparando as médias de suas CL50(96h) a de testes similares com *M. bahia* (25°C e salinidade entre 25 e 30) (LUSSIER, 1985; CRIFE, 1994), pôde-se notar que a primeira espécie apresentou mais do que o dobro de sensibilidade.

BADARÓ-PEDROSO (1993), já observara nas mesmas condições de temperatura e salinidade, embora durante exposições mais longas (11 dias), toxicidade crônica de Cu sobre *M. juniae*, afetando seu crescimento e peso em concentrações acima de 15 µg/l, bem abaixo das CL50 aqui obtidas. O efeito do Cu em temperatura de 20°C, novamente não encontrou paralelo comparativo com outras espécies, pois o dado que mais se aproxima diz respeito a testes efetuados com *Neomysis mercedis* (BRANDT *et al.*, 1993), a  $17 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e salinidades entre 1 e 3, resultando em CL50(96h) média de 150 µg/l, acima portanto das observadas com *M.e. atlantica* em salinidade 15 (TABELA 9).

**TABELA 9:** Comparação entre a sensibilidade de 4 espécies de misidáceos a Cu em diferentes temperaturas e salinidades

Espécie	Temperatura (°C)	Salinidade	CL50 (µg/l) (I.C.)*	Autor
<i>H. costata</i>	13	35-38	170 (15-190)	MARTIN <i>et al.</i> , 1989
<i>M. bahia</i>	25	32 ± 2	181 (146-250)	LUSSIER 1985
	25	32	169 (137-196) cv = 13.5%	MORRISON <i>et al.</i> , 1989
	25	25	153 (134-175)	CRIFE 1994
<i>N. mercedis</i>	17 ± 0.5	2 ± 1	Juvenis 220 (190-250) 160 (140-200) Jovens 71 (64-79) média =150	BRANDT <i>et al.</i> , 1989
<i>M. juniae</i>	25 ± 2	33 ± 2	Efeito crônico Comprimento CENO= 6 CEO = 15 Peso sêco CENO= 6 CEO = 15	BADARÓ-PEDROSO, 1993
<i>M. e. atlantica</i>	25 ± 1	30 ± 1	70,08 cv = 18,2%	Neste estudo
		15 ± 1	91,05 cv =22,47%	
	20 ± 1	30 ± 1	83,82 cv = 14,13%	
		15 ± 1	95,1 cv = 18,7%	

\*Intervalo com 95% de confiança

Numa comparação com pós-larva (PL<sub>17</sub>) de *Penaeus paulensis*, outra espécie do Estuário, SANTOS (1996) também observou uma maior susceptibilidade ao Cu do que ao Zn. O autor também verificou durante exposições agudas que os dois metais misturados exerceram efeito antagônico sobre a mortalidade, sugeriu bioacumulação e diminuição do consumo de O<sub>2</sub>.

Em exposições isoladas e crônicas foram detectados diversos efeitos sub-letais, desde desequilíbrio no balanço hídrico e redução significativa no consumo de alimento até um aumento na taxa respiratória nas menores concentrações-teste. Ainda que os Peneidae estejam entre os grupos de crustáceos mais sensíveis a contaminantes inorgânicos, as CL50(96h) de Zn e Cu encontrados para a espécie acima, respectivamente iguais a 3680 e 1330 µg/l, mostram que *M. e. atlantica* pode ser até 10 vezes mais sensível ao Zn e entre 14 e 19 vezes mais sensível ao Cu.

Cobre assim como outros elementos-traço em níveis normais no ambiente é uma substância essencial para crustáceos, tendo um papel determinante no crescimento, no funcionamento metabólico da hemocianina e na ligação do oxigênio com pigmentos hemolinfáticos (WHITE & RAINBOW, 1982; RAINBOW, 1985; DEPLEDGE, 1989), entretanto, quando em excesso é extremamente tóxico, provocando danos em diferentes níveis, desde o subcelular até órgãos inteiros (HEBEL *et al.*, 1997).

No presente estudo observou-se também que Pb foi menos tóxico que Zn e Cu para *M. e. atlantica*, inclusive provocando apenas 10 % de mortalidade naquela que seria a maior concentração de Pb registrada recentemente em águas do Estuário da Lagoa dos Patos (20,9 µg/l) (BAUMGARTEN & NIENCHESKI, 1998), apontando para sua ação como contaminante de potencial de efeito crônico e não agudo. Essa toxicidade diferenciada dos metais sobre *M. e. atlantica* concorda com LUSSIER *et al.* (1985), que fazendo uma análise comparativa entre 9 metais e cianeto, observaram uma seqüência tóxica para *Mysidopsis bahia* onde Hg>Cd>Cu>Cr>Ag>Zn>Ni>As>Cr>Pb.

Quanto a *K. schubartii*, a revisão bibliográfica a seu respeito e demais tanaidáceos é praticamente inexistente no que concerne ao conhecimento de sua sensibilidade a contaminantes específicos. Assim, os testes de toxicidade mostraram que a espécie foi pelo menos uma ordem de magnitude mais sensível ao Cr em salinidade 0 do que em salinidade 15, devendo-se considerar que a concentração nominal das soluções-teste foram calculadas como cromo total,

sendo desconhecidas as concentrações de  $Cr^{-6}$  (sua espécie mais tóxica). O cádmio também se apresentou mais tóxico para o tanaidáceo em salinidade zero do que em salinidade 15.

Interpretar valores obtidos em bioensaios agudos ou crônicos, passa invariavelmente pelo conhecimento dos modos e sítios de ação dos tóxicos nos organismos. Entretanto, não são muitos os estudos que exploram a ação dos metais pesados sobre animais aquáticos tendo **salinidade e temperatura** como coadjuvantes **simultâneas** de efeitos deletérios letais ou não.

Nesse particular, BRYANT *et al.* (1984, 1985), contemplando a influência dessas duas variáveis na toxicidade de cromo, níquel e zinco sobre três invertebrados estuarinos (*Corophium volutator*, *Macoma balthica* e *Nereis diversicolor*), observaram que de forma geral a toxicidade era máxima em baixa salinidade e alta temperatura, ocorrendo o inverso quando os organismos eram expostos aos metais em altas salinidade e baixas temperaturas. O mesmo comportamento foi descrito por McLUSKY *et al.* (1984), como freqüente na ação da temperatura e salinidade sobre outros invertebrados marinhos e estuarinos, chegando até a sugerir uma ordem de toxicidade para os seguintes metais:  $Hg^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Cr^{+6}, Zn^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2} > As^{+2}$ .

HUBSCHMAN (1967), também discutiu o efeito desses elementos sobre crustáceos, e detendo-se ao decápole *Oregonectes rusticus*, associou a ação de cobre com efeitos nefrotóxicos provocados por danos na glândula antenal, ao passo que RAINBOW & WHITE (1989), comparando as estratégias de bioacumulação de Zn, Cu e Cd por um decápole, um anfípodo e um cirripédio, concluíram que apenas o decápole apresentava um padrão de regulação dos níveis de metais no corpo que se aproximava de uma estratégia de acumulação, restando ainda a dúvida se outros malacostracas como **isópodes** ou **misidáceos** eram capazes de efetuar uma regulação iono-metálica eficiente.

Talvez parte dessa dúvida já pudesse ver-se esclarecida em McLUSKY & HAGERMAN (1987), que estudaram o misidáceo *Praunus flexuosus*, um organismo de ambientes marinhos e estuarinos com alta capacidade hipo/hiper osmorregulatória que mantém a concentração do fluido corpóreo hiperosmótica em relação ao meio quando em baixas salinidades, ou hiposmótica ao meio quando em altas salinidades. Tais autores observaram que quando expostos a Cr, Zn e Ni em salinidades de 5 a 20, um aumento de temperatura de 5 para 15°C, fazia diminuir substancialmente o TL50 (tempo de exposição suficiente para acarretar a morte de 50% dos organismos-teste) dos três elementos como efeito

de uma disfunção iono-osmorregulatória, sendo tal efeito particularmente pronunciado quando na presença de Cr e Zn..

Assim, quando se trata de avaliar a influência da salinidade na tolerância dos crustáceos à substâncias inorgânicas, parece haver um outro consenso entre a maioria dos autores, incluindo VOYER & McGOVERN (1991) e De LISLE & ROBERTS (1994), que pesquisaram o efeito de cádmio sobre o ciclo de vida e a osmorregulação de *Mysidopsis bahia*; de que nos invertebrados em geral, os metais, quando em altas concentrações no meio passariam também a interagir competitivamente com o Ca o Mg, substituindo-os nos “sítios de ligação” da membrana celular. Contudo, a maior parte dos estudos não deixa claro se a morte dos organismos expostos a Cr, Zn, Cu ou Ni é provocada diretamente pela perda progressiva da habilidade de osmorregular e pela interação competitiva, ou se essa habilidade perdida é um efeito secundário da intoxicação (McLUSKY & HAGERMAN, 1987).

BOITEL & TRUCHOT (1989), por sua vez sustentam que o mecanismo de toxicidade do Cu e do Zn e outros metais pesados sobre crustáceos em geral está associado a interações no epitélio branquial, permitindo-lhes ligar-se rapidamente através dos grupamentos -SH a proteínas, que podem ativar e/ou inibir inúmeros processos metabólicos e funcionais, como a regulação iônica e a respiração.

Vê-se então que nos estudos citados, a participação dos fatores manipulados de certa forma resumem em: alta temperatura + baixa salinidade = aumento de toxicidade e vice-versa, contudo, os resultados aqui obtidos com misidáceos mostraram esse comportamento somente com relação ao **cobre**. Quanto ao **zinco**, sua maior toxicidade foi realmente superior na temperatura de exposição mais elevada (25°C), só que em salinidade 30, ao invés de 15. Os resultados dos testes com *Kalliapseudes schubartii* seguiram a tendência esperada para crustáceos em geral, apresentando maior toxicidade de Cd e Cr em salinidade 0 do que em salinidade 15, valendo lembrar que nos testes com esse organismo a temperatura não foi manipulada, mantendo-se em 20±1°C e não considerou-se aqui a variável “especiação” dos metais.

Se a uma primeira vista os resultados obtidos parecem não ter 100% de correlação com todas as teorias anteriormente descritas (**ex. Zn X salinidade**), é importante ressaltar que os experimentos visaram uma resposta aguda, com tempo de exposição curto, outras faixas de temperatura, salinidade e concentrações de exposição e o mais importante, utilizaram-se

espécies cuja sensibilidade tanto aos metais quanto aos dois fatores abióticos combinados pode ser distinta das demais. Os resultados, apontam sobretudo para o quanto as condições estuarinas podem alterar a sensibilidade dos organismos, não descartando a possibilidade de que futuros testes sub-letais com estas espécies venham fornecer dados mais similares aos levantados pelos pesquisadores citados.

Ao se propor um novo organismo ou metodologia de testes para avaliações ecotoxicológicas, sua adequabilidade será medida pelo grau de reprodutibilidade das respostas em sucessivos experimentos de laboratório com substâncias específicas e seus respectivos coeficientes de variação (CV).

Segundo ANDERSON *et al.* (1988), para a seleção dessas substâncias algumas características devem ser levadas em conta: sua estabilidade em solução, especiação, capacidade de adsorção, facilidade de análise quali-quantitativa, seu risco para saúde humana e possibilidade de tratamento nos despejos. O potencial de risco para o ambiente aquático representado pela sua toxicidade relativa, assim como sua capacidade de bioconcentrar, aliada a registros nas emissões e nos próprios ambientes receptores também podem ser considerados. Ao investigar 10 substâncias inorgânicas (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Zn), ANDERSON *et al.* (1988) selecionaram por ordem de preferência **Zn>Cd>Cu>Ag** como de maior potencial para serem “referência”.

Já os coeficientes de variação (CV), são uma forma de dimensionar a reprodutibilidade de uma técnica e até de monitorar a “saúde” do lote de organismos-teste obtidos em campo ou de cultivos rotineiros em laboratório. A consistência operacional e acuidade técnica, o número de testes efetuados, a substância ou composto testado, homogeneidade do lote de organismos e a tolerância genética são, segundo PELTIER & WEBER (1985), MORRISON *et al.* (1989) e ENVIRONMENT CANADA (1990), alguns dos fatores que podem influenciar na variação expressa pelos CV.

Mas qual seria então o nível de variação aceitável para testes de toxicidade com misidáceos ou tanaidáceos?

Para MORRISON *et al.* (1989), na proposição de novos métodos e espécies, o nível considerado aceitável deve surgir da comparação com a variabilidade observada entre diferentes procedimentos analíticos comumente usados em ecotoxicologia, como por exemplo, testes com

outros animais marinhos ou mesmo organismos de água doce. NORBERG & MOUNT (em MORRISON *et al.*, 1989), sustentam que de um modo geral, coeficientes de variação médios de 25% entre testes com animais marinhos podem ser considerados satisfatórios e guardam boa correlação com outras metodologias.

No presente caso, testes de sensibilidade de *M. e. atlantica* ao zinco e ao cobre apresentaram CV máximos de 25,4% e 22,47%, respectivamente (TABELAs 8 e 9). Por sua vez, MARTIN *et al.* (1989), aplicando testes similares padronizados com *H. costata* consideraram aceitáveis testes com até 40% de variação.

Assim, levando-se em consideração a sensibilidade apresentada pela espécie, o número de testes efetuados e a influência da salinidade e temperatura nos CV, os dados confirmam Zn e Cu como boas substâncias de referência para testes de toxicidade aguda com *M. e. atlantica*, concordando inclusive com BADARÓ-PEDROSO (1993), REYNIER (1996) e com a ordem de preferência para substâncias inorgânicas de referência obtida por ANDERSON *et al.* (1988) anteriormente apresentada.

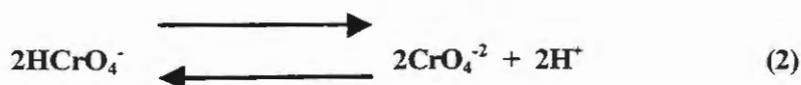
A seleção inicial de Cr na forma de dicromato de potássio como provável substância de referência para *K. schubartii*, parece não ter sido uma opção de todo acertada, sobretudo quando são comparados os resultados dos testes com esse metal aos obtidos com CdCl. O mesmo vale para *Hyaella azteca*, que mesmo seguindo à risca protocolo utilizado pela CETESB (CETESB, 1996), observou-se variação significativa das CL50 de Cr em testes preparados com águas de diluição de diferentes salinidades (0 e  $15 \pm 1$ ).

Ora, sendo dicromato uma substância de referência largamente utilizada, por quê, no presente caso, não foi possível fechar questão quanto sua adoção em nossos procedimentos de rotina?

A variabilidade de resultados aqui observada poderia ser atribuída a fatores como o número de testes realizados, o fato de (no caso do tanaidáceo) os organismos serem obtidos diretamente do campo resguardando uma certa heterogeneidade no lote, a manipulação da salinidade e aclimação, etc. Mas vai além. Poderia também ser creditada a dois outros fatores: a) o teor de matéria orgânica dissolvida na água de diluição e b) a instabilidade do Cr em solução e sua especiação em função do pH.

Quanto à água de diluição, mesmo sendo obtida de um único poço e tendo dureza, pH e OD variando dentro do recomendado, deve-se salientar que seu conteúdo de matéria orgânica dissolvida não foi dosado, podendo ter variado ao longo do ano, em períodos mais ou menos chuvosos, por exemplo. Em determinadas ocasiões a água de poço foi armazenada por mais de 15 dias, possibilitando alterações nesse parâmetro que tem grande influência nas frações biodisponíveis de Cr em relação à concentração-teste nominal.

Outra questão (e aqui há que se fazer uma “*mea culpa*”), é quanto a observação de um dos critérios de seleção de uma substância de referência que é sua estabilidade química, que no caso do Cr, é extremamente afetada pelo pH. Segundo JOP *et al.* (1987a) o sais de Cr em solução distribuem-se predominantemente em 3 espécies de acordo com a seguinte equação de equilíbrio:



Na equação 1, o **dicromato** rapidamente combina-se com a água formando **hidrocromato**. A equação 2 é pH-dependente, com o equilíbrio deslocando-se rapidamente para a direita em pH maior que 6,5 e para a esquerda em pH menor que esse valor. Da equação 2 portanto, pode-se concluir que a toxicidade de uma solução com razoável concentração de  $\text{Cr}^{+6}$  deve aumentar em ambientes com baixo pH, pois predomina o  $\text{HCrO}_4^-$  que é mais rapidamente absorvido pelas espécies aquáticas do que as outras formas de cromato.

Em um teste de toxicidade, a introdução de **dicromato** numa solução aquosa de pH básico deve resultar na geração de  $\text{H}^+$  (equação 2), levando, sobretudo no caso das maiores concentrações desse sal, a uma considerável queda do pH, a ponto de haver uma reversão no equilíbrio entre as espécies de Cr. Assim a toxicidade da solução aumentaria na medida em que mais  $\text{HCrO}_4^-$  seria formado devido a queda do pH. Entendendo-se a dinâmica dessa reação como sendo dependente da concentração de Cr, teremos em cada concentração-teste uma situação diferente de equilíbrio. Por outro lado, soluções de **cromato** em água de diluição com pH igual ou maior que 7, muito pouco provavelmente produzirá variação significativa no pH final.

Segundo BARAJ *et al.* (1995) e BARAJ, B. (com. pessoal), em soluções de **dicromato** preparadas com água re-destilada com pH entre 6,8 e 7,2, não existe uma predominância significativa de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ , sendo esta portanto, uma faixa crítica para observação e atribuição da toxicidade a uma forma específica de Cr (FIGURAS 7a., 7b)

JOP *et al.* (1987b), testaram diferentes organismos-teste de água doce e marinhos quanto sua sensibilidade ao Cr hexavalente, sendo que o estudo prestou-se também para uma calibração intra e interlaboratorial utilizando dicromato como substância de referência. A ordem de sensibilidade (expressa em termos de CE50 e CL50 em  $\mu\text{g/l}$ ) encontrada pelos autores foi *Ceriodaphnia sp.* (31 $\mu\text{g/l}$ ), *Daphnia pulex* (86 $\mu\text{g/l}$ ), *Mysidopsis almyra* (5100 $\mu\text{g/l}$ ), *Mysidopsis bahia* (6030 $\mu\text{g/l}$ ), *Cyprinodon variegatus* (21400 $\mu\text{g/l}$ ), *Pimephales promelas* (26100 $\mu\text{g/l}$ ) e *Lepomis macrochirus* (182 900  $\mu\text{g/l}$ ).

Em um dos laboratórios que participaram da intercalibração foram observados coeficientes de variação (CV) de 51 and 63.8% em testes com água salgada e doce, respectivamente, contra 136 e 14,8% no segundo laboratório. Com isso, os autores concluíram que para minimizar os efeitos do pH na variabilidade dos testes com Cr, é adequado que laboratórios que utilizam água de diluição com pH maior ou igual a 7, preparem as soluções-teste com **chromato** e no caso de pH inferior ou igual a 6, tais soluções devem ser preparadas com **dicromato**, por fim, nos casos onde o pH normalmente está entre 6 e 7, recomenda-se a seleção de uma outra substância de referência, ou verificar experimentalmente se não estão ocorrendo outros efeitos do pH que causem um grau inaceitável de variabilidade entre testes.

No presente estudo os CV obtidos tanto com *Hyaella azteca* quanto com *Kalliapseudes schubartii*, que em um primeiro momento pareciam extremamente altos e sem uma razão aparente, encontram nos pontos levantados uma explicação plausível, mas não elimina o fato de que uma observação mais atenta ao critério “estabilidade química” pouparia esforços.

Contudo, os testes em paralelo com Cd, como uma outra opção de substância de referência excluíram a possibilidade de a “saúde” ou heterogeneidade dos lotes de organismos terem interferido sobremaneira nos resultados. Os bioensaios com esse metal apresentaram CV bastante aceitáveis e parecidos entre si em todos os tratamentos, e a variação entre os resultados de em torno de 20%, pode ser atribuída ao número de testes efetuados e aos parâmetros que potencialmente alteram a disponibilidade do Cd em solução, pois uma vez dissolvido em água

doce. Cd pode estar na forma de íons livres, complexos fracos e colóides (formas lábeis, biodisponíveis e mais tóxicas), e complexos inertes (não lábeis).

Ainda que sua especiação possa ser influenciada pela dureza, pH, potencial redox, material particulado em suspensão e matéria orgânica dissolvida, os íons livres são sua forma predominante (ENVIRONMENT CANADA, 1990). Seus complexos solúveis são formados com cloretos e sulfatos, enquanto os precipitados podem ocorrer na forma de carbonatos e hidróxidos, sendo que em solução com água do meio (nesse caso estuarina ou de poço), parte do Cd pode adsorver-se fortemente às argilas, complexos húmicos e matéria orgânica particulada, alterando sua biodisponibilidade (U.S.EPA, 1980).

Assim, nas condições-teste propostas para testes com as duas espécies, cádmio mostrou ser mais adequado para uso como substância de referência do que Cr, característica esta já ratificada por ANDERSON *et al.* (1988) que colocou esse metal, depois do Zn, como o segundo mais indicado.

Dentro desse mesmo contexto de selecionar substâncias de referência e aferir a repetibilidade entre testes, mais uma vez justificam-se os ensaios paralelos com *Hyaella azteca* pois tecnicamente falando, os experimentos com o anfípoda serviram para balizar todo o procedimento experimental dos testes com tanaidáceos e refletiram coerência dos dados obtidos.

Vale ainda a premissa de MORRISON *et al.* (1989), de que é possível e até indicado, nos estágios iniciais de seleção de um organismo-teste, comparar a sensibilidade de espécies de grupos distintos, permite-nos traçar um paralelo entre *K. schubartii* e *Hyaella azteca*, onde mesmo pesando-se as características dos tóxicos e parâmetros manipulados, o tanaidáceo mostrou-se menos sensível que o anfípodo ao Cr e Cd em praticamente todos os tratamentos, excetuando-se os testes com Cr em salinidade 15 preparados com água estuarina. Esse dado é importante quando veremos adiante a utilização das duas espécies em testes de toxicidade simultâneos com as mesmas amostras de sedimento colhidas na Lagoa dos Patos

Numa mesma linha de investigação, HICKEY e MARTIN (1995), estudaram a sensibilidade relativa de cinco invertebrados bentônicos, entre eles o tanaidáceo *Tanais standfordi*, a substâncias de referência e sedimentos contaminados na Nova Zelândia. Ainda que menos sensível que anfípodos, moluscos e oligoquetos a substâncias como fenol e pentaclorofenol (CL50 de 30mg/l e 1.8mg/l, respectivamente), esse tanaidáceo mostrou-se

adequado para avaliar o potencial tóxico de sedimentos poluídos com resinas ácidas. Excetuando-se esse estudo, não foram encontrados na bibliografia especializada outros experimentos de ecotoxicidade com tanaidáceos marinhos ou estuarinos; o que reafirma a importância de um melhor conhecimento do potencial desse grupo para tal.

Como na pesquisa anteriormente citada e em "n" outras, nota-se que os estudos ecotoxicológicos buscam, em última instância, correlação entre dados gerados em laboratório e observações de campo como forma de melhor interpretar esses últimos e, se possível, utilizar os primeiros como critérios de qualidade ambiental .

No entanto, se observarmos a legislação brasileira no que concerne ao uso e exploração de áreas costeiras e seus recursos veremos que ela contém restrições e estabelece limites para emissões líquidas que, mesmo não considerando parâmetros biológicos, têm sido aceitos como sendo suficientemente seguros para resguardar a saúde e o equilíbrio ecológico. Ocorre que a Resolução CONAMA nº 20/1986 está estruturada em um elenco de parâmetros meramente químicos, e que como já foi dito, seja por extrema flexibilidade ou por excesso de rigidez, seus critérios acabam tornado-se falhos ou insuficientes, inclusive para garantir o uso seguro dos recursos aquáticos.

Essa preocupação está presente no Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), sobre as atividades portuárias em Rio Grande, RS (ASMUS & TAGLIANI, 1997), que traz, entre outros resultados, os de análises químicas de amostras de água colhidas ao redor da cidade que mostraram contaminação por metais pesados e outros poluentes orgânicos e inorgânicos (BAUMGARTEN & NIENCHESKI, 1998). Dentre os metais analisados nessa ocasião, três deles (Zn, Cu e Pb), também foram elemento dos testes de toxicidade com misidáceos.

As concentrações de Zn encontradas na coluna d'água por BAUMGARTEN & NIENCHESKI (1998), estiveram abaixo do máximo permitido pelo CONAMA (170 µg/l), enquanto as CL50 mínimas obtidas com *M. e. atlantica* foram superiores ao valor permitido pela Resolução, possibilitando apenas inferir que testes agudos não mostraram, naquele momento, haver uma contaminação por Zn que comprometesse a qualidade da água nesse nível de efeito.

A TABELA 10 abaixo compara suas concentrações na coluna d'água com os valores das CL50 obtidas nos bioensaios e os limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA n°20/1986 para águas estuarinas e marinhas.

**TABELA 10:** Comparação entre a sensibilidade do misidáceo *M. e. atlantica* a três metais pesados encontrados nas águas do Estuário da Lagoa dos Patos e seus respectivos limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA n°20/1986.

Metal	EIA (1997) Valores máximos em µg/l	CL50 mínima (µg/l)		CONAMA n°20/1986 (µg/l)
		Salinidades		
		15	30	
Zn	80 a 99 e de 92,4 a 198*	354	202	170
Cu	39 a 41,9	76	52	50
Pb	15,8 a 20,9	-	-	10

\* BAUMGARTEN *et al.*(1990)

Entretanto, um levantamento de dados hidroquímicos mostrou que BAUMGARTEN *et al.*(1990) encontraram concentrações de Zn que superavam o máximo permitido e estiveram muito próximas à CL50 de 202 µg/l obtida nesse estudo (TABELA 10). Isso evidencia a necessidade de um monitoramento químico mais intensivo na coluna d'água não só pela hidrodinâmica do local, mas também pela frequência, intensidade, sazonalidade e composição dos lançamentos que se modificam de acordo com as atividades urbanas (principalmente industriais), que se desenvolvem na área de estudo. O mesmo se pode dizer com relação a outros metais, inclusive Pb, cujo potencial de efeito agudo não se manifestou com clareza, inclusive nas concentrações-teste correspondentes às máximas observadas em campo (entre 15,8 e 20,9 µg/l), que superaram inclusive o limite máximo tolerável pelo CONAMA que é de 10 µg/l.

Quanto ao cobre, a situação mostrou-se um pouco mais delicada, com os dados ambientais estando por vezes muito próximos do máximo permitido (50 µg/l), assim como as CL50 mínimas de 76 e 52 µg/l em salinidades de 15 e 30, respectivamente.

metal nos níveis observados em campo são sabidamente causadoras de efeitos deletérios crônicos como os que foram anteriormente descritos. Entende-se com isso, que os experimentos aqui efetuados são ótimos **indicativos** de que testes com esse misidáceo podem fornecer resultados correlacionáveis com medidas de campo e, que nesse caso, os resultados **não necessariamente atestaram** que o critério de emissão é 100% seguro.

Assim os resultados alcançados nessa etapa do estudo conduziram à uma avaliação segura das reais possibilidades da utilização dos microcrustáceos *M. e. atlantica* e *K. schubartii*, como organismos-teste para estudos ecotoxicológicos em ambientes marinhos e estuarinos na costa brasileira. Além dos critérios técnicos aqui explorados, o “background” sobre ambos que já foi decisivo por destacá-los no universo de espécies potenciais do Estuário da Lagoa dos Patos, em um futuro bem próximo, será também de grande valia em estudos ainda mais conclusivos a respeito de danos crônicos à biota, provocados pela contaminação deste e de outros ecossistemas.

## 5. CONCLUSÕES

- 5.1. *M. e. atlantica* e *K.schubartii* apresentam os requisitos necessários para serem utilizadas como espécies-teste em bioensaios de toxicidade com substâncias químicas, efluentes e/ou amostras colhidas no ambiente marinho e/ou estuarino;
- 5.2.  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  mostraram ser boas substâncias de referência para testes com *M. e. atlantica*;
- 5.3. Temperatura e salinidade influenciaram a toxicidade de Cu e Zn sobre o misidáceo em questão, contudo, pelo menos em relação ao Zn, essa toxicidade não concordou com o modo de ação padrão usualmente encontrado para crustáceos onde: baixa salinidade + alta temperatura = aumento de toxicidade e vice-versa;
- 5.4. A salinidade influenciou sobremaneira a toxicidade do Cr e do Cd sobre o tanaidáceo, que mostrou-se mais sensível aos metais em salinidade 0 do que  $15 \pm 1$ , porém, menos sensível do que o anfípodo *Hyalella azteca* em praticamente todos os tratamentos;
- 5.5. O uso de CdCl é mais aconselhável do que  $K_2Cr_2O_7$  como substâncias de referência em testes com *K. schubartii*;
- 5.6. Com base nas concentrações de Zn encontradas nas águas do Estuário e nos resultados dos testes com misidáceos, pode-se inferir que os últimos não indicavam, naquele momento, haver um comprometimento da qualidade da água pelo metal que provocasse efeitos em nível agudo;
- 5.7. Considerando-se que os bioensaios realizados com *M. e. atlantica* exploraram a toxicidade **aguda** do cobre, o limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 20 parece muito tolerante para emissões que contenham o metal. Podemos considerar que os experimentos aqui efetuados são ótimos indicativos de que testes com esse misidáceo podem fornecer resultados correlacionáveis com medidas de campo.

## CAPÍTULO II

# DIAGNÓSTICO ECOTOXICOLÓGICO INTEGRADO DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS NO ENTORNO DE RIO GRANDE, RS, POR MEIO DA "TRIÁDE DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS"

### 1. INTRODUÇÃO

Nada pode ilustrar melhor o quanto são complexos os ecossistemas aquáticos, entre eles os marinhos e estuariais, do que as intrincadas relações existentes entre o meio sedimentar, a água e a própria biota. Mas com diferentes graus de complexidade, esses ou quaisquer outros ecossistemas, se à salvo de interferências contundentes, tendem a ter seus compartimentos equilibrando-se dinamicamente e naturalmente entre si, de modo que não seria exatamente verdadeiro dizer que a interferência humana vem contribuindo para a harmonia entre os elementos naturais, sobretudo por que somos os principais geradores e ao mesmo tempo veículos de introdução e distribuição de contaminantes no meio.

Historicamente, o estudo dos efeitos de poluentes presentes na coluna d'água têm sido priorizados em detrimento do meio sedimentar, talvez por entender que este último comporta-se como um depósito efetivamente seguro para os mesmos, permitindo apenas trocas ínfimas, ou a longo prazo, com os demais compartimentos do sistema (MAKI *et al.*, 1984), e ainda que soe redundante aos iniciados, vale lembrar que se inúmeros taxa encontram seu habitat nos sedimentos aquáticos, esses também podem ser sinônimo de fonte repositória de químicos de relativa insolubilidade e alta persistência no meio (INGERSOLL, 1995), mas que não necessariamente permanecerão ali estancados.

Uma vez introduzidos nos corpos hídricos, muitos poluentes que têm uma forte afinidade com o material particulado, dependendo das propriedades químicas e das características do ambiente receptor, podem ser sorvidos pelo material biótico e abiótico em suspensão, retirados da coluna d'água e depositar-se no fundo (DePINTO *et al.*, 1994).

Mas para entender os sedimentos sob o ponto de vista de fonte de contaminação e avaliar suas características de toxicidade, é importante salientar que isso depende não só da

presença de concentrações absolutas de substâncias químicas potencialmente tóxicas, mas também de fatores como a forma físico-química dos elementos incluindo seu estado iônico, ou a presença e combinação com outros íons responsáveis por alterações na salinidade e dureza da água, por exemplo. O  $H_2S$  volátil, o potencial redox intersticial e a concentração de oxigênio dissolvido e  $NH_3$ , também podem ser componentes limitantes que fazem com que as interações entre as variáveis geoquímicas naturais e físicas (especialmente temperatura e turbulência), levem a variações drásticas na toxicidade dos sedimentos como um todo (LAMBERSON *et al.*, 1992).

Os chamados “eventos biológicos” ocorrendo na interface sedimento / água, também participam na disponibilização dos contaminantes para o bentos e outras espécies com ele relacionadas, e que uma vez disponíveis, seguirão diferentes “rotas” toxico-cinéticas, provocarão efeitos em diferentes níveis e/ou magnificar-se-ão ao longo da cadeia trófica.

Uma observação mais atenta ao histórico dessa linha de pesquisa com sedimentos, realmente vai nos mostrar que a preocupação em estudar os eventos químico-biológicos que nele ocorrem nem sempre foi prioridade, pois sua caracterização, de certa forma vinha se limitando apenas às análises quali-quantitativas dos poluentes sem que trouxessem informações suficientes para compreender seu potencial de efeito deletério ou mesmo sobre sua disponibilidade tempo-dependente (RODGERS *et al.*, 1984). Na visão de INGERSOLL (1995), esse fato, associado a um conhecimento quase superficial dos fenômenos que regem a biodisponibilidade e um pequeno número de técnicas padronizadas para testes de toxicidade, faz com que o uso deste último instrumento em estimativas de impacto agudo ou crônico resume-se a algo em torno de apenas duas décadas.

Se por um lado só há pouco atentou-se para estas questões, o rápido processo de degradação ambiental tem-nos feito acelerar o desenvolvimento de técnicas que supram-nos de informações necessárias ao controle de fontes poluidoras e identifiquem áreas já comprometidas.

Entre os métodos hoje disponíveis, poucos oferecem as possibilidades que a “Triade de Qualidade de Sedimento – TQS” nos dá para efetuar esse tipo de caracterização, uma vez que ela permite uma abordagem integrada, baseada no “peso das evidências” que os principais descritores bióticos e abióticos de um ecossistema nos trazem.

Originalmente introduzido por LONG & CHAPMAN (1985), o conceito da TQS busca correlacionar simultaneamente os indicadores mais tradicionais de poluição, como o conhecimento da estrutura de comunidades bentônicas e as análises químicas, com as respostas obtidas em testes de toxicidade. Portanto, se seu principal objetivo é integrar um amplo e representativo repertório de respostas, este acaba sendo também seu maior desafio, ou seja, encontrar uma forma que permita agrupar dados diferentemente mensuráveis, seja em uma matriz de evidências, diagramaticamente ou mesmo através de índices multivariados.

A aplicação prática da TQS é especialmente recomendada para avaliar degradação induzida pela poluição em áreas com contaminação moderada, sobretudo quando outros métodos isolados podem não oferecer evidências conclusivas dos efeitos adversos (BURTON & SCOTT, 1992). Pode também ser empregada em estudos regionais, em programas de monitoramento e em avaliações rápidas da disposição de efluentes urbanos e industriais. Permite identificação de áreas muito, pouco ou medianamente impactadas (determinando áreas prioritárias para recuperação), e a estimativa de locais com maior potencial para degradação futura permitindo que pesquisadores e/ou tomadores de decisões possam fazer uma interpretação holística de uma dada situação de impacto.

A “Triade de Qualidade de Sedimento”, tem encontrado grande receptividade e aplicação sobretudo nos EUA, Canadá e mais recentemente, na Europa e América do Sul.

O próprio estudo original de LONG & CHAPMAN (1985), valeu-se de um farto banco de dados sobre a região de Puget Sound (Estado de Washington, EUA), que tem grandes cidades exercendo pressão industrial e turística sobre um ambiente importante para a exploração pesqueira. CHAPMAN *et al.* (1987), aplicaram este mesmo conceito, na Costa do Pacífico, para avaliar efeitos provocados pela poluição na Baía de São Francisco (Califórnia), ressaltando, no referido estudo, aspectos metodológicos como a necessidade de medidas sinópticas para a caracterização das comunidades bentônicas. Também no Golfo do México, o impacto potencial das atividades de prospecção de petróleo em plataformas marinhas foi elemento de investigação através da TQS (CHAPMAN *et al.*, 1991).

Ainda na costa do referido Golfo, encontramos outras três pesquisas muito importantes de CARR *et al.* (1996 a, b, 2000). Na primeira a área estudada foi o maior e mais produtivo estuário do Texas, na Baía da Galveston, onde o declínio da diversidade de espécies e produtividade, vinham sendo atribuídos à introdução crescente de contaminantes.

Já em CARR *et al.* (1996b), os pesquisadores dedicaram-se a diagnosticar as causas e efeitos da introdução de poluentes em outro estuário (Tampa Bay, na costa Oeste da Flórida), um ambiente, que segundo os autores, é bastante complexo e composto por numerosas bacias e canais de navegação e que tem como fronteiras, tanto porções altamente urbanizadas e industrializadas como regiões de mangue, áreas alagadas e/ou rurais. Trata-se portanto de um local com grande diversidade de fontes poluidoras, como descargas de esgotos urbanos e industriais, deposição atmosférica, derrames acidentais, aplicação de pesticidas e outras práticas agrícolas que mostravam ser a causa da inserção de toda sorte de substâncias tóxicas, como pesticidas organoclorados, hidrocarbonetos e metais pesados.

A Baía de Corpus Christi, ao sul do Texas, foi o local de estudo por CARR *et al.* (2000), que avaliaram a qualidade daquele ambiente na zona de influência de 36 pontos de despejos que incluíam desde drenagem urbana, esgotos domésticos e industriais, água de produção de petróleo e locais que sofreram efeito de dragagem. Os resultados obtidos neste estudo apontaram os pontos mais degradados e a relação existente entre o nível de degradação e as possíveis causas apontadas pelos testes de toxicidade, nas análises químicas e do bentos. Nas três situações causas, fontes, produtos, sub-produtos e efeitos foram integrados e interpretados com sucesso através da TQS.

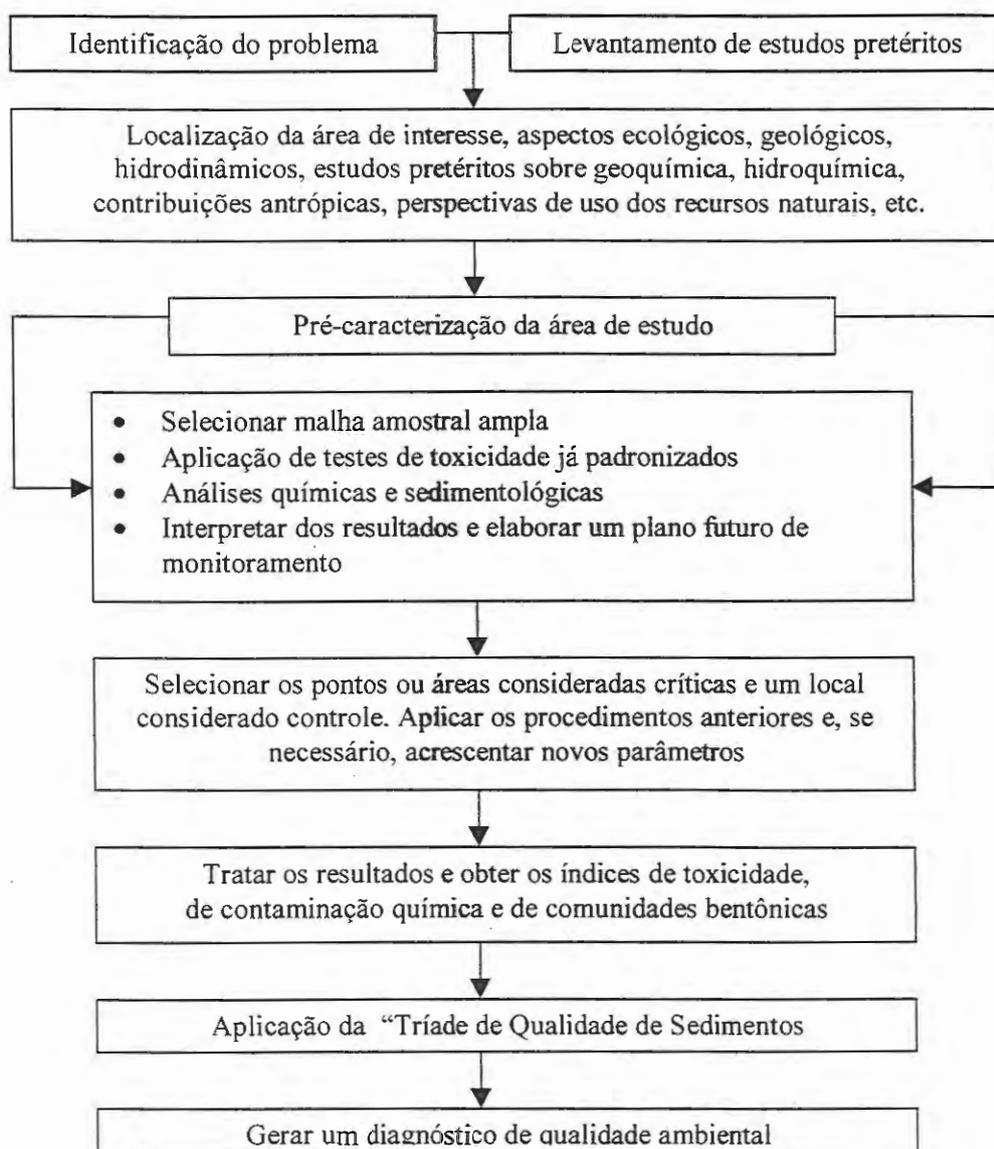
Pesquisas no Mar do Norte (CHAPMAN, 1992), no Canada (PAINE, *et al.*, 1996; CHAPMAN *et al.*, 1996) e Espanha (DEL VALLS, 1998), também fazem parte da lista de aplicações efetivas desta metodologia. Ambientes lagunares ou mesmo rios, também podem ser caracterizados pela TQS, como bem o fez CANFIELD *et al.* (1994), ao diagnosticar o grau de degradação do maior tributário do Rio Columbia (EUA), cujos sedimentos estavam altamente contaminado por metais pesados.

No Brasil, entretanto, ainda são incipientes as iniciativas de aplicação método, onde pioneiramente a CETESB (CETESB, 1996), serviu-se da TQS como um suporte para melhor interpretar dados obtidos ao longo de vários anos de forma não sinóptica, e gerar um diagnóstico amplo a respeito do estado de qualidade da Represa Billings no Estado de São Paulo. ABESSA *et al.* (1998), com méritos pela iniciativa, tratou apenas de descrever suas bases teóricas, e agora, parte do presente estudo foi dedicado sim, a aplicar a "Triade de Qualidade de Sedimentos", de forma planejada e seguindo todos seus critérios técnicos, alguns dos quais já reformulados em relação à sua concepção original.

Como a maioria dos estuários, o da Lagoa dos Patos tem uma importância ecológica

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi planejado para este estudo a execução de um diagnóstico que pudesse incluir não só as medidas mais tradicionais de caracterização de sedimentos, mas também respostas biológicas obtidas em testes de toxicidade feitos em laboratório. O fluxograma a seguir resume e antecipa as etapas e ações executadas para obter esse tipo de avaliação proposta pela Triade de Qualidade de Sedimentos.



As duas primeiras etapas (Identificação do problema e Levantamento dos estudos pretéritos), foram apresentadas na introdução deste capítulo. Sendo que grande parte daquele conteúdo foi recuperado e reunido entre o segundo semestre de 1996 e o verão de 1997, quando efetuou-se o já referido Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o respectivo RIMA (Relatório de Impacto Ambiental), das atividades portuárias em Rio Grande. Naquela ocasião, entre inúmeros estudos que deram uma idéia da evolução do estado de contaminação do Estuário e prognósticos para a manutenção e/ou instalação de novas atividades portuárias, foi realizada a caracterização ecotoxicológica preliminar (Pré-caracterização da área de estudo), que ao fazer parte do EIA, valeu-se de grande parte dos dados gerados pelos demais grupos para integrar medidas biológicas aos dados abióticos.

## 2.1. Pré-caracterização ecotoxicológica dos sedimentos estuarinos no entorno de Rio Grande

### 2.1.1. Pontos de amostragem e coleta de sedimentos

Para a avaliação ecotoxicológica preliminar dos sedimentos estuarinos do entorno da cidade do Rio Grande, foram selecionados pontos próximos ou que tivessem alguma relação com as fontes de efluentes já identificadas e caracterizadas, e locais onde as atividades portuárias eram potencialmente mais contundentes. São 16 pontos, incluindo um controle na Ilha das Pombas, distribuídos ao longo do Porto Velho, Porto Novo, Super Porto e Saco da Mangueira (TABELA 11) (FIGURA 11a):

**TABELA 11:** Pontos de coleta de sedimento selecionados para a pré-caracterização ecotoxicológica do Estuário da Lagoa dos Patos

Ponto	Local	Descrição	Contaminantes prováveis	Profundidade de coleta
1	Ilha das Pombas	Ponto controle	Nenhum	0,8 m
2	Iate Clube de Rio Grande	Marina e local de reparação de embarcações de lazer	Resíduos de combustíveis e tintas	1,2 m

**TABELA 11:** continuação

3	Porto Velho: Mercado Municipal	Entrepasto de pescado e hortifrutigranjeiros	Resíduos orgânicos e esgotos cloacais.	1,3 m
4	Entrada do Porto Velho	Capitania dos Portos, estaleiro e posto de abastecimento náutico	Esgotos cloacais, combustíveis, metais, tintas antiincrustantes	1,2 m
5	Porto Novo	Local de carga e descarga de contâiners	Pontos de emissão pluvial	12 m
6	Coroa do Boi	Indústria de fertilizantes Serrana	Efluente industrial complexo	1 m
7	Coroa do Boi	A 10 m da boca do emissário municipal de esgoto cloacal	Coliformes fecais, metais pesados, detergentes, etc	0,5 m
8	Coroa do Boi	80m da boca desse mesmo emissário	Ídem	1 m
9	Saco da Mangueira	Canal de drenagem do pátio de distribuidora de combustíveis	Hidrocarbonetos do petróleo	0,8 m
10	Saco da Mangueira	Desembocadura do canal de drenagem de efluentes da Refinaria de Petróleo Ipiranga	Hidrocarbonetos do petróleo, metais pesados e outros resíduos de tratamento	1 m
11	Saco da Mangueira	Eixo N-S a 30m da margem onde deságua o canal de drenagem da refinaria.	Zona de mistura com outros contaminantes	1 m
12	Saco da Mangueira	eixo N-S a 100m da margem	Ídem	1,5 m
13	Saco da Mangueira	eixo N-S a 300m da margem	Ídem	1,5 m
14	Super Porto	Terminal da Copesul.	Solventes orgânicos, derivados de petróleo, amônia	10 m
15	Super Porto	Terminal da Petrobrás	Petróleo e derivados	12 m
16	“Prainha”	saída para os Molhes da Barra	Nenhuma fonte específica	5 m

A ponta oeste da Ilha das Pombas a 32° 01'51''S e 52° 07'96'' W foi selecionada para coleta dos “sedimentos controle” por existirem estudos anteriores que apontavam para aquela área

como um local protegido, longe de atividades antropogênicas impactantes, que apresentava altas densidades e persistência temporal de populações bentônicas (ASMUS, 1984).

### 2.1.2. Coleta de sedimentos

Os sedimentos do Porto Novo (5) e Super Porto (14, 15) e “Prainha” (16), locais com profundidade entre 5 e 12 m (FIGURA 3), foram coletados por meio de pegador de fundo tipo Van Veen, utilizando embarcação da FURG (Lancha Larus). Nos locais mais rasos (até 1,5 m), principalmente os situados no Saco da Mangueira, Coroa do Boi e Porto Velho, as coletas foram feitas utilizando uma embarcação menor ou acessando pelas margens, sendo que nesses casos a obtenção do sedimento foi feita manualmente com tubos de PVC.

Uma vez coletados, os sedimentos foram cuidadosamente dispostos em bandeja plástica, e com o auxílio de pás de PVC foram recolhidos os 10 cm superficiais para a realização dos testes de toxicidade. Em campo as amostras de cada ponto foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em isopor, sendo a seguir, armazenadas por 10 dias em laboratório a 4°C até serem efetuados os testes de toxicidade. Para as análises de hidrocarbonetos do petróleo, os sedimentos foram armazenados em freezer a -18°C em frascos de vidro previamente lavados com n-hexano até serem processados para análise.

### 2.1.3. Testes de toxicidade com *Hyalella azteca*

Nessa primeira avaliação da área de estudo optou-se pela aplicação de testes de toxicidade com *Hyalella azteca* como espécie-teste, dado sua reconhecida adequação para avaliações desse tipo, sua facilidade de obtenção, uma vez que seu cultivo em laboratório é relativamente fácil e por existir metodologia padronizada e reconhecida internacionalmente (NEBEKER & MILLER, 1988, ASTM, 1993, 1995). Além disso não se dispunha no momento de outro organismo-teste característico desta região, pois a metodologia para testes com tanaidáceos ainda não estava desenvolvida.

Aplicaram-se testes agudos, estáticos onde organismos com 7 a 14 dias de idade foram expostos durante 10 dias aos sedimentos coletados nos 16 locais anteriormente descritos, sendo feitas 2 ou 3 pseudo-réplicas para cada ponto de amostragem e 6 para o controle. Cada uma das pseudo-réplicas constituiu-se de béquer de 500 ml, contendo 100ml de sedimento homogeneizado (aproximadamente 100g), e do qual foram retirados organismos macrobentônicos passíveis de efetuar predação 300 ml de água de manutenção (água de poço) e 10 organismos cada.

Antes de iniciar a exposição dos organismos, os béqueres contendo sedimento e água foram mantidos por 12 h sem aeração para o equilíbrio entre as duas fases. Iniciada a exposição, a água foi mantida aerada suave e constantemente, o fotoperíodo foi controlado em 12h luz / 12h escuro e os organismos alimentados com a mesma dieta do cultivo a cada 2 dias (item 2.1.3.1, TABELA 2 do Capítulo 1)

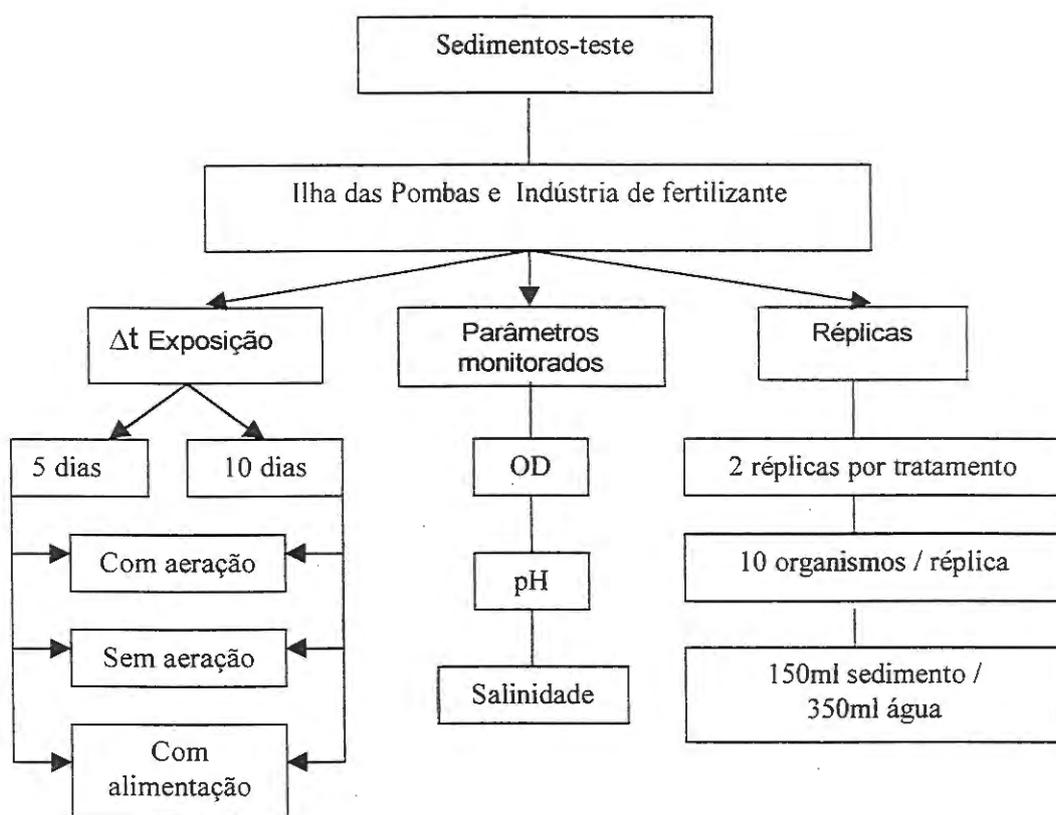
Após 10 dias, a água sobrenadante foi retirada e coada, verificou-se eventuais mudanças no seu pH e dureza, enquanto os sedimentos foram peneirados em peneira de 180 µm para a retenção dos organismos sobreviventes. Os indivíduos não encontrados foram tidos como mortos. (Tais procedimentos estão resumidos na TABELA 3 no item 2.2).

## **2.2 Experimento preliminar para adequar metodologia de teste de toxicidade com *K. schubartii* como organismo-teste**

O protocolo para ensaios com tanaidáceos foi definido a partir de observações feitas nas coletas em campo e deste ensaio preliminar para adequar metodologia com a espécie às condições experimentais de *H. azteca*.

Dados sobre a ecologia de *K. schubartii* apontavam pela sua preferência por sedimentos de granulometria arenosa fina até argilosa, ricos em matéria orgânica, como são os locais de pradarias de fanerógamas submersas e onde esses organismos têm maior abundância no Estuário. As questões a serem respondidas diziam respeito então ao “design” experimental, ou seja; pelo seu hábito escavador, adequar o volume de sedimento e tipo de frascos-teste, aeração, tempo de exposição e variação de parâmetros físico-químicos durante os bioensaios.

Foram escolhidos sedimentos de um local sabidamente contaminado (próximo ao efluente da Indústria SERRANA), e das proximidades da Ilha das Pombas (controle) de onde coletou-se também a água sobrenadante para os testes. As amostras não foram peneiradas, sendo apenas retirados manualmente os organismos maiores que os organismos-teste e fornecida a mesma alimentação que aos anfípodos. Os diferentes tratamentos dados aos sedimentos estão esquematizados a seguir.



## 2.3. Monitoramento sazonal da toxicidade dos sedimentos

### 2.3.1. Pontos amostrados e coleta de sedimentos

Feita a caracterização prévia, esforços foram concentrados na avaliação sazonal de sedimentos dos 9 pontos considerados potencialmente mais críticos (ainda que não necessariamente tivessem apresentado toxicidade na pré-avaliação), e de um ponto controle na Ilha das Pombas devidamente geo-referenciados por GPS (TABELA 12, FIGURA 11b), sendo a metodologia de coleta de sedimentos a mesma aplicada na pré-avaliação descrita no item 2.1.2..

**TABELA 12:** Pontos selecionados para a caracterização sazonal da toxicidade de sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos

<b>Local</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
# 1 Ilha das Pombas (ponto controle)	32° 01' 50"	52° 07' 70"
# 2 Iate Clube de Rio Grande	32° 01' 66"	52° 06' 45"
# 3 Porto Velho: Mercado Municipal no centro da cidade. Mercado	32° 01' 77"	52° 05' 82"
# 4 Porto Velho: Capitania dos Portos/Estaleiro/Posto Náutico	32° 01' 74"	52° 04' 92"
# 5 Coroa do Boi: Ponto de emissão de efluentes da indústria de fertilizantes Serrana	32° 03' 12"	52° 04' 44"
# 6 Coroa do Boi: a 5 m da boca do emissário municipal de esgoto cloacal	32° 03' 13"	52° 04' 98"
# 7 Saco da Mangueira: saída do canal de drenagem do pátio de distribuidora de combustível	32° 03' 10"	52° 05' 30"
# 8 Saco da Mangueira: boca do canal de drenagem de efluentes da Refinaria de Petróleo Ipiranga	32° 03' 00"	52° 05' 52"
# 9 Saco da Mangueira: ao longo de seu eixo N-S a 300m da margem	32° 03' 38"	52° 05' 99"
# 10 Super Porto: canal de acesso à Barra de Rio Grande, no Terminal de carga e descarga da Petrobrás	32° 04' 44"	52° 05' 54"

### 2.3.2. Testes de toxicidade aguda com sedimentos

No Outono e Primavera de 1997, foram realizados testes de toxicidade apenas com *Hyalella azteca*, enquanto no Inverno de 1997 e no Verão de 1998, foram feitos testes simultâneos com esse anfípodo e com o tanaidáceo *Kalliapseudes schubartii*. Tais experimentos tiveram o objetivo não só de testar a qualidade dos sedimentos, mas também de avaliar o tanaidáceo como organismo-teste, comparando-o ao anfípodo.

O caráter sazonal das amostragens viria ainda a contemplar as duas situações condicionantes do funcionamento desse Estuário que são os regimes de vazante e enchente, que em anos normais predominam no inverno/primavera e verão/outono, respectivamente.

#### 2.3.2.1. Testes de toxicidade com *Kalliapseudes schubartii*

A partir do experimento preliminar anteriormente descrito com esta espécie, o método básico adotado nos ensaios com sedimentos, terminou por constituir-se em testes agudos, sem renovação de água ou sedimento, estáticos portanto, onde 10 organismos com tamanho entre 0,7 e 1,0 cm foram expostos a cada réplica contendo 150 ml de sedimento (aproximadamente 150g), e 350 ml de água sobrenadante, com salinidade variando de acordo com as condições de campo. Após 10 dias de exposição os sedimentos foram peneirados em peneira de 500  $\mu\text{m}$  e os organismos cuidadosamente triados em placa de Petri, sendo contados os tanaidáceos mortos encontrados, enquanto os desaparecidos também foram tidos como mortos.

Sugere-se que o procedimento de triagem final seja executado com o auxílio de uma agulha histológica para abrir os tubos onde os animais se abrigam, pois dependendo das características do sedimento, o período de exposição de 10 dias já é suficiente para a formação dos mesmos.

### 2.3.2.2. Testes de toxicidade com *Hyaella azteca*

Os testes de toxicidade seguiram, em linhas gerais, a metodologia descrita anteriormente na pré-avaliação (item 2.1.3.) (NEBEKER & MILLER 1988, ASTM, 1993, 1995), sendo que modificações foram feitas no número de réplicas (agora réplicas verdadeiras) fixado em um mínimo de 4 para cada ponto amostrado e até 8 para o controle. Quanto à salinidade da água sobrenadante, essa foi definida em 0 ou 15 de acordo com o regime de vazante ou enchente que predominava no Estuário no período que compreendia os episódios de coleta.

No caso das coletas de outono e inverno, ainda que a água do Estuário apresentasse alta salinidade, fixou-se em 15 a máxima para a exposição de *H. azteca*: organismo que mesmo sendo caracteristicamente dulcícola, vinha mostrando bom desempenho nos cultivos e baixa mortalidade nos controles em salinidade intermediária. Assim, a água sobrenadante aos sedimentos testados foi coletada no “ponto controle” (Ilha das Pombas) com salinidade 30, filtrada e diluída com água de manutenção dos anfípodos (água de poço), até a salinidade desejada (15).

Nas demais estações do ano, a água sobrenadante aos sedimentos-teste era água de poço com salinidade 0 usada para o cultivo do anfípoda. O quadro a seguir resume as “condições-teste” da avaliação ecotoxicológica preliminar dos sedimentos e ao longo das 4 estações do ano utilizando os dois organismos propostos:

**TABELA 13:** Procedimentos de testes de toxicidade preliminares e sazonais com sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, utilizando *H. azteca* e *K. schubartii* como organismos-teste

Condições-teste	Testes com <i>H. azteca</i>		Testes com <i>K. schubartii</i>
	Preliminar	Sazonal	Sazonal
Periodicidade	V 1997	O,I,P (1997) e V (1998)	I (1997) e V (1998)
Pontos caracterizados	16	10	10
Nº de réplicas	2 a 6	4	4
Réplicas controle:	6	4 a 8	3 a 8

**TABELA 13:** continuação

<b>Vol. de sedimento</b>	100 ml	100 ml	150 ml
<b>Vol. Água</b>	300 ml	300 ml	350 ml
<b>Aeração</b>	Sim	Sim	Sim
<b><math>\Delta t</math> Estabilização</b>	12 h	12 h	12 h
<b>Salinidade</b>	0	O = 15, I = 15, P = 0 e V = 0*	I=30 e V=0*
<b>Temperatura</b>	22 $\pm$ 1°C	22 $\pm$ 1°C	22 $\pm$ 1°C
<b>Fotoperíodo</b>	12 / 12h	12 / 12h	12 / 12h
<b>Alimentação</b>	A do cultivo a cada 2 dias	A do cultivo a cada 2 dias	A mesma de <i>H. azteca</i> a cada 2 dias
<b>Parâmetros monitorados</b>	OD, pH	OD, pH, NH <sub>3</sub>	OD, pH, NH <sub>3</sub>
<b><math>\Delta t</math> exposição</b>	10 dias	10 dias	10 dias
<b>Efeito observado</b>	Mortalidade	Mortalidade	Mortalidade

- O = outono, I = inverno e P = primavera de 1997, V = verão de 1998

### 2.3.3. Monitoramento de parâmetros físico-químicos da água no ambiente e durante os bioensaios

Salinidade, profundidade e transparência da água (Secchi), são monitorados diariamente no Estuário da Lagoa dos Patos por equipe do Laboratório de Comunidades Vegetais Costeiras do Dpto. de Oceanografia da FURG. Os dados de salinidade coletados por essa equipe entre a Ilha das Pombas e a Ilha dos Marinheiros próximo ao local de coleta de tanaidáceos (também ponto controle), somados aos de pluviosidade, registrados pela Estação Meteorológica da FURG, serviram como referencial para a determinação da salinidade a ser adotada nos testes de toxicidade e auxiliaram em futuras discussões.

Nos testes em laboratório foram monitorados fotoperíodo e temperatura, salinidade (por refratômetro ATAGO<sup>®</sup>), oxigênio dissolvido (através de Medidor de OD DIGIMED<sup>®</sup>), pH (Medidor COLE PARMER<sup>®</sup>) e a concentração de amônia (N-NH<sub>3</sub>) da água sobrenadante no início e no final dos experimentos, sendo o último parâmetro, analisado apenas nos testes com *K. schubartii* no inverno e nos de *H. azteca* realizado na primavera. O método de análise da concentração de nitrogênio amoniacal dissolvido foi o adaptado de SOLORZANO (1969) e modificado por STRICKLAND & PARSONS (1972) (em BAUMGARTEN *et al.*, 1996); no qual uma vez medida a totalidade de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub> + N-NH<sub>4</sub>) por espectrofotometria, calculou-se a concentração de amônia (N-NH<sub>3</sub>), em função do pH e salinidade da amostra.

#### **2.3.4. Caracterização geoquímica e granulométrica**

##### **2.3.4.1. Metais pesados**

As concentrações totais dos metais pesados Cu, Cr, Zn, Pb, Cd e Ni na fração fina do sedimento < 0,062 mm, foram determinadas a partir da digestão do sedimento por ataque ácido forte (HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub>), em bomba de teflon sob altas temperaturas. A solução resultante foi diluída em água destilada deionizada ou ácido diluído e posteriormente analisada por espectrofotometria de absorção atômica (WINDOM *et al.*, 1979).

##### **2.3.4.2. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos policíclicos**

A análise dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos policíclicos foi realizada no Laboratório de Oceanografia Química do IO-USP, e merece destaque não só por quantificar poluentes extremamente tóxicos mas também por ser realizada pela primeira vez em sedimentos deste Estuário e, provavelmente, na costa sul brasileira.

Uma vez coletados, os sedimentos foram mantidos -18° C em frascos de vidro previamente lavados com n-hexano, seguindo-se a secagem em estufa a 50°C e posterior análise no Laboratório

de Oceanografia Química do IO-USP. Os procedimentos de análise seguiram basicamente o recomendado em UNEP (1991), onde as amostras sofreram extração dos hidrocarbonetos adicionando-se 1 ml de uma mistura de padrões internos a 25 g de sedimento seco.

A extração foi feita em Soxhlet com 100 ml de uma mistura 50% diclorometano/n-hexano, sendo os extratos concentrados até 1 ml em evaporador rotativo a vácuo, em banho de 30°C. Nesse extrato foi feito um tratamento com raspas de cobre para eliminação do enxofre presente nas amostras, que pode interferir nas análises por cromatografia em fase gasosa. Em seguida, foram submetidos à cromatografia de adsorção com coluna contendo 3 g de sílica gel (70-230 mesh, Merck), sobre 1,5 g de alumina (70-230 mesh, Merck), eluindo-se então 2 frações sucessivas: com 10 mL de n-hexano (F1), e 10 ml de 30% de diclorometano em n-hexano (F2).

Após a eluição, concentraram-se as frações até 0,5 ml, e alíquotas de 1 µl passaram a ser injetadas em cromatógrafo a gás Hewlett Packard, modelo 5890 II, equipado com o detector de ionização de chama mantido a 325°C, com coluna capilar Ultra 2 da Hewlett Packard de 25 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno com fase de 5% fenil metil sílica. A temperatura do injetor foi de 280°C, sendo a injeção feita sem divisão de fluxo. A rampa da temperatura inicial foi igual a 40°C / min, 20°C / min até 60°, 5°C / min até 290°C e isotérmica por 10 minutos.

Os cálculos finais foram feitos pela relação de áreas com um padrão interno, levando-se em conta o fator de resposta calculado para cada hidrocarboneto, a partir da análise de misturas preparadas com padrões separados de alifáticos e aromáticos policíclicos.

Na fração F1, que continha os hidrocarbonetos alifáticos, foram analisados os n-alcenos contendo 12 a 35 átomos de carbono, e os isoprenóides pristano e fitano utilizando-se o n-octadeceno como padrão interno. A fração F2 continha os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), onde foram analisados 25 compostos, dos quais obtiveram-se autênticos padrões de referência. O padrão interno para os aromáticos foi o 9,10-dihidroantraceno. Os cálculos das concentrações foram feitas em um integrador Hewlett Packard 5432 A.

### 2.3.4.2.1. Avaliação do método

A concentração média para o branco de n-alcenos totais foi de 0,022 µg/g, para os alifáticos totais foi 0,039 µg/g e 0,015 µg/g para os aromáticos totais. Os brancos determinados para os hidrocarbonetos individuais foram descontados em todas as amostras. O limite de detecção foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão dos brancos (QUEVAUVILLER *et al.*, 1992; MAYNARD, 1990), resultando em uma variação de 1,5 a 14 ng.g<sup>-1</sup> para os n-alcenos individuais e 2,5 a 13,2 ng/g para os aromáticos individuais.

Análises de 4 sub-amostras de um dado sedimento mostraram boa precisão analítica entre as réplicas. O desvio padrão relativo para os n-alcenos individuais e isoprenóides variou de 1,7 a 19,1 % e entre 9,5 a 38,0 % para os compostos aromáticos individuais.

### 2.3.4.3. Carbono Orgânico Total (COT)

Carbono orgânico nos sedimentos foi analisado de acordo com o método derivado de STRICKLAND & PARSONS (1972), e os resultados confirmados por GAUDETTE *et al.* (1974).

Estes são dos dois métodos mais tradicionais, ambos titulométricos e praticamente idênticos, nos quais a matéria orgânica é especificada a partir de seu equivalente percentual em carbono. Em STRICKLAND & PARSONS (1972), a matéria orgânica é oxidada por mistura sulfocrômica e o oxidante em excesso (dicromato de potássio) é dosado por uma solução de sulfato ferroso 0,1 N. A padronização da solução titulante é feita com glicose e a porcentagem de carbono orgânico na fração do sedimento < 0,062 mm é dada pela seguinte fórmula:

$$\%C = F \cdot (Vb - Va) \cdot 0,1/p$$

onde:

C = carbono orgânico na amostra

F = volume de dicromato utilizado

Vb = volume de sulfato ferroso gasto na titulação do branco em ml

Va = volume de sulfato ferroso gasto na titulação da amostra em ml

p = peso seco da amostra de sedimento em mg

#### 2.3.4.4. Granulometria

A avaliação da constituição granulométrica dos sedimentos, seguiu o método de peneiramento e pipetagem descrito por SUGUIO (1973). As amostras foram inicialmente lavadas para retirada de sais, secas em estufa a 60°C e quarteadas. As frações grosseira e fina foram separadas por peneiramento em malha de 0,062 mm. Os grãos menores que 16 mm e maiores que 0,062 mm foram analisados através do método da “Escala de Wentworth”, isto é; peneirados em um jogo de peneiras seguindo intervalos de 0,5 µm de abertura de malha, ao passo que os sedimentos menores que 0,062mm foram selecionados pelo método indireto da pipetagem baseado na “Lei de Stokes”. A partir dos resultados obtidos nessas análises, as frações granulométricas foram classificadas em cascalho, areia, silte e argila através do *software SISGRAN*<sup>®</sup>

#### 2.3.5. Caracterização sazonal das comunidades bentônicas

Entre o inverno de 1997 e o verão de 1998, foram realizadas amostragens a intervalos de 3 meses para caracterização das associações macrobentônicas dos 10 pontos de coleta descritos. Para a extração das amostras (4 por ponto), foi utilizado um tubo de PVC de 10cm de diâmetro e área total de 0,008 m<sup>2</sup>, enterrado até uma profundidade de 20cm no sedimento.

Após coletadas, as amostras foram passadas em malha de ‘nylon’ de 300 µm de abertura, com vistas a assegurar a retenção de um maior número de exemplares juvenis da macrofauna (BEMVENUTI, 1992), que foram imediatamente fixados em formalina a 5% como recomenda LINCOLN & SHEALS (1979). No Laboratório de Ecologia de Invertebrados Bentônicos do Departamento de Oceanografia da FURG, o material biológico foi corado com Rosa de Bengala como recomenda HOLME & McINTYRE (1984), triado, e os organismos contados e identificados ao nível taxonômico mais específico possível, sendo, a seguir, conservados em álcool etílico a 70%.

Os descritores das associações macrobentônicas foram selecionados entre os mais comumente utilizados em estudos que aplicam a TQS: total de espécies, riqueza (Índice de Margalef), dominância (Índice de Simpson) e diversidade, utilizando o índice H de Shannon, como recomenda ENGLISH *et al.* (1997), % molusco, % crustáceos e % poliquetos.

## 2.4. Aplicação da “Triade de Qualidade de Sedimentos – TQS”

Embora a aplicação da “Triade de qualidade de sedimentos-TQS”, tenha, em sua essência, seguido as bases teóricas de LONG & CHAPMAN (1985), e valido-se de discussões pessoais e alguns aspectos levantados por CARR *et al.* (1996,1997, 2000), o tratamento matemático aqui adotado baseou-se na proposta comparativa de Del VALS *et al.* (1998).

Na proposta original de LONG & CHAPMAN (1985), os parâmetro químicos, da análise do bentos e de toxicidade são combinados de modo a evidenciar o grau de degradação de cada ponto em relação a um controle.

Para tanto, cada parâmetro deve ser convertido em números adimensionais chamados de **RTR** (de “**R**atio to **R**eference”), que são obtidos dividindo-se o valor médio desse parâmetro pela média do mesmo no ponto considerado não impactado (controle).

$$RTR_{y i} = \frac{V_{y i}}{V_{y o}}$$

Onde:

**y** = parâmetro avaliado (ex., concentração de Zn, Cu, % sobrevivência, diversidade, abundância, etc)

**i** = ponto de coleta

**V** = valor médio do parâmetro

**o** = ponto controle

Assim, para cada ponto de coleta pode-se obter um índice de contaminação (**Ic**), um de alteração da comunidade bentônica (**Ib**) e outro de toxicidade (**It**), fazendo-se a média de seus respectivos **RTRs** ao longo de todo o período de estudo ou em cada um dos episódios de coleta de dados.

$$I = \frac{\sum(RTR_i)}{n}$$

Onde:

**I** = Índice de contaminação, de alteração da comunidade ou de toxicidade

**i** = ponto de coleta

**n** = número de parâmetros utilizado para calcular cada índice (ex., 6 metais analisados e hidrocarbonetos aromáticos, 5 índices de estrutura de comunidades, 2 “end points” de testes de toxicidade)

Sua representação gráfica resume-se em plotar os índices em três eixos separados por ângulos de 120°, e a área do triângulo formado pela junção dos três pontos dará a medida de degradação de cada local em relação ao controle. Ou seja, quanto maior a área da figura em relação à do controle, mais degradado é o local amostrado.

Del VALS *et al.*(1998), fazem uma crítica a essa metodologia, entendendo que a mesma pode fornecer valores imprecisos de RTR; na medida em que a normalização feita apenas em relação ao controle poderia super-dimensionar alguma das medidas usadas na composição final dos **índices** da Tríade. Tais autores propõem então uma novo tratamento onde a referência para o cálculo dos **RTR** não seria mais o valor observado no ponto controle, e sim o valor médio máximo de cada parâmetro observado entre todos os pontos de coleta, chamando esse novo valor de **RTM** de **Ratio to Maximum Value**.

$$RTM_{yi} = \frac{V_{yi}}{V_{my}}$$

Onde:

**y** = parâmetro avaliado (ex., concentração de Zn, Cu, % mortalidade, diversidade, abundância, etc)

**i** = ponto de coleta

**V<sub>yi</sub>** = valor médio do parâmetro em um determinado ponto de coleta

**V<sub>my</sub>** = Valor médio **máximo** do parâmetro entre todos os pontos de coleta

A normalização dos dados pelo número máximo permite classificar cada parâmetro entre um valor mínimo e um máximo = 1, que são utilizados então para o cálculo de **novos índices** de contaminação (**NIc**), de toxicidade (**NIIt**) e de bentos (**NIb**).

$$NI = \frac{\sum RTM_i}{\sum RTM_o}$$

Onde:

**NI** = novo Índice de contaminação, de alteração da comunidade bentônica ou de toxicidade

$\sum RTM_i$  = soma dos RTM de todos os parâmetros de cada componente da Triade num determinado ponto de coleta (ex.  $RTM_{Zn}$ ,  $RTM_{Cu}$ ,  $RTM_{Pb}$ ,..., para o cálculo do NI de contaminação;  $RTM_{diversidade}$ ,  $RTM_{abundância}$  etc, para cálculo do NI de alteração da comunidade bentônica;  $RTM_{mortalidade\ H.\ azteca}$ ,  $RTM_{mortalidade\ de\ K.\ schubarti}$  para cálculo do NI de toxicidade)

$\sum RTM_o$  = soma dos RTM desses mesmos parâmetros no ponto controle

No presente estudo os parâmetros utilizados para cálculo dos RTR e dos RTM e, conseqüentemente, também dos índices para compor os eixos foram:

**Índices de contaminação** = média anual das concentrações de Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni e hidrocarbonetos aromáticos.

**Índices de toxicidade** = média da mortalidade *H. azteca* e de *K. schubartii* observada entre todos os testes efetuados ao longo das estações do ano.

**Índices de estrutura da comunidade bentônica** = 1/total de espécies, 1/riqueza, 1/diversidade, dominância, 1/% crustáceos, 1/% moluscos, % poliquetos.

Para que cada parâmetro seja diretamente proporcional à degradação, deve-se atentar também para que se faça o tratamento adequado quando for o caso de relação inversa. Isto é especialmente importante na obtenção dos índices de estrutura bentônica, onde a dominância de algumas espécies e a presença de poliquetos e/ou oligoquetos são indicativos de ambiente poluído, ocorrendo o contrário com os demais índices.

A apresentação gráfica dos resultados da TQS pelo método proposto por Del VALS *et al.* (1996) utilizando os RTM, pode ser feita nos mesmos moldes do anteriormente citado para os valores de RTR, sendo que no presente caso as figuras foram geradas através programa EXCEL<sup>®</sup>

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização ecotoxicológica preliminar da área de estudo

Os testes preliminares de toxicidade de sedimentos com o anfípodo *Hyalella azteca* realizados no verão de 1996/97 mostraram que, excetuando-se o controle, a grande maioria dos outros 15 pontos amostrados apresentava qualidade inadequada para a sobrevivência desta espécie exposta em laboratório por 10 dias.

Os percentuais médios de sobrevivência nos pontos mais críticos variaram de 0 a 15 % nos pontos 16, 3 e 4, respectivamente Prainha , Mercado Municipal e Capitania dos Portos/Estaleiro (TABELA 14, FIGURA 11a ), a 60% no ponto 15 (Terminal da PETROBRAS no Super Porto).

Percentuais de sobrevivência iguais ou superiores a 80%, mínimo aceitável para sedimentos considerados de boa qualidade, só foram observados no controle na Ilha das Pombas (90% de sobrevivência), e nos pontos 8, 10 e 14 (respectivamente, a 80m do emissário de esgotos, na desembocadura do emissário da Refinaria IPIRANGA e Terminal COPESUL).

Entre os resultados, chama à atenção o fato de verificar sobrevivência de 100% dos organismos expostos ao sedimento do canal que drena os efluentes da refinaria IPIRANGA (TABELA 14, FIGURA 11a).

**TABELA 14:** Teste de toxicidade preliminar com o anfípodo *Hyalella azteca* exposto a sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande

Pontos de coleta	% organismos desaparecidos	% organismos encontrados mortos	% médio de sobrevivência
# 1 Ilha das Pombas	0	10	90
# 2 Iate Clube	60	20	20
# 3 Mercado Municipal	85	0	15
# 4 Capitania / estaleiro / posto náutico	80	5	15
# 5 Porto Novo	50	10	40

**TABELA 14 : continuação**

# 6 Coroa do Boi / Efluente de Indústria de fertilizantes SERRANA	80	10	10
# 7 Coroa do Boi / 10m da boca do emissário de esgotos	65	15	20
# 8 Coroa do Boi / 80m da boca do emissário de esgotos	20	0	80
# 9 Saco da Mangueira / Canal de drenagem da distribuidora de combustíveis	70	0	30
# 10 Saco da Mangueira / Canal de drenagem de efluentes da Refinaria IPIRANGA	0	0	100
# 11 Saco da Mangueira / Eixo N-S, a 30m da margem onde deságua o canal de drenagem da refinaria	60	0	40
# 12 Saco da Mangueira / Eixo N-S a 100m da margem	50	10	40
# 13 Saco da Mangueira / Eixo N-S a 300m da margem	30	30	40
# 14 Super Porto / Terminal COPESUL	10	10	80
# 15 Super Porto / Terminal PETROBRAS	20	10	60
# 16 Prainha / saída para os molhes da Barra de Rio Grande	80	20	0

### 3.2. Experimento preliminar para adequação de testes de toxicidade com sedimentos utilizando *Kalliapseudes schubartii* como organismo teste

O teste preliminar com tanaidáceo mostrou que após 5 dias de exposição os organismos do controle, com ou sem aeração, não apresentaram mortalidade significativa (com máximo de 20% nas réplicas aeradas), assim como não houve mudanças marcantes no pH que se manteve entre 7,8 e 8,25, e mesmo no oxigênio dissolvido na água sobrenadante das réplicas mantidas sem aeração (mínimo do 6,51 mg/l) (TABELA 15).

Como era de se esperar, após 5 dias de teste, o sedimento coletado nas proximidades do emissário da Indústria de fertilizantes SERRANA apresentou maior toxicidade, um menor pH

(com mínimo de 6,5) e uma queda significativa no OD nas réplicas mantidas sem aeração (de 7,33 para até 4,97 mg/l).

No teste que se prolongou por 10 dias, as réplicas dos sedimentos controle mostraram ótimas taxas de sobrevivência, com mínima de 80% em uma das réplicas não aeradas, e tanto o pH, quanto o oxigênio dissolvido tiveram mudanças insignificantes com resultados que estiveram dentro da margem de erro de cada aparelho utilizado para as medidas.

O mesmo não se pode dizer do outro sedimento, onde após 10 dias verificou-se somente 40% de organismos vivos nas réplicas mantidas aeradas e apenas 10% nas réplicas que não foram aeradas. O pH dessas últimas réplicas caiu de 7,75 para até 6,65, assim como o oxigênio dissolvido (de um máximo de 7,35 para um mínimo de 4,91 mg/l) (TABELA 15).

A salinidade da água sobrenadante que inicialmente era de 20, após 5 dias de experimento mantinha-se a mesma, mas após 10 dias sem troca de água, subiu para 23 em todos os frascos, aerados ou não (TABELA 15).

**TABELA 15:** Sobrevivência de *K. schubartii*, variação de pH e oxigênio dissolvido em teste preliminar com dois sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos

5 dias de exposição					Salinidade: inicial = 20, final = 20		
local	aeração	réplica	vivos (%)	mortos (%)	desaparec. (%)	pHi - pHf	ODi - ODf (mg/l)
Ilha das Pombas	sim	1	80	10	10	7,8 - 8,25	6,51 - 8,33
		2	80	20	0	7,95 - 8,2	6,12 - 7,13
	não	3	100	0	0	8,15 - 7,95	7,28 - 7,64
		4	100	0	0	7,9 - 7,8	7,31 - 6,59
Indústria de fertilizantes SERRANA	sim	1	70	30	0	7,15 - 6,6	6,03 - 7,16
		2	50	10	40	7,1 - 6,5	5,63 - 5,81
	não	3	60	0	40	7,75 - 6,75	7,3 - 5,38
		4	40	0	60	7,15 - 6,75	7,33 - 4,97

TABELA 15: continuação

10 dias de exposição					Salinidade: inicial = 20, final = 23		
local	Aeração	Réplica	vivos (%)	mortos (%)	desaparec. (%)	pHi-pHf	ODi-Odf (mg/l)
Ilha das Pombas	sim	1	100	0	0	7,8 - 8,05	6,46 - 7,69
		2	100	0	0	7,65 - 8,15	6,94 - 7,96
	não	3	80	20	0	8,05 - 7,95	7,11 - 6,25
		4	100	0	0	8,05 - 7,95	7,16 - 6,32
Indústria de fertilizantes SERRANA	sim	5	40	30	30	7,45 - 6,35	7,35 - 6,04
		6	40	0	60	7,55 - 6,25	6,68 - 7,29
	não	7	10	20	70	7,4 - 6,5	7,26 - 4,91
		8	10	0	90	7,75 - 6,65	7,35 - 5,02

### 3.3. Caracterização sazonal da toxicidade de sedimentos utilizando *H. azteca* e *K. schubartii* como organismos-teste

A sobrevivência dos organismos expostos aos 10 sedimentos selecionados para a avaliação sazonal não foi homogênea ao longo do período estudado, ou seja, tanto nos testes com anfípodos quanto com tanaidáceos, observou-se variação espacial e temporal da toxicidade dos sedimentos.

#### 3.3.1. Outono 1997

Numa comparação com o sedimento tomado como referência (Ilha das Pombas, ponto 1), onde admitiu-se uma mortalidade máxima para *Hyaella azteca* de até 20%, os demais sedimentos mostraram, de forma geral, média a alta toxicidade. As amostras coletadas nos pontos 2, 3, 4 e 6 (Iate Clube, Mercado, Posto Náutico e emissário de esgotos) proporcionaram taxas médias de sobrevivência de *H. azteca* de 67,5 a 77%, enquanto nos demais, esse percentual não ultrapassou 22,5% no Saco da Mangueira (ponto 9) e um mínimo de 5% no sedimento do ponto 10 (Terminal PETROBRAS). O material coletado na desembocadura do canal de drenagem de efluentes da Refinaria IPIRANGA, que na caracterização preliminar não apresentara toxicidade, aqui, provocou mortalidade a 90% dos organismos (TABELA 16, FIGURA 12a). Os desvios-padrão entre réplicas mais significativos nesse experimento foram entre as réplicas dos pontos 2 e 6 (17,3 e 15,2%, respectivamente).

### 3.3.2. Inverno 1997

Nessa estação foram efetuados testes simultâneos com anfípodos e tanaidáceos, e embora os controles para ambos os organismos tenham sido bastante satisfatórios com sobrevivência média de 90% dos anfípodos e 95% dos tanaidáceos, a toxicidade que se observava na amostragem de Outono não necessariamente se repetiu nos mesmo locais. Os sedimentos do Iate Clube, posto náutico e Terminal PETROBRAS (pontos 1, 4 e 10), por exemplo, apresentaram médias de sobrevivência do anfípodo acima de 90%, enquanto nos demais, esse percentual variou de 0 (Mercado Municipal) a 50% no emissário de esgotos. Esse último apresentou uma acentuada variabilidade entre réplicas, com desvio padrão de 52,3% (TABELA 16, FIGURA 12b).

Aparentemente menos sensível que os anfípodos, *K. schubartii* mostrou maior sobrevivência em todos os sedimentos, com resultados por vezes igual ou até melhores que o controle, caso dos pontos 7 e 10 (Distribuidora de combustíveis e Terminal da PETROBRAS), com médias de sobrevivência respectivas de 95 e 97,5%. O sedimento que se mostrou mais tóxico para o tanaidáceo foi o coletado no ponto 5 (Indústria de fertilizantes), onde a sobrevivência média foi de apenas 52,5%. Os desvios-padrão entre réplicas estiveram sempre abaixo de 10% (TABELA 16, FIGURA 12c).

**TABELA 16:** Sobrevivência média de *Hyaella azteca* e *Kalliapseudes schubartii* expostos a sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos no Outono e Inverno de 1997

Local	Outono / 97		Inverno / 97			
	Teste com <i>H. azteca</i>		Teste com <i>H. azteca</i>		Teste com <i>K. schubartii</i>	
	% médio de sobrevivência	D.P.* (%)	% médio de sobrevivência	D.P.* (%)	% médio de sobrevivência	D.P.* (%)
# 1	95	8,36	90	14,14	95	5,48
# 2	75	17,3	95	5,77	90	8,16
# 3	67,5	5	0,0	0,0	82,5	9,57
# 4	67,5	15	92,5	9,57	85	12,9
# 5	15	10	37,5	9,57	52,5	15
# 6	77	15,2	50	52,3	87,5	5
# 7	17,5	9,57	6,7	5,77	95	5,77
# 8	10	11,54	40	30,3	82,5	9,57
# 9	22,5	9,57	83,3	16,32	95	5,77
# 10	5	9,25	95	5,77	97,5	5

DP\* = desvio padrão entre réplicas

### 3.3.3. Primavera 1997

Na primavera de 1997, 9 dos 10 sedimentos coletados no Estuário proporcionaram sobrevivência de *Hyalella azteca* abaixo de 80%, sendo que destes, os que mais se aproximaram do controle (com 95% de sobrevivência), foram as amostras do Iate Clube e Distribuidora de combustíveis com 65 e 52,5%, respectivamente (TABELA 17, FIGURA 13a). Os desvios-padrão mostraram pouca variabilidade entre as réplicas de cada amostra, com máximo de 26,3% no ponto 4 (Posto náutico) (TABELA 17, FIGURA 13a).

### 3.3.4. Verão 1998

Confirmando a tendência que se observara na Primavera de 1997, no Verão do ano seguinte, guardadas as devidas proporções, os sedimentos continuaram a mostrar-se tóxicos para *H. azteca* e também para *K. schubartii*. Apenas os pontos 9 e 10 (Saco da Mangueira e Terminal PETROBRAS), apresentaram sobrevivência do anfípodo superior a 50% (57,5, 67,5 e 77,5%, respectivamente), enquanto os demais exibiram alta toxicidade, com sobrevivência entre 15 e 42,5% (pontos 8 e 5, respectivamente) (TABELA 17, FIGURA 13b).

Tais resultados são corroborados pelo controle bem sucedido onde foi observado pouco mais que 8% de mortalidade entre os organismos-teste, valendo ressaltar também que 3 pontos apresentaram considerável variabilidade entre réplicas com desvios-padrão acima de 20% (pontos 3, 5 e 7) (TABELA 17, FIGURA 13b).

Diferentemente do Inverno, os dados de sobrevivência observados nos testes com tanaidáceos foram mais parecidos aos de anfípodos. Aqui foi verificado um efeito mais contundente dos eventuais contaminantes presentes nos sedimentos sobre os primeiros, com sobrevivência média na grande parte dos locais amostrados oscilando entre 12,5 e 60%. Deve-se destacar o ponto 8 (Refinaria), de onde mais uma vez coletou-se sedimento que provocou baixíssima mortalidade de *K. schubartii* (apenas 5%), chegando mesmo a aproximar-se do observado no controle (7,5% de mortalidade) (TABELA 17, FIGURA 13c). Os desvios-padrão mais acentuados foram observados entre réplicas dos pontos 2 e 6 (26 e 26,3%, respectivamente) (TABELA 17, FIGURA 13c).

**TABELA 17:** Sobrevivência média de *Hyaella azteca* em sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos na Primavera de 1997 e de *Hyaella azteca* e *Kalliapseudes schubartii* em sedimentos coletados no Verão de 1998.

Local	Primavera / 1997		Verão / 1998			
	Teste com <i>H. azteca</i>		Teste com <i>H.azteca</i>		Teste com <i>K. schubartii</i>	
	% médio de sobrevivência	D.P.* (%)	% médio de sobrevivência	D.P* (%)	% médio de sobrevivência	D.P.* (%)
# 1	95	5,77	91,3	13,56	92,5	9,57
# 2	65	5,77	40	11,55	60	26
# 3	32,5	5	35	33,16	67,5	9,57
# 4	27,5	26,3	35	5,77	52,5	5
# 5	20	16,33	42,5	28,72	50	18,25
# 6	2,5	5	22,5	9,57	37,5	26,3
# 7	52,5	12,6	40,0	11,5	12,5	5
# 8	10	14,14	15	17,3	95	10
# 9	75	10	77,5	15	60	0
# 10	0	0	57,5	5	43,3	15,2

DP\* desvio Padrão entre réplicas

### 3.4. Monitoramento dos parâmetros físico-químicos durante os bioensaios em laboratório

Não houve modificações significativas em parâmetros como salinidade, temperatura ou fotoperíodo, mesmo porquê eles foram previamente estabelecidos e fixados nos valores mostrados na TABELA 13 do Ítem 2.3.2.2., não ocorrendo eventos ou modificação de procedimentos durante os testes que pudessem alterá-los.

Durante o teste realizado no inverno de 1997, o oxigênio dissolvido medido na água sobrenadante no início e ao final de 10 dias de exposição, apresentou uma variação muito pequena em todos os sedimentos testados, com concentração mínima inicial de 5,1 mg/l na amostra do Posto Náutico (Ponto 4). Nos demais testes, as concentrações iniciais de O<sub>2</sub> dissolvido estiveram sempre entre 5,8 e 7,4 mg/l e as finais, dado os experimentos serem realizados com aeração contínua, estiveram numa faixa de 6,0 a 8,0 mgO<sub>2</sub>/l, incluindo os pontos potencialmente mais problemáticos como emissário de esgotos, SERRANA, Posto náutico, Mercado e Distribuidora de combustíveis.

As medidas de pH, assim como as demais, mostraram pouca variação ao longo do período de teste. O pH mínimo inicial de 6,45 foi medido na água sobrenadante ao sedimento das proximidades da indústria de fertilizantes SERRANA (ponto 5), nos testes de inverno com *K. schubartii* e *H. azteca*. Após 10 dias de exposição, o pH final mínimo também foi observado na mesma amostra com pH médio entre as réplicas de 5,65. Ao longo das outras campanhas de testes, não foram observadas alterações desse parâmetro, em quaisquer das amostras que merecessem destaque, mantendo-se sempre numa faixa de pH inicial e final de 5,9 a 8,2.

Amônia que só foi medida em duas situações mostrou ser um parâmetro que talvez pudesse ter influenciado na mortalidade dos organismos expostos a certos sedimentos. No teste com tanaidáceo realizado no inverno o maior valor para esse parâmetro foi observado na água sobrenadante ao sedimento coletado no Mercado Municipal (ponto 3) (0,0288 mg/l), enquanto ao final da exposição a maior concentração foi encontrada no esgoto (ponto 6) (0,0332 mg/l) (TABELA 18). No teste com *H. azteca* efetuado na primavera, as concentrações iniciais mais elevadas foram encontradas nos pontos 6 (0,109 mg/l), 5 e 4 (0,057 e 0,0496, respectivamente), ao passo que no final do experimento ainda eram observadas praticamente as mesmas concentrações nos pontos 6 e um ligeiro aumento no ponto 5 de 0,057 para 0,062mg/l (TABELA 18).

**TABELA 18:** Concentrações de amônia na água sobrenadante no início e ao final dos experimentos com sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos

Local	Teste com <i>K. schubartii</i> no inverno		Teste com <i>H. azteca</i> na primavera	
	NH <sub>3</sub> inicial (mg/l)	NH <sub>3</sub> final (mg/l)	NH <sub>3</sub> inicial (mg/l)	NH <sub>3</sub> final (mg/l)
# 1	0,0027	0,0018	0,0019	0,001
# 2	0,0036	0,0023	0,0209	0,02
# 3	0,0288	0,0011	0,0244	0,011
# 4	0,0029	0,0022	0,0496	0,031
# 5	0,015	0,0106	0,0570	0,062
# 6	0,0082	0,0332	0,109	0,10
# 7	0,0028	0,0015	0,006	n.d.
# 8	0,0217	0,001	0,0285	0,01
# 9	0,0022	0,0032	n.d.	n.d.
# 10	0,0018	0,0011	0,0007	n.d.

### 3.5. Monitoramento de parâmetros químicos e físicos na área de estudo

As medidas diárias de salinidade feitas no interior do Estuário, nas proximidades da Ilha das Pombas, assim como as de pluviosidade, mostraram um comportamento anual desses parâmetros anômalo em relação ao tido como normal nessa região.

No verão de 1997 as médias mensais de salinidade variaram de 11,6 a 21,7 com média para a estação de 16,2, enquanto a precipitação média foi de 88,675 mm. Contudo, ao contrário do que se esperava à partir de março, iniciou-se um período de estiagem e pouca vazante no Estuário fazendo aumentar consideravelmente a influência da água marinha (salinidade média em março de 18,064). As salinidades nos meses de outono foram, portanto, mais altas do que as do verão com média mensal máxima de 23,8 em abril, 23,2 em maio, 22,5 em junho e 21,7 na estação como um todo. As medidas de pluviosidade durante a estação, registraram quase a metade da precipitação observada no verão, apenas 45,9 mm em média (TABELA 19, FIGURA 14)

Entre a última semana de junho e a primeira semana de julho de 1997, quando foram efetuadas as coletas para os testes do inverno, a salinidade variou entre 10 e 32, levando mais uma vez a realizar os testes com anfípodos e tanaidáceos em salinidades 15 e 30, respectivamente.

A partir da segunda quinzena de julho as chuvas aumentaram em todo o Estado e a situação de vazante no Estuário predominou no restante do ano. Foi registrada precipitação média no inverno de 1997 de 85,85 mm, contra 167,53 mm na primavera e 191,25 mm no verão de 1997/1998 (TABELA 19, FIGURA 14). A salinidade no local, como não poderia ser diferente, baixou drasticamente, chegando a ser observada salinidade média mensal em novembro de apenas 1,29, e de 3,55 na primavera. No verão, por persistir essa situação a salinidade média da estação foi de apenas 2,74, com mínima em fevereiro muito próxima a 1 (0,857). No outono subsequente as condições de chuva mantiveram-se e as médias de salinidade e pluviosidade da estação foram respectivamente 3,841 e 191,91 mm (TABELA 19, FIGURA 14).

**TABELA 19:** Média mensal e sazonal da salinidade no Estuário, e pluviosidade sazonal registrada na área de estudo

	Salinidade média mensal	Estação	Salinidade média sazonal	Pluviosidade média sazonal
Dez / 96 Jan / 97 Fev / 97	11,6451613 15,3225806 21,6785714	<b>Verão 96 / 97</b>	16,215	88,675 mm
Mar / 97 Abr / 97 Mai / 97	18,0645161 23,8 23,2258065	<b>Outono / 97</b>	21,697	45,933 mm
Jun / 97 Jul / 97 Ago / 97	22,4666667 10,483871 6,90322581	<b>Inverno / 97</b>	13,285	85,850 mm
Set / 97 Out / 97 Nov / 97	6,73333333 2,64516129 1,29032258	<b>Primavera / 97</b>	3,5563	153,533 mm
Dez / 97 Jan / 98 Fev / 98	6,26666667 1,09677419 0,85714286	<b>Verão 97 / 98</b>	2,7402	191,910 mm
Mar / 98 Abr / 98 Mai / 98	4,25806452 5,73333333 1,53333333	<b>Outono / 98</b>	3,8416	167,133 mm

### 3.6. Caracterização química e granulométrica dos sedimentos testados

#### 3.6.1. Metais pesados

##### 3.6.1.1. Cádmio

As concentrações de Cd encontradas na fração fina dos sedimentos recentes do entorno da cidade de Rio Grande foram baixas de modo geral, com máxima na campanha de coletas do outono de 4,33  $\mu\text{g/g}$  no ponto 5 (SERRANA), seguida dos pontos 10 (PETROBRAS) (2,5  $\mu\text{g/g}$ ) e 2 (2  $\mu\text{g/g}$ ) (TABELA 20, FIGURA 15a). Na estação seguinte, os teores mais elevados voltaram a ser registrados na indústria de fertilizantes SERRANA (5  $\mu\text{g/g}$ ), e novamente no ponto 10 (2,17  $\mu\text{g/g}$ ). Na primavera e no verão seguintes, entre 70 e 80% dos sedimentos

analisados tinham concentrações do metal abaixo do limite de detecção do método (0,001ppm ou 0,001  $\mu\text{g/g}$ ), salvo a amostra da SERRANA com 3,5  $\mu\text{g/g}$  na primavera (TABELA 20, FIGURA 15a).

### 3.6.1.2. Cromo

Nas análises do outono de 1997, 80% das amostras apresentaram concentrações de cromo abaixo de 50  $\mu\text{g/g}$ , entretanto dois resultados se destacaram, 133,17 e 72,83  $\mu\text{g/g}$  nos pontos 7 (distribuidora de combustíveis), e 5 (SERRANA), respectivamente. No inverno, a maioria das amostras tinha concentrações do metal entre 40 e 50  $\mu\text{g/g}$ , excetuando-se o ponto 5 com 82,83  $\mu\text{g/g}$  (TABELA 20, FIGURA 15b). Observou-se um pequeno aumento nas concentrações de Cr nas estações seguintes, com valores máximos na primavera de 98,83  $\mu\text{g/g}$  no ponto 5 (Serrana), 61,67 no ponto 4 (posto náutico) e 58,5  $\mu\text{g/g}$  no Iate Clube (ponto 2), ao passo que no verão verificou-se 94 e 73,67  $\mu\text{g/g}$  nos pontos 5 e no controle, respectivamente (TABELA 20, FIGURA 15b)

### 3.6.1.3. Cobre

Cobre foi encontrado no sedimento do Iate Clube (ponto 5) em níveis acima de 140  $\mu\text{g/g}$  em todas as estações, com máximo de 378,33  $\mu\text{g/g}$  no inverno. Quanto aos demais pontos estudados, os mesmos apresentaram uma certa homogeneidade de concentrações nas duas primeiras campanhas de coleta, destacando, no inverno, o ponto 6 com 115,33  $\mu\text{gCu/g}$  (TABELA 20, FIGURA 15c). Outros resultados que merecem destaque foram sua ocorrência nas amostras coletadas no verão nos pontos 4 (o mais contaminado), e na desembocadura do emissário de esgotos (ponto 6), onde as respectivas concentrações foram de 259,17 e 143,83  $\mu\text{gCu/g}$ . Os sedimentos coletados na Ilha das Pombas e no Canal de acesso à Barra (ponto 10), foram os que apresentaram as menores concentrações de Cu ao longo das amostragens (TABELA 20, FIGURA 15c).

**TABELA 20:** Concentrações em  $\mu\text{g/g}$  de Cd, Cr e Cu nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande

Local	Estação / ano	Cd	Cr	Cu
# 1 Ilha das Pombas	Outono/97	1,67	41,67	29,0
	Inverno/97	1,83	40,0	25,0
	Primavera/97	**	49,5	30,67
	Verão/98	**	<u>73,67</u>	35,17
# 2 Iate Clube	Outono/97	2	48,17	187,5
	Inverno/97	1,83	44,5	<u>378,33</u>
	Primavera/97	0,83	58,5	260,0
	Verão/98	0,5	61,33	143,83
# 3 Mercado	Outono/97	1,83	44,83	45,67
	Inverno/97	1,33	50,33	50,0
	Primavera/97	**	54,33	60,33
	Verão/98	**	61,67	70,33
# 4 Posto	Outono/97	1,83	49,83	85,83
	Inverno/97	1,67	45,67	54,33
	Primavera/97	**	61,67	115,83
	Verão/98	0,67	<u>72,67</u>	<u>259,17</u>
# 5 SERRANA	Outono/97	<u>4,33</u>	72,83	59,83
	Inverno/97	5	<u>82,83</u>	72,33
	Primavera/97	3,5	<u>98,83</u>	66,17
	Verão/98	**	94,0	77,0
# 6 Esgoto	Outono/97	1,83	43,0	77,33
	Inverno/97	<u>2,17</u>	43,83	115,33
	Primavera/97	**	49,17	88,0
	Verão/98	1,17	48,33	143,83
# 7 Distribuidora	Outono/97	1,5	<u>133,17</u>	55,83
	Inverno/97	1,67	46,67	64,83
	Primavera/97	**	53,67	70,0
	Verão/98	**	65,83	83,67
# 8 Refinaria	Outono/97	1,67	45,67	53,67
	Inverno/97	1,5	52,0	53,5
	Primavera/97	**	51,67	57,83
	Verão/98	**	60,67	71,67
# 9 Mangueira	Outono/97	1,5	44,83	33
	Inverno/97	1,5	50,17	38,5
	Primavera/97	**	47	32,33
	Verão/98	**	54,67	36,67
# 10 PETROBRAS	Outono/97	2,5	37,17	27,17
	Inverno/97	<u>2,17</u>	48,83	34,83
	Primavera/97	**	51,17	32
	Verão/98	**	63,5	40

\*\* Concentrações abaixo do limite de detecção =  $0,001\mu\text{g/g}$

#### 3.6.1.4. Níquel

Em termos de concentrações totais, níquel foi, entre os metais analisados, o que teve ocorrência mais homogênea entre todos os pontos de coleta, sendo que nas 4 estações os valores oscilaram entre um máximo de 38,17  $\mu\text{g/g}$  no ponto 8 (Refinaria IPIRANGA) no verão, e um mínimo na primavera de 22,17  $\mu\text{g/g}$  no Canal da Barra de Rio Grande, no Terminal da PETROBRAS (ponto 10). No ponto controle (Ilha das Pombas), as concentrações encontradas estiveram entre 24,83 e 28,83  $\mu\text{gNi/g}$  (TABELA 21, FIGURA 16a).

#### 3.6.1.5. Chumbo

Em uma primeira análise da contaminação inorgânica dos sedimentos, Pb foi o metal que apresentou as maiores disparidades na área amostrada. Sua ocorrência variou tanto espaço-temporalmente, quanto em termos de concentrações absolutas. No outono, os pontos 2, 4 e 7 destacaram-se dos demais por mostrarem concentrações respectivas de 191,67, 260 e 538,33  $\mu\text{g/g}$ , sendo essa última, a maior observada entre todos os pontos nos quatro episódios de amostragens.

No inverno, voltou a se destacar o ponto 2 com 349,17  $\mu\text{g/g}$ , agora seguido do sedimento coletado no emissário de esgotos (ponto 6), cuja concentração foi de 258,33  $\mu\text{g/g}$ , enquanto nos demais locais os teores de Pb variaram de 36,5 no controle a 88,33  $\mu\text{g/g}$  no ponto 3 (Mercado Municipal) (TABELA 21, FIGURA 16b).

Nas estações seguintes, quando as concentrações de chumbo estiveram abaixo de 100  $\mu\text{g/g}$  na maioria dos locais, os pontos 2 e 4 persistiram como os mais contaminados, sendo que na primavera o sedimento do Iate Clube (ponto 2), continha 415,5  $\mu\text{g/g}$ , e o do Posto náutico 183,5  $\mu\text{gPb/g}$ . No verão, houve uma alternância dessas posições com a maior concentração sendo registrada no ponto 4 (372,08  $\mu\text{g/g}$ ), seguido do ponto 2 (233,33  $\mu\text{g/g}$ ) e, finalmente, o sedimento das proximidades do emissário de esgotos, ponto 6 com 205,5  $\mu\text{g/g}$  (TABELA 21, FIGURA 16b).

### 3.6.1.6. Zinco

Nas três primeiras amostragens, a maioria dos sedimentos apresentou concentrações de Zn em torno de 100 µg/g, com destaque para o ponto 2 no outono e inverno com 258,67 e 316,67 µg/g, respectivamente, e o ponto 6, cujos sedimentos, no inverno, continham 233,33 µgZn/g (TABELA 21, FIGURA 16c). Na primavera os pontos 4 e 5 foram os mais contaminados e continham respectivamente 516,67 e 483,33 µgZn/g. No entanto, as concentrações do metal apresentaram um ligeiro aumento no verão, quando estiveram em evidência novamente os pontos 2, 4 e 6, com concentrações entre 616,67 e 183,33 µg/g. Ao longo das quatro estações amostradas, o ponto controle apresentou, entre todos locais, as menores concentrações do metal com máximo em torno de 100 µg/g registrado no verão de 1998.

**TABELA 21:** Concentrações de Ni, Pb Zn (em µg/g) nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande

Local	Estação / ano	Ni	Pb	Zn
# 1 Ilha das Pombas	Outono/97	26,83	54,33	83,33
	Inverno/97	26,33	36,5	66,67
	Primavera/97	24,83	29,17	95
	Verão/98	28,83	16,17	113,33
# 2 Iate Clube	Outono/97	31,33	191,67	258,33
	Inverno/97	30,33	349,17	316,67
	Primavera/97	27	415,50	106,7
	Verão/98	28,33	233,33	241,67
# 3 Mercado	Outono/97	31,5	50,5	85
	Inverno/97	35,17	88,33	110
	Primavera/97	26,17	88,5	128,33
	Verão/98	31,67	85	153,33
# 4 Posto	Outono/97	35,17	260	156,7
	Inverno/97	33,17	72,17	116,67
	Primavera/97	25,83	183,50	516,67
	Verão/98	32,33	372,08	616,67
# 5 SERRANA	Outono/97	33,33	48	135
	Inverno/97	36,67	70,83	160
	Primavera/97	25,83	48,5	483,33
	Verão/98	35,17	46,83	191,67
# 6 Esgoto	Outono/97	29,33	101,83	141,67
	Inverno/97	32	258,33	233,33
	Primavera/97	25,5	97,67	113,33
	Verão/98	30,83	205,5	591,67

<b>TABELA 21: continuação</b>				
<b>Local</b>	<b>Estação do ano</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b># 7 Distribuidora</b>	Outono/97	31,33	<u>538,33</u>	103,33
	Inverno/97	33,33	65	148,33
	Primavera/97	26,33	61,67	140
	Verão/98	31,5	48,33	183,33
<b># 8 Refinaria</b>	Outono/97	33,83	66,33	135
	Inverno/97	36	70	125
	Primavera/97	28,33	70	158,33
	Verão/98	<u>38,17</u>	65,17	175
<b># 9 Mangueira</b>	Outono/97	32,17	56,67	88,67
	Inverno/97	37,83	53,83	101,67
	Primavera/97	22,83	31	96,67
	Verão/98	26,33	25,17	113,33
<b># 10 PETROBRAS</b>	Outono/97	28,17	49,33	91,67
	Inverno/97	31,83	42,8	103,33
	Primavera/97	22,17	38,33	110
	Verão/98	31,17	21,5	138,83

### 3.6.2. Carbono Orgânico total (COT)

Carbono orgânico total foi analisado na mesma fração fina do sedimento em que foram determinados os metais pesados. As amostras coletadas no outono tinham, de forma geral concentrações iguais ou menores a 2% de carbono, sendo que a mais enriquecida era a do Iate Clube (ponto 2), com 2,58%, aliás, esse ponto figurou durante todo o período amostrado dentre aqueles com maior conteúdo de matéria orgânica (2,63% no inverno, 2,81% na primavera e 2,37% no verão) (TABELA 22).

Destaca-se ainda o sedimento coletado na desembocadura do emissário de esgotos, que como se esperava, mostrou teores significativos de matéria orgânica, com concentrações de COT sempre acima de 2%, ao passo que os freqüentemente mais empobrecidos organicamente foram os pontos 9 e 10, respectivamente no Saco da Mangueira e no canal de acesso à Barra de Rio Grande, no Terminal da PETROBRAS (TABELA 22).

**TABELA 22:** Percentual de carbono orgânico total (COT) na fração fina dos sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos

COT (%)	Outono / 97	Inverno / 97	Primavera / 97	Verão / 98
# 1 Ilha das Pombas	1,676	1,53	1,75	1,35
# 2 Iate Clube	<u>2,58</u>	<u>2,63</u>	<u>2,81</u>	<u>2,37</u>
# 3 Mercado	1,69	1,9	1,59	<u>2,05</u>
# 4 Posto Náutico	1,05	1,5	1,79	1,88
# 5 SERRANA	1,9	1,81	1,58	1,55
# 6 Esgoto	<u>2</u>	<u>2,28</u>	<u>2,87</u>	<u>2,77</u>
# 7 Distribuidora	<u>2,07</u>	1,88	1,88	<u>2,51</u>
# 8 Refinaria IPIRANGA	1,52	1,82	<u>2,09</u>	<u>2,1</u>
# 9 Saco da Mangueira	1,31	1,3	1,4	1,46
# 10 Terminal PETROBRAS	1,48	1,57	1,22	1,16

### 3.6.3. Hidrocarbonetos nos sedimentos

#### 3.6.3.1. Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações individuais e totais dos n-alcenos contendo de 12 a 35 átomos de carbono encontrados nas moléculas da fração “F1” estão apresentadas na TABELA 23, que trás também alguns indicadores que podem auxiliar na identificação da origem desses compostos como a relação entre os n-alcenos de cadeia ímpar e os de cadeia com um número par de átomos de carbono, além da razão “pristano/fitano”.

As concentrações totais de hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (alifáticos totais) variaram de 1,045 µg/g no ponto 1 (Ilha das Pombas) a um máximo de 129,584 µg/g no Emissário de esgotos (ponto 6). As amostras 2, 9 e 10 (respectivamente, Iate Clube, Saco da Mangueira e Terminal PETROBRAS) podem ser agrupadas por apresentarem concentrações totais desses compostos abaixo de 5,0 µg/g, enquanto as demais tinham concentrações variando de 8,679 (Ponto 3) a 75,032 µg/g (Ponto 4) (TABELA 23)

Ainda na TABELA 23, pode-se observar os valores da razão entre os n-alcenos com número ímpar e n-alcenos com número par de átomos de carbono, sendo os pontos de coleta 10, 9 e 1 os que apresentaram as maiores razões (6,75, 5,96 e 5,87, respectivamente). Por outro lado, sedimentos dos demais pontos apresentaram valores para essa relação sempre abaixo de 2.

Outra relação que auxilia na identificação da fonte de hidrocarbonetos para os sedimentos pode ser feita entre os alcanos isoprenóides pristano e fitano, que no caso dos sedimentos aqui analisados, mostrou os maiores valores nos sedimentos do Saco da Mangueira e PETROBRAS (5,81 e 2,61, respectivamente), enquanto as demais amostras apresentaram valores sempre  $< 1$  ou muito próximos da unidade (TABELA 23).

### 3.6.3.2. Hidrocarbonetos aromáticos

Quanto aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos contidos na fração F2, sua distribuição foi bastante similar a dos alifáticos, com as maiores concentrações verificadas nas amostras 7, 4 e 8 (Distribuidora de combustíveis, Refinaria IPIRANGA e posto náutico), que continham respectivamente 11,8, 8,92 e 4,44  $\mu\text{g/g}$ . Os sedimentos 2, 3 e 5 também apresentaram concentrações elevadas, porém inferiores às primeiras, entre 1,06 e 1,39  $\mu\text{g/g}$ , ao passo que nos demais, as concentrações estiveram abaixo de 1,0  $\mu\text{g/g}$ , incluindo o controle (Ponto 1), com 0,04  $\mu\text{g/g}$  (TABELA 24).

Da mesma forma que entre os alifáticos, podem ser feitas relações entre certos compostos aromáticos para melhor interpretar a eventual presença de petróleo no ambiente, é o caso do naftaleno e seus derivados alquilados que raramente são encontrados em sedimentos não contaminados. Assim, a razão entre a concentração total dos derivados substituídos pelo próprio naftaleno, e entre o 1 metilfenantreno e o fenantreno fornecem evidências importantes para uma discussão a esse respeito.

Na TABELA 24 podemos ver que uma relação metilnaftaleno total / naftaleno igual a 44,09 no sedimento coletado nas proximidades da indústria de fertilizantes SERRANA (ponto 5) destaca-se sobremaneira, seguindo-se os pontos 4, 7, 6 e 8, com valores entre 9,63 e 13,31. Esse mesmo grupo de amostras encerra os maiores valores para a relação 1 metilfenantreno / fenantreno, agora destacando os pontos 7 (distribuidora de combustíveis), 8 (refinaria de

petróleo), 5 e 4 (SERRANA e posto náutico), com razões iguais a 7,31; 6,10; 2,53 e 2,11, respectivamente (TABELA 24).

**TABELA 23:** Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, e algumas relações entre compostos que auxiliam na identificação de sua origem mais provável

	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
<b>C12</b>	0,001	0,01	0,004	0,003	0,012	0,004	0	0,002	0	0,004
<b>C13</b>	0	0,015	0,021	0,01	0,015	0,018	0,007	0,009	0	0,009
<b>C14</b>	0,006	0,03	0,041	0,282	0,029	0,081	0,008	0,066	0	0,014
<b>C15</b>	0,042	0,059	0,1	0,428	0,049	0,141	0,066	0,107	0,015	0,015
<b>C16</b>	0,017	0,0063	0,087	0,583	0,075	0,187	0,102	0,136	0,006	0,014
<b>C17</b>	0,176	0,154	0,212	0,672	0,15	0,277	0,243	0,228	0,013	0,004
<b>Pristano</b>	0	0,092	0,181	0,795	0,257	0,209	0,142	0,137	0,052	0,05
<b>C18</b>	0,017	0,077	0,107	0,59	0,269	0,13	0,139	0,157	0,011	0,015
<b>Fitano</b>	0,013	0,123	0,243	0,914	0,484	0,221	0,269	0,176	0,009	0,019
<b>C19</b>	0,015	0,096	0,136	0,757	0,542	0,119	0,272	0,051	0,014	0,019
<b>C20</b>	0,004	0,042	0,098	0,481	0,716	0,044	0,098	0,109	0,008	0,012
<b>C21</b>	0,016	0,023	0,09	0,478	0,526	0,026	0,251	0,151	0,005	0,03
<b>C22</b>	0,004	0,022	0,066	0,393	0,47	0,04	0,171	0,115	0,005	0,017
<b>C23</b>	0,03	0,022	0,058	0,333	0,107	0,032	0,28	0,087	0,008	0,093
<b>C24</b>	0,007	0,011	0,039	0,331	0,095	0,035	0,097	0,005	0,005	0,035
<b>C25</b>	0,027	0,027	0,072	0,349	0,131	0,075	0,041	0,022	0,012	0,114
<b>C26</b>	0,008	0,01	0,034	0,225	0,087	0,054	0,009	0,006	0,004	0,032
<b>C27</b>	0,05	0,033	0,066	0,272	0,055	0,095	0,022	0,023	0,015	0,148
<b>C28</b>	0,013	0,007	0,074	0,301	0,68	0,115	0,011	0,009	0,005	0,045
<b>C29</b>	0,068	0,045	0,12	0,275	0,059	0,163	0,042	0,035	0,027	0,247
<b>C30</b>	0,013	0,037	0,066	0,208	0,159	0,113	0,044	0,035	0,05	0,001
<b>C31</b>	0,082	0,06	0,157	0,264	0,027	0,213	0,045	0,055	0,034	0,249
<b>C32</b>	0,009	0,023	0,037	0,18	0,063	0,13	0,02	0	0,003	0,038
<b>C33</b>	0,046	0,038	0,108	0,062	0,09	0,158	0,035	0,041	0,027	0,144
<b>C34</b>	0	0,01	0,022	0,018	0,075	0,095	0,009	0,007	0	0,012
<b>C35</b>	0,016	0,021	0,067	0,023	0,225	0,115	0,022	0,025	0	0,045
<b>Alifáticos Totais µg/g</b>	<b>1,045</b>	<b>3,523</b>	<b>8,679</b>	<b>75,032</b>	<b>32,27</b>	<b>129,57</b>	<b>21,709</b>	<b>18,89</b>	<b>1,297</b>	<b>2,43</b>
<b>Pristano/Fitano</b>	<b>0</b>	<b>0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,87</b>	<b>0,53</b>	<b>0,9</b>	<b>0,53</b>	<b>0,78</b>	<b>5,81</b>	<b>2,61</b>
<b>Cimp/Cpar</b>	<b>5,72</b>	<b>1,74</b>	<b>1,79</b>	<b>1,09</b>	<b>0,93</b>	<b>1,4</b>	<b>1,88</b>	<b>1,29</b>	<b>3,59</b>	<b>4,9</b>
<b>imp/par&lt;21</b>	<b>5,5</b>	<b>1,57</b>	<b>1,66</b>	<b>1,22</b>	<b>1,16</b>	<b>1,3</b>	<b>2,43</b>	<b>1,16</b>	<b>2,32</b>	<b>1,34</b>
<b>Iimp/par&gt;22</b>	<b>5,89</b>	<b>2,06</b>	<b>1,92</b>	<b>0,95</b>	<b>0,68</b>	<b>1,5</b>	<b>1,35</b>	<b>1,63</b>	<b>4,56</b>	<b>6,13</b>
<b>IPC</b>	<b>5,87</b>	<b>2,33</b>	<b>2,18</b>	<b>1,15</b>	<b>0,79</b>	<b>1,48</b>	<b>1,51</b>	<b>3,14</b>	<b>5,96</b>	<b>6,75</b>

**TABELA 24:** Concentrações individuais de hidrocarbonetos aromáticos em sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos em ng/g e seu total em e µg/g

Pontos de coleta	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
Naftaleno	1,84	0,00	8,52	91,23	2,28	3,55	5,00	5,67	3,00	0,62
2Metilnaftaleno	4,26	72,33	n.d	117,58	24,81	12,41	15,46	14,46	n.d	n.d
1Metilnaftaleno	2,77	50,86	n.d	88,21	12,63	8,97	19,62	15,92	n.d	n.d
Bifenil	3,09	16,50	n.d	140,77	4,39	9,09	12,57	9,75	n.d	n.d
2,6	0,55	n.d	n.d	169,80	42,46	4,46	19,22	12,97	n.d	n.d
Dimetilnaftaleno										
Acenaftleno	1,93	n.d	n.d	257,45	14,51	4,63	19,95	10,28	n.d	n.d
Acenafteno	2,80	n.d	n.d	694,00	3,20	4,47	19,26	14,94	n.d	n.d
2,3,5	2,36	18,52	n.d	838,25	20,42	10,22	12,26	11,20	n.d	n.d
Trimetilnaftaleno										
Fluoreno	1,65	20,20	n.d	184,35	7,55	3,78	16,30	27,32	n.d	n.d
Fenantreno	14,18	112,47	82,40	583,16	60,24	9,36	71,98	30,83	95,72	13,42
Antraceno	1,79	22,33	19,47	1626,75	19,94	16,00	37,85	11,63	n.d	1,46
1Metilfenantreno	3,53	34,31	47,90	1232,24	152,11	16,14	526,48	187,97	n.d	n.d
Fluorantreno	n.d	309,71	64,76	1462,40	168,81	7,65	1033,7	181,65	65,94	n.d
Pireno	n.d	310,08	87,07	479,51	205,71	7,70	935,7	294,22	28,92	n.d
Benzo(a)antraceno	n.d	77,88	20,61	34,65	99,10	6,46	1194,1	210,99	n.d	15,28
Criseno	n.d	86,94	92,12	16,19	119,60	11,26	613,6	568,59	n.d	13,91
Benzo(b)Fluorantreno	n.d	89,47	32,32	147,48	28,20	12,38	842,7	302,44	n.d	n.d
Benzo(k)Fluorantreno	n.d	55,45	n.d	31,83	15,09	6,46	2059,13	854,23	n.d	n.d
Benzo(e)pireno	n.d	57,87	325,81	452,93	24,21	2,46	1170,8	393,43	n.d	n.d
Benzo(a)pireno	n.d	51,45	n.d	6,93	4,27	29,80	1009,3	216,42	n.d	3,18
Perileno	n.d	n.d	181,98	37,78	6,02	12,01	1457,46	609,70	n.d	7,30
Indeno1,2,3,CD	n.d	6,42	30,40	48,36	3,78	8,97	250,46	256,12	n.d	3,13
Pireno										
Dibenzo(ah)Antraceno	n.d	n.d	n.d	28,07	13,38	4,75	273,29	130,86	n.d	n.d
Benzo(ghi)Perileno	n.d	n.d	206,91	152,23	4,87	9,78	176,27	68,47	n.d	n.d
<b>Total µg/g</b>	<b>0,05</b>	<b>1,39</b>	<b>1,20</b>	<b>8,92</b>	<b>1,06</b>	<b>0,22</b>	<b>11,80</b>	<b>4,44</b>	<b>0,19</b>	<b>0,58</b>
metil naf tot /naft.	5,41	-	0,00	13,31	44,09	10,15	13,30	9,63	0,00	0,00
metil fen/fen	0,25	0,31	0,58	2,11	2,53	1,72	7,31	6,10	-	-

### 3.6.7. Granulometria

Os sedimentos aqui estudados eram basicamente arenosos, sendo que a maior fração de finos (< 0,062 mm) foi observada nos sedimentos coletados no outono e no inverno. Entre os pontos amostrados no outono o sedimento coletado na desembocadura do canal de emissão

de efluentes da Refinaria IPIRANGA (ponto 8), foi o que continha maior percentual de argila e silte (54,83 e 36,92%, respectivamente) (TABELA 25, FIGURA 17a).

No inverno os finos distribuíram-se mais homogeneamente, predominando novamente nos pontos 8 (47,31% de argila e 47,33% de silte), 4 (posto náutico) com 31,13% de argila e 49,5% de silte e no sedimento coletado próximo à SERRANA (ponto 5), com 21,62 e 25,62% de argila e silte, respectivamente. Nessas duas primeiras amostragens, o sedimento controle mostrou-se totalmente arenoso, até mesmo grosseiro, com frações máximas de argila e silte em torno de apenas 5% (TABELA 25, FIGURA 17b).

Na primavera houve a predominância total dos sedimentos grosseiros, até mesmo nos pontos que mostraram granulometria mais fina nas duas estações anteriores. Os pontos 4 e 5 apresentaram uma discreta contribuição de argila e silte em sua constituição, com máximo de 8% de argila no ponto 4 e 11% de silte no ponto 5 (TABELA 25, FIGURA 17c). Esse mesmo comportamento voltou a se repetir no verão, com uma pequena alternância na participação dos grãos finos no material sedimentar, aqui, os pontos 2, 3 e 7 eram os que continham mais argila e silte, com máximo de 8,7% de argila no Iate Clube e 19,65% de silte no sedimento coletado defronte ao Mercado Municipal (ponto 3) (TABELA 25, FIGURA 17d).

**TABELA 25:** Porcentagem de cada classe granulométrica na constituição dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande

Local	Outono 1997				Inverno 1997			
	Cascalho	Areia	Silte	Argila	Cascalho	Areia	Silte	Argila
# 1	0	88,45	6,542	5,012	12,1	81,96	5,94	0
# 2	0	88,46	5,866	5,675	0	90,12	6,45	3,426
# 3	0	88,19	6,135	5,68	0	58,53	26,76	14,71
# 4	0	80,19	14,38	5,424	0	19,38	49,49	31,13
# 5	0	64,28	23,43	12,29	0	52,76	25,62	21,62
# 6	0	81,35	9,059	9,596	0	60,09	27,75	12,17
# 7	0	67,35	18,3	14,35	0	66,66	16,16	17,18
# 8	0	8,252	36,92	54,83	0	5,355	47,33	47,31
# 9	1,55	77,13	10,01	11,31	0,52	89,77	6,176	3,542
# 10	0,229	92,45	3,575	3,746	0	87,89	6,818	5,291

TABELA 25: continuação

Local	Primavera 1997				Verão 1998			
	Cascalho	Areia	Silte	Argila	Cascalho	Areia	Silte	Argila
# 1	0	100	0	0	0	94,37	4,22	1,407
# 2	0	100	0	0	0	75,75	15,56	8,69
# 3	0	88,73	4,524	6,747	0	72,05	19,65	8,298
# 4	0	84,66	7,289	8,049	0	90,23	7,881	1,891
# 5	0	85,37	11,53	3,1	0	96,03	3,579	0,388
# 6	0	88,6	5,57	5,825	0	100	0	0
# 7	0	92,25	6,101	1,652	0	78,76	19,2	2,037
# 8	0	92,82	5,043	2,132	0	91,28	6,071	2,644
# 9	0	100	0	0	0	92,92	6,36	0,717
# 10	0	100	0	0	0	97,2	2,215	0,585

### 3.7. Caracterização da comunidade bentônica

A comunidade bentônica da área de estudo foi caracterizada quanto ao número de espécies, riqueza, diversidade, equitatividade, dominância e proporção dos filos, grupos e/ou espécies mais representativas para a formação dos índices da “Tríade de Qualidade de Sedimentos”. Assim a TABELA 26 a seguir, traz a lista das espécies e o total de espécimens bentônicos encontrados na área de estudo durante as três estações amostradas, ao passo que a TABELA 27 sumariza os principais descritores daquelas comunidades.

Em 80% dos pontos amostrados foram encontradas entre 10 e 13 espécies, enquanto na Ilha das Pombas e no Saco da Mangueira (pontos 1 e 9) observaram-se os maiores números, 17 e 15 espécies, respectivamente. Poliquetos foi o grupo predominante nos pontos 8, 7 e 2, locais dos mais contaminados por hidrocarbonetos do petróleo e onde tais organismos responderam, respectivamente, por 84, 76 e 70% do total de organismos coletados. Outros dois bons indicadores de poluição, oligoquetos e o molusco *Heleobia australis* predominaram nas amostras de bentos dos pontos 4 (posto náutico), onde o primeiro grupo representou 49% do total de indivíduos, ao passo que o molusco respondeu por respectivos 78 e 69% desse mesmo total nos pontos 3 (Mercado) e 6 (Esgoto) (TABELA 27).

O ponto de coleta na desembocadura do emissário de esgotos (ponto 6), diferenciou-se dos demais pelo reduzido número de espécies e conseqüente baixa diversidade e equitatividade, com índices respectivos de 0,91 e 0,508. Em termos de dominância, este local e o ponto 3 (Mercado), foram os que apresentaram-se mais diferenciados dos demais com índices de 0,527 e 0,624 (TABELA 27) A presença de moluscos (exceto *Heleobia australis*) e de crustáceos em geral como indicadores de locais pouco contaminados, mostrou que as maiores concentrações estavam no ponto 10 (PETROBRAS) (59%), no local considerado controle (ponto 1) (53%) e no Saco da Mangueira (43%) (TABELA 27).

**TABELA 26:** Total de espécies coletadas no Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande entre no inverno e primavera de 1997 e no verão de 1998

	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
<b>MOLLUSCA</b>										
<i>Heleobia australis</i>	67468	1899	137089	9494	19494	16835	2532	2405	150506	3291
<i>Erodona mactroides</i>	30000	4304	4810	8354	2911	0	8861	3797	44937	633
<i>Tagelus plebeius</i>	3418	0	506	0	0	0	886	0	10506	1139
<b>ANNELIDA</b>										
<i>Heteromastus similis</i>	35443	7975	5696	13797	6582	0	23797	9747	24430	22911
<i>Laonereis acuta</i>	20759	7215	6329	3671	9747	5443	35063	44557	1519	2532
<i>Neanthes succinea</i>	0	506	127	506	0	0	1392	7089	1013	0
<i>Nephtys fluviatilis</i>	12911	2658	8354	4177	3291	633	16709	9114	20759	17342
<i>Magelona hiojai</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	127	0
<i>Tubifex tubifex</i>	1519	0	9114	10127	6709	380	7848	2278	0	0
<i>Paranais frici</i>	4051	0	1772	33038	0	1013	2405	1266	0	0
<i>Enchytridae</i>	1519	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>CRUSTACEA</b>										
<i>Ampithoe ramondi</i>	0	0	0	0	0	0	127	0	0	0
<i>Bathyporeiapus sp.</i>	2025	253	506	4051	253	0	633	1772	14430	15063
<i>Parachorophium sp.</i>	127	0	0	0	0	0	0	0	1646	0
<i>Diastylis simpterigeae</i>	380	0	0	127	1392	0	0	0	2278	4430
<i>Munna peterseni</i>	5316	127	0	0	127	0	0	0	506	127
<i>Kupellonura sp.</i>	3165	0	0	0	380	0	0	0	12152	2278
<i>Kalliapseudes schubartii</i>	119747	1013	380	0	253	0	1392	759	59747	39620
<i>Tanais stanfordi</i>	380	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Callinectes sapidus</i>	0	0	0	0	127	0	0	127	0	0
<i>Cyrtograpsus angulatus</i>	0	127	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Psuedosphaeroma mourei</i>	127	0	0	0	0	127	0	380	2025	3165
<i>Rhytapanopeus harisii</i>	0	0	0	0	0	0	0	380	0	0
<b>Σ</b>	<b>308354</b>	<b>26076</b>	<b>174684</b>	<b>87342</b>	<b>51266</b>	<b>24430</b>	<b>101646</b>	<b>83671</b>	<b>346582</b>	<b>112532</b>
<b>Número de espécies</b>	<b>17</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>6</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>15</b>	<b>12</b>

**TABELA 27:** Principais descritores da comunidade bentônica do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande durante o período estudado

	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
% Poliquetas	22	70	12	25	38	25	76	84	14	38
% Oligochaeta	2	0	6	49	13	6	10	4	0	0
% <i>Heleobia australis</i>	22	7	78	11	38	69	2	3	43	3
% Crustáceos + % Moluscos	53	22	4	14	11	1	12	9	43	59
Dominância	0,228	0,215	0,624	0,209	0,223	0,527	0,216	0,321	0,248	0,211
Número de espécies	17	10	11	10	12	6	12	13	15	12
Riqueza	1,27	0,885	0,828	0,791	1,01	0,495	0,954	1,06	1,1	0,946
Diversidade	1,82	1,74	0,919	1,84	1,77	0,91	1,79	1,62	1,78	1,83
Equitatividade	0,643	0,755	0,383	0,797	0,712	0,508	0,722	0,633	0,659	0,735

### 3.8. Aplicação da “Triade de Qualidade de Sedimentos”

A título de comparação entre a metodologia proposta por LONG & CHAPMAN (1985) e a de DeVals *et al* (1996), foram calculados os RTRs e RTMs, os respectivos Índices (It, Ic, Ib e Nit, Nic, Nib), e as áreas dos triângulos formados pelos valores destes índices. As TABELAS 28,29 e 30 a seguir contém os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos dos RTRs e RTMs, assim como os valores dos Índices e as áreas dos triângulos.

#### 3.8.1. Índices de Toxicidade (It e Nit)

Tanto o índice obtido pela metodologia de LONG & CHAPMAN (1987) (**It**), quanto o de DeVals (1996) (**Nit**), foram obtidos das médias anuais de mortalidade de *Hyaella azteca* e de *Kalliapseudes schubartii*, observadas em testes de toxicidade aguda com sedimentos integrais (TABELA 28)

**TABELA 28:** Valores médios anuais de mortalidade de *H. azteca* e *K. schubartii* obtidos em testes de toxicidade aguda com sedimentos, respectivos **RTRs** e **RTMs** utilizados para cálculo dos índices de toxicidade (**It** e **Nit**)

Ponto	% média anual de mortalidade de <i>H. azteca</i>	% média anual de mortalidade de <i>K. schubartii</i>	RTR anual <i>H. azteca</i>	RTR anual <i>K. schubartii</i>	$\Sigma$	It anual
#1	3,575	6,25	1	1	2	1
#2	32,5	18,125	9,09	2,9	11,99	5,995
#3	45	15	12,587	2,4	14,987	7,494
#4	45,625	18,75	12,762	3	15,762	7,882
#5	65,55	23,125	18,335	3,7	22,035	11,017
#6	51,25	30	14,33	4,8	19,13	9,565
#7	41,875	46,25	11,713	7,4	19,113	9,556
#8	70,625	11,25	19,775	1,8	21,575	10,787
#9	31,875	22,5	8,916	3,6	12,516	6,258
#10	60	29,58	16,78	4,733	21,513	10,756
Ponto	% média anual de mortalidade de <i>H. azteca</i>	% média anual de mortalidade de <i>K. schubartii</i>	RTM. Anual <i>H. azteca</i>	RTM. Anual <i>K. schubartii</i>	$\Sigma$	NIt anual
#1	3,575	6,25	0,0506	0,135	0,1856	1
#2	32,5	18,125	0,46	0,394	0,854	4,6
#3	45	15	0,637	0,324	0,961	5,178
#4	45,625	18,75	0,646	0,405	1,051	5,985
#5	65,55	23,125	0,928	0,5	1,428	7,694
#6	51,25	30	0,726	0,649	1,375	4,408
#7	41,875	46,25	0,593	1	1,593	8,583
#8	70,625	11,25	1	0,234	1,234	6,648
#9	31,875	22,5	0,451	0,486	0,937	5,048
#10	60	29,58	0,849	0,639	1,488	8,017

### 3.8.2. Índices de Contaminação (NIc e Ic)

Para cálculo dos índices de contaminação foram utilizadas as médias das concentrações anuais de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos (HAP) nos sedimentos

**TABELA 29:** Valores de **RTMs** e **RTRs** calculados à partir das médias das concentrações anuais de metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos, para cálculo dos respectivos Índices de Contaminação (**NIc** e **Ic**)

Local	RTM Cd	RTM Cr	RTM Cu	RTM Ni	RTM Pb	RTM Zn	RTM HAP	$\Sigma$	NI cont.
#1	0,273	0,588	0,123	0,815	0,114	0,254	0,0034	2,1704	<b>1</b>
#2	0,403	0,609	1	0,893	1	0,656	0,118	4,679	<b>2,16</b>
#3	0,247	0,606	0,233	0,95	0,262	0,34	0,102	2,74	<b>1,26</b>
#4	0,325	0,66	0,531	<b>0,965</b>	0,754	1	0,756	4,991	<b>2,3</b>
#5	1	1	0,284	1	0,18	0,689	0,09	4,243	<b>1,95</b>
#6	0,403	0,512	0,438	0,898	0,557	0,768	0,019	3,595	<b>1,65</b>
#7	0,247	0,859	0,283	0,935	0,6	0,409	1	4,333	<b>1,99</b>
#8	0,247	0,603	0,244	1,038	0,228	0,422	0,376	3,158	<b>1,45</b>
#9	0,23	0,564	0,145	0,909	0,14	0,284	0,016	2,288	<b>1,05</b>
#10	0,36	0,384	0,138	0,865	0,128	0,315	0,049	2,239	<b>1,03</b>
	RTR Cd	RTR Cr	RTR Cu	RTR Ni	RTR Pb	RTR Zn	RTR HAP	$\Sigma$	I cont.
#1	1	1	1	1	1	1	1	7	<b>1</b>
#2	1,474	1,037	8,09	1,096	8,747	2,577	34,2	57,221	<b>8,17</b>
#3	0,903	1,031	1,89	1,166	2,296	1,33	29,5	38,116	<b>5,44</b>
#4	1,19	1,122	4,3	1,184	6,53	3,926	217,6	235,85	<b>33,7</b>
#5	3,657	1,7	2,297	1,226	1,57	2,707	28,85	42,007	<b>6</b>
#6	1,474	0,9	3,54	1,102	4,876	3,01	5,41	20,312	<b>2,9</b>
#7	0,903	1,46	2,29	1,147	5,245	1,605	288	300,65	<b>43</b>
#8	0,903	1,025	1,97	1,27	1,996	1,656	108,3	117,12	<b>16,7</b>
#9	0,857	0,96	1,17	1,115	1,225	1,117	4,73	11,174	<b>1,6</b>
#10	1,337	0,98	1,118	1,06	1,117	1,24	14,15	21,002	<b>3</b>

### 3.8.3. Índices da estrutura da comunidade bentônica (NIb e Ib)

À partir dos valores obtidos para os principais descritores do bentos entre o Inverno de 1997 e o Verão de 1998, foram calculados os RTMs e RTRs, utilizados na composição dos índices que caracterizavam a comunidade na área de estudo.

**TABELA 30:** Valores de RTMs e RTRs, e os respectivos Índices de bentos (N<sub>ib</sub> e I<sub>b</sub>) calculados a partir dos principais descritores da comunidade bentônica no Estuário entre o período do inverno de 1997 e o verão de 1998

RTM										
	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
% Poliquetas	0,266	0,835	0,139	0,301	0,454	0,295	0,899	1	0,164	0,451
% Oligochaeta	0,0365	0	0,126	1	0,2648	0,1153	0,2041	0,0857	0	0
% Helobia	0,2788	0,0928	1	0,1385	0,4845	0,8781	0,0317	0,0366	0,553	0,037
1/% Crustáceos+Moluscos	0,0665	0,159	1	0,2475	0,3344	0	0,3033	0,4118	0,083	0,06
Dominância	0,3654	0,3446	1	0,3349	0,3574	0,8446	0,3462	0,5144	0,397	0,338
1/N. spp	0,3529	0,6	0,545	0,6	0,5	1	0,5	0,4615	0,4	0,5
1/Riqueza	0,3898	0,5593	0,598	0,6258	0,4901	1	0,5189	0,467	0,45	0,523
1/Diversidade	0,5	0,523	0,99	0,4946	0,5141	1	0,5084	0,5617	0,511	0,497
1/Equitatividade	0,5956	0,5073	1	0,4806	0,5379	0,7539	0,5305	0,6051	0,581	0,521
Σ RTM	2,8516	3,6213	6,399	4,2228	3,9374	5,8871	3,8416	4,1438	3,140	2,928
N <sub>ib</sub> = ΣRTM#i / ΣRTM#1	1	1,27	2,244	1,481	1,381	2,064	1,347	1,453	1,101	1,027
RTR										
	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10
% Poliquetas	1	3,140	0,524	1,132	1,7075	1,1096	3,3781	3,7596	0,616	1,696
% Oligochaeta	1	0	3,45	27,36	7,2451	3,1554	5,5846	2,3452	0	0
% Heleobia	1	0,333	3,587	0,497	1,7379	3,1495	0,1138	0,1314	1,985	0,134
1/% Crustáceos+Moluscos	1	2,392	15,04	3,722	5,0302	0	4,5623	6,1934	1,249	0,904
Dominância	1	0,943	2,737	0,917	0,9781	2,3114	0,9474	1,4079	1,088	0,925
1/N. spp	1	1,7	1,545	1,7	1,4167	2,8333	1,4167	1,3077	1,133	1,417
1/Riqueza	1	1,435	1,534	1,606	1,2574	2,5657	1,3312	1,1981	1,154	1,342
1/Diversidade	1	1,046	1,98	0,989	1,0282	2	1,0168	1,1235	1,022	0,994
1/Equitatividade	1	0,852	1,679	0,807	0,9031	1,2657	0,8906	1,0158	0,976	0,875
Σ RTR	9	11,84	32,08	38,7	21,304	18,391	19,242	18,482	9,223	8,288
I <sub>b</sub> = RTR / n parâmetros	1	1,316	3,564	4,303	2,3671	2,0434	2,1379	2,0536	1,025	0,921

### 3.8.4. Áreas dos triângulos formadas a partir dos índices de toxicidade, de contaminação e de bentos

A TABELA 31 mostra as áreas das figuras formadas tanto pelo método de DelVALS *et al* (1996) (NI), quanto por LONG & CHAPMAN (1987) além da razão entre as áreas das figuras correspondentes a cada ponto amostrado e a do controle (Ilha das Pombas, # 1). Essa razão indicaria quantas vezes cada local seria mais degradado que o ponto tomado como controle.

Assim, pode-se perceber que utilizando os Índices propostos por DelVALS *et al* (1996) (NI<sub>t</sub>, NI<sub>c</sub> e NI<sub>b</sub>), o ponto mais degradado seria o ponto 7 (distribuidora de combustíveis), cuja área do triângulo (10,399) é 12 vezes maior que a do controle (0,866), seguida pela dos pontos 5 e 4 (respectivamente SERRANA e posto náutico), com áreas de 9,29 e 8,362 sendo, portanto, 10,75 e 9,65 vezes superiores a do triângulo do controle. (TABELA 31, FIGURAS 23a, 21a, 20a, respectivamente).

Sob esta ótica de interpretação, todos os outros seis pontos estudados mostraram algum grau de impacto se comparados à Ilha das Pombas, mas as áreas dos triângulos correspondentes a esses locais que vão de 3,8833 no Saco da Mangueira a 6,9041 e o peso de cada um dos índices em sua composição, serão melhor interpretados quando tomarmos os pontos que mais se destacaram e analisarmos-los em separado na discussão do diagnóstico.

Uma vez tomados os índices e respectivas áreas das figuras formadas pelos valores de RTR propostos por LONG & CHAPMAN (1985), realmente teremos uma dimensão diferenciada do grau de degradação, principalmente se considerarmos apenas a relação entre as áreas de cada ponto e a do controle.

Por este método os pontos que mais se destacaram foram o ponto 7 (Distribuidora), cuja área do triângulo formado indicaria que o local é 243,4 vezes mais degradado do que o controle, o ponto 4 (posto náutico) 175,8 vezes e o ponto 8, cuja área da figura correspondente à Refinaria IPIRANGA é 106,6 vezes maior que a do controle. Aplicando este segundo tratamento, a área sob impacto da Indústria SERRANA aparece como a 4<sup>a</sup> mais degradada (aproximadamente 42 vezes mais que o controle), seguida do Mercado Municipal e Iate Clube (com áreas dos triângulos respectivamente 30,28 e 29,3 vezes maiores que o da Ilha das Pombas) (TABELA 31, FIGURAS 23b, 20b, 24b, respectivamente).

**TABELA 31:** Índices de toxicidade, de contaminação e de bentos, (NIt, NIc, N Ib e It, Ic, Ib), e as respectivas áreas formadas pelos valores plotados de seus vetores, e a relação entre a área da figura correspondente a cada ponto amostrado (# Si), em relação à área do controle(# S1)

<b>Índices obtidos segundo metodologia proposta por DelVALS <i>et al</i> (1996)</b>										
	<b># 1</b>	<b>#2</b>	<b># 3</b>	<b># 4</b>	<b># 5</b>	<b># 6</b>	<b># 7</b>	<b># 8</b>	<b># 9</b>	<b># 10</b>
N It	1	4,6	5,178	5,985	7,694	4,408	8,583	6,648	5,048	8,017
N Ic	1	2,16	1,26	2,3	1,95	1,65	1,99	1,45	1,05	1,03
N Ib	1	1,27	2,244	1,481	1,381	2,064	1,347	1,453	1,101	1,027
Área (S)	<b>0,866</b>	<b>5,924</b>	<b>6,811</b>	<b>8,362</b>	<b>9,290</b>	<b>6,068</b>	<b>10,399</b>	<b>6,904</b>	<b>3,883</b>	<b>5,854</b>
S#i / S#1	1	6,84	7,86	9,65	10,73	7	12	7,97	4,48	6,76
<b>Índices obtidos segundo metodologia proposta por LONG &amp; CHAPMAN (1985)</b>										
It	1	5,99	7,49	7,88	11,02	9,56	9,56	10,79	6,26	10,765
Ic	1	8,17	5,44	33,7	6	2,9	43	16,7	1,6	3
Ib	1	1,316	3,564	4,303	2,3671	2,0434	2,1379	2,0536	1,025	0,921
Área (S)	<b>0,866</b>	<b>25,381</b>	<b>26,2261</b>	<b>152,26</b>	<b>36,2326</b>	<b>17,223</b>	<b>210,781</b>	<b>92,356</b>	<b>6,002</b>	<b>16,934</b>
S#i / S#1	1	29,3	30,28	175,8	41,84	20	243,4	106,6	6,93	19,55

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1. Pré-caracterização ecotoxicológica da área de estudo

Mais do que uma simples identificação dos impactos e análise dos riscos das atividades portuárias em Rio Grande, o EIA e o RIMA gerado, representaram uma oportunidade ímpar de registrar situações crônicas de poluição da Lagoa dos Patos, assim como de redimensionar ao quadro atual a participação das diferentes fontes contribuintes, e perspectivas para implantação de novas atividades que coexistam em harmonia com os recursos naturais.

Como parte desse estudo, uma primeira caracterização toxicológica dos sedimentos mostrou dados fortemente correlacionáveis aos obtidos por outros pesquisadores envolvidos no projeto, e mais, favoreceu o delineamento de um plano conseqüente de avaliação sazonal dos locais considerados problemáticos e que sob o ponto de vista da ecotoxicologia, pudessem vir a dar uma idéia da qualidade ambiental da área como um todo.

Um estudo preliminar com estas características visa, através da seleção de uma malha amostral ampla, com poucas réplicas tomadas em cada ponto e aplicação de metodologia de testes já padronizada e reconhecida (mesmo que não utilize espécies endêmicas), dar mais objetividade a uma estratégia de estudo a ser feito a médio ou longo prazo. Uma integração com as outras modalidades de análise ambiental, permite revelar os pontos ou locais mais vulneráveis e de interesse ("hot spots"), podendo vir a poupar esforços e recursos sem perdas na qualidade das respostas.

Assim, no verão de 1997, observou-se que quase a totalidade dos sedimentos estuarinos testados mostraram-se agudamente tóxicos para *Hyaella azteca*, causando a morte dos organismos acima dos níveis tidos como aceitáveis para sedimentos de boa qualidade (máximo de 20% de mortalidade), independentemente do conhecimento prévio das concentrações de contaminantes ali contidos.

As amostras coletadas nas imediações do Porto Velho, incluindo o Iate Clube (pontos de 2,3 e 4), na Coroa do Boi, especialmente nas imediações da indústria de fertilizantes SERRANA (6) e desembocadura do emissário de esgotos (7), e no interior do Saco da

Mangueira próximo à distribuidora de combustíveis, foram altamente tóxicas para os anfípodos e permitiram traçar um paralelo com as conclusões dos estudos geo e hidroquímicos..

Geoquimicamente as áreas mais poluídas foram coincidentemente as mesmas anteriormente citadas, com destaque para o Porto Velho, com sedimentos enriquecidos em Pb, Zn, Cr e C/N particulados, e que teriam como principais fontes os efluentes urbanos/pluviais, as atividades ligadas ao setor pesqueiro e portuário em geral. Também na Coroa do Boi mostrou-se notória a contribuição em Cd e Cr nas proximidades da indústria de fertilizantes SERRANA e o enriquecimento orgânico devido ao lançamento de esgoto doméstico pelo emissário municipal, nesse caso, sendo observados percentuais de carbono orgânico particulado de até 4,86% (BAISCH, 1997).

O conteúdo orgânico pode ser fator determinante na toxicidade de sedimentos, na medida em que participa do mecanismo que rege a disponibilidade de alguns metais. Nesse particular, segundo BAISCH (1997) embora as concentrações de Cd, por exemplo, tenham decaído entre 1986 e 1996, observou-se um aumento da concentração de matéria orgânica cuja presença oferece risco potencial dada sua associação com a fase lábil desse metal. Outras considerações a esse respeito estarão sendo feitas a seguir na discussão sobre a relação entre a contaminação orgânica e presença de metais pesados.

Medidas de pH e Eh no sedimento também compuseram o estudo geoquímico, que associou o registro de pH entre 2 e 3 no sedimento das imediações do ponto de lançamento de indústria de fertilizantes no interior do Saco da Mangueira, com o despejo de ácido fosfórico pelas mesmas. Se comparados aos valores de pH, quer nas zonas de canais ou nos entornos mais rasos as variações no Eh foram muito maiores. No primeiro caso os sedimentos tendem a ser pouco a fortemente redutores (baixo Eh), apresentando uma coloração escura (preta) e normalmente com maior concentração de matéria orgânica. É um ambiente favorável para a formação de sulfetos metálicos, pouco solúveis que permite a retenção desse grupo de poluentes no sedimento.

Ao contrário, as zonas mais rasas são submetidas a uma forte dinâmica hidro-sedimentar, que alimentada pela ação dos ventos favorece a re-suspensão das partículas superficiais, e a difusão do O<sub>2</sub> que mantém o ambiente oxidado. Nesses ambientes a textura predominantemente arenosa também facilita a oxigenação das camadas mais profundas

dos sedimentos, que apresentam, portanto, altos valores Eh e têm a coloração castanha BAISCH (1997).

Situações muito similares aos resultados das medidas geoquímicas foram delineadas pelo estudo hidroquímico, pois uma preocupante contaminação orgânica e de lançamentos de compostos ricos em N e P foi identificada no Porto Velho. No mesmo local, Pb dissolvido foi detectado em situação de estratificação salina em concentrações acima do permitido pela Resolução CONAMA 20/1986, além de óleos, graxas e fenóis (ASMUS & TAGLINANI, 1997; BAUMGARTEN & NIENCHESKI, 1998a).

A toxicidade dos sedimentos da entrada do Porto Novo (ponto 5), e dos pontos 11, 12 e 13 no interior do Saco da Mangueira, pode ser classificada, em seu conjunto, como mediana. Entretanto por não dispor de um estudo conclusivo do padrão de circulação e sedimentação no interior daquele Saco, a atribuição às causas da toxicidade ali observada não é exatamente precisa, permitindo apenas inferir que o crescente lançamento de esgotos domésticos que já era motivo de alerta em ALMEIDA *et al* (1993), PERSICH (1993), PERSICH *et al* (1996), entre outros já citados, pode tornar a área especialmente susceptível nos meses de elevadas temperaturas e baixa pluviosidade, como foi o período onde se efetuou a pré-caracterização. Deve-se levar em conta ainda, que no eixo central do Saco da Mangueira onde foram tomadas as referidas amostras, FRANCISCATO (1994), registrou a predominância de sedimentos arenosos grosseiros que, como veremos adiante, é um parâmetro que também pode ter influenciado na toxicidade de outros sedimentos.

A falta de dados sobre a concentração de hidrocarbonetos do petróleo, principalmente os aromáticos, nessa fase preliminar do estudo, deixou uma lacuna na discussão sobre a participação desses compostos na toxicidade dos sedimentos como um todo. Entretanto, observações visuais de manchas de combustíveis na água e pequenos derrames, foram feitas no atracadouro do Iate Clube, no Porto Velho, Coroa do boi, e no ponto 9 (canal de drenagem da distribuidora de combustíveis). Mais do que isso, BAUMGARTEN & NIENCHESKI (1998a), mesmo valendo-se de análises não muito sofisticadas, davam evidências claras da presença desses poluentes na água, mostrando que praticamente todos os locais amostrados ao longo do Porto Velho, Porto Novo e Super Porto tinham concentrações de óleos e graxas acima de 10 mg/l.

Esse tipo de dado remete-nos quase imediatamente à não observação de toxicidade no teste com sedimento das proximidades do canal de efluentes da Refinaria IPIRANGA, onde supostamente encontrar-se-ia uma situação absolutamente oposta. Salvo a hipótese de que o sistema de tratamento de efluentes daquela empresa é realmente eficiente, não foram encontradas naquela oportunidade explicações plausíveis para tais resultados. Entretanto, nas análises subseqüentes esse quadro não viria a se repetir, sendo sistematicamente encontrados resultados negativos de toxicidade.

Durante as visitas às instalações do Super Porto, também observou-se resíduo de óleo no terminal de carga e descarga de petróleo administrado pela PETROBRAS e no seu enrocamento marginal, mesmo assim, o sedimento ali coletado apresentou baixa toxicidade (75% de sobrevivência), assim como o das imediações do terminal vizinho (COPESUL) que não mostrou toxicidade alguma, embora opere com cargas tóxicas como amônia, benzeno e nafta. Mesmo existindo observações efetivas dos pequenos despejos e relatos de eventos mais contundentes, a baixa toxicidade destes sedimentos pode ser devido à alta hidrodinâmica no Canal, que favorece uma dispersão rápida de derrames eventuais, mas que também pode trazer alterações espaço-temporais drásticas nas características granulométricas do sedimento, principalmente dos horizontes superiores.

Detendo-nos ainda nos pontos ao longo do Super-Porto, deve-se atentar para o observado no bioensaio com sedimento da Prainha da Barra (ponto 16), que apresentou 100% de mortalidade. Nesse caso em particular, mesmo próximo de um outro posto náutico de abastecimento de combustível para barcos pesqueiros, não há evidências de que a mortalidade seja necessariamente decorrente de um estado crítico de contaminação, podendo sim, ser devido à granulometria demasiado grosseira daquele sedimento, que segundo INGERSOLL (1994), é bastante inadequada para *Hyalella azteca*, como o foram, guardadas as devidas proporções, os do centro do Saco da Mangueira.

Como conclusão, e sem entrar no mérito dos outros inúmeros quesitos avaliados, o Estudo de Impacto Ambiental, atualizou um quadro de registros temporais esparsos, reafirmando que a qualidade química da água na área portuária é bastante variável e dependente do regime hidrológico vigente, sendo que a área do Canal de acesso onde está situado o Super-Porto não chegou a apresentar contaminação preocupante por metais ou nutrientes, devido, segundo BAUMGARTEN & NIENCHESKI (1998a), à intensa e instável hidrodinâmica que dilui e dispersa os poluentes e lhe dá grande capacidade auto-depuradora.

Ainda segundo os autores, enquanto a entrada de água salgada favorece a descontaminação de nutrientes nas imediações do Porto Novo (ponto 5), o fenômeno não tem a mesma magnitude de efeito quando se trata da área que compreende o Porto Velho, este último, mais poluído que o próprio Saco da Mangueira, um ambiente reconhecidamente eutrofizado e rico em fosfato (BAUMGARTEN *et al.*, 1995). Quanto aos metais dissolvidos, foi levantada a questão sobre as fontes de Pb para as águas marginais e a preocupação com picos bruscos nas concentrações de Cu e Cd, indicativos seguros da presença de fontes antropogênicas urbanas no entorno do Porto Velho e entrada do Porto Novo.

De acordo com a avaliação geoquímica do EIA, o Estuário encontra-se em um processo crescente de contaminação orgânica com especial atenção devendo ser dada a áreas críticas como a Coroa do Boi, às imediações das indústrias de fertilizantes naquele local e no interior do Saco da Mangueira, que apresentou o maior enriquecimento orgânico dos últimos 10 anos (BAISCH, 1997). Quanto aos setores com atividades predominantemente portuárias existia consenso de que o setor que abriga o Porto Velho era o mais contaminado por metais como Pb, Zn, Cr e nutrientes particulados, enquanto na região do Super-Porto no canal de acesso, encontrava-se um quadro de baixa contaminação.

Dentro do contexto a que se propunha, o EIA mostrou com todas suas componentes que a pré-caracterização ecotoxicológica correspondeu aos objetivos, e seguramente apontou as áreas do Porto Velho, Coroa do Boi e imediações da distribuidora de petróleo e refinaria no Saco da Mangueira, como as de maior interesse para um diagnóstico pormenorizado, visando não só uma avaliação sazonal, mas também o preenchimento de eventuais lacunas, como as análises de hidrocarbonetos do petróleo e aplicação da TQS.

#### **4.2. *Kalliapseudes schubartii* em testes com sedimentos contaminados: avaliando o protocolo experimental**

Todos os pontos levantados a favor do uso deste tanaidáceo em estudos ecotoxicológicos, foram ratificados através de experimento onde diferentes tratamentos foram efetuados para adequá-lo a uma metodologia já estabelecida com outra espécie, no caso o anfípodo *Hyalella azteca*. Assim, pela urgência em sua aplicação, o procedimento experimental foi definido em um único ensaio que mostrou que *Kalliapseudes schubartii* poderia responder com sensibilidade aos contaminantes presentes numa amostra de sedimento

integral, conclusão esta, também fortalecida pelas primeiras observações de sua sensibilidade a metais testados isoladamente como substâncias de referência.

Observou-se que a ausência de aeração nos testes com duração de 5 dias não parecia, à primeira vista, influenciar a sobrevivência do crustáceo mesmo quando exposto a um sedimento altamente comprometido como das proximidades da Indústria de fertilizantes SERRANA. Contudo, após 10 dias, a mortalidade desses animais foi extremamente significativa no mesmo sedimento, e o fato de não mantê-lo aerado certamente potencializou a toxicidade dos poluentes presentes na amostra.

Os ótimos resultados do controle (sedimento da Ilha das Pombas) sustentaram, no entanto, a idéia de que a relação entre volume sedimento:água, e densidade de organismos adequava-se à modalidade de teste agudo proposta, pelo menos para um sedimento considerado não contaminado, pois mesmo depois de 10 dias não houve uma redução importante no oxigênio dissolvido ou variações de pH, deixando antever que mantidas essas mesmas condições, o tanaidáceo, poderia sim, ser ótimo indicador da toxicidade de compostos químicos e produtos de suas interações no sedimento.

Vale ressaltar, que a outra amostra selecionada para este experimento era muito poluída, de um local influenciado por um tipo de efluente industrial que, como mostrou o EIA, pode ser rico em Cd e  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , ter baixo pH e que teste de toxicidade com o anfípodo já mostrara que o mesmo era bastante tóxico, e que talvez, o tanaidáceo não pudesse vir a apresentar a mesma magnitude de resposta se exposto a amostras menos contaminadas. A resposta a esta segunda questão seria dada durante a etapa do estudo que avaliou sazonalmente os sedimentos.

#### **4.3. Avaliação da qualidade ambiental do Estuário da Lagoa dos Patos nas adjacências de Rio Grande**

Para que ao final desta discussão obtenha-se uma visão abrangente sobre o grau de vulnerabilidade da área estudada, é necessário que sejam feitas algumas considerações individualizadas dos parâmetros físico-químicos e biológicos das amostras colhidas no ambiente, baseando-se em sua evolução espaço-temporal no Estuário como um todo.

### 4.3.1. Granulometria e matéria orgânica

Segundo CALLIARI (1997), as características granulométricas dos sedimentos de fundo do Estuário da Lagoa dos Patos têm intrínseca correlação com a profundidade da lâmina d'água, observando-se um aumento na proporção de silte e argila a medida em que aumentam as profundidades. O inverso é verificado nas zonas mais rasas onde o fundo arenoso constitui-se no recobrimento sedimentar predominante. A TABELA a seguir, gerada a partir de um número muito significativo de amostras colhidas na área estuarial propriamente dita (entre a Barra de Rio Grande e uma linha imaginária entre a Ilha da Feitoria e a Ponta dos Lençóis), correlaciona essas duas variantes e indica qual é o padrão predominante de distribuição das classes granulométricas.

TABELA 32: Distribuição percentual de cascalho, areia, silte e argila, por faixa de profundidade no Estuário da Lagoa dos Patos (modificado de CALLIARI, 1997)

<b>Profundidade</b>	<b>Cascalho</b>	<b>Areia</b>	<b>Silte</b>	<b>Argila</b>	<b>Número de amostras</b>
<b>0 – 1 m</b>	2,01	87,78	3,31	6,83	17
<b>1 – 3 m</b>	3,89	79,97	6,70	9,27	121
<b>3 – 5 m</b>	3,74	66,85	12,37	16,68	73
<b>5 – 10 m</b>	1,89	54,43	21,03	22,53	71
<b>&gt; 10 m</b>	0,42	53,32	27,36	18,79	19

De acordo com o autor, as porções mais abrigadas e profundas do Estuário, permitem que se estabeleçam condições de baixa energia da coluna d'água por um período de tempo suficiente para a deposição de silte e argila que vão constituir os fundos lamosos. Com a diminuição progressiva ou abrupta da profundidade os fundos arenosos passam a dominar nas zonas rasas marginais sujeitas à ação de ondas de curto período que impedem a deposição de finos, ou nos locais onde embora profundos, como os canais, as intensas correntes provocam esse mesmo efeito.

Salvo exceções, na grande maioria dos locais amostrados no presente estudo, os sedimentos foram coletados sob uma lâmina d'água rasa e apresentaram-se predominantemente arenosos, levando a uma comparação direta com o padrão listado na tabela anterior, e com o que registrou FRANCISCATO (1994), em estudo sobre distribuição de metais-traço no Saco da

Mangueira e a relação com a granulometria e conteúdo orgânico. Contudo, ao longo do período amostral observou-se modificação significativa na textura dos sedimentos de alguns pontos em pelo menos uma das estações do ano. Esse foi o caso das amostras coletadas na desembocadura do emissário da Refinaria IPIRANGA no outono e no inverno, e do posto náutico e proximidades da indústria de fertilizantes SERRANA, também no inverno, onde havia pouca areia, além de locais como os pontos 4 e 8 (posto e refinaria, respectivamente), onde também predominou lama.

A regra diz que não são esperadas modificações espaço-temporais drásticas no padrão natural de sedimentação, mas não estamos tratando exatamente de uma área onde as condições naturais estejam preservadas. Além disso, ainda que fosse utilizado o maior número possível de pontos referencias e um sistema de localização por GPS, pode ter ocorrido erro inerente ao procedimento de coleta que não nos permitiu amostrar exatamente nos mesmos pontos em todas as estações. No caso da Refinaria, por exemplo, deve-se levar em conta que para melhor caracterizar sua influência, as amostras foram tomadas no interior do Canal que drena de seus efluentes; um local abrigado por enrocamentos marginais que diminui a ação do vento e das ondas do baixio do Saco da Mangueira. O mesmo pode-se dizer do Ponto 4 (posto náutico), onde os sedimentos foram coletados próximo à margem, entre o pier de atracamento dos barcos e a entrada do estaleiro, local afastado do canal de navegação do Porto Velho o suficiente para não sofrer erosão hidrodinâmica acentuada. Outros pontos amostrados no inverno também apresentaram, ainda que em menor proporção, frações significativas de silte a argila, como no Mercado Municipal e esgoto (pontos 3 e 6).

O regime pluviométrico entre janeiro de 1997 e janeiro de 1998 (FIGURA 14) também pode ter exercido alguma influência na granulometria, pois a maior concentração de lama foi observada ainda no início do inverno após um período de prolongada estiagem, sendo que a partir da metade desta estação e nas estações subseqüentes as intensas chuvas provocadas pelo fenômeno "El Niño", fizeram predominar a vazante no Estuário aumentando sobremaneira o fluxo hidrodinâmico responsável pela ressuspensão e carreamento das partículas finas; daí a dominância dos sedimentos arenosos. Contudo, mais dados a este respeito deveriam ter sido levantados para corroborar este aspecto da discussão.

Não é possível descartar que a interferência das freqüentes dragagens modificando a constituição dos sedimentos recentes especialmente dos segmentos portuários, no Iate Clube e

no entorno do posto náutico (pontos 2 e 4), e que embora não estejam registrados aqui eventos específicos e volumes precisos, elas efetivamente ocorreram durante o período estudado.

Outro dado que pode balizar discussões a respeito da qualidade e/ou toxicidade de sedimentos e inferir sobre as fontes e disponibilidade de poluentes como os metais pesados, por exemplo, é o conteúdo orgânico no meio; pois entre os mais importantes tipos de associação dos íons metálicos, como já foi dito, estão as ligações com o material orgânico tanto detritico quanto vivo (TESSIER & CAMPBELL, 1987; CAMPBELL & TESSIER, 1989), além de suas formas dissolvidas ou coloidais presentes na água intersticial, ou que estejam aderidas às partículas depositadas (LAMBERSON *et al.*, 1992).

Segundo RASHID & KING (1971) e NISSENBAUM & KAPLAN (1972), quando nos referirmos à matéria orgânica, devemos considerá-la como uma complexa mistura de compostos biogênicos em diferentes níveis de degradação e oxidação. Dentre esses compostos, os mais degradados, oxidados e conseqüentemente mais estáveis, são as substâncias húmicas, constituídas de uma mistura heterogênea de moléculas altamente polimerizadas de origem autóctone ou alóctone, e que chegam a corresponder à maior fração da matéria orgânica dos sedimentos aquáticos. Contudo, tais substâncias não se constituem num grupo definido de compostos, e sua classificação acaba por basear-se mais nos métodos analíticos de extração e separação, do que em sua constituição propriamente dita (FRANCISCATO, 1994).

O presente estudo, no entanto, não entrou no mérito de aplicar técnicas analíticas de extração de frações orgânicas específicas (ex. ácido úmico, ácido fúlvico e humina), até porque não era esse o objetivo, mas analisou o conteúdo orgânico na fração fina dos sedimentos (carbono orgânico total-COT), através de metodologia reconhecida e cujos resultados são comparáveis e ótimos indicativos tanto do estado atual, quanto da evolução de contaminação no Estuário.

Assim, os pontos mais ricos em matéria orgânica mostraram ser o Iate Clube, a Coroa do Boi, nas proximidades do emissário de esgotos e os pontos de emissão da distribuidora de combustíveis e da Refinaria IPIRANGA, sendo que apenas os dois primeiros locais apresentaram concentrações de carbono orgânico igual ou acima de 2% em todas as estações do ano. Se por um lado esse parâmetro equipara as amostras do Iate às do esgoto, suas proporções de silte + argila (frações com as quais a matéria orgânica tem maior afinidade),

mostram que cada ponto poderia (e não acredito que o quadro atual seja outro), estar recebendo uma contribuição orgânica diferenciada tanto em termos de origem quanto de volume.

Por apresentar baixa proporção de finos, conclui-se que o sedimento do Iate Clube recebe uma carga de compostos orgânicos suficientemente alta a ponto de acumular-se na pouca lama existente, um quadro favorecido pela circulação de água restrita e a observação freqüente de que combustíveis e graxa são lançados à água e às margens. Por sua vez, o verificado na Coroa do Boi não causa surpresa, na medida em que a carga orgânica dioturnamente lançada na área sob influência do emissário de esgotos é altíssima e tem origem no esgoto doméstico sem tratamento oriundo da região central da cidade, e que encontra na constituição granulométrica, condições favoráveis à acumulação mesmo tratando-se de uma área rasa e sujeita a variações bruscas do regime hidrodinâmico.

Já o que se observou na distribuidora e Refinaria, é devido à contribuição dos efluentes despejados nesses locais cujos sedimentos mostravam-se ricos em lama principalmente no outono e inverno na IPIRANGA, e com alguma participação de finos, no outono, inverno e verão na distribuidora de combustíveis. Estes locais, junto ao Iate clube e o posto náutico, como se verá adiante, têm intenso aporte de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

Mesmo que a metodologia analítica aplicada não tenha sido exatamente igual, é possível traçar comparações com o observado por BAISCH (1997), que tratou a questão do enriquecimento orgânico no Estuário da Lagoa dos Patos entre 1986 e 1996. O autor dividiu os pontos amostrais em dois grupos: 1) os situados ao longo dos canais de navegação num perfil N-S e 2) as zonas rasas marginais à cidade de Rio Grande, mas que por questões de ordem ambiental incluem também canais de média profundidade no Porto Velho e entrada do Porto Novo.

Comparando os dados gerados desse intervalo de 10 anos nos canais de navegação, desde a entrada da Barra de Rio Grande até cerca de 70 Km para o interior da Lagoa dos Patos, constatou-se em 1996 que as concentrações de carbono orgânico particulado (COP) na área como um todo, estavam dentro da faixa de variação da última década. Mas ainda assim, a contaminação recente continuava sendo visível na primeira porção desses canais (entre 0 e 18Km à partir da Barra), com concentrações de COP entre 1,8 e 2,2% aproximadamente, ao passo que os sedimentos mais profundos nos canais ao norte podem ser classificados como pobres em COP.

Pelo menos um dos pontos aqui estudados (terminal PETROBRAS), encontra-se na área de abrangência desses canais na saída do Estuário, e realmente foi um dos que apresentaram menor teor de COT (entre 1,16 e 1,57%) e a granulometria mais grosseira. BAISCH(1997) atribuiu os baixos níveis de orgânicos nesses locais a fatores como o assoreamento por sedimentos minerais provenientes da bacia versante, atividades de dragagem e processos naturais de dispersão/diluição provocados pela forte hidrodinâmica.

Contudo, o quadro observado nas zonas rasas e canais que margeiam a cidade é totalmente distinto. Entre as análises de 1986 e 1996, observou-se um aumento dos teores de COP, principalmente no Porto Velho, setor que abriga os terminais pesqueiros e onde localizam-se os pontos do Mercado Municipal e posto náutico, na Coroa do Boi e Saco da Mangueira nas imediações da Refinaria. Na amostragem mais recente (feita em 1996), o último autor mostrou que os sedimentos superficiais continham teores de COP variando de 1,45% no Canal do Norte próximo ao Iate Clube, a 3,1% no interior do Saco da Mangueira chegando até a 4,86% na Coroa do Boi, concentrações substancialmente superiores àquelas observadas em 1986.

Como se pode ver, tais resultados são muito coincidentes com os obtidos na caracterização sedimentar entre o 1997 e 1998.

FRANCISCATO (1994), com algum requinte analítico mas detendo-se apenas nos pontos no interior do Saco da Mangueira, já apontava relação direta entre a retenção de matéria orgânica e a proporção de finos no sedimento, com a proximidade de esgotos domésticos. Outra vez está presente um paralelo comparativo entre os resultados observados no âmbito deste estudo com os de outro autor, pois o ponto de coleta 9 (na região central do Saco da Mangueira), mostrou ser relativamente pobre em matéria orgânica devido tanto ao distanciamento das margens onde o impacto antrópico é mais concentrado, quanto à granulometria dos sedimentos demasiadamente arenosos.

### 4.3.2. Metais pesados e hidrocarbonetos do petróleo

#### Metais pesados

Como já foi dito, muitos grupos de poluentes associam-se à matéria orgânica, o que lhes favorecem ser transferidos e biotransformados ao longo dos compartimentos de um sistema. É o caso típico dos metais pesados.

Eles formam uma das classes de contaminantes mais amplamente estudadas nos ambientes marinhos e estuarinos, seja pela sua persistência, toxicidade e/ou capacidade de bioacumular nos organismos quando determinadas condições os tornam ambientalmente disponíveis. Podem ser, de acordo com KENNISH (1997), divididos em duas categorias: 1) os de transição (ex. Co, Cu, Fe, Mn), que são essenciais ao metabolismo em baixas concentrações, mas podem ser tóxicos quando ultrapassam certos níveis, e 2) os metalóides (ex. As, Cd, Pb, Hg, Se e Zn), que “geralmente” não são tão requeridos para as funções metabólicas mas que normalmente são tóxicos mesmo em baixas concentrações.

Os limites que divisam a biodisponibilidade e toxicidade não são bem conhecidos para todos os elementos, mas é certo que estão numa faixa estreita, pois os metais não essenciais têm características físico-químicas muito semelhantes aos essenciais, conferindo-lhes o caráter tóxico mesmo quando suas concentrações são baixas (RAND, 1995). Esse é o princípio conhecido como princípio da deficiência e/ou super-suprimento (O'NEILL, 1985).

Independentemente dos aspectos teóricos sobre seus danos potenciais, as justificativas para analisar os metais pesados ao longo de 1997/1998 também estão no fato de que eles são parte importante do elenco de contaminantes crônicos do Estuário, tendo sido freqüentemente correlacionados com os demais parâmetros levantados.

Em um estudo como o que foi aqui realizado, há uma tendência muito forte em efetuar comparações entre os resultados gerados e os níveis metálicos mundiais considerados “naturais” ou “de referência” (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; BOWEN, 1979; KENNISH, 1997), ou mesmo com dados de ambientes que não são contaminados, mas que ecológica e/ou geograficamente são considerados semelhantes. Esta é uma abordagem, que sob meu ponto de vista, justifica-se apenas quando não se dispõe de estudos confiáveis que indiquem a

partir de qual concentração os níveis encontrados podem significar contaminação. O que não é o caso dos metais nos sedimentos da Lagoa dos Patos.

Portanto, fecho questão com BAISCH (1997) e com FRANÇA (1998), de que o encaminhamento mais adequado para uma discussão a esse respeito é valer-se dos níveis “de referência” locais (NR), e que podem ser estimados de diferentes formas. Em BAISCH (1987), eles foram determinados através do estudo de 5 testemunhos coletados na região estuarial da Lagoa dos Patos e tiveram seus valores metálicos normalizados pela alumina (este estudo foi recentemente atualizado com base em dados gerados no EIA-RIMA).

FRANÇA (1998), que estudou os sedimentos coletados no inverno/primavera de 1996 e outono de 1997, em 15 pontos distribuídos desde as proximidades de São Lourenço do Sul a 90 Km ao Norte da desembocadura da Lagoa, nos entornos da cidade de Rio Grande e no próprio canal de acesso ao Oceano Atlântico, limitou o cálculo dos níveis de referência a 4 destes pontos que, segundo a autora, estavam submetidos às mesmas condições hidro-meteorológicas e não recebiam qualquer aporte antrópico direto. Pesquisou também entre o lítio, o alumínio e o ferro, qual seria o melhor normalizante geoquímico, concluindo que o lítio e a alumina, seriam os mais adequados, mas com forte recomendação para o uso do primeiro por tornar a análise mais fácil e econômica.

A seguir, a TABELA 33 mostra os níveis de referência encontrados para o Estuário dos metais que foram analisados no presente estudo, salientando que embora a área amostrada seja praticamente a mesma, os autores utilizaram diferentes procedimentos amostrais e analíticos que podem destacar suas diferenças.

TABELA 33 : Níveis metálicos de referência em sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos  
(concentrações em  $\mu\text{g/g}$ )

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
BAISCH (1987) e dados inéditos	0,19	57	20	31	19	68
FRANÇA (1998)	0,77	19	19	—	29	67

Quando obtidos de forma criteriosa os NR permitem calcular os fatores de enriquecimento (FE), cujo valor numérico representa, em tese, quantas vezes o teor de um dado metal em uma amostra é mais concentrado do que o natural, podendo ser calculado através das seguintes equações:

$$FE = \frac{[Mex]_s / [Al]_s}{[Mex]_t / [Al]_t}$$

onde:

[Mex]<sub>s</sub> = concentração do metal no sedimento

[Al]<sub>s</sub> = concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sedimento

[Mex]<sub>t</sub> = concentração do metal no sedimento na base dos testemunhos

[Al]<sub>t</sub> = concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sedimento na base dos testemunhos

ou segundo KEMP *et al* (1976):

$$FE = \frac{[Metal/normalizante] amostra - [Metal/normalizante] valor de referência}{[Metal/normalizante] valor de referência}$$

Tal artifício além de mostrar se existe ou não contaminação no meio, permite intuir sobre a evolução espaço temporal dos metais, de modo que na medida do possível, esta discussão estará baseada nos NR e FE obtidos por estes autores entre 1986 e 1997, além de outros dados sobre concentrações totais de metais no Estuário, que como os do presente trabalho, não foram normalizados.

### **Cádmio:**

Suas concentrações observadas entre o outono de 1997 e o verão de 1998 (com máximas de 4,33µg/g na SERRANA no outono, e 2,17µg/g nas imediações do emissário de esgoto no inverno), levam-nos a concluir que os sedimentos destes pontos, se comparados aos demais, estavam bastante comprometidos.

BAISCH (1997), discutiu a influência das indústrias de fertilizantes como sendo determinantes para o enriquecimento do metal em relação ao seu nível de referência, pois foi observado no ano de 1996 um FE igual a 30 nas proximidades de uma das fábricas no Super-Porto. Mas de forma geral, os FE em 1996 eram menores que os encontrados pelo autor há uma década atrás nesse mesmo setor do Canal. Por outro lado, os FE de Cd no interior do Saco da Mangueira, deixaram claro que mesmo sendo valores consideravelmente inferiores

aos observado no passado, existe um recrudescimento do aporte de Cd através dos efluentes desse tipo de indústria onde se inclui a SERRANA.

O mesmo vale para as imediações do emissário de esgotos, que mostrou tanto um enriquecido em Cd quanto em matéria orgânica com a qual pode estar fortemente associado. No Saco da Mangueira, FRANCISCATO (1994) observou baixas concentrações desse elemento, enquanto FRANÇA (1998), verificou que os FE de Cd obtidos com os 3 normalizantes apontavam influência de atividades antropogênicas no Porto Velho, onde estão os pontos 3 e 4 deste estudo, mas que em nenhum momento figuraram entre os mais contaminados pelo metal. Dado as evidentes fontes desse poluente para o meio e o que ele representa em termos de toxicidade e risco à saúde, é fundamental o intensivo controle de sua emissão.

### **Cromo:**

Os locais mais contaminados por Cr (cromo total), também estão ou sob influência de emissão de efluentes da SERRANA ou da distribuidora de combustíveis no interior do Saco da Mangueira, com teores brutos bem acima dos NR de 57 e 19  $\mu\text{g/g}$  mostrados na tabela acima.

BAISCH (1997), considera que de forma genérica não houve aumento da contribuição de Cr para o Estuário entre 1986 e 1996, com os fatores de enriquecimento mantendo-se praticamente iguais, sugerindo inclusive que as atividades de refino de petróleo devam ser consideradas fontes muito discretas de Cr para o meio. O mesmo foi observado por FRANCISCATO (1994), que considerou o Saco da mangueira como não contaminado por Cr. Talvez os processos de tratamento hoje efetuados na Refinaria IPIRANGA tenham sucesso na eliminação desse elemento eventualmente presente nos efluentes, mas o escoamento da água de drenagem do pátio da distribuidora de combustíveis pode seguramente ser o responsável pelo pico de concentração do metal observada naquele local no outono de 1997.

Estudos anteriores como BAISCH (1987), BAISCH *et al* (1988) e TRAVASSOS *et al*, (1993), também associam os maiores FE de Cr à presença das indústrias de fertilizantes, crendo que o metal esteja ligado a resíduos minerais resistentes ao tratamento das rochas fosfáticas utilizadas na fabricação de adubos. Informação que corrobora plenamente os resultados das análises dos sedimentos da Coroa do Boi próximos à SERRANA, que durante praticamente todo o período amostral apresentou altos teores.

FRANÇA 1998, encontrou níveis de Cr até 5 vezes maiores nos entornos da cidade se comparados aos de regiões afastadas, com um acréscimo dessas concentrações na camada superficial do sedimento e correlação com atividades das indústrias de fertilizantes.

Outra possível fonte de Cr e isso estaria mais evidente no setor do Porto Velho, são os resíduos metálicos de embarcações abandonadas, sucatas e produto de raspagem e manutenção de navios, entretanto, as características apresentadas pelo metal na região estuarial não permitem segundo BAISCH (1997), correlacionar com segurança a origem da contaminação às fontes até hoje veiculadas.

### **Cobre:**

A distribuição do cobre nos sedimentos analisados é interessante e ao mesmo tempo preocupante. Excetuando-se os sedimentos coletados do ponto controle, do Saco da Mangueira e do Terminal da PETROBRAS, os demais apresentaram concentrações que superam em até 19 vezes os níveis de referência para o Estuário (20 e 19  $\mu\text{g/g}$ ), com destaque para o Iate Clube, posto náutico e esgoto.

Os FE de enriquecimento observados entre 1986 e 1996 (BAISCH, 1997), são muito parecidos e mostram que os sedimentos da Coroa do Boi e do Porto Velho, principalmente, continuavam impactados na última avaliação e tinham teores de Cu até quase 7 vezes acima dos níveis de referência, enquanto os FE das proximidades das indústrias de fertilizantes no Super Porto em 1996 eram ligeiramente inferiores aos de 1986, estando provavelmente relacionados a uma redução ainda que temporária das atividades desse setor.

FRANÇA (1998), concorda e é categórica ao referir-se aos seus dados como indicativos seguros de que há um quadro de contaminação ao redor da cidade, sobretudo nas áreas de menor hidrodinâmica. E ainda que os valores absolutos por ela encontrados sejam menores, sua distribuição espacial coincide em grande parte com o presente estudo. Como contribuições mais prováveis a autora cita os esgotos domésticos oficiais e clandestinos, indústrias do setor pesqueiro, de fertilizantes, de refino de petróleo e até as tintas anti-ferrugem que contém óxidos de cobre em sua constituição. Considerando esta última possibilidade é justificável a detecção de valores altos do metal no Iate Clube e no Posto náutico, que está ao lado de um estaleiro de reparo e pintura de embarcações.

No estudo do Saco da Mangueira FRANCISCATO (1994), observou-se que o Cu associado a fração não detritica, ou seja; aquela que tem maior potencial de remobilização e portanto maior disponibilidade, era na maioria dos pontos igual ou superior à fração complexável, indicando um enriquecimento antropogênico do metal na fração fina dos sedimentos marginais com maior teor de matéria orgânica

### **Níquel:**

Enfocando-o como poluente potencial, pouco se tem a discutir sobre sua presença nos sedimentos estudados. A análise imediatamente anterior a este estudo realizada durante o EIA-RIMA do Porto de Rio Grande mostrou que os FE de Ni obtidos em 1996 eram semelhantes aos de 1986 e muito próximos aos níveis naturais, o que não mostra contaminação da área. Esse comportamento também está claro nas análises realizadas entre 1997 e 1998, que revelaram alguns pontos com concentrações ligeiramente superiores, mas na grande maioria das vezes até abaixo do nível de referência de Ni para o Estuário que é de 31 µg/g.

### **Chumbo:**

A discussão sobre a distribuição, o fator de enriquecimento e prováveis fontes de chumbo em Rio Grande é seguramente a mais complexa. Mesmo partindo do princípio de que os dados aqui gerados não foram geoquimicamente normalizados e que estamos tratando de suas concentrações totais na fração fina do sedimento, é possível afirmar que pelo menos quatro pontos estudados (Iate Clube, posto náutico, emissário de esgotos e distribuidora), em pelo menos uma estação do ano apresentou um quadro muito sério de poluição por Pb.

Em sedimentos analisados em 1986 foram encontrados fatores de enriquecimento de Pb na ordem de 12,66 e 13,66, nas imediações da Coroa do Boi e entrada do Super Porto, até 16,4 no Porto Velho, que são valores considerados altos e classificam as áreas como muito contaminadas por esse metal. Com base nos registros de pelo menos 10 anos constata-se que houve um generalizado enriquecimento em chumbo, inclusive no Saco da Mangueira e na porção norte do Super-Porto (BAISCH, 1997).

Este mesmo cenário é mostrado por FRANÇA (1998), que encontrou FE mais altos nos entornos da cidade, sobretudo no Porto Velho e em local a jusante do Estuário que, a priori, não recebe efluência de Pb. Vale lembrar, como já foi citado em outros momentos deste trabalho, que BAUMGARTEN & NIENCHESKI (1998), encontraram altos teores do metal dissolvido em amostras de água coletadas nas imediações do Porto Velho.

Áreas como o Saco da Mangueira que em 1986, por exemplo, não estavam entre as mais contaminadas, mostraram, no estudo de FRANCISCATO (1994), já estar enriquecidas por chumbo armazenado na fração fina dos sedimentos, em concentrações até 5 vezes superiores às aquelas encontradas na Lagoa Verde, que mesmo ligada ao Saco da Mangueira é reconhecidamente isenta de contaminação dessa natureza.

Mais do que levantar números há uma preocupação em identificar as fontes deste poluente. Na década de 80 o chumbo ainda era encontrado em grande quantidade nas emissões aéreas, sobretudo as derivadas da queima de combustíveis que tinham o metal como catalisador. Hoje os combustíveis contêm apenas traços desse elemento e, a princípio, não seriam as fontes mais prováveis para sua introdução no meio aquático. Contudo, observou-se um pico de 538,33  $\mu\text{gPb/g}$  no sedimento coletado na desembocadura do emissário da distribuidora de combustíveis no outono de 1997, assim como no posto náutico no verão de 1998. Elevadas concentrações também foram registradas em todas as estações do ano nos sedimentos do Iate Clube, que coincidência ou não, junto às demais, eram as mais enriquecidas em hidrocarbonetos do petróleo.

O chumbo pode estar presente também em muitos resíduos urbanos como lixo, ou na forma particulado presente na poeira, e o que se tem observado em Rio Grande é uma ampliação dos limites urbanos invadindo o ambiente aquático utilizando o próprio lixo como aterro. As águas de drenagem podem lixiviar e carrear esse material para o meio aquático, sendo que locais de menor hidrodinâmica e próximos das efluências urbanas como o Porto Velho e margens do Saco da Mangueira tendem, portanto, a sofrer maior impacto. Mas não se pode considerar fechada a discussão sobre as fontes desse metal nas adjacências de Rio Grande e sua presença preocupa uma vez que não é essencial à biologia da maioria das espécies e tem grande potencial tóxico, inclusive para o homem.

**Zinco:**

Zinco pode ser considerado praticamente um “indicador químico” da presença de efluentes doméstico-cloacais no ambiente hídrico, e esse é o caso dos entornos dessa cidade.

As concentrações totais desse metal nos sedimentos recentes, principalmente os coletados no Porto Velho e Coroa do Boi chegaram a ser até 10 vezes superiores aos níveis de referência para o Estuário (NR= 68 $\mu\text{g/g}$ , segundo BAISCH 1997 e 67 $\mu\text{g/g}$ , segundo FRANÇA, 1998), alcançando 616,7  $\mu\text{gZn/g}$  no verão, no posto náutico, que recebe lançamento direto do esgoto sem tratamento produzido na Capitania dos Portos. A primavera e o verão também foram estações onde o metal foi encontrado em altas concentrações na SERRANA e principalmente no emissário de esgotos, que por certo é o grande contribuinte em Zn para toda a Coroa do Boi. Mas o que dizer das altas concentrações nos sedimentos coletados no late Clube que novamente figura entre os mais poluídos? Não existem pontos visíveis de lançamento de esgotos domésticos no local, mas a proximidade de despejos clandestinos e as dragagens podem favorecer contribuições desse tipo.

Seguindo na mesma linha de discussão e comparando os FE de 1986 e os dos sedimentos analisados em 1996, constata-se que o nível geral de contaminação na área de estudo não sofreu grandes modificações (BAISCH, 1997), e que na análise mais recente há uma evidência concreta de que o setor do Porto Velho, onde se incluem os pontos 2, 3 e 4 deste trabalho, realmente está bastante submetido aos esgotos de origem doméstica. Sem surpresas, FRANCISCATO (1994) e FRANÇA (1998) verificam uma distribuição espacial similar dos pontos com concentrações mais altas, assim como a correlação direta entre a presença de Zn e a forma de emissão, que no caso do Saco da Mangueira é particularmente preocupante, pois nas margens surgem muitos núcleos habitacionais que lançam seus esgotos sem tratamento naquele ambiente.

Em termos de metais pesados, podemos considerar que a contaminação do Estuário nos entornos de Rio Grande persiste e tende para um quadro que pode magnificar-se sob certas condições. Destaca-se negativamente o aumento das concentrações de Cd e sua contínua presença nas emissões das indústrias de fertilizantes, que são responsáveis também por grande parte do Cr lançado no ambiente. Por serem os metais que apresentaram as concentrações mais díspares em relação aos níveis de referência estuarino, cobre e chumbo requerem intenso

monitoramento, assim como o Zn, que embora tenha apresentado FEs com poucas modificações temporais está continuamente sendo detectado no ambiente.

Com algumas ressalvas feitas ao Pb, pode-se concluir também que existe um comportamento diferenciado, mas absolutamente claro na relação entre os locais atingidos por cada um desses poluentes e suas fontes potenciais, existindo também a possibilidade de que parte dos contaminantes possa estar sendo carregada de áreas localizadas a montante do Estuário.

Se por um lado a situação de alguns setores como o Porto Velho e a Coroa do Boi parece um tanto delicada, o ambiente estuarial como um todo tem características naturais que lhe são bastante favoráveis, pois grande parte da área exposta algum tipo de emissão tem baixa profundidade e está sujeita à ação hidrodinâmica que auxilia na auto-depuração. Resta saber se a capacidade de suporte desse ambiente é suficientemente grande para a magnitude dos impactos a que está submetido.

### **Hidrocarbonetos do petróleo**

O petróleo, produto da transformação de organismos fósseis (normalmente marinhos) consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos dentre os quais predominam os hidrocarbonetos. Correspondendo a mais de 75% do peso total dos óleos crus e refinados, eles podem conter moléculas com peso variando de 16 a 20000, divididas em basicamente 4 classes: 1) os alcanos de cadeia linear (n-alcanos ou n-parafinas), 2) os alcanos de cadeia ramificada (o que inclui os isoprenóides), 3) ciclo-alcanos (naftenos) e 4) os aromáticos e alcenos presentes nos produtos de refino e em baixas concentrações no petróleo bruto. Os 25% restantes compreendem compostos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e complexos de Ni, Va e Co. Entretanto, sua composição pode variar grandemente dependendo do material de origem, temperatura e pressão durante sua formação, além da estrutura e composição química das rochas-reservatório (PETROV, 1986; GESAMP, 1993; KENNISH, 1997).

Ainda que as estatísticas sejam bastante variáveis, estima-se que das 3 bilhões de toneladas de petróleo produzidas anualmente no mundo, e considerando todas as fontes (exceto a biossíntese), cerca de 2,145 milhões sejam introduzidas no ambiente marinho CLARK (1992).

Como principais contribuintes de hidrocarbonetos para esses ambientes e regiões costeiras, destacam-se segundo UNEP (1991) e GESAMP (1993), atividades antrópicas e processos naturais como:

Transporte: operações de transbordo e acidentes com petroleiros e outros tipos de navios;

Instalações fixas: plataformas de produção, operações em portos e terminais, ruptura de oleodutos, lavagem de tanques de armazenagem, refinarias, combustão parcial de combustíveis durante transportes, aquecimento e geração de energia ;

Outras fontes: efluentes domésticos e industriais, escoamento urbano e lixiviação por rios que correm em áreas sujeitas à queimadas

Fontes naturais: penetração através das fendas oceânica, biossíntese de hidrocarbonetos por organismos aquáticos ou terrestres, transformações diagenéticas e contribuições atmosféricas naturais

Quando o petróleo e/ou seus derivados são introduzidos no ambiente aquático, mudanças ocorrem em suas propriedades físico-químicas como resultante de uma série de processos simultâneos de remoção e degradação. No entanto, o processo predominante varia com o tempo e a natureza da exposição. Depende também do peso e da estrutura molecular dos compostos presentes em cada tipo de óleo, das condições meteorológicas e hidrodinâmicas e do ambiente afetado. Em oceano aberto as concentrações podem decrescer rapidamente em função da difusão e correntes, mas quando atingem ambientes costeiros, especialmente os de baixa energia como baías, estuários ou mangues, sua persistência é maior e dependerá de fatores como as características do óleo, porosidade dos sedimentos, presença de organismos, erosão e atividades de ondas, tipo de vegetação, etc.

Os efeitos dos derramamentos acidentais de petróleo de grandes proporções ou mesmo crônicos, têm sido estudados em diferentes níveis, desde ecossistemas como um todo até nos processos fisio-metabólicos mais específicos, observando-se que os danos biológicos aos organismos aquáticos é função de sua persistência espaço-temporal, biodisponibilidade de hidrocarbonetos, habilidade de cada grupo em acumular e capacidade dos contaminantes de interferirem no metabolismo normal destes organismos ou comunidades (GESAMP, 1993).

Ainda que exista em todo o mundo uma crescente produção científica sobre seus danos aos ecossistemas, a documentação sobre seus impactos na costa brasileira é bastante reduzida, sendo que o maior número de estudos restringe-se à região Sudeste do país (WEBER & BÍCEGO, 1987; 1991; BÍCEGO, 1988,1996; ZAMBONI, 1993; REYNIER *et al.*, 1993,

MILANELLI, 1994; ZANARDI, 1996; LOPES *et al.*, 1997, BADARÓ-PEDROSO, 1999), ou pesquisas isoladas no Nordeste TAVARES *et al* (1988).

Muito desta concentração de dados, como se vê em SILVA *et al* (1997), relaciona-se ao fato de que grandes refinarias e terminais de carga e descarga mais ativos como o Terminal Almirante Barroso da PETROBRAS (TEBAR), em São Sebastião, SP, estejam no Sudeste, onde não coincidentemente os maiores derramamentos têm ocorrido. Ao traçarem um perfil da poluição por óleo na costa brasileira, os autores acima chamam à atenção para que grande parte dos estudos explora apenas efeitos macroscópicos sobre a biota ocorridos imediatamente após derramamentos, não contemplando efeitos a médio e longo prazo.

Não é, porém, de todo verdadeira tal assertiva em face dos esforços, por exemplo, de equipes da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo), e de outros pesquisadores, em monitorar derramamentos tentando, na medida do possível, acompanhar as modificações ecológicas temporais, toxicológicas e químicas da água e dos sedimentos como tem acontecido em pelo menos uma das áreas mais atingidas nesses episódios que é o Canal de São Sebastião, SP (ZAMBONI 1993, BADARÓ-PEDROSO, 1993; ZANARDI, 1996; LOPES, 1997, entre outros).

Se na região mais desenvolvida e rica do país a realidade é esta, o que dizer das demais?

Embora na região Sul também existam refinarias, terminais e acidentes, não estão disponíveis publicações que reportem à poluição por hidrocarbonetos na costa, o que de certa maneira dificulta uma discussão comparativa dos resultados obtidos no âmbito deste trabalho.

A severidade deste tipo de poluição em uma dada região pode ser medida tanto pela quantidade absoluta, quanto pela distribuição individual dos hidrocarbonetos encontrados no sedimento. Observou-se neste estudo que os locais que apresentaram as maiores concentrações de alifáticos totais foram verificadas na Coroa do Boi (esgoto e SERRANA, pontos 6 e 5, respectivamente) e o posto náutico no Porto Velho, enquanto o controle (ponto 1), centro do Saco da Mangueira e terminal PETROBRAS, apresentaram as menores concentrações, sempre abaixo de 5 µg/g.

Concentrações de alifáticos em sedimentos considerados não poluídos normalmente apresentam valores de, em média, 5 µg/g (UNEP, 1991; SNEDAKER *et al.*, 1995), e mesmo em locais onde há uma introdução significativa de hidrocarbonetos naturais, o somatório dos

mesmos dificilmente ultrapassa **50 µg/g**. ZAMBONI (1993), observou nos sedimentos dos entornos do terminal da PETROBRAS (TEBAR) em São Sebastião, SP, concentrações máximas de alifáticos de 35,2 a 93,04µg/g, enquanto ZANARDI (1996), observou máximo de 51µg/g na mesma região após um derrame proveniente do rompimento de um oleoduto, concentrações muito inferiores ao verificado, por exemplo na Coroa do Boi no Estuário da Lagoa dos Patos (129,57µg/g).

Contudo, deve-se atentar para que muitos desses compostos existentes nos combustíveis fósseis também podem ser sintetizados por organismos marinhos e terrestres.

Os n-alcenos presentes no petróleo apresentam uma distribuição homogênea, não havendo predominância para compostos com número par ou ímpar de carbonos (NRC, 1985), por outro lado, existem alguns n-alcenos de origem biogênica recente que se apresentam com maior abundância de cadeias ímpares como os do fitoplâncton marinho e das algas bentônicas onde predominam os ímpares entre n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>21</sub>. Já os compostos de origem terrestre estão associados principalmente às plantas superiores cujas ceras cuticulares são caracterizadas por n-alcenos com peso molecular mais alto, com predominância dos de cadeia ímpar entre n-C<sub>23</sub> a n-C<sub>33</sub> (NRC, 1985; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Assim, um dos métodos que auxilia na diferenciação entre os hidrocarbonetos do petróleo e os biogênicos, é a relação entre compostos de cadeias com número ímpar de átomos e os com número par. Valores para essa relação próximos de 1 são indicações prováveis da introdução de petróleo, enquanto valores superiores a 1 indicam a presença de hidrocarbonetos de origem biogênica (FARRAN *et al.*, 1987; PELLETIER *et al.*, 1991; MILLE *et al.*, 1992; MOYANO *et al.*, 1993)

De acordo com esse parâmetro os pontos de coleta 10, 9 e 1 foram os que apresentaram as maiores razões (6,75, 5,96 e 5,87, respectivamente), sendo também os com menores concentrações de alifáticos totais. Isso demonstra que ao avaliar a abundância relativa dos n-alcenos estudados as amostras desses 3 pontos mostram, com certeza, ter contribuição predominante de hidrocarbonetos naturais, enquanto as demais têm indicações de aporte orgânico antrópico, que muitas vezes contém derivados de petróleo ou o próprio.

O pristano e fitano são os isoprenóides mais comuns nos sedimentos, mas sua abundância relativa é bastante variável; pois eles estão presentes em todos os tipos de petróleo e

em fontes naturais. O pristano é mais comum entre os biogênicos estando presente em várias espécie do zooplâncton (BLUMMER et al., 1964), já o fitano é raramente biosintetizado mas pode ser encontrado em algumas bactérias. Em função disso, a relação pristano/fitano é mais um parâmetro que favorece diferenciar a origem dos hidrocarbonetos para os sedimentos. Segundo STEINHAEUER & BOEHM (1992), em sedimentos naturais essa relação é usualmente maior que 1 (entre 3 e 5). No óleo Prudhoe Bay, por exemplo, essa razão é 1,5.

Os dados verificados para este parâmetro, concordam com as duas avaliações anteriores confirmando os sedimentos da região central do Saco da Mangueira e do canal de acesso à Barra, próximo ao terminal da PETROBRAS, como contendo hidrocarbonetos de origem predominantemente biogênica. Avaliando o conjunto dos cromatogramas gerados na análise e a distribuição relativa dos alifáticos, pode-se afirmar também que o ponto controle na Ilha da Pombas e o sedimento do Mercado Municipal no Porto Velho, recebem contribuição significativa de compostos biogênicos, ao passo que no posto náutico, SERRANA, distribuidora de combustíveis e Refinaria estão seguramente afetados por hidrocarbonetos do petróleo.

Outro dado inédito na área de estudo e que por certo auxiliará na interpretação da toxicidade dos seus sedimentos, é o conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos.

Os aromáticos constituem-se numa ampla classe de compostos com átomos de carbono e hidrogênio dispostos de modo a formar dois ou mais anéis benzênicos ligados de forma linear, angular, ou em grupos substituídos possivelmente ligados a um ou mais anéis. Tais compostos vão do naftaleno ( $C_{10}H_8$ , dois anéis) ao coroneno ( $C_{24}H_{12}$ , com sete anéis), sendo que vários deles ocorrem no ambiente marinho e diferenciam-se entre si pelo número e posição dos anéis (KENNISH, 1997).

No mar, podem ser sintetizados por bactérias e fungos ou serem liberados pelas fendas naturais do fundo oceânico, mas as atividades antropogênicas são seguramente as maiores responsáveis pela sua introdução (McELROY, 1989).

Esses compostos relativamente insolúveis em água, mas que se adsorvem fortemente ao material particulado podem depositar-se no fundo e provocar impacto aos invertebrados bentônicos). Sabe-se também que os hidrocarbonetos não substituídos de baixo peso molecular não são carcinogênicos, entretanto, tem toxicidade aguda muito superior aos de alto

peso molecular muitos dos quais, após serem rapidamente metabolizados pelos organismos marinhos tendem a ser carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos (KENNISH, 1997).

O conhecimento de que os aromáticos têm sido continuamente introduzidos no ambiente e a boa documentação sobre seus efeitos deletérios aos organismos, faz dessa classe de poluentes uma das mais pesquisadas em termos de técnicas analíticas quali-quantitativas, de distribuição e partição nos diferentes compartimentos, biodregradabilidade e toxicidade.

O que se observou neste trabalho foi que as concentrações totais de aromáticos nas imediações da cidade de Rio Grande, mostraram-se, com poucas exceções, extremamente elevadas, com destaque para o ponto próximo à saída do canal que drena o pátio da distribuidora de petróleo, refinaria IPIRANGA e Posto Náutico com concentração de aromáticos totais de 11,8, 4,44 e 8,92  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Ora, estamos falando dos 3 pontos mais impactados, o que não elimina o fato de que os demais localizados no Porto Velho (Iate e Mercado) ou na SERRANA (ponto 5 na Coroa do Boi) também não o estejam; trata-se apenas de uma questão de magnitude.

Para que se tenha uma idéia desses valores, em sedimentos do continente Antártico com pouca influência de hidrocarbonetos e onde os mesmos compostos foram analisados, BÍCEGO (1996), encontrou concentrações entre 0,00047 e 0,02064  $\mu\text{g/g}$  (ou 0,47 e 20,64  $\text{ng/g}$ ), sendo que os maiores teores foram observados na área defronte a Estação Antártica brasileira. Já no Canal de São Sebastião, SP, após um grande derrame ocorrido em 1994, ZANARDI (1996), registou que os níveis de aromáticos no sedimento raras vezes ultrapassaram 1,0  $\mu\text{g/g}$  (ou 1000  $\text{ng/g}$ ).

Portanto, os valores aqui obtidos às vezes superam também os de locais considerados cronicamente contaminados como a Baía de New York, onde foram identificados máximos de 6,0  $\mu\text{g/g}$  e Puget Sound (0,016  $\mu\text{g/g}$ ), ambos nos EUA (KENNISH, 1997). No Estuário do Rio Tamar (Plymouth, Inglaterra), READMAN *et al.* (1982), encontraram sedimentos contaminados por aromáticos na ordem de 4,9  $\mu\text{g/g}$ . Algumas concentrações chegam a assemelhar-se até a de áreas afetadas por grandes derrames de óleo como o Golfo Pérsico durante a guerra de 1991 (EHRHARDT & BURNS, 1993), quando estima-se que 1 milhão de toneladas de óleo foram lançadas ao mar além das 67 milhões emitidas ou queimadas na atmosfera (READMAN *et al.*, 1992).

À uma primeira vista a distribuição dos aromáticos nas amostras assemelha-se a dos alifáticos, com exceção dos pontos próximos ao esgoto e à distribuidora. Aqui também, como na avaliação dos n-alcenos, algumas correlações podem ser traçadas de modo a confirmar a presença ou não de contaminação por petróleo, por exemplo, a razão entre metil naftaleno total / naftaleno ou de metil fenantreno / fenantreno.

Segundo STEINHAEUER & BOEHM (1992), a presença de compostos derivados alquilados particularmente de 2 a 4 anéis mostram entrada de petróleo no meio, de modo que as duas relações confirmaram a poluição marcante nos pontos 4, 5, 7 e 8, e evidenciaram que também o ponto próximo ao emissário de esgotos (6) é impactado por óleo. Assim, por meio das relações traçadas entre esses compostos específicos, pode-se inferir que os lançamentos domésticos ou de drenagem urbana também contém hidrocarbonetos do petróleo.

Mas essa mesma interpretação não deve ser simplesmente aplicada ao valor para a relação metil naftaleno total / naftaleno observado no ponto controle igual a 5,41, pois sabe-se que as fontes mais significativas desses compostos também são por deposição atmosférica através da pirólise de combustíveis fósseis, além dos derrames.

BLUMER (1976) constatou que essas fontes fornecem misturas com diferentes quantidades relativas de hidrocarbonetos não substituídos, se comparados com seus homólogos alquilados. Quando tais compostos são formados sob baixas temperaturas, caso do petróleo, as misturas apresentam quantidades abundantes de homólogos alquilados. Já os formados em temperaturas elevadas (ex. queimadas, emissões industriais, etc), são destituídos de compostos substituídos (LaFLAMME & HITES, 1978). Tal interpretação leva a crer, portanto, que o ponto da Ilha das Pombas pode conter resíduos de compostos oriundos de deposição aérea proveniente das queimadas freqüentes na vizinha Ilha dos Marinheiros e que dado a concentração de aromáticos totais ser baixa, faz com que a relação anterior esteja superdimensionada e não reflita a realidade.

Portanto, as análises cromatográficas dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos ratificaram uma situação de poluição crônica por derivados de petróleo, que na verdade, em alguns locais podia ser detectada até visualmente. Independentemente disso, as mesmas tem o mérito do registro analítico preciso, de que quali e quantitativamente praticamente todos os locais estudados estavam afetados por tais poluentes e que suas principais fontes estariam nos combustíveis carreados do pátio da distribuidora, da refinaria IPIRANGA e de outras atividades

ligadas ao setor de transporte hidroviário, de serviços e lazer, caso do posto náutico, Mercado Municipal e Iate Clube. Exceção seja feita aos sedimentos do controle, do centro do Saco da Mangueira e do canal de acesso à Barra (pontos 1, 9 e 10, respectivamente).

#### **4.3.3. Caracterização das comunidades bentônicas e da toxicidade dos sedimentos**

##### **Bentos**

A mesma importância atribuída às análises químicas como geradoras de parâmetros abióticos de qualidade ambiental deve ser legada às pesquisas das comunidades bentônicas, que são uma das principais formas de interpretar alterações biológicas provocadas no ambiente a médio e longo prazo.

Historicamente, as análises da estrutura e dinâmica dessas associações de macroinvertebrados têm sido muito úteis em programas de monitoramento do efeito de poluentes (WARWICK, 1986), uma vez que os organismos que vivem dentro ou sobre o substrato refletem com maior precisão as condições ambientais anteriores ao momento da amostragem, quando comparados com formas que vivem na coluna d'água (Lana 1994). Este fato decorre, principalmente, do modo de vida característico dos organismos junto ao fundo, local de acúmulo de contaminantes e do predomínio de formas de pouca mobilidade (CANFIELD *et al.*, 1994; WARWICK & CLARKE, 1994; WEISBERG *et al.*, 1997).

Mesmo que as características acima sejam citadas como vantajosas para a utilização do bentos em estudos de monitoramento de contaminação ambiental, no meio estuarino onde os organismos encontram-se natural e permanentemente submetidos a condições de stress recomenda-se cautela quando da interpretação de modificações na estrutura dessas associações (WILSON & JEFFREY, 1994).

Observações de mudanças estruturais no bentos têm servido também como base para modelos empíricos que tentam descrever os impactos em média e larga escala, tanto espacial quanto temporalmente (KENNISH, 1997), sendo os melhores descritores das associações macrobentônicas a densidade de organismos, a diversidade, a composição específica, dominância, biomassa, distribuição espaço-temporal, estrutura trófica e tamanho das espécies que compõem as assembléias (BEMVENUTI, 1997).

Segundo LEVINTON (1995), as associações de fundo podem ser afetadas pelo resultado de intervenções antrópicas, tanto pela destruição total de seu habitat, pela sua fragmentação ou através de processos de degradação, que é o mais comum dos meios. Se as atividades humanas podem determinar efeitos agudos com pronunciadas modificações nas espécies, assembléias ou habitats, sua interpretação deve cuidadosa, dada a rápida capacidade de retorno dos organismos às condições anteriores ao evento, o que pode mascarar sua extensão de dano. Muitas vezes, as intervenções humanas resultam em efeitos crônicos, mais sutis, porém não menos nocivos, uma vez que o bentos estuarino tem resistência reconhecida à perturbações ambientais. Nesse caso, efeitos delétricos de magnitude relativamente pequena e de difícil percepção, podem conduzir a uma lenta deterioração da qualidade ambiental e às vezes de difícil reversão para as condições naturais (BEMVENUTTI, 1997).

De uma forma geral, a composição específica, diversidade e abundância do macrobentos neste Estuário indicam um número bastante reduzido de espécies (entre 30 e 40), com flutuações sazonais bem pronunciadas e influenciadas pela penetração de espécies marinhas durante situações de menor pluviosidade. Aos períodos de maior diversidade, que geralmente ocorrem no verão, contrapõem-se condições de pronunciada influência de água doce associadas a baixas temperaturas nos meses de inverno, quando a diversidade cai em torno de 50% e a composição específica restringe-se a infauna residente (BEMVENUTI, 1997).

Em uma escala regional, ROSA-FILHO & BEMVENUTI (1998) compararam as associações macrobentônicas em distintos ambientes da Lagoa dos Patos com os outros estuários do Rio Grande do Sul como forma de entender os fatores controladores da distribuição espacial e temporal da abundância e diversidade em cada um deles. Os autores constataram, por exemplo, que a composição de espécies e diversidade são reflexo das características biogeográficas e geomorfológicas dos estuários temperados, mas que apresentam diferenças em função de área total, volume, profundidade e diversidade de habitats favoráveis à colonização em cada um deles. A diversidade, por sua vez, estaria mais relacionada com fatores atuando em menor escala, como tipo de substrato, presença de vegetação submersa e interações biológicas. Consideram ainda que a maior densidade da macrofauna bentônica nesse estuário pode estar relacionada a um processo eutrófico, em grande parte associado com atividades antrópicas.

Portanto, estudos sobre tais comunidades e associações aliados a outras modalidades de análise, são fundamentais para o conhecimento do estado atual e controle da qualidade

ambiental em regiões como o Estuário da Lagoa dos Patos, e que no conjunto do presente trabalho foi um enfoque que trouxe grande contribuição.

Assim, a riqueza específica ao longo de todo o período amostral é um dos resultados a serem ressaltados, pois a maioria dos pontos apresentou um baixo número de espécies, entre 10 e 13, com um mínimo de 6 no esgoto e máximos nos dois locais não impactados (Ilha das Pombas e Saco da Mangueira), assim como, observou-se ainda um reduzido número de espécies de crustáceos e dominância de anelídeos nos pontos onde as análises químicas mostravam sedimentos potencialmente degradados. De forma geral, este quadro tem sido sistematicamente associado com sintomas claros de comunidade bentônica sob efeito de contaminação orgânica ou inorgânica (PEARSON & ROSENBERG, 1978; WARWICK & CLARKE, 1993, 1994).

Os resultados não fugiram ao esperado se avaliarmos o conjunto de dados abióticos anteriormente descritos, mas deve-se atentar para o ponto 10 (pier da PETROBRAS), onde mesmo que não tenha sido observada situação crítica de contaminação, a alta dinâmica no canal e a granulometria grosseira do sedimento podem ser fatores limitantes ao estabelecimento de alguns grupos.

Avaliando o mesmo quesito, a Coroa do Boi, ambiente receptor da emissão crônica de esgotos apresentou o quadro mais preocupante, uma vez que se não bastasse terem sido identificadas apenas 6 espécies, 5 delas são indicadoras de poluição orgânica (*Heleobia australis*, *Heteromastus similis*, *Laeonereis acuta*, *Tubifex tubifex* e *Paranais frici*) (PEARSON & ROSENBERG, 1978), além disso, o alto índice de equitatividade ali observado não reflete uma situação de alta diversidade, sendo, na verdade, o reflexo da baixa abundância, onde foi observado apenas um indivíduo por espécie.

A ocorrência de espécies indicadoras de poluição, também foi a tônica dos descritores da comunidade bentônica em outros locais como o Mercado Municipal, onde a dominância gritante de espécies oportunistas como *H. australis* que respondeu por 78% do total de indivíduos e de *T. Tubifex*, conferiu-lhe também um baixo índice de equitatividade. Mas trata-se de um local de reconhecido enriquecimento orgânico em função das atividades de descarga e processamento manual de peixe e hortifrutigrangeiros, que compõem os resíduos do próprio Mercado. A relação entre os alcanos isoprenóides Pristano e Fitano já apontava também para esta área e a do esgoto, como sendo receptoras de compostos biogênicos.

Espécies como *T. tubifex* e *P. frici* mostraram ser tolerantes também à poluição por derivados do petróleo, estando presentes em altas densidades nos sedimentos do posto náutico, um dos mais contaminados. As altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos não pareceram ser fatores limitantes para a colonização dos sedimentos dos pontos de emissão da Refinaria IPIRANGA ou da distribuidora de petróleo por *L. acuta*, mostrando que o anelídeo também pode ser bom bio-monitor da presença desse grupo de poluentes no meio estuarino.

A ocorrência de crustáceos e moluscos (nesse caso com exceção de *H. australis*), pode indicar a boa qualidade do meio sedimentar (WARWICK & CLARKE 1993,1994; DelVALLS *et al.*, 1998), de forma que esse parâmetro também empregado na composição de um dos índices da Triade de Qualidade de Sedimentos (TQS), confirma a ausência de impactos significativos tanto no Saco da Mangueira quanto no Terminal PETROBRAS e no controle, onde o percentual dessas duas classes somadas foram respectivamente, 43, 59 e 53%.

Por outro lado o comportamento das variáveis bióticas que descreveram as associações bentônicas durante o período amostrado, pode ter sido afetado pelo regime pluviométrico anômalo provocado pelo fenômeno climático “El Niño”; que causou praticamente uma inversão no comportamento da salinidade no Estuário e, portanto, não deve ser desconsiderado como hipótese a ser explorada em futuros estudos a médio e longo prazo.

### Toxicidade de sedimentos

Considerando as discussões anteriores, a análise dos resultados sobre toxicidade dos sedimentos levará em conta alguns questionamentos:

- 1) Quais parâmetros abióticos ou bióticos podem ter exercido alguma influência na toxicidade dos sedimentos nos diferentes pontos amostrados?
- 2) É possível traçar uma correlação segura entre a sazonalidade das coletas e os resultados dos testes?
- 3) *Hyalella azteca* e *Kalliapseudes schubartii* corresponderam às expectativas enquanto organismos-teste para avaliar sedimentos estuarinos?

Na campanha realizada no outono de 1997, os resultados dos testes com *H. azteca* mostraram que 50% dos sedimentos eram muito tóxico, 40% moderadamente tóxicos e o da Ilha das Pombas não apresentava toxicidade, e que de forma geral, os testes apresentaram pouca variabilidade entre as réplicas de uma mesma amostra.

Considero que a mortalidade observada nas imediações da indústria SERRANA (ponto 5), pode estar associada com a presença de metais como Cr e Zn mas principalmente Cd, em suas emissões. Cr, Pb, Zn e principalmente hidrocarbonetos, foram poluentes detectados em concentrações altas na distribuidora de combustíveis, e este grupo, os hidrocarbonetos, também pode estar entre os causadores de letalidade nos sedimentos das proximidades da IPIRANGA, que na pré-caracterização não havia se mostrado tóxico. A causa mais provável desse último dado (referente à Refinaria), é que na pré-caracterização a amostragem foi feita em local mais afastado da margem, ao passo que nas demais, como já foi dito, procurou-se coletar os sedimentos no interior do canal de emissão que se abre para o Saco da Mangueira.

Causaram relativa surpresa os resultados dos pontos 4 e 6 (posto náutico e esgoto), onde esperava-se uma mortalidade mais significativa dos organismos, mas que provavelmente não ocorreu devido a interações entre os contaminantes e as condições químicas e hidrológicas do meio que podem ter alterado sua biodisponibilidade.

Como já foi discutido, não existia um quadro aparente de contaminação no centro do Saco da Mangueira ou no canal de acesso que pudesse provocar um efeito agudo tão contundente como o que foi observado. Inclusive porque o sedimento do ponto 9, principalmente, tinha características que em muito lembravam as do ponto controle, com grande diversidade e abundância de organismos. Resta, portanto, a hipótese de que durante a confecção dos testes, a retirada manual dos organismos passíveis de efetuar predação não tenha sido eficiente, e que muito embora pudesse vir a provocar alterações no sedimento, o seu peneiramento talvez tivesse sido uma boa opção para retirada da fauna residente. INGERSOLL (1995), atenta para esta como uma das limitações dos testes com sedimentos integrais que utilizam pequenos organismos.

No inverno, os sedimentos testados com *H. azteca* e *K. schubartii*, mostraram que a diferença de sensibilidade observada nos bioensaios com substâncias de referência também se refletiria nos ensaios com amostras de campo. A característica mais marcante desses experimentos foi que, de forma geral, *K. schubartii* mostrou-se mais tolerante aos

contaminantes presentes nos sedimentos e com sobrevivência mais homogêneas entre réplicas do que *H. azteca*.

Mesmo que 50% das amostras não tenham sido tóxicas para o anfípodo, dois resultados destacam-se: o do ponto 3 (Mercado Municipal), que salvo a presença de Zn e o teor relativamente alto de matéria orgânica, não continha, ou pelo menos não foram dosados, outros poluentes que pudessem ser a causa do efeito verificado. No entanto, nas réplicas do mesmo sedimento testado com tanaidáceo foi dosada amônia (NH<sub>3</sub>) na água sobrenadante, sendo encontrado no início do experimento 0,0288mg/l, um pouco acima do máximo recomendado para água estuarinas por ENVIRONMENT CANADA (1992), que é de 0,02mg/l, e bem abaixo do limite muito tolerante de 0,4 mg/l sugerido pela Resolução CONAMA 20/1986 para águas salobras.

Também no inverno, uma discrepância pôde ser vista nos testes com material coletado na distribuidora (ponto 7), onde, por ocasião da coleta foram observadas manchas de combustíveis na água e nas próprias amostras, entretanto, a presença visível desses poluentes não pareceu causar, pelo menos a curto prazo, efeito sobre *K. schubartii*, ao passo que *H. azteca* foi muito afetada, apresentando sobrevivência inferior a 10%.

A partir da 1<sup>a</sup> quinzena de Julho de 1997 quando o fenômeno “El Niño” se manifestava trazendo fortes e contínuas chuvas para toda região Sul do Brasil, a já referida mudança nas condições hidrológicas e hidroquímicas fizeram-se sentir também nos sedimentos, de forma que os dados de toxicidade observados na Primavera e no Verão seguintes delinearam uma tendência de piora generalizada em todos os pontos, inclusive nos testes feitos com o tanaidáceo.

Na Primavera mais uma vez foram medidos em laboratório os níveis de NH<sub>3</sub> na água sobrenadante após a estabilização entre a fases aquosas e o sedimento, e antes de iniciar a exposição dos animais. Nos frascos que continham amostras do Porto Velho até a Coroa do Boi observaram-se concentrações na ordem de 0,0209 até 0,109 mgNH<sub>3</sub>/l (Iate Clube e no emissário de esgotos, respectivamente). Sendo que ao final de 10 dias de experimento os níveis permaneciam igualmente altos, e em alguns frascos, até aumentaram, caso do sedimento próximo a SERRANA (ponto 5).

A maioria esmagadora dessas amostras foram tóxicas para *H. azteca*, especialmente as que continham concentrações mais elevadas desse poluente e que só poderia estar contido no sedimento, pois a água de diluição (de poço) era isenta de contaminação e os controles foram ótimos com 95% de sobrevivência.

Segundo ANKLEY *et al.* (1995) a toxicidade da amônia para *H. azteca* é bastante dependente do pH e da dureza da água de diluição. Os autores observaram que em água com pH em torno de 6,5 e dureza considerada média (em torno 100 mg CaCO<sub>3</sub>/l, muito próxima à dureza da água de poço utilizada), a CL50 de NH<sub>3</sub> para o anfípodo é de 0,19 mg/l (com intervalo de confiança entre 0,1 e 0,36), valores entre os quais se encontram as concentrações observadas na água sobrenadante do experimento aqui realizado.

Compostos nitrogenados são constantemente encontrados nas águas que circundam Rio Grande, e tem sido associados a processos eutróficos no Saco da Mangueira, Coroa do Boi ou mesmo no Porto Velho nas imediações das indústrias que processam pescado. As Indústrias de fertilizantes também são sabidamente grandes contribuintes desses compostos para o meio (KANTIN & BAUMGARTEN, 1982; COSTA *et al.*, 1982; ALMEIDA *et al.*, 1984; BAUMGARTEN *et al.*, 1995; De LORENZO, 1995; BAUMGARTEN & NIENCHESKI, 1998).

Um importante aspecto a ser considerado é que a amônia tende a ser encontrada em maiores concentrações na interface sedimento/água ou no próprio sedimento (VEECK *et al.*, 1996), o que pode estar absolutamente associado à sua toxicidade para *H. azteca*, que tem por hábito ocupar essa interface nos testes em laboratório. No ambiente, outro fator que influi na toxicidade desse composto é sua interação com o oxigênio dissolvido, pois verifica-se que sua descarga está freqüentemente ligada à redução dos níveis de oxigenação do corpo receptor, decorrente, entre outras causas, da DBO para a conversão natural da amônia em nitrito e nitrato pela oxidação microbiana (RUSSO, 1985). Infelizmente não foi possível analisar este parâmetro nas demais campanhas, mas muito provavelmente ele tem forte influência na baixa qualidade dos sedimentos da área estudada.

Embora não tenham sido aqui analisados poluentes como resíduos de surfactantes, muito comuns em sedimentos poluídos por despejos urbanos domésticos e organicamente enriquecidos podem ser bastante tóxicos para *H. azteca*, segundo (CANO *et al.*, 1996), e sua

participação na mortalidade verificada principalmente no setor do Porto Velho e no emissário de esgotos não pode ser descartada.

Os sedimentos do Porto Velho, Coroa do Boi, distribuidora de petróleo e refinaria IPIRANGA foram especialmente mais tóxicos nas amostragens finais, valendo destacar os picos de Zn, Cu, Cr e Pb (que não necessariamente aconteceram nos mesmo locais ou ao mesmo tempo), em locais como o posto náutico, SERRANA e IPIRANGA na Primavera, e Iate Clube, Mercado Municipal, posto náutico e esgoto, no Verão. Estes metais, como foi descrito anteriormente com relação ao cádmio, são segundo estudo de BORGMANN & NORWOOD (1997), muito tóxicos para *H. azteca* que apresentou bioacumulação rápida e diretamente proporcional às concentrações-teste de sedimentos contaminados em laboratório com zinco e cobre.

Vimos em parágrafos anteriores que alguns descritores da comunidade bentônica podiam ser bons indicadores (tanto pela ausência quanto pela dominância em certos locais) de tipos específicos de poluição, e também, que existe um inquestionável impacto por hidrocarbonetos na área de estudo, logo, cabem ainda algumas considerações sobre a toxicidade desses compostos presentes no petróleo.

Já vimos que seu mecanismo tóxico predominante é variável com o tempo e a natureza da exposição, e também dependente do peso e da estrutura molecular dos compostos predominantes em cada tipo de óleo, das condições climáticas locais e da dinâmica do ambiente afetado. Ambientes de baixa energia contendo sedimentos finos com alto teor de matéria orgânica são freqüentemente redutores tornando sua degradação muito lenta, de forma que mesmo uma pequena quantidade de óleo pode persistir por décadas (GUNKEL & GASSMANN, 1980).

A complexidade química do petróleo também dificulta a avaliação dos seus efeitos biológicos, sendo que dentro de uma série homóloga, quanto maior for o peso molecular do composto maior será a toxicidade, no entanto, na água, os de menor peso molecular causam mais efeitos devido a serem mais solúveis e, portanto, mais biodisponíveis. As características físicas e químicas e o grau de intemperização, o que inclui a foto-oxidação resultam em diferenças na toxicidade de diferentes tipos de do petróleo derramado (GESAMP, 1993).

Conforme comentários anteriores, respostas dos animais marinhos e estuarinos à presença de aromáticos, que estão entre os hidrocarbonetos de maior toxicidade varia, não só com a disponibilidade ambiental mas também pela capacidade dos animais em metabolizá-los.

Grupos como moluscos bivalvos e equinodermos, têm algumas funções metabólicas-enzimáticas pouco desenvolvidas e não são capazes de metabolizar esses compostos, que rapidamente acumulam-se em seus tecidos fazendo desses animais bons bioindicadores de sua presença nos ambientes aquáticos costeiros. Certas espécies de peixes, uns poucos crustáceos, e anelídeos, principalmente, tem mecanismos como os associados ao “complexo oxigenase” bem mais desenvolvidos, que lhes dão maior eficiência no metabolismo dos aromáticos, e que só se acumulam quando em altíssimas concentrações (KENNISH, 1997). Isso pode explicar em parte, por exemplo, a ocorrência e às vezes a dominância de *T. tubifex*, *P. frici* e *L. acuta* observada nos locais mais contaminados por derivados de petróleo no Estuário.

No que concerne à variabilidade espaço-temporal observada no parâmetro Toxicidade, esta esteve, ao meu ver, intrinsecamente associada às condicionantes dinâmico-sedimentares que foram modificadas drasticamente pela perturbação hídrica, com remoção dos depósitos recentes e exposição de horizontes inferiores mais ou menos contaminados, em relação à uma condição pré-existente. Pode ter ocorrido ainda o aporte de material carreado de áreas à montante de Rio Grande, com contribuição de poluentes que não se estimava encontrar e, portanto, não foram analisados.

Outras evidências de que condições como esta podem ter sido provocadas pela alteração hidrodinâmicas do Estuário decorrentes das chuvas estão nitidamente presentes nas modificações da composição do bentos no Estuário quando comparada à de anos normais. Como exemplo pode ser citada a queda abrupta na ocorrência de *K. schubarti* a partir do início das chuvas em locais onde a espécie era encontrada densamente como a Ilha das Pombas e o Saco do Justino. Esse comportamento foi revertido e o tanaidáceo voltou a ser sistematicamente coletado nessas áreas a partir do segundo semestre de 1998 e em 1999 (dados inéditos: Laboratório de Ecotoxicologia Aquática-FURG). Também no zooplâncton passou a existir uma participação muito grande e, durante alguns períodos, até predomínio de espécies de água doce como os copépodos *Notodiaptomus carteri* e *Notodiaptomus incompositus* (MONTÚ, 1998).

Avalia-se, portanto, que não existiu, no período estudado, uma correlação direta e precisa entre as estações do ano e a toxicidade dos sedimentos, por isso os resultados desse parâmetro foram compreendidos em um único índice anual para a composição do diagnóstico através da “Tríade”. Mas essa interpretação também não quer dizer que os organismos-teste não sejam adequados ou menos sensíveis, existe aí, uma forte componente associada à metodologia de testes agudos que rende uma discussão.

Em bioensaios desta modalidade o período de exposição é bastante curto para que ocorra, por exemplo, bioacumulação significativa de poluentes encontrados nessas concentrações, mas que em longo prazo têm alto potencial de efeito deletério como é o caso de alguns metais ou amônia. Os sedimentos também são muito manipulados e submetidos a condições-teste pré-estabelecidas que por mais que se tente aproximá-las do natural, ficam muito aquém das observadas no meio, caso do O<sub>2</sub> dissolvido, pH, Eh, dureza da água e trocas com a água intersticial, por exemplo.

Além disso, a exposição é feita ao sedimento integral, quase um “amalgama” de compostos que, novamente em função de condições-teste fixas, terminam por interagir entre si de forma diferenciada e na maioria das vezes afeta-lhes a biodisponibilidade, podendo ser menor do que a exposição a cada tóxico em separado ou pode ser sinergicamente magnificada.

No caso dos pontos monitorados no Estuário da Lagoa dos Patos, os ensaios podem ter refletido situações ocorrendo em uma escala de tempo muito restrita, concordando com BURTON & SCOTT (1992), de que os testes agudos são quase um “instantâneo” do quadro vigente, principalmente pela já exaustivamente referenciada hidrodinâmica e tipo de sedimento predominantemente arenoso observado nos locais rasos. Este aspecto está um pouco na contramão daquele conceito às vezes empregado de forma genérica, de que os sedimentos são “compartimentos-reservatório capazes de registrar historicamente as situações de impacto”, e que parece mais adequado às interpretações de análises químicas de amostras de ambientes mais profundos e estáveis. Aqui os efeitos decorrentes das interações na interface sedimento/água e a resultante dessa quase “lixiviação” dos mesmos, parecem conduzir a interpretações mais pertinentes.

Portanto, considero que os dados obtidos dão menos uma resposta qualitativa absoluta, do que uma dimensão do potencial tóxico que os sedimentos, enquanto mistura, podem ter. Assim, até devido às limitações metodológicas levantadas entendo que quando os testes agudos

apresentam uma resposta negativa, é porque realmente existe um impacto no mínimo preocupante, e que pode, e deve, ser melhor explorado através de estudos de toxicidade crônica e de partição dos contaminantes entre os compartimentos.

No que tange à adequação das espécies utilizadas, de antemão, concluiu que as mesmas corresponderam às expectativas. Inúmeras pesquisas com o *H. azteca* já dissipavam qualquer dúvida quanto seu uso, e em um dos estudos mais significativos que compara seu potencial ao de espécies como *Diporéia* spp, *Chironomus tetans*, *Chironomus riparus*, *Lumbriculus variegatus*, *Tubifex tubifex*, *Hexagenia*, spp, *Daphnia* spp, *Ceriodaphnia* spp e moluscos. (INGERSOLL *et al.*, 1995), a mesma mostrou-se a mais vantajosa em todos os quesitos desde a seleção para testes com sedimentos integrais até estudos de bioacumulação.

Contudo, persistia o receio de que por ser exótica ao ambiente e ser dulcícola, *H. azteca* não respondesse de maneira satisfatória aos experimentos realizados em salinidades intermediárias. Tanto os testes com substâncias de referência quanto os com amostras do ambiente eliminaram esse temor, e os resultados passaram da especulação teórica sobre seu potencial para testar amostras estuarinas feitas em NEBEKER & MILLER (1988), para uma situação real e bem sucedida.

Quanto à *K. schubartii*, não só os dados aqui obtidos, mas também os que foram gerados no estudo do “Caso BAHAMAS” (ZAMBONI *et al.*, 1998), e os que continuamente têm sido acrescentados nas atividades de pesquisa com este organismo em Rio Grande, contrariaram todas as indicações preliminares de que o mesmo, por ser muito tolerante, não seria adequado para aferir toxicidade (NIPPER *et al.*, 1990). Mas registre-se, no entanto, que este tanaidáceo pode ser utilizado em testes com amostras muito ou medianamente impactadas, e que apresenta, conforme pesquisas em andamento (MEDVEDOVSKY & ZAMBONI, 1999), grande facilidade para cultivo em laboratório e potencial também para testes sub-letais com amostras simples, compostas ou sedimentos.

#### 4.4. Tríade de Qualidade de Sedimentos

Ao longo deste estudo gerou-se um universo de dados com enfoques e magnitudes totalmente diferenciadas e sobre os quais pesaram inúmeras possibilidades de discussão. Contudo, também é proposta deste trabalho apresentar os resultados de toxicidade, caracterização da comunidade bentônica ou contaminação química, sob uma forma gráfica clara que proporcione visão de conjunto, mas que também indique qual o “peso” de cada componente estudada na qualidade dos pontos monitorados. O método proposto para isso foi o da “Tríade de Qualidade de Sedimentos – TQS”, que como todas as metodologias tem vantagens e limitações em sua aplicação.

Entre vertentes que tem reservas à técnica deve-se citar os trabalhos de ALDEN III (1992) e GREEN & MONTANA (1995). O primeiro detém-se numa constatação cabível de que embora os “tomadores de decisão” sejam capazes de tomar medidas rápidas pela simples interpretação dos gráficos, os mesmos não trazem informações como os intervalos de confiança dos dados levantados na formação dos índices. Já GREEN & MONTANA (1995), baseados na forma como os resultados dos descritores bentônicos de meio fauna foram interpretados para compor os índices de alteração de comunidade no entorno de plataformas de petróleo, tecem críticas ao uso de tratamentos estatísticos não muito sofisticados para combinar os componentes da TQS.

Segundo eles, nas primeiras aplicações deste conceito (ex. CHAPMAN *et al*, 1989), os pesquisadores valeram-se de análises estatísticas por demais descritivas e de experimentos que não tinham uma margem de erro controlável, além de retro-alimentarem esse erro utilizando como ponto de referência um ambiente similar, mas considerado menos impactado, o chamado “sedimento referência”.

Partilho da opinião de que o uso da Estatística deva ser cuidadosamente dosado quando da interpretação de dados ambientais, para que a mesma não deixe de ser instrumento de apoio analítico e passe a ser a diretriz segundo a qual os resultados devam se ajustar, pois nada substitui a capacidade de observação e o “background” de pesquisa.

Assim, segundo a metodologia para TQS sugerida por DeVALS (1998), que se baseia nos RTMs, os pontos mais degradados em relação ao controle na Ilha das Pombas seriam pela

ordem: #7 (distribuidora de combustíveis) > #5 (SERRANA) > #4 (posto náutico) > #8 (Refinaria IPIRANGA) > #3 (Mercado Municipal) > #6 (emissário de esgotos) > #2 (Iate Clube) > #10 (Terminal PETROBRAS) > #9 (Saco da Mangueira). As áreas das figuras mostram que a grande maioria dos sedimentos apresentavam forte ou moderado grau de impacto.

Como diagnóstico, a TQS indicou que as áreas das imediações da distribuidora de combustíveis no Saco da Mangueira, da indústria de fertilizantes SERRANA na Coroa do Boi, do complexo de atividades impactantes presentes na altura do posto náutico e da Refinaria IPIRANGA, são as prioritárias em termos de monitoramento ambiental intensivo e para recuperação, pois em tese, estariam de 12 a 7,9 vezes mais degradados que o ponto controle. O emissário de esgotos e o restante do segmento do Porto Velho, incluindo o Mercado Municipal e Iate Clube, também são áreas preocupantes e sistematicamente apresentaram problemas de contaminação por metais pesados, matéria orgânica e alterações na comunidade bentônica e todos, sem exceção, sofrem contaminação por derivados de petróleo. Por sua vez, os resultados observados nos pontos 9 e 10 ( Saco da Mangueira e Terminal PETROBRAS), tiveram menos um caráter associado à presença de poluentes no meio ou às modificações no bentos, do que aos resultados do quesito Toxicidade.

Uma avaliação puramente visual dos gráficos nos dá a idéia de que a Toxicidade seria o parâmetro que “fez a diferença”, ou seja, o que teria maior peso na avaliação de impacto sofrido em todo os pontos. Ainda que isso seja absolutamente pertinente para muitos deles, deve-se avaliar com cautela os resultados dos pontos 9 e 10, uma vez que, se não foram notadas alterações bruscas nos demais parâmetros porquê a toxicidade?

A análise dessa questão pode enveredar por diferentes caminhos ou assumir simplesmente que o efeito sobre os organismos pudesse ter sido causado por contaminantes presentes mas que não foram analisados, ou outras combinações como as que podem ser observadas na TABELA 34 proposta por CHAPMAN (1990), apresentada a seguir.

Segundo esta matriz de possibilidades, os pontos de 2 a 8 enquadrariam-se na primeira situação (+,+,+), para os 3 parâmetros, enquanto os do Saco da Mangueira e canal de acesso no Terminal PETROBRAS seriam agrupados na situação “4” (-,+,-), pois foi observada mortalidade dos organismos sem necessariamente terem sido encontrados poluentes em altas concentrações ou diferenças significativas na estrutura das associações bentônicas.

TABELA 34: Possibilidades de combinações entre os componentes da “Tríade de Qualidade de Sedimentos” (retirado de CHAPMAN, 1990)

Situação	Contaminação	Toxicidade	Bentos	Possíveis conclusões
1	+	+	+	Fortes evidências de degradação induzida por poluição
2	-	-	-	Forte evidência de que não existe degradação provocada por poluição
3	+	-	-	Contaminantes não estão biodisponíveis
4	-	+	-	Certos contaminantes podem não ter sido dosados ou existem outras condições com potencial para provocar degradação
5	-	-	+	Alteração não é devida à presença de tóxicos no meio, podendo ser efeito de interações entre espécies e/ou outros fatores
6	+	+	-	Produtos químicos tóxicos estão impactando o ambiente, mas em um nível que ainda não se fez sentir nas comunidades bentônicas
7	-	+	+	Tóxicos que não foram dosados podem estar causando degradação ao meio
8	+	-	+	Produtos tóxicos não estão biodisponíveis ou alterações no bentos não são devidas à presença de contaminantes no meio

(+) e (-) indicam, respectivamente, se existe ou não uma diferença mensurável entre as condições observadas em cada ponto de coleta, em relação ao controle ou ponto de referência.

Ainda que haja uma tendência na linha de interpretação da situação 4, o resultado poderia ser decorrente do número de parâmetros utilizados para aferir a toxicidade, pois foram aplicados apenas duas modalidades de testes. A existência de possíveis predadores nos testes com *H. azteca*, sua relativa intolerância a sedimentos demasiadamente grosseiros, que não significam toxicidade, ou ainda, o fato de *K. schubartii* não sofrer efeito agudo de sedimentos

pouco contaminados, são elementos que impõem um limite para avaliar esse quesito, sobretudo quando os outros componentes não estão presentes.

Idealmente, poderiam ter sido aplicados testes sub-letais de média duração ou crônicos, caso existissem organismos e metodologia viáveis naquele momento, ou ainda ensaios com diferentes fases das amostras (água intersticial e elutriatos), pois quanto maior o número de variáveis contempladas em cada um dos parâmetros, mais realísticas seriam as correlações com os outros componentes da TQS, favorecendo inclusive uma melhor normalização dos dados pelo controle.

O número de réplicas tomadas para cada sedimento também pode pesar na constituição do índice, pois a variabilidade entre elas pode conduzir a uma idéia não muito precisa do efeito observado. No entanto, uma interpretação honesta dos resultados e o conhecimento dos fundamentos da técnica aliados ao “background” sobre a área de estudo, permitem transpor limitações desse tipo e mostram que a metodologia proposta por DelVALS (1998) correspondeu ao esperado, e que se comparada à proposta por LONG & CHAPMAN (1985), realmente leva a consideráveis diferenças de interpretação.

Através deste segundo método, os pontos mais impactados foram: #7 (distribuidora de combustíveis) > #4 (posto náutico) > #8 (refinaria IPIRANGA) > #5 (SERRANA) < #3 (Mercado Municipal > #2 (Iate Clube) > #6 (emissário de esgotos) > #10 (Terminal PETROBRAS) > #9 (Saco da Mangueira) e diferentemente da primeira metodologia, nem sempre o Índice de “maior peso” foi a Toxicidade.

Del VALS (1998) já mostrava como deficiência dessa forma de diagnóstico proposta por LONG & CHAPMAN (1985) (no Brasil adotada na caracterização ambiental da Represa Billings em São Paulo pela CETESB (CETESB, 1996)), uma superestimação do grau de impacto, dado à relação desproporcional com o controle de algumas variáveis, e que no caso desse estudo esteve condicionada à contaminação por hidrocarbonetos ou à toxicidade.

O melhor exemplo dessa desproporção está entre as áreas das figuras 24a e 24b.

Na primeira, obtida através dos RTMs os dados de contaminação estão devidamente proporcionados ao máximo de cada um dos contaminantes químicos encontrados no sedimento da distribuidora de combustíveis, de modo que existe uma relação mais coerente entre a presença de aromáticos e dos demais contaminantes inorgânicos que também ocorreram ali, e

assim como nas demais figuras obtidas por este método, o Índice de Toxicidade “define a forma” do triângulo.

Já na 2ª figura, o triângulo está totalmente deslocado para o eixo da contaminação que tem uma magnitude exagerada em relação aos demais parâmetros, e observando sua área em relação ao controle, têm-se a impressão de que o ponto é enormemente mais degradado do que mostra o primeiro método. Essa característica pode ser vista também numa comparação entre as figuras 21a e 21b, e entre 25a e 25b.

Os triângulos dos pontos 2 e 3 (Iate e Mercado, respectivamente), ao serem desenhados com base nos vetores de RTR (LONG & CHAPMAN, 1985), tem áreas muito parecidas, indicando que ambos seriam aproximadamente 30 vezes mais degradados que o controle, entretanto, as formas das figuras evidenciam que nos sedimentos do Iate Clube ocorreu maior contaminação química (o que não deixa de ser verdade), e que nos do Mercado a modificação na estrutura da comunidade bentônica foi mais pronunciada (sobretudo pela dominância de espécies tolerantes à poluição orgânica).

Assim, comparando os dois métodos, sugeriria o uso do proposto por Del VALS *et al.*(1998), por entender que ele reflete uma relação mais equânime entre as variáveis de um mesmo parâmetro sendo, portanto, o mais realístico ao indicar o grau de impacto dos sedimentos como um todo.

Observa-se então, que os descritores ambientais bióticos e abióticos levantados, assim como os dados de toxicidade de sedimentos sobre espécies endêmicas ou não endêmicas, mostraram que o estuário no entorno de Rio Grande sofre uma ação antrópica contundente e crônica, e que o dimensionamento dos danos ecológicos destes impactos podem ser melhor estimados quando da combinação de diferentes modalidades de avaliação ambiental, entre elas, as que foram aplicadas neste estudo.

## 5. CONCLUSÕES

- 5.1. Grande parte dos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, mostraram estar poluídos por substâncias tóxicas como Cd, Cu, Cr, Zn, Pb e altíssimas concentrações de hidrocarbonetos do petróleo e matéria orgânica de origem doméstica, o que lhes conferiu alta toxicidade para anfípodos e tanaidáceos em testes de laboratório.
- 5.2.1. Em termos de fontes existe uma grande contribuição em metais pesados e amônia associada às atividades de processamento de fertilizantes, assim como de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos por uma empresa de distribuição de combustíveis e uma refinaria de petróleo. Postos de abastecimento náutico, estaleiro e marina também são contribuintes destes poluentes para o ambiente.
- 5.3. Não foi detectada degradação ambiental significativa nas proximidades do Terminal da PETROBRAS, no canal de acesso à Barra de Rio Grande ou na região central do Saco da Mangueira, com a maioria dos indicadores biológicos e químicos sendo similares aos do ponto tomado como controle na Ilha das Pombas.
- 5.3.1. A análise das comunidades bentônicas mostraram, através da dominância de espécies oportunistas e bioindicadoras, o forte impacto por poluição orgânica no Porto Velho, nas imediações do Mercado Municipal, no emissário de esgotos e em locais poluídos por hidrocarbonetos do petróleo.
- 5.4. O uso do tanaidáceo *Kalliapseudes sch ubartii* e do anfípodo *Hyalella azteca* em testes de toxicidade aguda com sedimentos, mostrou ser bom instrumento para caracterização ecotoxicológica de amostras estuárias, mas não excluem a necessidade ampliar o rol de espécies-teste que sejam características deste Estuário e com as quais se possa efetuar testes de toxicidade crônica.

- 5.4.1. As características geomorfológicas e hidro-sedimentares das áreas marginais rasas mostraram grande influência na toxicidade dos sedimentos recentes, sobretudo, por haver, durante o período estudado uma forte influência do fenômeno climático “El Niño” que pode estar associado com mudanças do padrão hidrológico, hidrodinâmico e hidroquímico vigente no Estuário da Lagoa dos Patos.
- 5.4.2. A técnica da “Tríade de Qualidade de Sedimentos”, mostrou-se de grande valia para diagnosticar espacialmente os locais mais afetados pela ação antrópica, favorecendo uma interpretação ampla da magnitude do dano sofrido em cada ponto.
- 5.4.3. Os setores do Porto Velho, Coroa do Boi e proximidades dos pontos de emissão da distribuidora de petróleo e Refinaria IPIRANGA, são os locais ambientalmente mais degradados e portanto prioritários para medidas de controle recuperação.
- 5.4.4. Para que as atividades economicamente produtivas coexistam harmonicamente com os recursos naturais do Estuário da Lagoa dos Patos, recomenda-se a tomada de medidas urgentes para controlar e diminuir a carga de efluentes industriais e domésticas lançados nesse ambiente de irrefutável importância ecológica.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M. & TOMMASI, L.R. 1998. Considerações sobre o emprego da Triade de Qualidade de sedimento no estudo da contaminação marinha. *Relat. Téc. Inst. Oceanogr.*, **44**: 1-12.
- ALDEN III, R.W. 1992. Uncertainty and sediment quality assessments: I. Confidence limits for the triad. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **11**: 637-644.
- ALMEIDA, M.V.O. 1994. *Kalliapseudes schubartii* Mañé-Garzon, 1949 (Crustacea: Tanaidacea): dinâmica populacional e interações com a macrofauna bentônica no Saco do Limoeiro, Ilha do Mel, (Paraná, Brasil). 79p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.
- ALMEIDA, M.T.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; KINAS, P.G. & KANTIN, R. 1984. Estudo da poluição orgânica das águas nas imediações da cidade de Rio Grande (RS-Brasil). *Atlântica*, **7**: 15-24.
- ALMEIDA, M.T.; BAUMGARTEN, M.G.Z. & RODRIGUES, R.M. 1993. Identificação das possíveis fontes de contaminação das águas que margeiam a cidade de Rio Grande, RS. *Documentos Técnicos*, **6**. 36p. Universidade do Rio Grande.
- ALMEIDA PRADO, M.S. 1974. Sistemática dos Mysidacea (Crustacea) na região de Cananéia. *Bolm. Inst. Oceanogr.*, São Paulo, **23**:47-87.
- ANDERSON, B.S.; HUNT, J.W.; MARTIN, M.; TURPEN, S.L. & PALMER, F.H. 1988. Marine bioassay project third report protocol development: reference toxicant and initial complex effluent testing. *Division of water quality report*, **88-7**, 154p.
- ANKLEY, G.T.; SCHUBAUER-BERIGAN, M.K. & MONSON, P.D. 1995. Influence of pH and hardness on toxicity of ammonia to the amphipod *Hyaella azteca*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **52**: 2078-2083.
- ASMUS, M.L. 1984. *Estrutura da comunidade associada a "Ruppia maritima" no Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil*. Rio Grande, RS. 154p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- ASMUS, H.E.; GARRETA-HARKOT, P.F. & TAGLIANI, P.R. 1988. Geologia ambiental da região estuarina da Lagoa dos Patos, Brasil. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA, **7.**, Belém. *Anais*. Pará. pp.408-417.
- ASMUS, H.E.; ASMUS, M.L. & TAGLIANI, P.R. 1989. O estuário da Lagoa dos Patos: um problema de planejamento costeiro. In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE GERENCIAMENTO COSTEIRO**, **3.**, Fortaleza, *Anais*.
- ASMUS, M.L. & TAGLIANI, P.R.A. coord. 1997. *Estudo de impacto ambiental do Porto do Rio Grande (ELA)*. Rio Grande, FURG, 850p. Relatório final.

- ASMUS, M.L. 1998. A planície costeira e a Lagoa dos Patos. In: SEELIGER, V.; ODEBRECHT & CASTELLO, J.P. eds. *Os ecossistemas costeiro e marítimo do extremo sul do Brasil*. Rio Grande, Ecoscientia. pp. 18-21.
- ASTM 1993. Standard guide for conducting sediment toxicity tests with freshwater invertebrates. ASTM Protocols, E 1383-93. 27p.
- ASTM 1995. Standard test methods for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with the fresh water invertebrates. ASTM Protocols. E 1706-95. 32p.
- AVELINE, A. 1979. *Distrito industrial de Rio Grande: avaliação preliminar da situação ambiental*. Relatório da Comissão sobre problemas ambientais da Sociedade Brasileira de Física e da SBPC, Porto Alegre, RS.
- AZNAR, C.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; BAPTISTA, J.R.; ALMEIDA, A.C. & PARISE, M. 1994. Impacto dos efluentes domésticos nas águas adjacentes à cidade do Rio Grande. In: **SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA. 3.**, Serra Negra. *Anais*. São Paulo. pp. 274-283.
- BADARÓ-PEDROSO, C. 1993. *Toxicidade crônica de amostras ambientais do Canal de São Sebastião e de substâncias puras a *Mysidopsis juniae* (Crustacea: Mysidacea)*. 171p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BADARÓ-PEDROSO, C. 1999. *Avaliação dos efeitos e identificação da toxicidade de água de produção de petróleo sobre algumas espécies marinhas*. São Paulo, SP. 237p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Carlos.
- BAISCH, P.R. 1987. *Les oligo-éléments métalliques dans les sédiments de la Lagune dos Patos - Brésil*. Mémoire DEA Océanologie. Université de Bordeaux I. France. 62p.
- BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F. & LACERDA, L. 1988. Trace metals distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brazil. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. & PATCHINEELAM S.R. eds. *Metals in coast environments of Latin America*. Springer-Verlag. Berlin. pp. 59-64.
- BAISCH, P.R. 1997. Geoquímica. In: *Estudo de impacto ambiental do Porto do Rio Grande-RS*. ASMUS M.L. & TAGLIANI, P.R (Coord.). FURG, Relatório Final, v.2. pp. 426-490.
- BAPTISTA, J.R. 1984. *Flutuações diárias e horárias dos elementos dissolvidos, material em suspensão e características físicas da água na parte sul do Estuário da Lagoa dos Patos e da Praia do Cassino*. Rio Grande, RS. 131p. Tese (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- BARAJ, B.; MARTÍNEZ, M.; SASTRE, A. & AGUILAR, M. 1995. Simultaneous determination of Cr(III), Fe(III), Cu(II) and Pb(II) as UV-absorbing, EDTA complexes by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography, A* **695**:103-111.
- BAUMGARTEN, M.G.Z. 1987. *Avaliação de *Balanus improvisus* como bioindicador dos níveis metálicos do estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil)*. Rio Grande, RS. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.

- BAUMGARTEN, M.G.Z. & NIENCHESKI, L.F. 1990. Avaliação da capacidade bioindicadora de *Balanus improvisus* para os metais chumbo, cobre e manganês presentes no estuário da Lagoa dos Patos (RS - Brasil). *Atlântica*, **12**(2): 5-19.
- BAUMGARTEN, M.G.Z. & NIENCHESKI, L.F.H. 1990. O Estuário da Laguna dos Patos: variações de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais associados ao material em suspensão. *Ciência e Cultura*, SPBC, **42**(5/6): 390-396.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; KLEIN, A.H.F. & NIENCHESKI, L.F. 1990. Níveis de cobre, zinco e chumbo dissolvidos na Lagoa dos Patos (RS). In: **SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA**: estrutura, função e manejo, 2., Águas de Lindoia, 1990. *Anais*. v.2, p.117-126.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L.F. & KUROSHIMA, K. 1995. Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio Grande (RS): nutrientes e detergente dissolvidos. *Atlântica*, Rio Grande, Ed. da Furg. v.17.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; ROCHA, J.M. & NIENCHESKI, L.F.H. 1996. *Manual de análises em oceanografia química*. Rio Grande, Ed. da FURG. 132p.
- BAUMGARTEN, M.G.Z. & NIENCHESKI, L.F. 1998. Avaliação da qualidade hidroquímica da área portuária da cidade do Rio Grande (RS). *Série Documentos Técnicos*, Rio Grande, Ed. da Furg, **9**: 57p.
- BEMVENUTI, C.E.; CAPITOLI, R.R. & GIANUCA, N.M. 1978. Estudos da ecologia bentônica da região estuarial da Lagoa dos Patos. II. Distribuição quantitativa do macrobentos infralitoral. *Atlântica*, Rio Grande, **3**: 23-32.
- BEMVENUTI, C.E. 1987. Macrofauna bentônica da região estuarial da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. In: **SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA**: síntese dos conhecimentos. 1987. *Anais*. **1**: 428-459.
- BEMVENUTI, C.E. 1992. *Interações biológicas da macrofauna bentônica numa enseada estuarina da Lagoa dos Patos, RS, Brasil*. São Paulo, SP. 206p. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- BEMVENUTI, C.E. 1997. Bentos: composição específica, diversidade e abundância na região estuarial em situações de verão e inverno. In: *Estudo de Impacto Ambiental do Porto de Rio Grande, RS.* ASMUS M.L. & TAGLIANI, P.R (Coord.). FURG, Relatório Final, v.2. pp. 279-335.
- BEMVENUTI, C.E. 1997a. Benthic invertebrates. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. eds. *Subtropical convergence marine ecosystem. The coast and the sea in the warm temperate southwestern atlantic*. New York. Springer Verlag. pp. 43-46.
- BEMVENUTI, C.E. 1997b. Trophic structure. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. eds. *Subtropical convergence marine ecosystem. The coast and the sea in the warm temperate southwestern atlantic*. New York. Springer Verlag. pp. 70-72.

- BERSANO, J.G. 1994. *Zooplâncton da zona de arrebenção de praias arenosas, situadas ao sul de Rio Grande, RS. Primavera de 1990, Verão de 1991*. Rio Grande, RS. 163p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- BERSANO, J.G. & MONTÚ, M.A. 1995. Misidaceos del plancton de la zona de rompiente de las playas arenosas de Rio Grande, RS, Brasil. In: **COLACMAR**, Mar del Plata, 1995. *Resumos*. Argentina, p.32.
- BIANCHINI, A.; WASIELESKY, W.J. & MIRANDA FILHO, K.C. 1996. Toxicity of nitrogenous compounds to Juveniles of Flatfish *Paralichthys orbignyanus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **56**: 453-459.
- BIANCHINI, A.; CASTILHO, P.C. & MARTINS, E.I.A. 1997. Influência da concentração de cátions e ATP na cinética enzimática da (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ATPase branquial de *Chasmagnathus granulata*. In: **REUNIÃO ANUAL - SBPC**, 49., Belo Horizonte. 1997.
- BÍCEGO, M.C. 1988. *Contribuição ao estudo dos hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho*. São Paulo, SP. 156p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.
- BÍCEGO, M.C. 1996. *Alguns aspectos sobre a degradação fotoquímica e a determinação de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho*. São Paulo, SP. 112p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- BLUMER, M.; MULIN, M.M. & THOMAS, D.W. 1964. Pristane in the marine environment. *Helgolander. Wiss. Meeresunters.*, **10**: 187-199.
- BLUMER, M. & YOUNGBLOOD, N.W. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science*, **188**: 53-55.
- BOITEL, F. & TRUCHOT, J.P. 1989. Effects of sublethal and lethal copper levels on hemolymph acid-base balance and ion concentration in the Shore Crab *Carcinus maenas* kept in undiluted sea water. *Mar. Biol.*, **103**: 495-501.
- BORGMANN, U. & NORWOOD, W.P. 1997. Toxicity and accumulation of zinc and copper in *Hyalella azteca* exposed to metal-spiked sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54**: 1046-1054.
- BOWEN, H.J.M. 1979. Environmental geochemistry of the elements. London, Academic Press. New York. Toronto. 333p.
- BRANDT, O.M.; FUJIMURA, R.W. & FINLAYSON, B.J. 1993. Use of *Neomysis mercedis* (Crustacea: Mysidacea) for estuarine toxicity tests. *Transactions of the American Fisheries*, **122**: 279-288.
- BREMMER, J.M. 1965. Total nitrogen. *Agronomy*, **9**: 1149-1178.
- BRYANT, V.; McLUSKY, D.S.; RODDIE, K. & NEWBERY, D.M. 1984. Effect of temperature and salinity on the toxicity of chromium to three estuarine invertebrates (*Corophium volutator*, *Macoma balthica*, *Nereis diversicolor*). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **20**: 137-149.

- BRYANT, V.; NEWBERY, D.M.; McLUSKY, D.S. & CAMPBELL, R. 1985. Effect of temperature and salinity on the toxicity of nickel and zinc to two estuarine invertebrates (*Corophium volutator*, *Macoma balthica*). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **24**: 139-153.
- BURTON Jr., G.A. & SCOTT, K.J. 1992. Sediment toxicity evaluations: their niche in ecological assessments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**(11): 2068-2075.
- CALDEIRA, J. 1995. *Mauá: empresário do império*. São Paulo: Companhia das Letras. 557p.
- CALLIARI, L.J. 1980. *Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarial da Lagoa dos Patos*. Porto Alegre, RS. Dissertação (Mestrado) – UFRGS.
- CALLIARI, L.J. 1997. Geologia e Geomorfologia. In: *Estudo de Impacto Ambiental do Porto de Rio Grande, RS*. ASMUS M.L. & TAGLIANI, P.R (Coord.). FURG, Relatório Final, v.2. pp:412-425.
- CALLIARI, L.J. 1998. Características geológicas. In: SEELIGER, V.; ODEBRECHT & CASTELLO, J.P. eds. *Os ecossistemas costeiros e marítimo do extremo sul do Brasil*. Rio Grande: Ecoscientia. pp.18-21.
- CANFIELD, T.J.; KEMBLE, N.E.; BRUMBAUGH, W.G.; DWYER, F.J.; INGERSOLL, C.G. & FAIRCHILD, J.F. 1994. Use of benthic invertebrate community structure and the sediment quality triad to evaluate metal-contaminated sediment in the upper Clark Fork River, Montana. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**(12): 1999-2012.
- CANO, M.L.; DYER, S.D. & DeCARVALHOS, A.J. 1996. Effect of sediment organic carbon on the toxicity of a surfactant to *Hyalella azteca*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**(8): 1411-1417.
- CAMPBELL, P.G.C. & TESSIER, A. 1989. Geochemistry and bioavailability of trace metals in sediments. In: BOUDOU, A. & RIBEYRE, F.D. eds. *Aquatic ecotoxicology: fundamental concepts and methodologies*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida. pp. 125-147.
- CAPITOLI, R.R. & BEMVENUTI, C.E. 1978. Estudos da ecologia bentônica da região estuarial da Lagoa dos Patos. I. As comunidades bentônicas. *Atlântica*, Rio Grande, **3**: 5-22.
- CARR, R.S.; CHAPMAN, D.C.; HOWARD, C.L. & BIEDENBACH, J.M. 1996. Sediment quality triad assessment survey of the Galveston Bay, Texas system. *Ecotoxicology*, **5**: 341-364.
- CARR, R.S.; LONG, E.R.; WINDOM, H.L.; CHAPMAN, D.C.; THURSBY, G.; SLOANE, G.M. & WOLFE, D.A. 1996. Sediment quality assessment studies of Tampa Bay, Florida. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**(7): 1218-1231.
- CARR, R.S.; MONTAGNA, P.A.; BIEDENBACH, J.M.; KALKE, R.; KENNICUTT, M.C.; HOOTEN, R. & CRIPE, G. 2000. Impact of storm-water outfalls on sediment quality in Corpus Christi Bay, Texas, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **19**(3): 561-574.
- CASTELLO, L.; FERREIRA, A.H.; MINILLO, A. & SAMPAIO, L.A. 1995. Toxicidade aguda do Tiosulfato de Sódio em alevinos de tainha *Mugil platanus*: possibilidade de seu uso na remoção do cloro residual na água tratada. In: **SEMANA NACIONAL DE**

**OCEANOGRAFIA**, 8., Rio Grande, 1995. *Resumos*. RS, Furg (15-20 de Outubro de 1995), p.157.

CASTILHO, P.C.; MARTINS, I.A. & BIANCHINI, A. 1996. Inibição da (Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>) ATPase branquial de *Chasmagnathus granulata* pela ouabaina. In: **ENCONTRO ANUAL DE CIÊNCIAS FISIOLÓGICAS**, 25., *Resumos*. Sociedade de Fisiologia do Rio Grande do Sul.

CASTILHO, P.C & BIANCHINI, A. 1997. Effect of zinc on the osmoregulation of the estuarine crab *Chasmagnathus granulata* Dana, 1851 (Decapoda: Grapsidae). In: **WORKSHOP IN COMPARATIVE ANIMAL PHYSIOLOGY**, 3., Campos do Jordão, 1997. *Resumos*. SP. p.18.

CASTILHO, P.C.; BIANCHINI, A.; SANTOS, M.H.S.; VITALE, A.M.; MONSERRAT, J.M. & RODRÍGUEZ, E.M. 1998. Inibição *in vitro* de enzimas envolvidas na osmorregulação no caranguejo *Chasmagnathus granulata* após exposição a metais. In: ECOTOX – ENCONTRO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA. PERSPECTIVAS DA ECOTOXICOLOGIA NO BRASIL, 5., *Anais*. p.10.

CETESB 1992. Água do Mar – Teste de toxicidade aguda com *Mysidopsis juniae* SILVA, 1979 (Crustacea: Mysidacea). *Norma Técnica* L5.251. São Paulo, CETESB, p.19.

CETESB 1996. *Métodos para avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos*. v.1. São Paulo. Apostila de treinamento prático especializado. 110p.

CHAPMAN, P.M. & LONG, E.R. 1983. The use of bioassays as part of a comprehensive approach to marine pollution assessment. *Mar. Pollut. Bull.*, 14: 81-84.

CHAPMAN, P.M.; DEXTER, R.N. & LONG, E.R. 1987. Synoptic measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition (the Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 37: 75-96.

CHAPMAN, P.M. 1990. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. *The Science of the Total Environment*, 97/98: 815:825.

CHAPMAN, P.M.; POWER, E.A.; DEXTER, R.N. & ANDERSEN, H.B. 1991. Evaluation of effects associated with an oil platform, using the sediment quality triad. *Environ. Toxicol. Chem.* 10: 407-424.

CHAPMAN, P.M. 1992. Pollution status of north sea sediments – an international integrative study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 91: 313-322.

CHAPMAN, P.M.; PAINE, M.D.; ARTHUR, A.D. & TAYLOR, L.A. 1996. A triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge. *Mar. Poll. Bull.*, 32(1): 47-64.

CLARK, R.B. 1992. *Marine pollution*. 3.ed. Oxford, Clarendon Press. 172p.

CLUTTER, R.I. 1969. The microdistribution and social behavior of some pelagic mysid shrimps. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 3:125-155.

COOPER, W.E. 1965. Dynamics and production of a natural population of a fresh-water amphipod, *Hyalella azteca*. *Ecological Monographs*, 35: 377-394.

- COSTA, N.R.; KANTIN, R.; NIENCHESKI, L.F.; BAPTISTA, J.R. & BAUMGARTEN, M.G.Z. 1982. Estudo da poluição orgânica das águas que margeiam a cidade do Rio Grande. *Engenharia Sanitária*, **21**(2): 222-231.
- CRIFE, G.M. 1994. Comparative acute toxicities of several pesticides and metals to *Mysidopsis bahia* and postlarval *Penaeus duorarum*. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**(11): 1867-1872.
- DE LA REZA, G.F. 1983. *Bioacumulação e toxicidez de mercúrio em Jenynsia lineata (Pisces: Anablepidae)*. Rio Grande, RS. 73p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- DE LISLE, P.F. & ROBERTS Jr., M.H. 1994. The effect of salinity on cadmium toxicity in the estuarine mysid *Mysidopsis bahia*: roles of osmoregulation and calcium. *Marine Environmental Research*, **37**: 47-62.
- DE LORENZO, M. 1995. *Relação de nutrientes e de fatores ambientais na ocorrência da Cianobactéria Aphanothece sp. ao redor da cidade de Rio Grande*. Rio Grande, RS. 68p. Monografia (Graduação) - Universidade do Rio Grande.
- DE PINTO, J.V.; LICK, W. & PAUL, J.F. 1994. *Transpost and transformation of contaminants near de sediment-water interface*. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, EUA. 351p.
- DEL VALLS, T.A.; FORJA, J.M. & GÓMEZ-PARRA, A. 1998. Integrative assessment of sediment quality in two littoral ecosystems from the Gulf of Cádiz, Spain. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**(6): 1073-1084.
- DEPLEDGE, M.H. 1989. Re-evaluation of metabolic requirements for copper and zinc in decapod crustaceans. *Marine Environmental Research*, **27**: 115-126.
- D'INCAO, F. 1991. Pesca e biologia de *Penaeus paulensis* na Lagoa dos Patos, RS. *Atlântica*, Rio Grande, **13**(1): 159-169.
- D'INCAO, F.; SILVA, K.G.; RUFFINO, M.L. & BRAGA, A.C. 1992. Responses of *C. granulata* Dana (Decapoda: Grapsidae) to Salt Marshes Environmental Variations. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **161**: 179-188.
- EHRHARDT, M. & BURNS, K. 1993. Hydrocarbons and related photooxidation products in Saudi Arabian Gulf coastal waters and hydrocarbons in underlying sediments and bioindicator bivalves. *Mar. Poll. Bull.*, **11**: 187-197.
- ENGLISH, S.; WILKINSON, C. & BAKER, V. 1997. Soft-bottom communities. In: ENGLISH, S.; WILKINSON, C. & BAKER, V. eds. *Survey manual for tropical marine research*. Townsville, Australian Institute of Marine Science. pp. 197-238.
- ENVIRONMENT CANADA. 1990. *Reference method for determining acute lethality of effluents to Rainbow Trout*. Reference Method EPS 1/RM/13.
- ENVIRONMENT CANADA. 1992. *Biological test method*. IV. Series: Report EPS 1/RM/27. 97p.
- FARRÁN, A.; GRIMALLT, J.; ALBAIGÉS, J.; BOTELLO, A.V. & MACKO, S.A. 1987. Assessment of petroleum pollution in a mexican river by molecular markers and carbon isotope. *Mar. Poll. Bull.*, **18**: 284-289.

- FERREIRA, A.H.; MINILLO, A.; CASTELLO, L. & SAMPAIO, L.A. 1995. Toxicidade da formalina sobre alevinos de tainha *Mugil platanus* e recomendação de seu uso no tratamento de infestações por ectoparasitas. In: **SEMANA NACIONAL DE OCEANOGRAFIA**, 8., Rio Grande, 1995. *Resumos*. RS: FURG. (15-20 Outubro, 1995). p.159.
- FONSECA, D.B. 1998. *Kalliapseudes schubartii* Mañé-Garzon, 1949 (Crustacea:Tanaidacea): comparação entre metodologias de análise de crescimento e dinâmica populacional da espécie. Rio Grande, RS. 103p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- FRANÇA, R.G. 1998. *Metais pesados nos sedimentos do sul da Lagoa dos Patos*: identificação do melhor normalizante geoquímico. Rio Grande, RS. 90p. + Anexos. Tese (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- FRANCISCATO, C.A. 1994. *Distribuição de alguns metais traço no Saco da Mangueira, RS.: influência da área urbana e importância da matéria orgânica*. São Carlos, SP. 76p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos: UFSCAR.
- FURLEY, 1993. *Utilização do mexilhão Perna perna (Linné, 1758), como bioindicador dos metais pesados cádmio, chumbo, zinco, cobre e manganês no litoral do Rio Grande do Sul (Brasil)*. Rio Grande, RS. 131p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- GAMA, A.M.S. & ZAMBONI, A.J. 1999. Aspectos da biologia e do cultivo de *Metamysidopsis elongata atlantica* para uso em testes de toxicidade. *Nauplii*, 7:127-139
- GARCIA, C.A.E. 1998. Características hidrográficas. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P., eds. *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil: o ambiente e a biota do estuário da Lagoa dos Patos*. Rio Grande, Ecocientia. pp.18-21.
- GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L. & FOLGER, D.W. 1974. An inexpensive trititation method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sedim. Petrology*, 44(1): 249-253.
- GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UNEP Joint group of experts on the scientific aspects of Marine Pollution). 1993. Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. *Rep. Stud. GESAMP*, 50: 180p.
- GLOEDEN, I.M. & MONTÚ, M.A. 1995. Ciclo anual de los Mysidacea en el canal de la barra del Estuario de la "Lagoa dos Patos", RS, Brasil. In: **COLACMAR**, Mar del Plata, *Resumos*. Argentina. p.94. (23-27 Octubre de 1995).
- GREEN, R.H. & MONTAGNA, P. 1996. Implications for monitoring: study designs and interpretation of results. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53: 26-29-2636.
- GUNKEL, W. & GASSMAN, G. 1980. Hydrocarbons and hydrocarbons degradation in the marine environment including some considerations of water-sediment interphase. In: **BIOGEOCHIMIE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE A L'INTERFACE EAU-SÉDIMENT MARIN**, Marseille, 1979. Paris, CNRS, p.301-308. (Colloques Internationaux du Centre de la Recherche Scientifique 293).

- HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C. & THURSTON, R.V. 1977. Trimmed Spearman-Kärber Method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, **11**(7): 714-719. Correction 1978, **12**(4): 417.
- HEBEL, D.K.; JONES, M.B. & DEPLEDGE, M.H. 1997. Responses of crustaceans to contaminant exposure: a holistic approach. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **44**: 177-184.
- HICKEY, C.W. & MARTIN, L. 1995. Relative sensitivity of five benthic invertebrate species to reference toxicants and resin-acid contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **14**(8):1401-1409.
- HOLME, N.A. & McINTYRE, A.D. eds. 1984. *Methods for the study of marine benthos*. Great Yarmouth, 2.ed. Blackwell Scientific Publications. 387 p.
- HUBSCHMANN, J.H. 1967. Effects of copper on the Crayfish *Orconectes rusticus* (Girard). II. Mode of Toxicity Action. *Crustaceana*, **12**: 141-151.
- INGERSOLL, C.G.; BRUMBAUGH, W.G.; DWYER, F.J. & KEMBLE, N.E. 1994. Bioaccumulation of metals by *Hyalella azteca* exposed to contaminated sediments from the upper Clark Fork River, Montana. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **43**(12): 2013-2020.
- INGERSOLL, C.G. 1995. Sediment tests. In: RAND, G.M. ed. *Fundamentals of Aquatic Toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment*. 2ed. Florida: Taylor & Francis. 1125p.
- INGERSOLL, C.G.; ANKLEY, G.T.; BENOIT, D.A.; BRUNSON, E.L.; BURTON, G.A.; DWYER, F.J.; HOKE, R.A.; LANDRUM, P.F.; NORBERG-KING, T.J. & WINGER, P.V. 1995. Toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants using freshwater invertebrates: a review of methods and applications. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **44**(11): 1885-1894.
- JOP, K.M.; RODGERS Jr.; DORN, P.B. & DICKSON, K.L. 1986. Use of hexavalent chromium as a reference toxicant in aquatic toxicity tests. In: *Aquatic Toxicology and Environmental Fate*. 9<sup>th</sup> vol. POSTON, T.M. & PURDY, R. (ed.). ASTM, STP 921. Pp 390-403.
- JOP, K.M. *et al.* 1987. Comparative toxicity and specification of two hexavalent chromium salts in acute toxicity tests. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **6**: 697-703:
- KANTIN, R.; COSTA, N.R.; BAPTISTA, J.R.; PHILOMENA, A.L.; GIESTA, S.M. & NIENCHESKI, L.F. 1981a. Contaminação das águas ao redor da cidade do Rio Grande: óleos e fenóis. *Ciência e Cultura*, **33**(2): 239:246.
- KANTIN, R.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; CABEDA, M.; BEAUMORD, A.C. & ALMEIDA, T.L. 1981. Concentration of anionic detergents in Rio Grande water (South Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **12**: 50-53.
- KANTIN, R. & BAUMGARTEN, M.G.Z. 1982. Observações hidrográficas no estuário da Lagoa dos Patos: distribuição e flutuação de sais nutrientes. *Atlântica*, **5**: 76-92.

- KANTIN, R. 1983. *Hydrologie et qualité des eaux de la region sud de la lagune dos Patos (Brésil) et de la plataforma continentale adjacente*. Tése (Doctorat) - d'État, Université de Bordeaux I.
- KEMP, A.L.W.; THOMAS, R.L. & DELLE, C.I. 1976. Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Eire. *Journal Fish. Res. Board.*, **33**: 440-462.
- KENNISH, M.J. 1997. *Pollution impacts on marine biotic communities*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida. 310p.
- KHAN, A.; BARBIERI, J.; KHAN, S. & SWEENEY, F. 1992. A new short-term mysid toxicity test using sexual maturity as a endpoint. *Aquatic Toxicology*, **23**:97-105.
- KJERFVE, B. 1986. Comparative oceanography of coastal lagoons. In: WOLFE, D.A. ed. *Estuarine variability*. New York, Academic Press, pp.63-81.
- LAMBERSON, J.O.; DeWITT, T.H. & SWARTZ, R.C. 1992. Assessment of sediment toxicity to marine benthos. In: BURTON, G.A. ed. *Sediment toxicity assessment*. Lewis Publishers, Inc., Chelsea. pp. 183-211.
- LANA, P.C. 1994. Organismos bênticos e atividades de monitoramento. In: IKEDA, Ioshimine coord. *Oceanografia Biológica: Bentos*. Diagnóstico Ambiental Oceânico e Costeiro das Regiões Sul e Sudeste do Brasil. Convênio PETROBRÁS-FUNDESPA. v.6, pp 10-21.
- LEE, W.Y. 1977. Some laboratory cultured crustaceans for marine pollution studies. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**(11):258-259.
- LEITE, F.P.P. 1995. Distribuição temporal e espacial de *Kalliapseudes schubartii* Mañe-Garzon, 1949 (Tanaidacea: Crustacea) da região do Araçá - São Sebastião (SP). *Arq. Biol. Technol.*, **38** (2): 605-618, jun.
- LEITE, F.P.P. & LEITE, P.E.P. 1997. Desenvolvimento morfológico e dos ovários de *Kalliapseudes schubarti* mañe-garzon (Crustacea: tanaidacea) do canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, **14**(3): 675-683.
- LEVINTON, J.S. 1995. *Marine biology: function, biodiversity, ecology*. Oxford Univ. Press, Inc., New York, 420p.
- LINCOLN, R.J. & SHEALS, J.G. 1979. *Invertebrate animals: collection & preservation*. London. British Museum (Natural History). 150 p.
- LONG, E.R. & CHAPMAN, P.M. 1985. A Sediment Quality Triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Mar Pollut. Bull.*, **16** (10): 405-415.
- LOPES, C.F.; MILANELLI, J.C.C.; PRÓSPERI, V.A.; ZANARDI, E. & TRUZZI, A.C. 1997. Coastal monitoring program of São Sebastião Channel: assessing the effects of "TEBAR V" oil spill on rocky shore populations. *Mar. Poll. Bull.*, **34**(11): 923-927.
- LORING, D.H. 1986. *Intercalibration for trace metals in marine sediments*. I.C.E.S. Final Report. Dartmouth, Canada,. 60p. plus anexes.

- LUSSIER, S.M.; GENTILE, J.H. & WALKER, J. 1985. Acute and chronic effects of heavy metals and cyanide on *Mysidopsis bahia* (Crustacea: Mysidacea). *Aquatic Toxicology*, 7: 25-35.
- LUSSIER, S.M.; KUHN, A.; CHAMMAS, M.J. & SEWALL, J. 1988. Techniques for the laboratory culture of *Mysidopsis* species (Crustacea:Mysidacea). *Environ. Toxicol. Chem.*, 7: 969-977.
- MAKI, A.W.; DICKSON, K.L. & BRUNGS, W.A. 1984. Introduction. In: DICKSON, K.L.; MAKI, A.W. & BRUNGS, W.A. eds. *Fate and effects of sediment-bound chemicals in Aquatic System*. New York, Pergamon. pp.15-21.
- MARTIN, M.; HUNT, J.W.; ANDERSON, B.S. & TURPEN, S.L. 1989. Experimental evaluation of the mysid *Holmesimysis costata* as a test organism for effluent toxicity testing. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 1003-1012.
- MAUCLINE, J. 1980. The biology of mysids and euphausiids. In: BLAXTER, J.H.S.; RUSSELL, R.S. & YONGE, M. eds. *Advances in Marine Biology*. London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.
- MAYNARD, A.W. 1990. Environmental tests: Are they valid? *Chemtech*, pp.151-155.
- McELROY, A.E.; FARRINGTON, J.W. & TEAL, J.M. 1989. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: USHA VARNASI ed. *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*. CRC press Boca Ranton, USA. 39p.
- McLUSKY, D.S. & HAGERMAN, L. 1987. The toxicity of chromium, nickel and zink: effects of salinity and temperature, and the osmoregulatory consequences in the mysid *Praunus flexuosus*. *Aquat. Toxicol.*, 10: 225-238.
- MEDVEDOVSKY, I.G. & ZAMBONI, A.J. 1999. Cultivo de *Kalliapseudes schubartii* (Crustacea: Tanaidacea) em laboratório com vistas à obtenção de organismos-teste para avaliações ecotoxicológicas. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 8., Rio Grande. *Anais*. RS. (9-11 de Novembro)
- MELO, S.L.R. & NIPPER, M.G. 1991. Efeitos agudos de agentes tóxicos e da redução de salinidade sobre copépodos marinhos. *Rev. Soc. Bras. Toxicol.*, 4 (2): 43.
- MELO, S.L.R. 1993. *Testes de toxicidade com sedimentos marinhos: adequação de metodologia para o anfípodo escavador Tiburonella viscana*. São Carlos. 120p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MESSIAS, L.T. & TAGLIANI, P.R. 1992. Plano piloto para as áreas de preservação permanente Arroios Bolacha e Senandes, Lagoa Verde e Saco da Mangueira. Prefeitura do Rio Grande, RS.
- MILANELLI, J.C.C. 1994. *Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, SP*. São Paulo, SP. 103p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.

- MILLE, G.; RIVET, L.; JAWWAD, A.L. & BERTRAND, J.C. 1992. Hydrocarbon distributions in low polluted surface sediments from Kuwait, Bahrain and Oman Coastal Zones (Before the Gulf War). *Mar. Poll. Bull.*, **24**: 622-626.
- MIRANDA, R.B. 1994. *Efeitos da temperatura e da salinidade sobre a tolerância e a ionorregulação de Chasmagnathus granulata Dana, 1851*. Rio Grande, RS. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- MIRANDA FILHO, K.C.; WASIELESKY, W.J. & MAÇADA, A.P. 1995. Efeito da amônia e nitrito no crescimento da Tainha *Mugil platanus* (Pisces, Mugilidae). *Rev. Brasil. Biol.*, **55**: 45-50.
- MIRANDA FILHO, K.C. 1997. *Efeito da amônia na sobrevivência e crescimento de Juvenis de camarão-rosa Penaeus paulensis, Pérez-Farfante, 1967 (Crustacea: Decapoda)*. Rio Grande, RS. Dissertação (Mestrado) Universidade do Rio Grande. 120p.
- MONTÚ, M. & GLOEDEN, I. 1998. The first consequences of the NT BAHAMAS acid spill on the zooplankton from Patos Lagoon Estuary, Rio Grande, RS. *Nauplius*, **6**: 195-197.
- MORRISON, G.; TORELLO, E.; COMELEO, R.; WALSH, R.; KUHN, A.; BURGESS, R.; TAGLIABUE, M. & GREENE, W. 1989. Intralaboratory precision of saltwater short-term chronic toxicity tests. *Research Journal Wather P.C. Federation*, **61**(11/12): 1707-1710.
- MOYANO, M.; MORESTO, H.; BLANCO, J.; RASADELLA, M. & CABALLERO, A. 1993. Baseline studies of coastal pollution by heavy metals, oil and PAH in Montevideo. *Mar. Poll. Bull.*, **26**:461-464.
- NASCIMENTO, I.A. 1982. Bioassays of water quality in Aratu Bay, Bahia, Brazil using embryonic development of the Mangrove Oyster *Cassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828). In: **PROC. SIUEC**, Rio Grande, RS, 1982 (nov. 21-27), v.2, p.33.
- NEBEKER, A.V. & MILLER, C.E. 1988. Use of the amphipod crustacean *Hyalella azteca* in freshwater and estuarine sediment toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**: 1027-1033.
- NERY, L.E.M. & SANTOS, E.A. 1993. Carbohydrate metabolism during osmoregulation in *Chasmagnathus granulata* Dana, 1851 (Crustacea, Decapoda). *Comp. Biochem. Physiol.*, **106b**(3): 747-753.
- NIENCHESKI, L.F.H.; BAPTISTA, J.R.; HARTMAN, C. & FILMANN, G. 1986. Caracterização hidrológica de três regiões distintas no estuário da Lagoa dos Patos (RS). *Acta Limnol. Brasil.*, **1**: 47-64.
- NIENCHESKI, L.F.H. & WINDOM, H. 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon Estuary. *The Science of the Total Environment.*, **149**(1-2): 53-60.
- NIENCHESKI, L.F.H.; WINDOM, H. & SMITH, R. 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brasil). *Mar. Poll. Bull.*, **28**: 96-102.
- NIENCHESKI, L.F.H. & BAUMGARTEN, M.G. 1998. Química ambiental. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. eds. *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil: o ambiente e a biota do Estuário da Lagoa dos Patos*. Rio Grande, Ecocientia, pp. 21-25.

- NIMMO, D.R.; HAMAKER, T.L. & SOMMERS, C.A. 1978. Culturing the mysid (*Mysidopsis bahia*) in flowing sea water or a static system. *Byoassay Procedures for the Ocean Disposal Permit Program*. EPA 600/9-78-010, pp. 59-60.
- NIMMO, D.R. & HAMAKER, T.L. 1982. Mysids in toxicity tests - a review. *Hydrobiologia*, **93**: 171-178.
- NIPPER, M.G.; BADARÓ-PEDROSO, C.; JOSÉ, V.F. & PRÓSPERI, V.A. 1990a. Marine bioassays and their applications in coastal management and biological monitoring. In: **SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: estrutura, função e manejo**. 2., *Anais*. Publicação ACIESP, v.1. pp.160-168.
- NIPPER, M.G.; PRÓSPERI, V.A.; ZAMBONI, A.J.; BADARÓ-PEDROSO, C. & JOSÉ, V. 1990b. Desenvolvimento e implantação de testes de toxicidade com organismos marinhos. *Relatório anual*, 1989. CETESB, São Paulo, 40p.
- NIPPER, M.G.; PRÓSPERI, V.A.; ZAMBONI, A.J. & BADARÓ-PEDROSO, C. 1991. Desenvolvimento e implantação de testes de toxicidade com organismos aquáticos. III - testes com organismos marinhos. *Relatório anual*, CETESB, São Paulo, 17p. e anexos.
- NIPPER, M.G.; PRÓSPERI, V.A. & ZAMBONI, A.J. 1993a. Toxicity testing with coastal species of southeastern Brazil. Echinoderm sperm and embryos. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **50**: 646-652.
- NIPPER, M.G.; BADARÓ-PEDROSO, C.; JOSÉ, V.F. & MELO, S.L.R. 1993b. Toxicity testing with coastal species of Southeastern Brazil. Mysids and copepods. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **51**: 99-106.
- NISSENBAUM, A. & KAPLAN, I.R. 1972. Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances. *Limnol. Oceanogr.*, **17**:570-582.
- NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL.) 1985. *Oil in the sea, inputs, fates and effects*. Washington. D.C., National Academy Press. 602p.
- O'NEILL, P. 1985. *Environmental chemistry*. George Allen & Unwin. London. 232p.
- OSTRENSKY, A.; MARCHIORI, M.A. & POERSCH, L.H. 1992a. Toxicidade aguda da amônia no processo produtivo de pós-larvas de *Penaeus paulensis*. Pérez-Farfante, 1967. *An. Acad. Bras. Ci.*, **64**(4): 383-389.
- OSTRENSKY, A. & WASIELESKY, W.J. 1995. Acute toxicity of ammonia to various life stages of the São Paulo Shrimp, *Penaeus paulensis* Pérez-Farfante, 1967. *Aquaculture*, **132**: 339-347.
- PAINÉ, M.D.; CHAPMAN, P.M.; ALLARD, P.J.; MURDOCH, M.H. & MINIFIE, D. 1996. Limited bioavailability of sediment PAH near an aluminum smelter: contamination does not equal effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**(11): 2003-2018.
- PEARSON, T.H. & ROSENBERG, R. 1978. Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol. A. Rev.*, **16**: 229-311.

- PELTIER, W.H. & WEBER, C.I. 1985. Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms. 3.ed. EPA/600/4-85/013. U.S. EPA, Cincinnati, Ohio. 216p.
- PELLETIER, E.; OVELLET, S. & PAQUET, M. 1991. Long term chemical and cytochemical assessment of oil contamination in estuarine intertidal sediments. *Mar. Poll. Bull.*, **22**: 273-281.
- PERSICH, G.R. 1993. *Ciclo anual do fitoplâncton e de alguns parâmetros abióticos no Saco da Mangueira, Estuário da Lagoa dos Patos*. Rio Grande, RS. 136p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- PERSICH, G.R.; ODEBRECHT, C.; BERGESCH, M. & ABREU, P.C. 1996. Eutrofização e fitoplâncton: comparação entre duas enseadas rasas no Estuário da Lagoa dos Patos. *Atlântica*, **18**: 27-41.
- PETROV, A.A. 1986. *Petroleum hydrocarbons*. Springer - Verlag, Heidelberg, New York, London, Paris Tokyo. 255p.
- PHAN, V.N.; GOMES, V. & PASSOS, M.J.A.C.R. 1994. Avaliação prévia da toxicidade de um efluente simulado derivado de petróleo sobre *Promysis atlantica* (Crustacea: Mysidacea). *Bolm. Inst. Oceanogr., S. Paulo*, **42**(1/2): 129-141.
- PHONLOR, G.; SAMPAIO, L.A. & SIROL, R.N. 1992. Peixe-rei: espécies promissoras para uso em testes de toxicidade em ambientes límnicos, estuarinos e marinhos. In: **ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA**, 2., Cassino, 1992. *Resumos*. Rio Grande (3-4 dezembro 1992). p. 65.
- PRÓSPERI, V.A. & BERTOLETTI, E. 1992. Escolha do método apropriado para avaliação da toxicidade de efluentes em estuários. CETESB, *Relatório anual*. 1992. 168p. e anexos.
- PRÓSPERI, V.A. 1993. *Aplicação de testes de toxicidade com organismos marinhos para a análise de efluentes industriais lançados em áreas estuarinas*. São Carlos. 120p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PRÓSPERI, V.A. & BURATINI, S.V. 1994. Cultivo de *Mysidopsis juniae* em laboratório para utilização em testes de toxicidade. In: **SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE SAÚDE DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS E SIGNIFICADO ECOLÓGICO DE BIOENSAIOS**. São Carlos, 1994. *Resumos*. São Paulo. p.19.
- QUEVAUVILLER, P.H.; COFINO, W.; VIJVERBERG, A.; WELLS, D.E. & GRIEPINK, B. 1992. Quality assurance in marine monitoring. In: **PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP HELD IN NOORDWIJKERHOUT**. 21-23 de maio, 1990. p.43.
- RAINBOW, P.S. 1985. Accumulation of Zn, Cu and Cd by crabs and barnacles. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences*, **21**: 669-686.
- RAINBOW, P.S. & WHITE, S.L. 1989. Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle. *Hydrobiologia*, **174**: 245-262.
- RAND, G.M.; WELLS, P.G. & McCARTY, L.S. 1995. Introduction to aquatic toxicology. In: RAND, G.M. ed. *Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environment fate, and risk*

- assessment. 2.ed. Taylor & Francis, Florida. pp. 3-66.
- RASHID, M. A. & KING, L.H. 1971. Chemical characteristics of humic compounds from some decomposed algae. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **29**: 55-60.
- READMAN, J.W.; MANTOURA, R.F.C.; RHEAD, M.M. & BROWN, L. 1982. Aquatic distribution and enterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary. *Est. Coastal Shelf. Sci.*, **14**: 369-374.
- READMAN, J.W.; FOWLER, S.W.; VILLENEUVE, J.P.; CATTINI, C.; OREGONI, B. & MEE, L. 1992. Oil and combustion product contamination of the Gulfmarine environment following the war. *Nature*, **358**: 662-665.
- REBELO, M.F. 1996. *Caracterização de efeitos letais e subletais da exposição aguda à amônia em Chasmagnathus granulata (Decapoda – Grapsidae) Dana, 1851*. Rio Grande, RS. 98p. Tese (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- REITSEMA, L.A. & NEFF, J.M. 1980. A recirculating artificial seawater system for the laboratory culture of *Mysidopsis almyra* (Crustacea:Pericaridae). *Estuaries*, **3**: 321-323.
- REYNIER, M.V.; BADARÓ-PEDROSO, C.; MELO, S.L.R. & ZAMBONI, A.J. 1993. Testes de toxicidade com os microcrustáceos *Temora stylifera* e *Mysidopsis juniae* expostos a diferentes efluentes derivados da produção de petróleo. In: **SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA**. 3., São Paulo, Publicação ACIESP, pp. 425-429.
- REYNIER, M.V. 1996. *Aspectos do ciclo de vida de Mysidium gracile (Dana, 1852) (Crustacea-Mysidacea) e um estudo sobre a sua adequação para testes de toxicidade com hidrocarbonetos*. São Carlos. 94p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- REYNIER, M.V. & ROCHA, O. 1999. Suitability of the marine mysid *Mysidium gracile* as a test organism to evaluate crude oil, chemical dispersants and their mixtures. *Env. Toxicol. Chem.* [no prelo]
- RODGERS Jr., J.H.; DICKSON, K.L.; SALEH, F.Y. & STAPLES, C.A. 1984. Bioavailability of sediment-bound chemicals to aquatic organisms – some theory, evidence, and research needs. In: DICKSON, K.L.; MAKI, A.W. & BRUNGS, W.A. eds. *Fate and effects of sediment-bound Chemicals in Aquatic System*. New York, Pergamon. pp. 245-266.
- RODRIGUEZ, E.M. 1991. *Efectos letales y subletales de los Plaguicidas sobre las especies Uca uruguayensis y Chasmagnathus granulata (Cangrejal Bonarense)*. Buenos Aires. Argentina. Tese (Doutorado) - Facultad de Ciencias Exatas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- ROSA-FILHO, J.S.B. & BEMVENUTI, C.E. 1998. O sedimento como fator limitante para a distribuição de *Kalliapseudes schubartii* Mane-Garzon, 1949 (Crustacea, Tanaidacea) em fundos moles estuarinos. *Nauplius*, **6**: 119-127.
- ROSA-FILHO, J.S. & BEMVENUTI, C.E. 1998. Caracterización de las comunidades macrobentónicas de fondos blandos en regiones estuarinas de Rio Grande do Sul (Brasil). *Thalassas*, **14**: 43-56.

- RUSSO, R.C. 1985. Ammonia, nitrite and nitrate. In: RAND, G.M. & PETROCELLI, S.R. eds. *Fundamentals of aquatic toxicology*. Taylor & Francis, USA, Cap. 15, pp. 455-471.
- SANTOS, E.A.; BALDISSEROTO, B.; BIANCHINI, E.P.; NERY, L.E.M. & MANZONI, C.G. 1987. Respiratory mechanisms and metabolic adaptations of an intertidal Crab *Chasmagnathus granulata* (Dana, 1851). *Comp. Biochem. Physiol.*, **88a**: 21-25.
- SANTOS, M.H.S. 1996. *Efeitos do cobre e zinco na sobrevivência e crescimento de pós-larvas do Camarão-Rosa Penaeus paulensis (Decapoda: Penaeidae)*. Rio Grande, RS. 102p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- SCHIMITT, A.S.C. & SANTOS, E.A. 1993a. Lipid and carbohydrate metabolism of the intertidal Crab *Chasmagnathus granulata* Dana, 1851 (Crustacea - Decapoda) during emersion. *Comp. Biochem. Physiol.*, **100a**(2): 329-336.
- SCHIMITT, A.S.C. & SANTOS, E.A. 1993b. Behaviour and haemolymphatic ionic composition of the intertidal Crab *Chasmagnathus granulata* Dana, 1851 (Crustacea - Decapoda) during emersion. *Comp. Biochem. Physiol.*, **100a**(2): 337-342.
- SILVA, E.M.; PEJO-AGUIAR, M.C.; NAVARRO, M.F.T. & CHASTINET, C.B.A. 1997. Impact of petroleum pollution on aquatic coastal ecosystems in Brazil. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **16**(1): 112-118.
- SHICKLAND, J.D.M. & PARSONS, T.R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Fisheries Research Board of Canada*. 2.ed. Ottawa: Bulletin, **167**: 311p.
- SNEDAKER, S.C.; GLYNN, P.W.; RUMBOLD, D.G. & CORCORAN, E.F. 1995. Distribution of n-alkanes in marine samples from southeast Florida. *Mar. Poll. Bull.*, **30**: 83-89.
- SOLORZANO, L. 1969. Determination of ammonia in natural waters by phenol hypochlorine. *Method Oceanogr.*, **14**: 798-801.
- STEINHAUER, M.S. & BOEHM, P.D. 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Mar. Environ. Res.*, **33**: 223-253.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. 2.ed. *J. Fish. Res. Board. Canada*, Ottawa Bulletin, **167**: 311p.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo, Edgar Blucher, EDUSP, São Paulo. 317p.
- TARARAN, A.S.; WAKABARA, Y. & FLYNN, M.N. 1996. Suprabenthic community of the Cananea lagoon estuarine region, Southeastern Brazil. *Cah. Biol. Mar.*, **37**: 295-308.
- TAVARES, T.M.C.; ROACH, V.C.; PORT, C.; BARRET, D. & ALBAIGÉS, J. 1988. Application of the Mussel Watch concept in studies of hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia). *Mar. Poll. Bull.* **19**: 575-578.
- TESSIER, A., & CAMPBELL, P.G.C. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia*, **149**: 43-52.

- TRAVASSOS, M.; BAISCH, P.R. & LACERDA, L. 1993. Geochemistry distribution of heavy metals of the Patos Lagoon Estuary - Brazil. *Heavy Metals in the Environment* . v.1. pp. 185-188.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**:175-192.
- UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME) 1991. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference methods for marine pollution studies*, n. 20, 97p.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency), 1980. Ambient water quality criteria for cadmium. *EPA 440/5-80-025*.
- VEECK, L.; BAUMGARTEN, M.G.Z. & NIENCHESKI, L.F. 1996. Nutrientes na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa no Estuário da Lagoa dos Patos (RS). II Etapa. In: **CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**. 5., Pelotas. *Resumos*. RS. p.12.
- VELASQUES, I.L. 1982. Diagnóstico ambiental preliminar e recomendações para planejamento e proteção das áreas adjacentes ao DIRG. *Relatório Fepam*, Porto Alegre, RS. 42p.
- VIEIRA, J.P. & CASTELLO, J.P. 1997. Fish fauna. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. *Subtropical convergence environments: the coast and sea in the southwestern Atlantic*. Environment and biota of the Patos Lagoon Estuary. Cap.4: 56-62.
- VIEIRA, E.F. & RANGEL, S.S. 1988. *Planície costeira do Rio Grande do Sul: geografia física, vegetação e dinâmica sócio-demográfica*. Porto Alegre: Sagra. 256p.
- VILAS BOAS, D. 1990. *Distribuição e comportamento dos sais nutrientes, elementos maiores e metais pesados na Lagoa dos Patos (RS)*. Rio Grande, RS. 122p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Rio Grande.
- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G.P. & BAVOR Jr., H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. total Environ.*, **112**: 203-219.
- VOYER, R.A. & McGOVERN, D.G. 1991. Influence of constant and fluctuating salinity on responses of *Mysidopsis bahia* exposed to cadmium in a life-cycle test. *Aquatic Toxicology*, **19**: 215-230.
- WAKABARA, Y. & SEREJO, C.S. Amphipoda. In: YOUNG, P.S. coord. *Catalogue of crustacea from Brazil*. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional. pp.561-594.
- WARWICK, R.M. 1986. A new method for detecting pollution effects on marine macrobenthic communities. *Mar. Biol.* **92**: 557-562.
- WARWICK, R.M. & CLARKE, K.R. 1993. Comparing the severity of disturbance: a meta-analysis of marine macrobenthic community data. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **92**: 221-231.

- WASIELESKY, W.J.; MARCHIORI, M.A. & SANTOS, M.H. 1992. Efeito da amônia no crescimento do camarão-rosa *Penaeus paulensis* (Pérez Fanfante, 1967). In: **ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA**, 2., Rio Grande, 1992. *Resumos*. (3-4 dezembro 1992). Universidade do Rio Grande, FURG, Departamento de Ciências Fisiológicas. p.60.
- WASIELESKY, W.J. 1994. *Tolerância do linguado **Paralichthys orbignyanus**, (Valenciennes, 1839) (Pleuronectiforme – Paralichthyidae), à parâmetros físico-químicos*. Rio Grande, RS. 102p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande.
- WASIELESKY, W.J.; MARCHIORI, M.A. & SANTOS, M.H.S. 1994. Efeito da amônia no crescimento de pós-larvas do Camarão-Rosa, *Penaeus paulensis*, Pérez-Fanfante, 1967 (Decapoda: Penaeidae). *Nauplius*, 2: 99-105.
- WEBER, C.I. 1991. *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*. 4.ed. EPA/600/4-90/027. Cincinnati, Ohio. 293p.
- WEBER, R.R. & BÍCEGO, M.C. 1987. Distribuição e origem dos hidrocarbonetos paraffísicos de sedimentos de superfície da costa do Estado de São Paulo entre Ubatuba e Cananéia. In: **SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA**. 1., *Anais*. Publicação ACIESP, n. 54-II, v.2: 307-336.
- WEISBERG, S.B.; RANASINGUE, J.A.; DAUER, D.M.; SCHAFFNER, L.C.; DIAZ, R.J. & FRITHSEN, J.B. 1997. An estuarine benthic index of biotic integrity (B-IBI) for Chesapeake Bay. *Estuaries* 20(1): 149-158.
- WHITE, S.L. & RAINBOW, P.S. 1982. Regulation and accumulation of copper, zinc, and cadmium by the Shrimp *Palaemon elegans*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 8: 95-101.
- WILLIAMS, J.D.; JAQUET, J.M. & THOMAS, R.L. 1976. Forms of phosphorus in the sediments of Lake Eire. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 33: 413-429.
- WINDOM, E. 1989. Nature trace metal concentration in estuarine and coastal marine sediments of southern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 314p.
- WILSON, J.G. & JEFFREY, D.W. 1994. Benthic biological pollution indices in estuaries. In: KRAMER, K.J.M. ed. *Biomonitoring of coastal waters and estuaries*. Boca Raton. CRC Press. pp. 311-327.
- ZAMBONI, A.J. 1993. *Avaliação da qualidade de água e sedimentos do canal de São Sebastião através de testes de toxicidade com **Lytechinus variegatus** (Equinodermata: Echinoidea)*. São Carlos. 153p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ZAMBONI, A.J. & NIPPER, M.G. 1995. Application of echinoid sperm and embryo bioassays for the pollution assessment of São Sebastião Channel, Brazil. In: **SETAC WORLD CONGRESS**, 2, Vancouver. *Anais*. Canada (5-9 November, 1995).
- ZAMBONI, A.J. & GAMA, A.M.S. 1996. Cultivo em laboratório de *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea: Mysidacea): tolerância à salinidade, temperatura e dieta alimentar. In: **SIMPÓSIO SOBRE OCEANOGRAFIA**, 2., São Paulo. *Resumos*: IOUSP. 284p.

- ZAMBONI, A.J. & MOREIRA, M.G. 1997. Cryopreservation of *Lytechinus variegatus* sperm and embryos for use in toxicity tests I: sperm freezing and toxicity of cryoprotectors DMSO and ethylene glycol. In: **SETAC ANNUAL MEETING**, 18., San Francisco, *Anais*. CA, USA, Abstract Book. (16-20 November, 1997). pp.299.
- ZAMBONI, A.J.; DUTRA, A.; GAMA, A.M.; MAURENTE, N.; MEDVEDOVSKY, I.G. & MONTÚ. M. 1998. O acidente com o navio "BAHAMAS" no Porto de Rio Grande: avaliação ecotoxicológica do lançamento de ácido sulfúrico às águas do Estuário da Lagoa dos Patos. In: **ECOTOX: ENCONTRO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA**. 5., Itajaí. *Anais*. SC (05-08 de Outubro). pp. 10.
- ZANARDI, E. 1996. *Hidrocarbonetos no canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente - influência do derrame de maio de 1994*. São Paulo, SP. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo.

## FIGURAS



**FIGURA 1a** : Fêmea de *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea : Mysidacea)



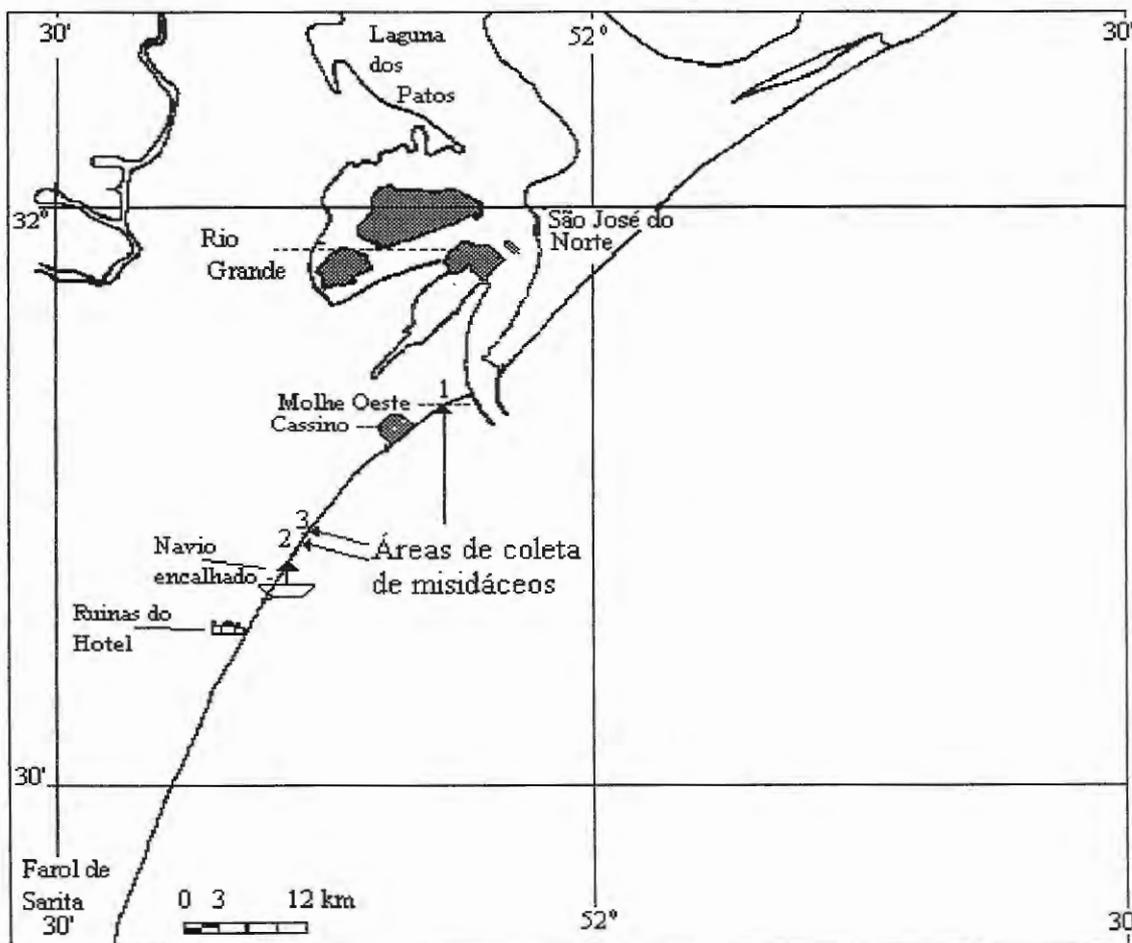
**FIGURA 1b** : Macho de *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea : Mysidacea)



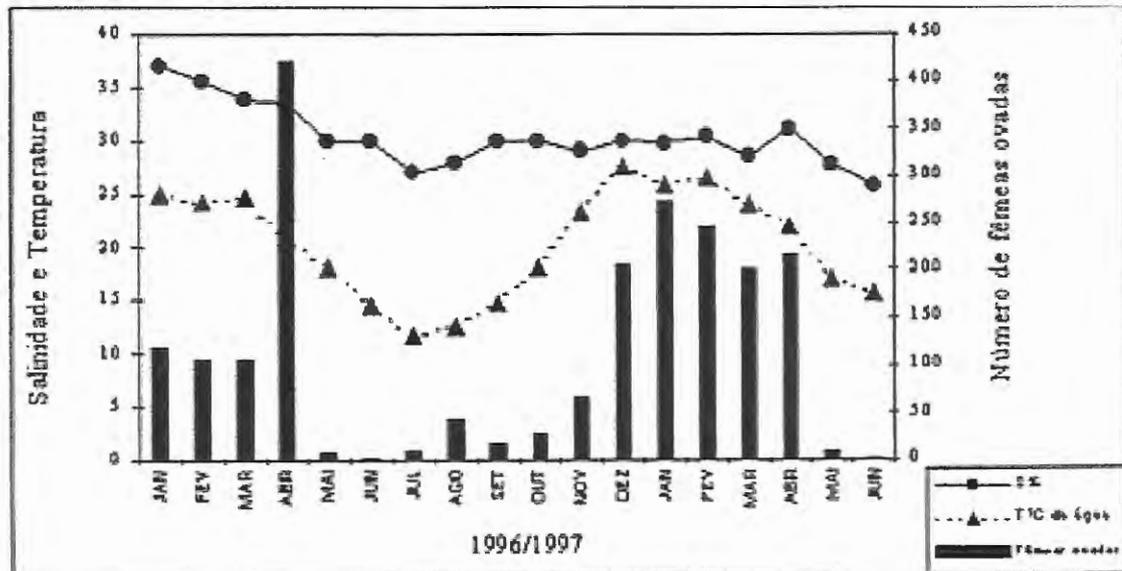
**FIGURA 2:** *Kalliapseudes schubartii* (Crustacea : Tanaidacea) (organismo adulto)



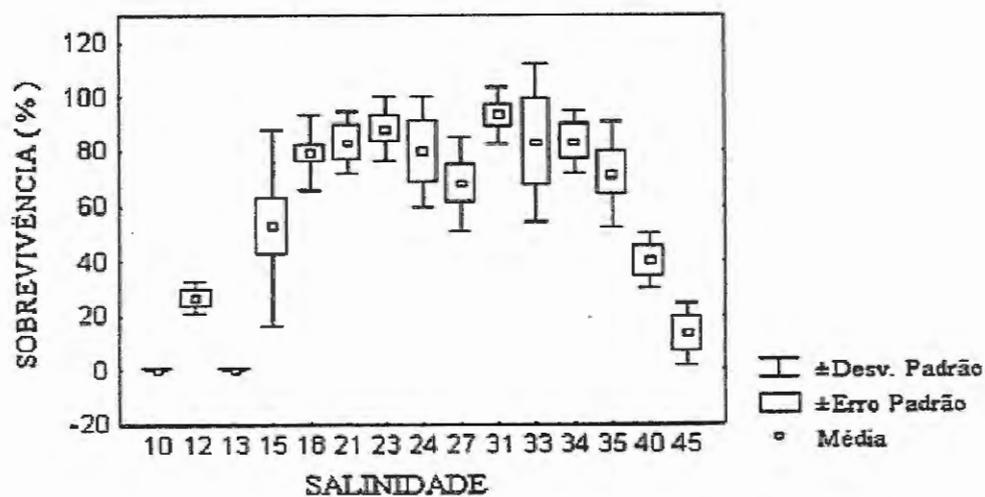
**FIGURA 3:** *Hyalella azteca* . (Crustacea : Amphypoda)(superior: organismo adulto, inferior: organismo jovem)



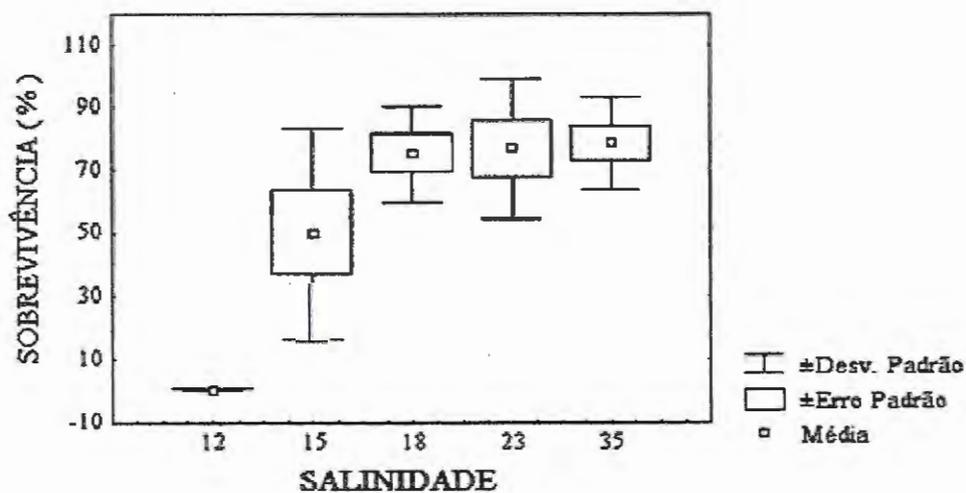
**FIGURA 4:** Praia do Cassino em Rio grande, RS e áreas mais propícias às coletas de *Metamysidopsis elongata atlantica*



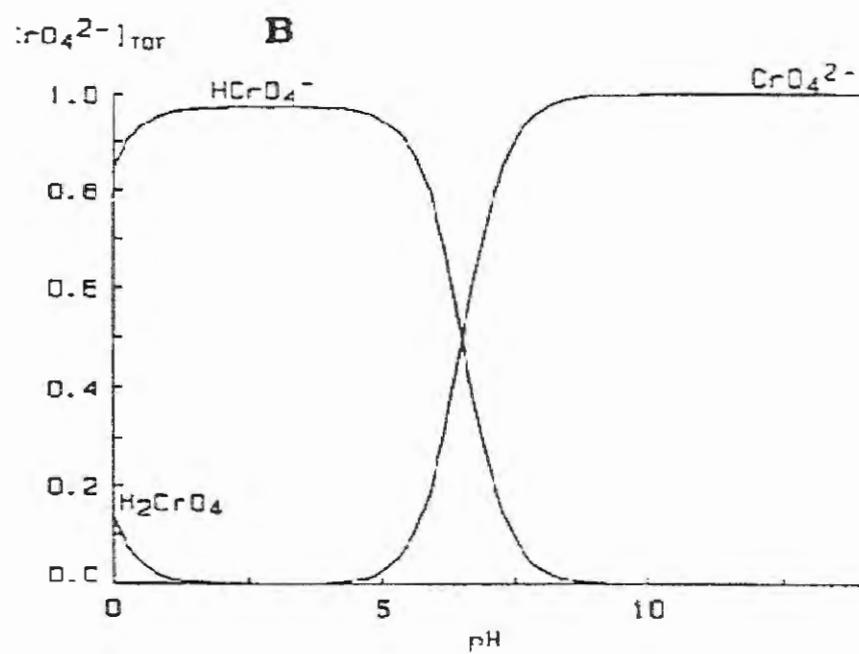
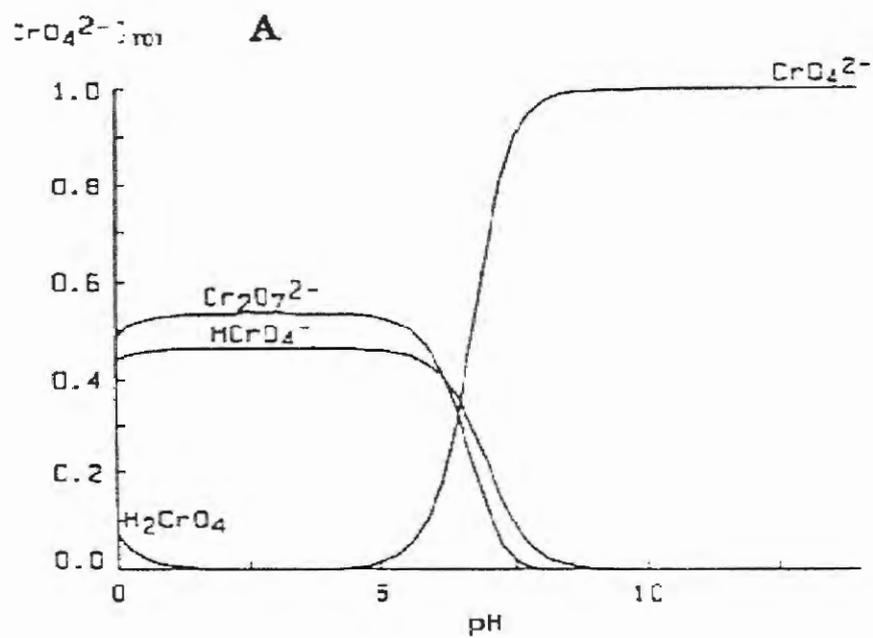
**FIGURA 5:** Médias mensais de temperatura e salinidade da água do mar e do número de fêmeas ovadas de *Metamysidopsis Elongata atlantica* capturadas na Praia do Cassino, Rio Grande, RS (retirado de GAMA & ZAMBONI, 1999)



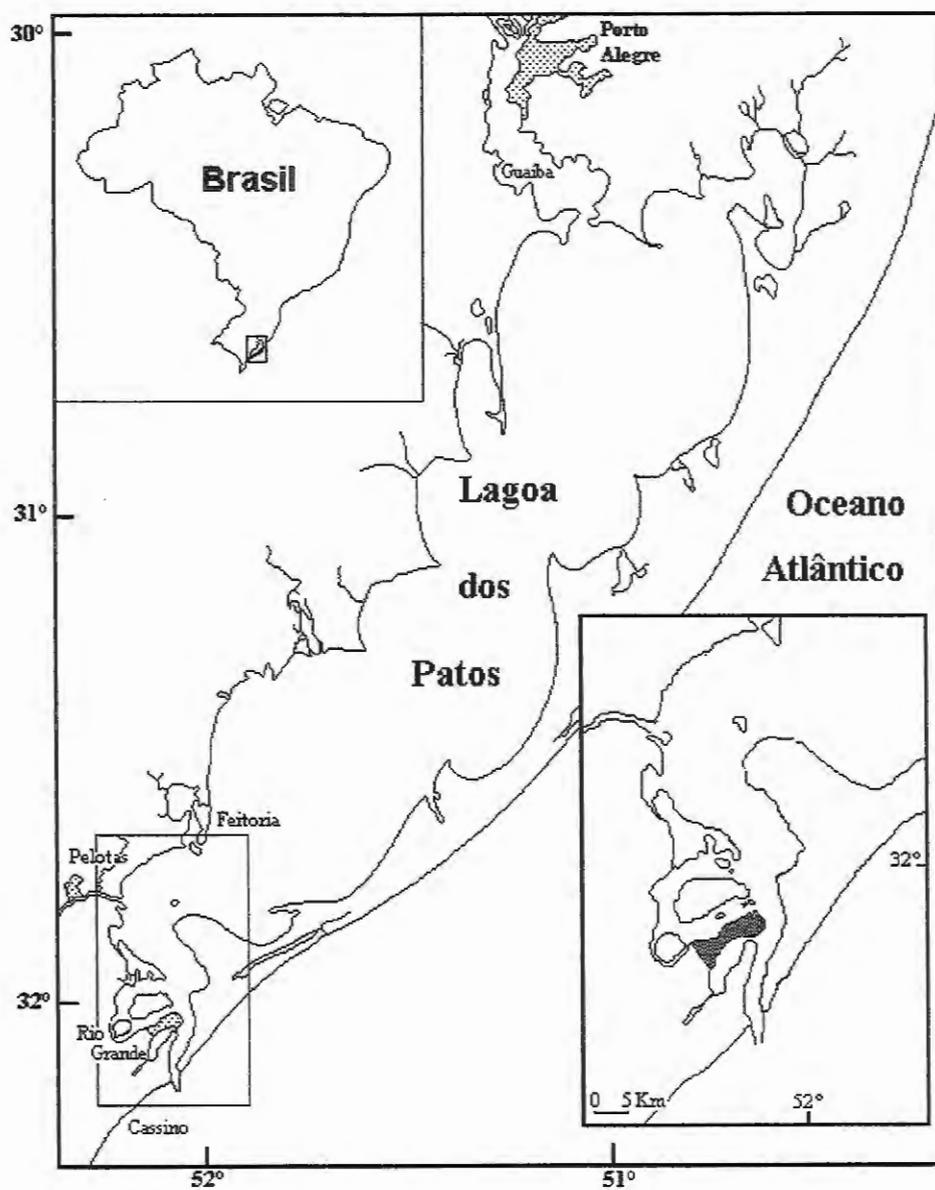
**FIGURA 6a:** Tolerância de juvenis de *Metamysidopsis elongata atlantica* a diferentes salinidades em temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  (retirado de GAMA & ZAMBONI, 1999)



**FIGURA 6b:** Tolerância de juvenis de *Metamysidopsis elongata atlantica* a diferentes salinidades em temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  (retirado de GAMA & ZAMBONI, 1999)



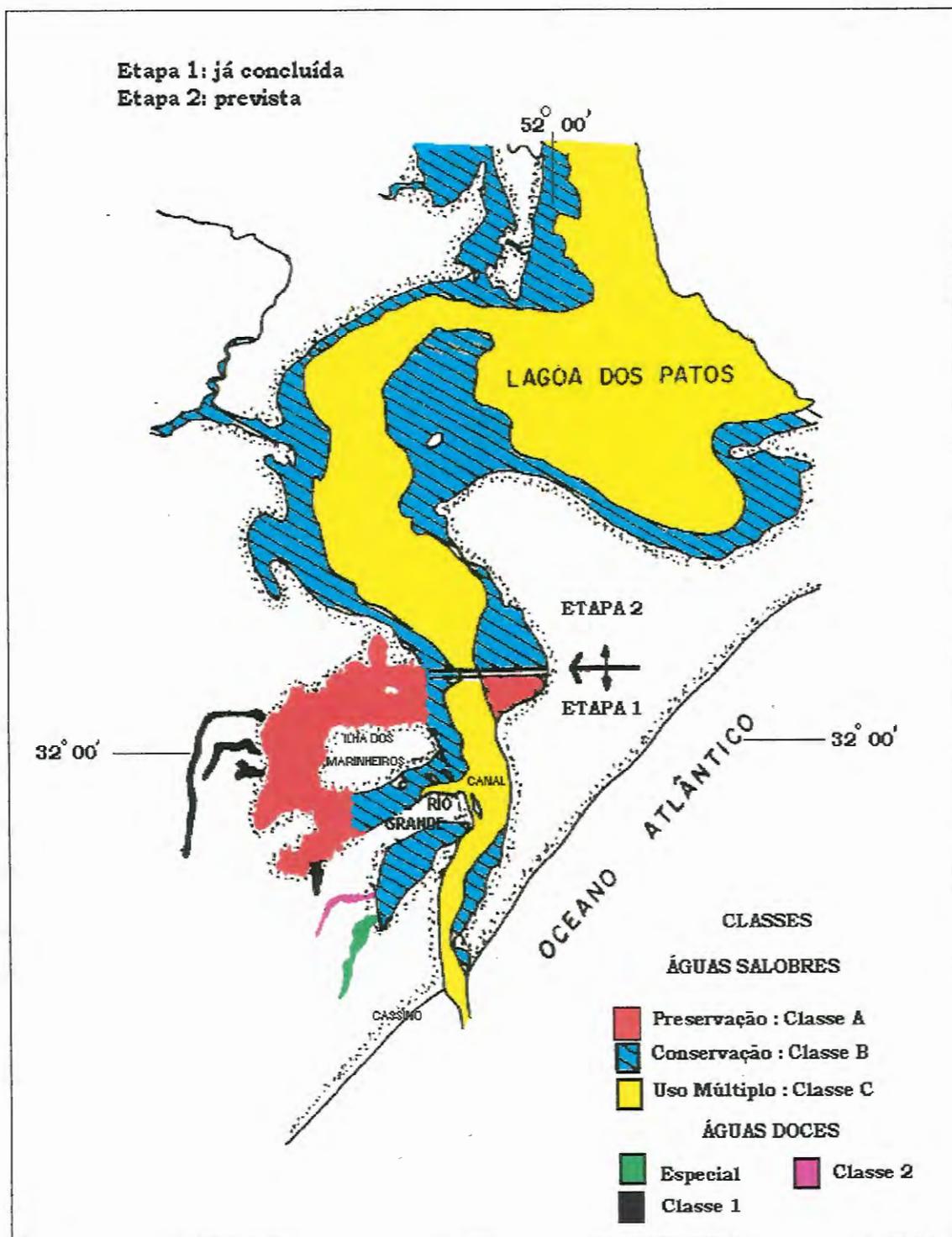
FIGURAS 7 A,B: Especificação do Cr em função do pH (Retirado de BARAJ *et al*, 1995) e e manuscritos de BARAJ, B.



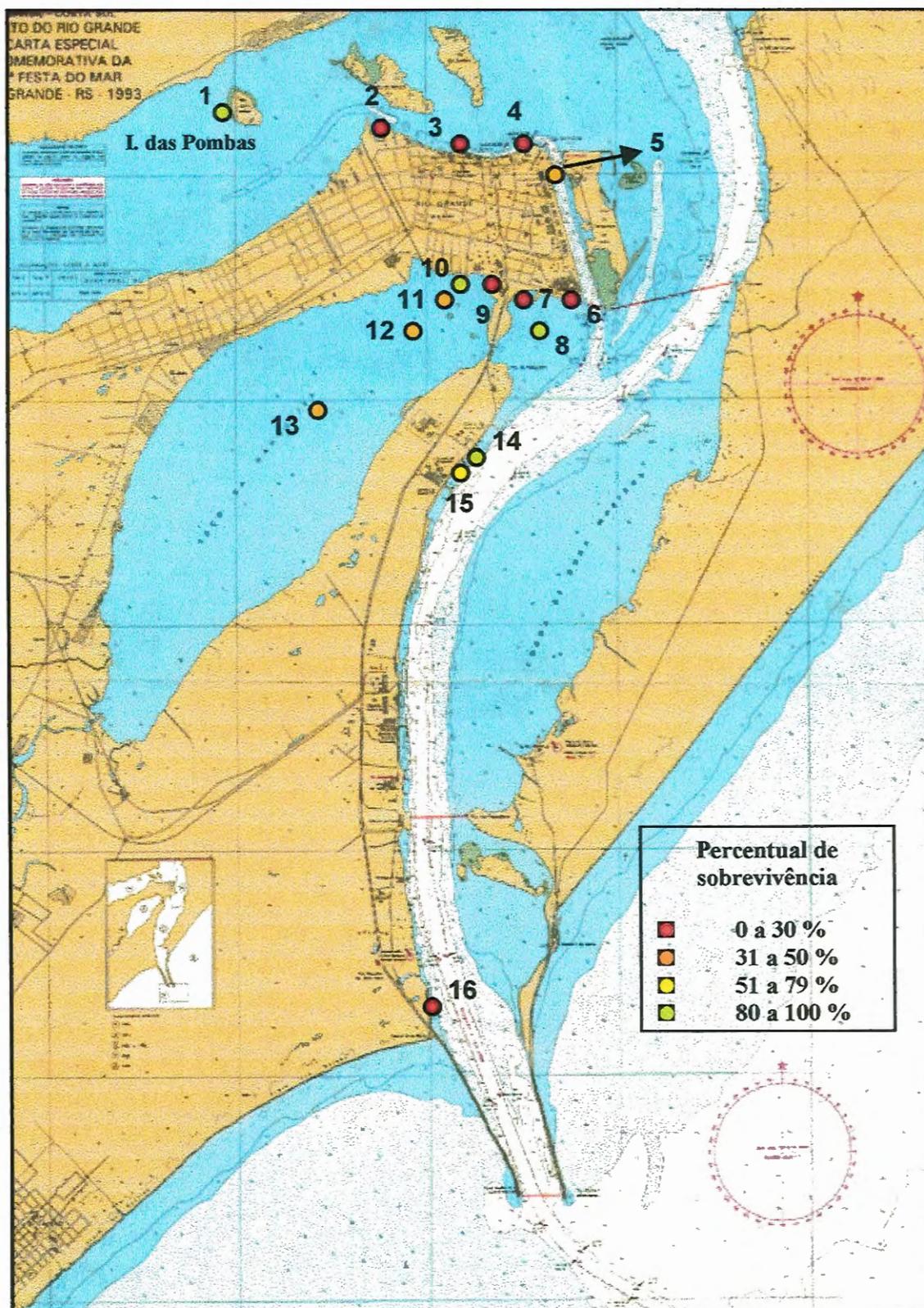
**FIGURA 8:** Localização da área de estudo na Lagoa dos Patos e sua porção estuarial no entorno de Rio Grande, RS, Brasil



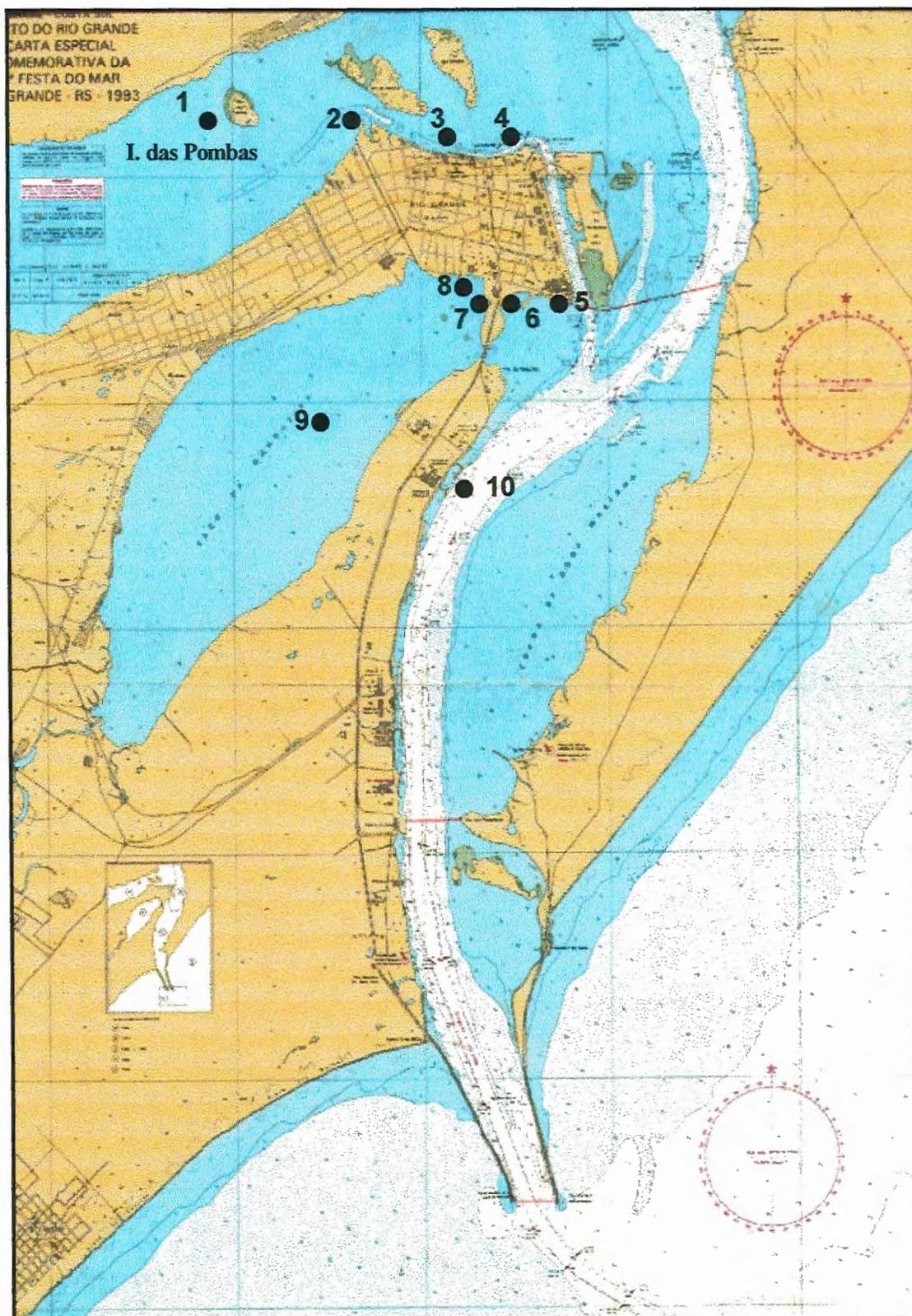
**FIGURA 9:** Fontes de contaminação das águas marginais a Rio Grande RS (Modificado de ALMEIDA *et al.*, 1993)



**FIGURA 10:** Enquadramento dos recursos hídricos da parte sul da Lagoa dos Patos nas imediações do município de Rio Grande, RS, levando em consideração os parâmetros classificatórios listados na resolução CONAMA 20/ 1986 (Fonte:FEPAM, 1995)



**FIGURA 11a:** Pontos de amostragem de sedimentos para caracterização ecotoxicológica preliminar efetuada durante o EIA das atividades portuárias em Rio Grande e respectivos percentuais de sobrevivência de *Hyalella azteca* em testes de toxicidade aguda.



**FIGURA 11b:** Pontos de coleta de sedimentos para caracterização sazonal da toxicidade, análises químicas e da estrutura da comunidade bentônica.

Teste com *H. azteca* no Outono / 97

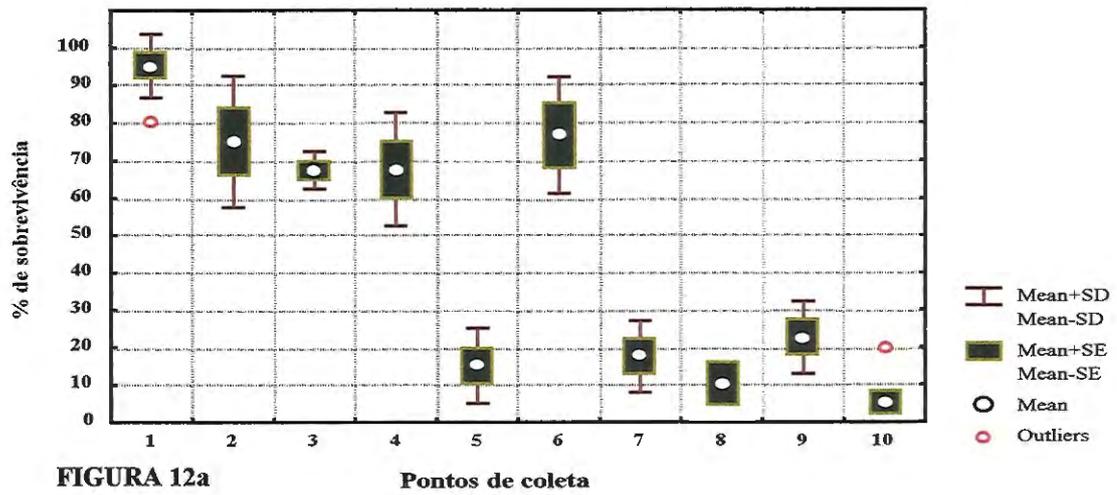


FIGURA 12a

Teste com *H. azteca* no Inverno/97

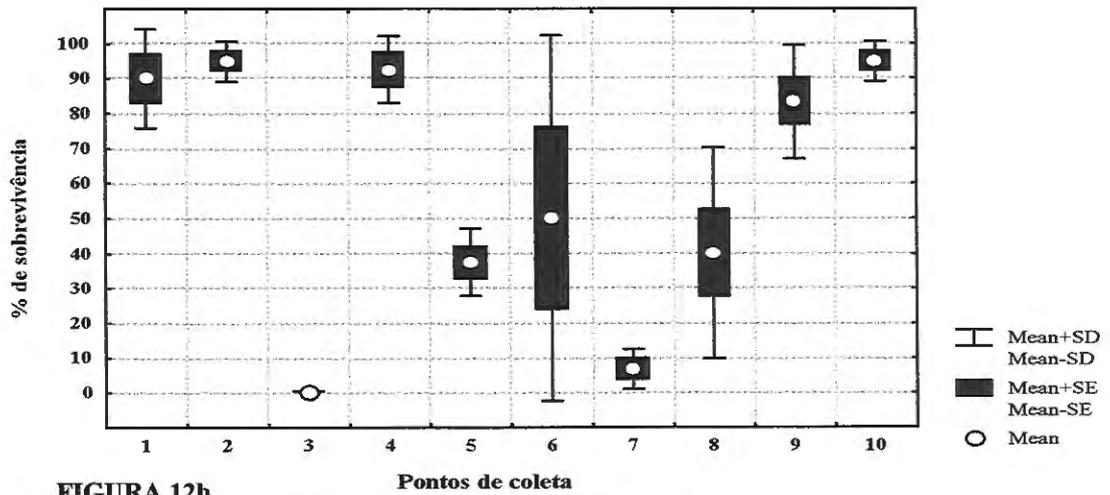


FIGURA 12b

Teste com *K. schubartii* no Inverno/97

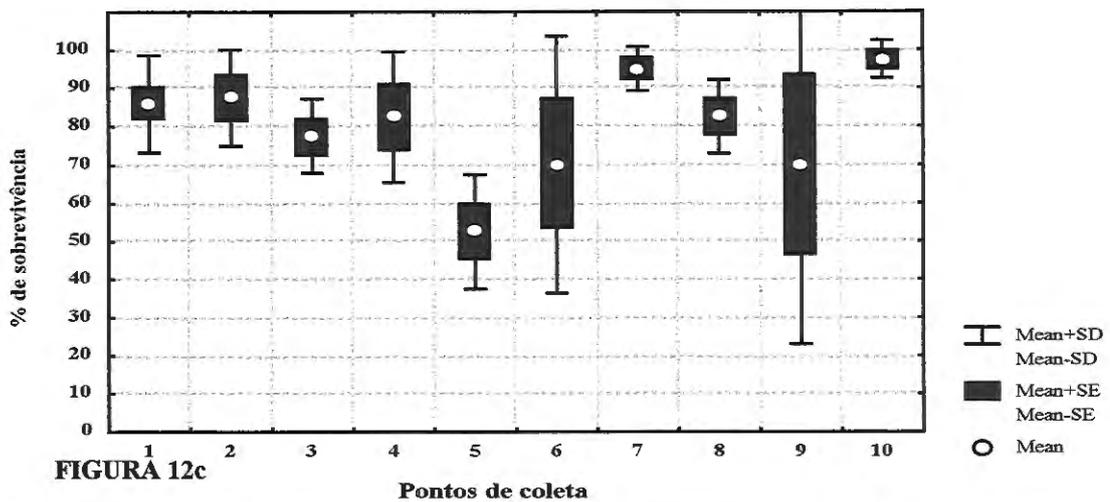


FIGURA 12c

FIGURAS 12 a,b,c: Sobrevivência de *H. azteca* e *K. schubartii* expostos a diferentes sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos

Teste com *H. azteca* na Primavera / 97

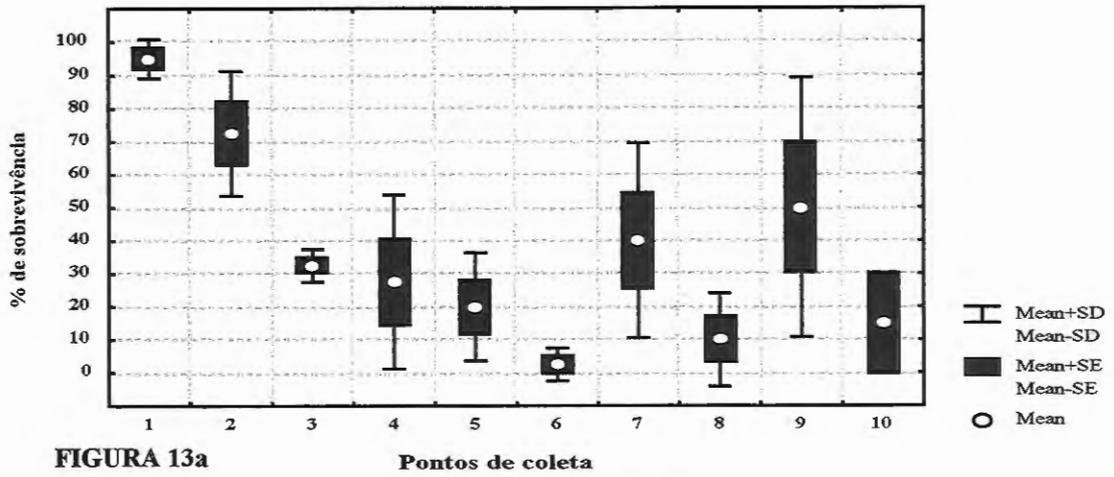


FIGURA 13a

Teste com *H. azteca* no Verão/98

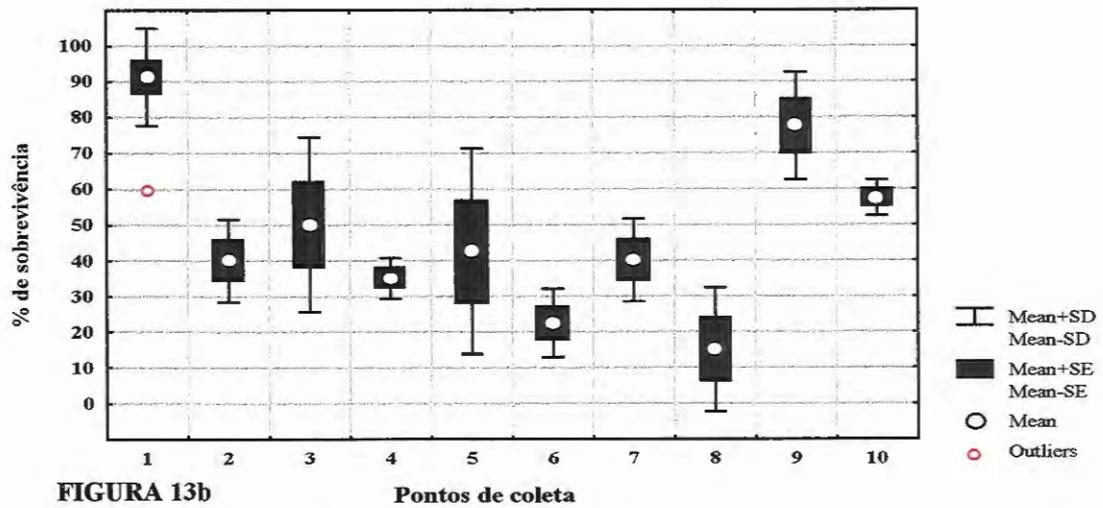


FIGURA 13b

Teste com *K. schubartii* no verão / 98

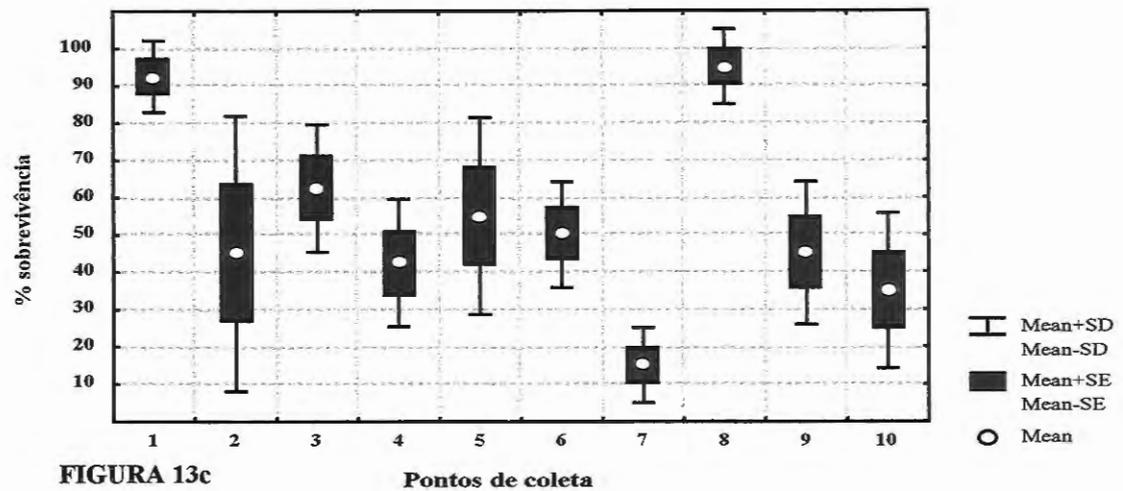
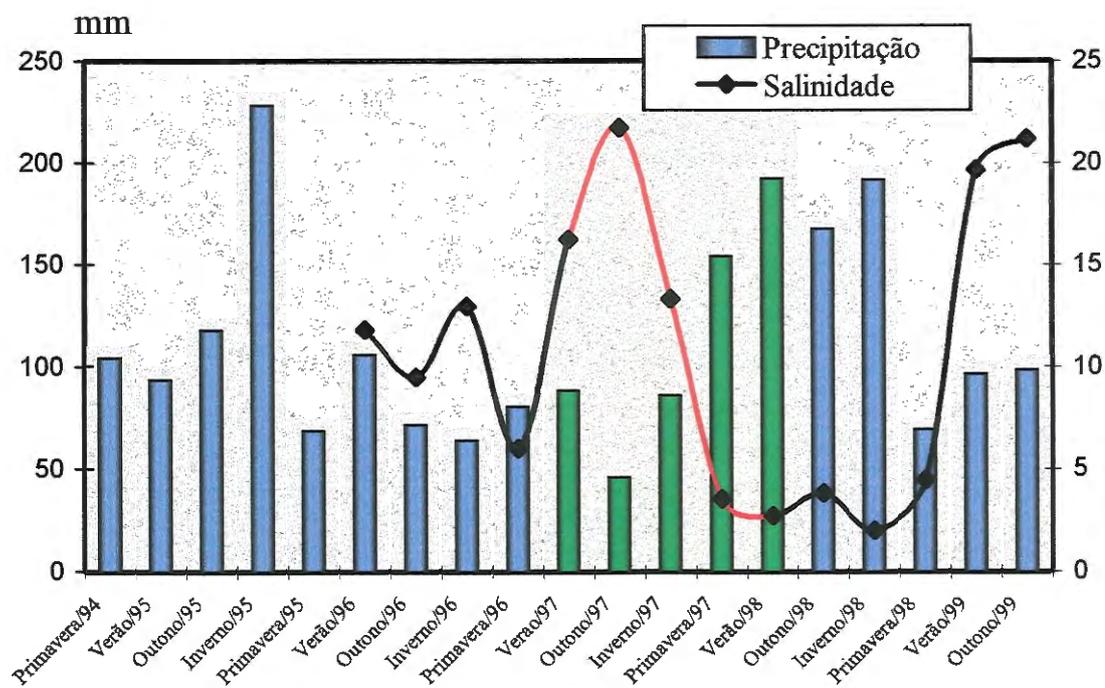


FIGURA 13c

FIGURAS 13 a,b,c: Sobrevivência de *H. azteca* e *K. schubartii* expostos a diferentes sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos



**FIGURA 14:** Dados de pluviosidade em Rio Grande e salinidade no Estuário tomada no ponto “controle”, com destaque (em vermelho e verde) para o período estudado. (Dados fornecidos pela Estação Meteorológica e Laboratório de Comunidades Vegetais Costeiras da FURG)

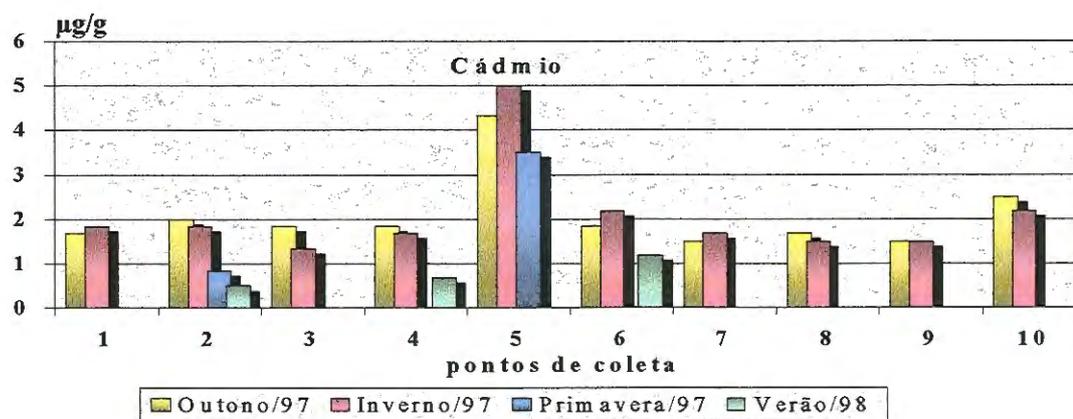


FIGURA 15a

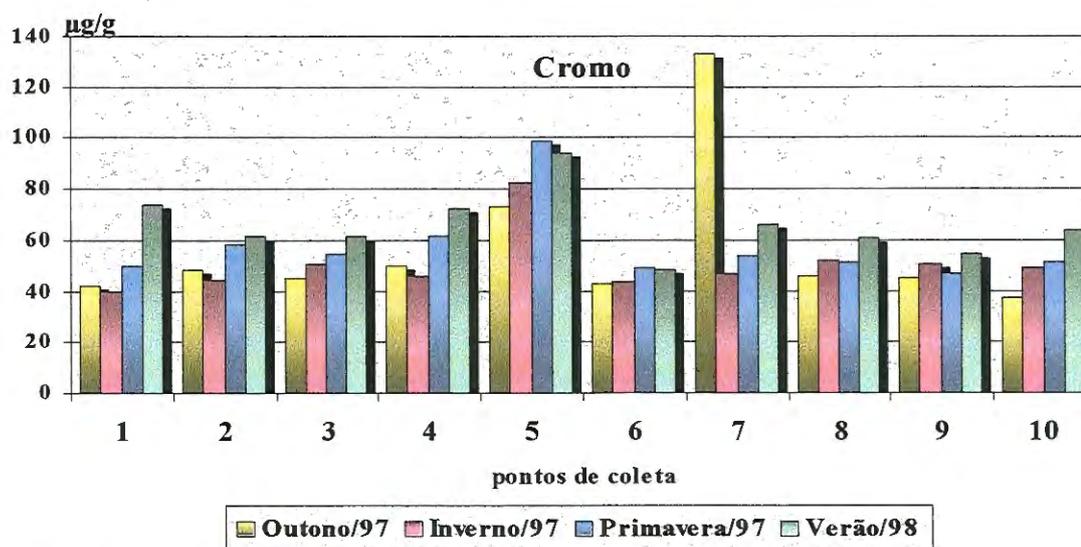


FIGURA 15b

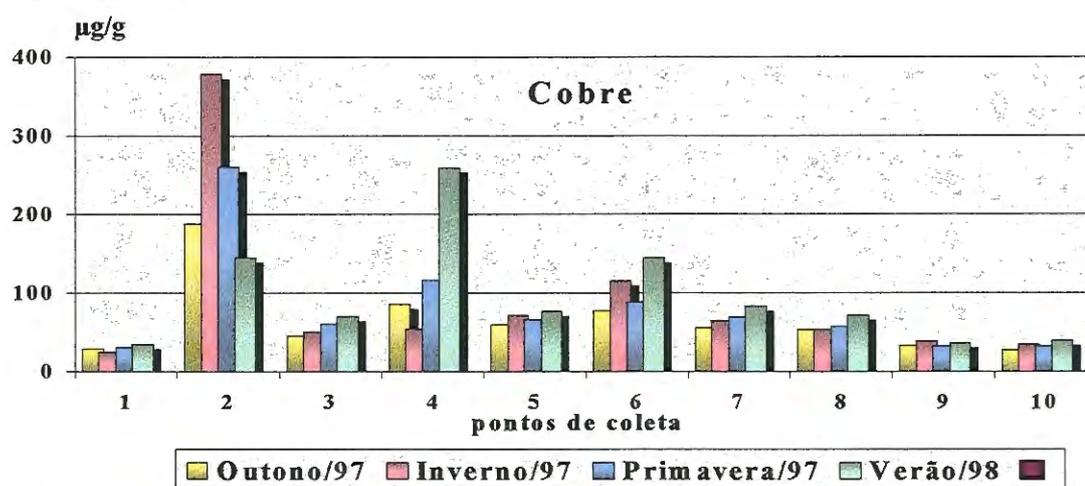
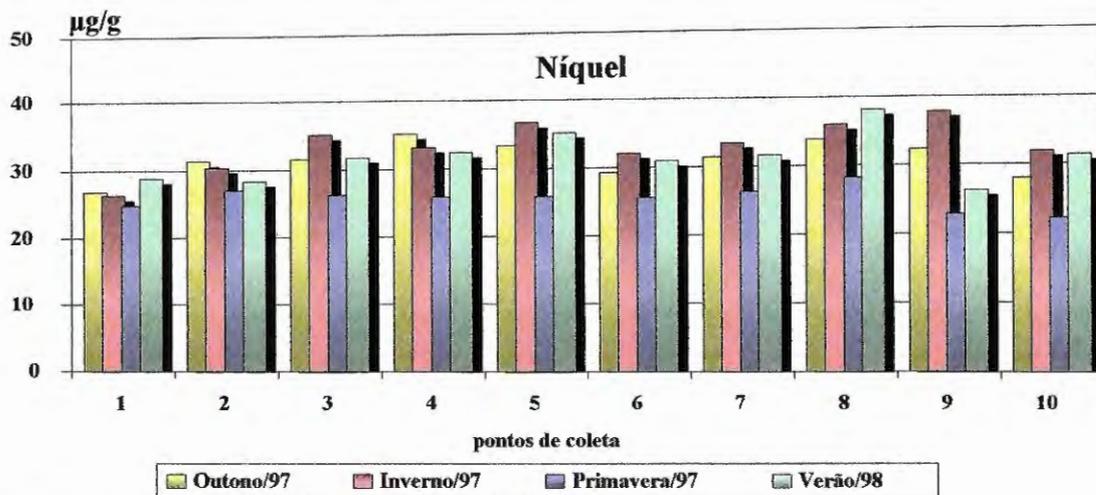
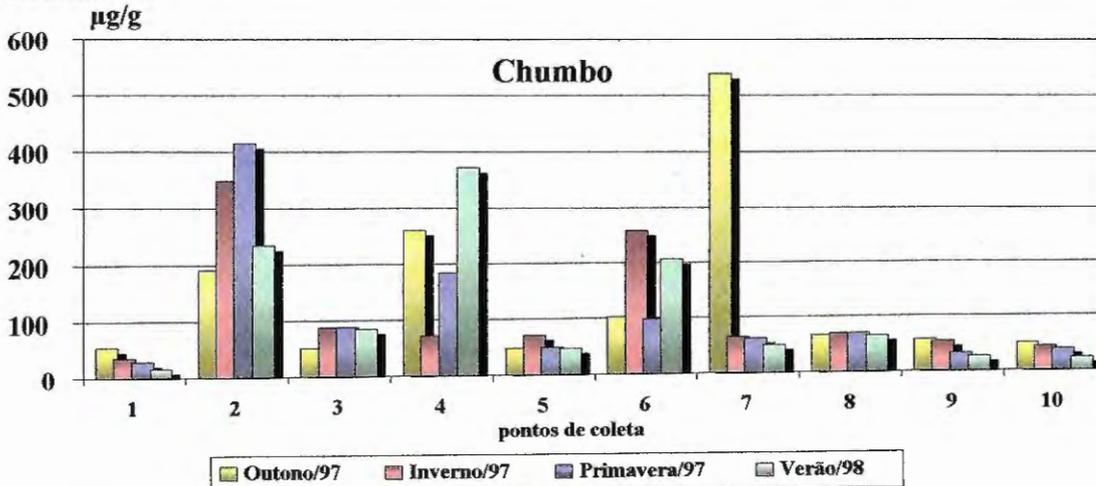


FIGURA 15c

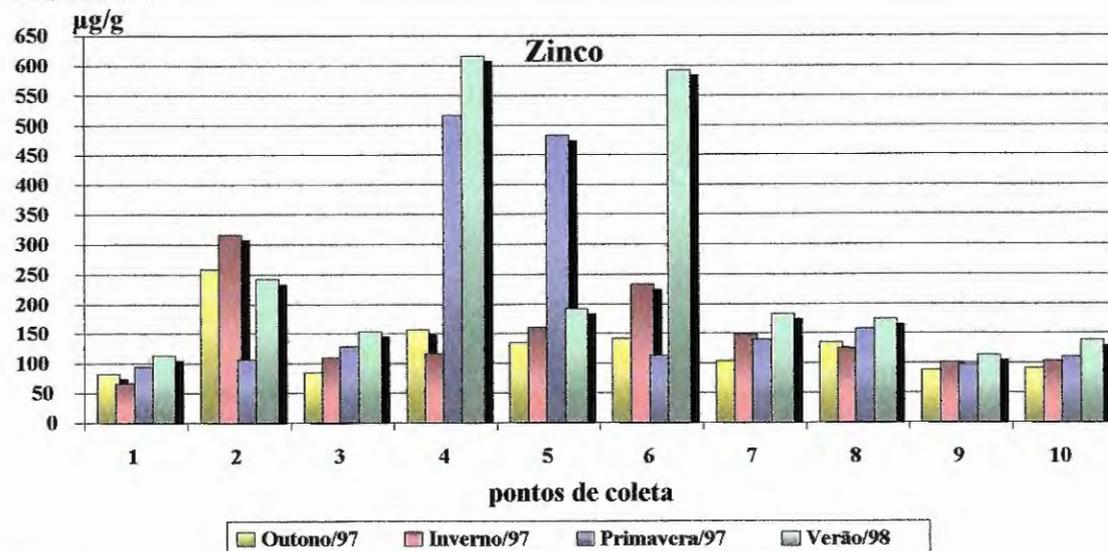
FIGURAS 15 a,b,c: Concentrações de metais pesados em sedimentos superficiais do Estuário da lagoa dos Patos



**FIGURA 16a**  
 $\mu\text{g/g}$



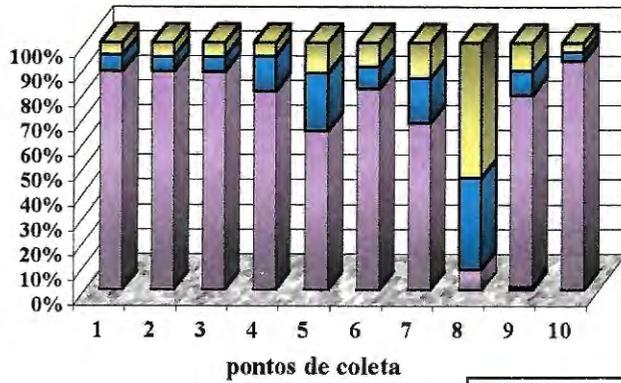
**FIGURA 16b**



**FIGURA 16c**

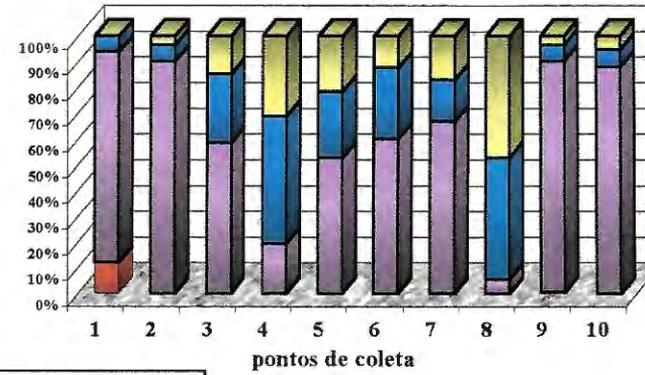
**FIGURA 16 a,b,c** : Concentrações de metais pesados em sedimentos superficiais do Estuário da lagoa dos Patos

Granulometria Outono / 1997

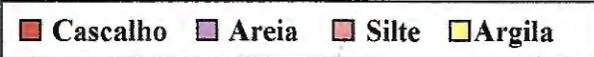


17 a

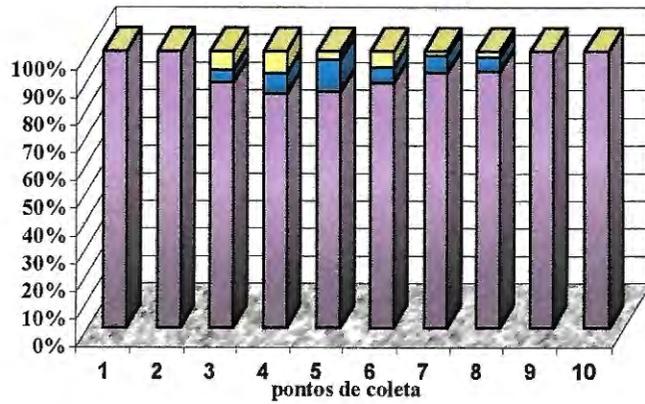
Granulometria Inverno/ 1997



17 b

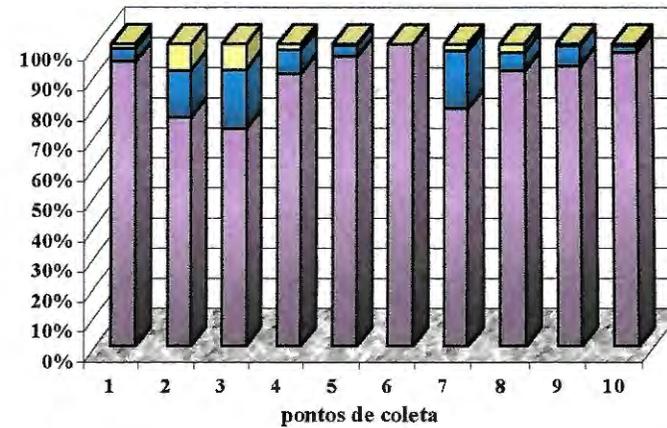


Granulometria Primavera / 1997



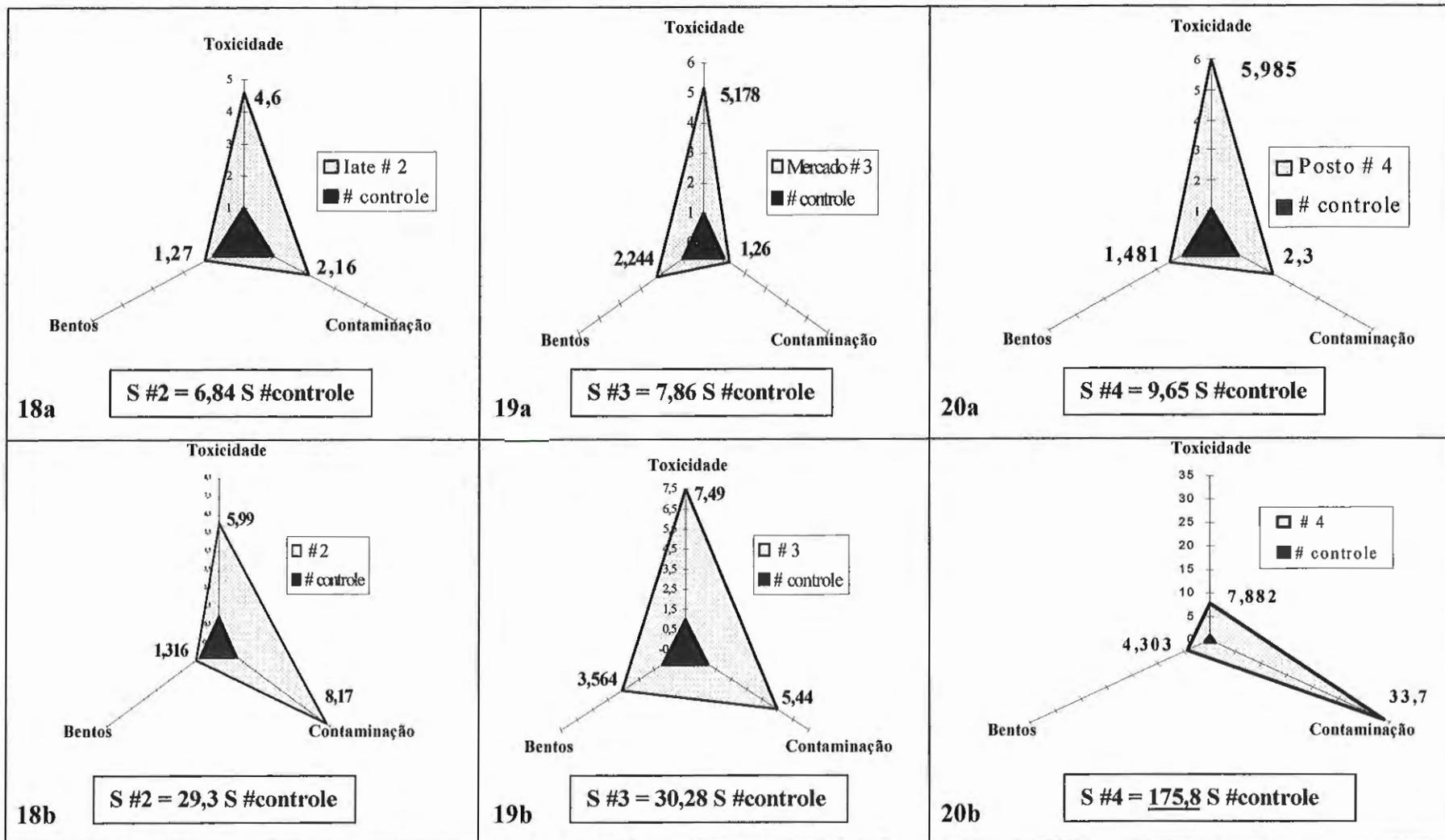
17 c

Granulometria Verão / 1998

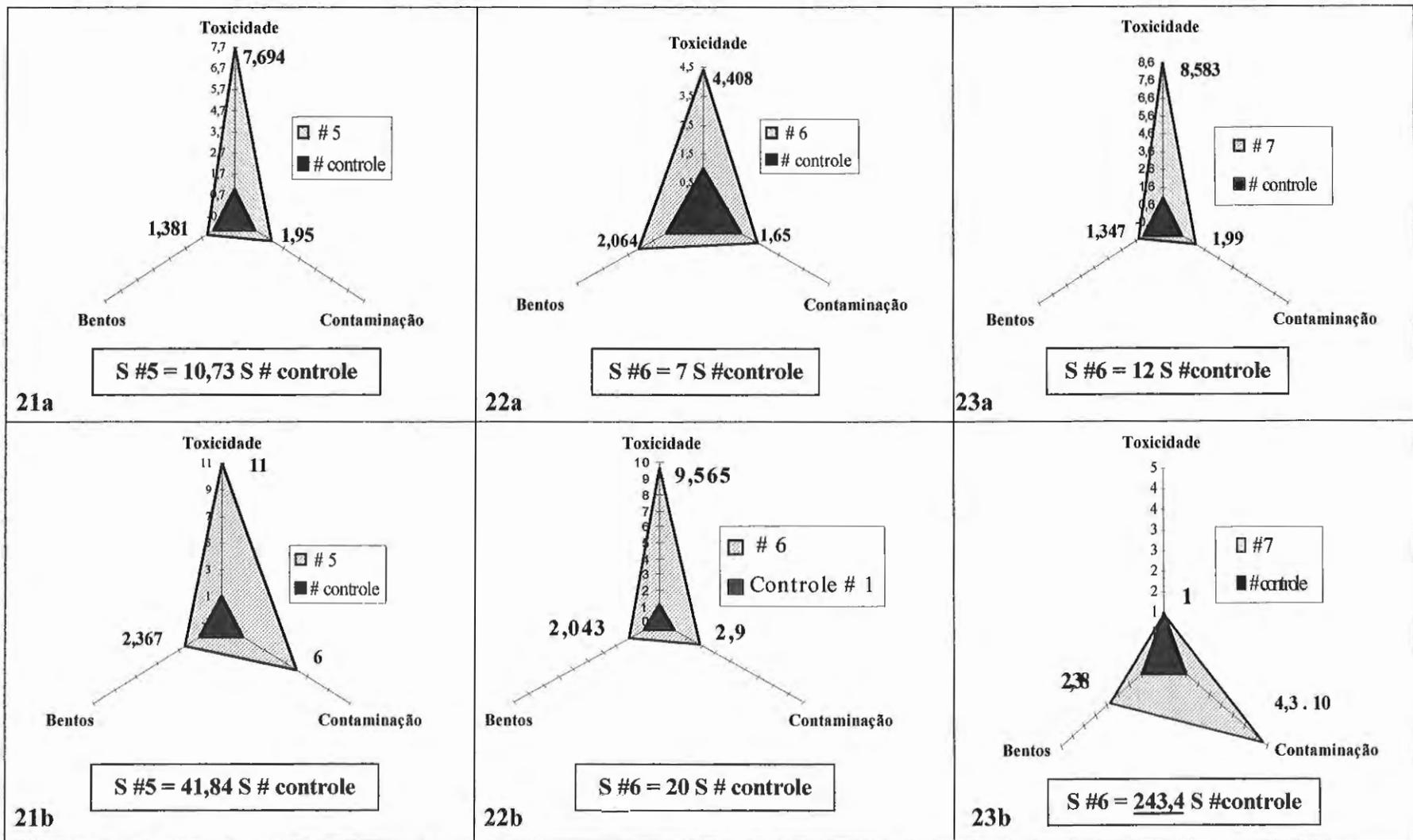


17 d

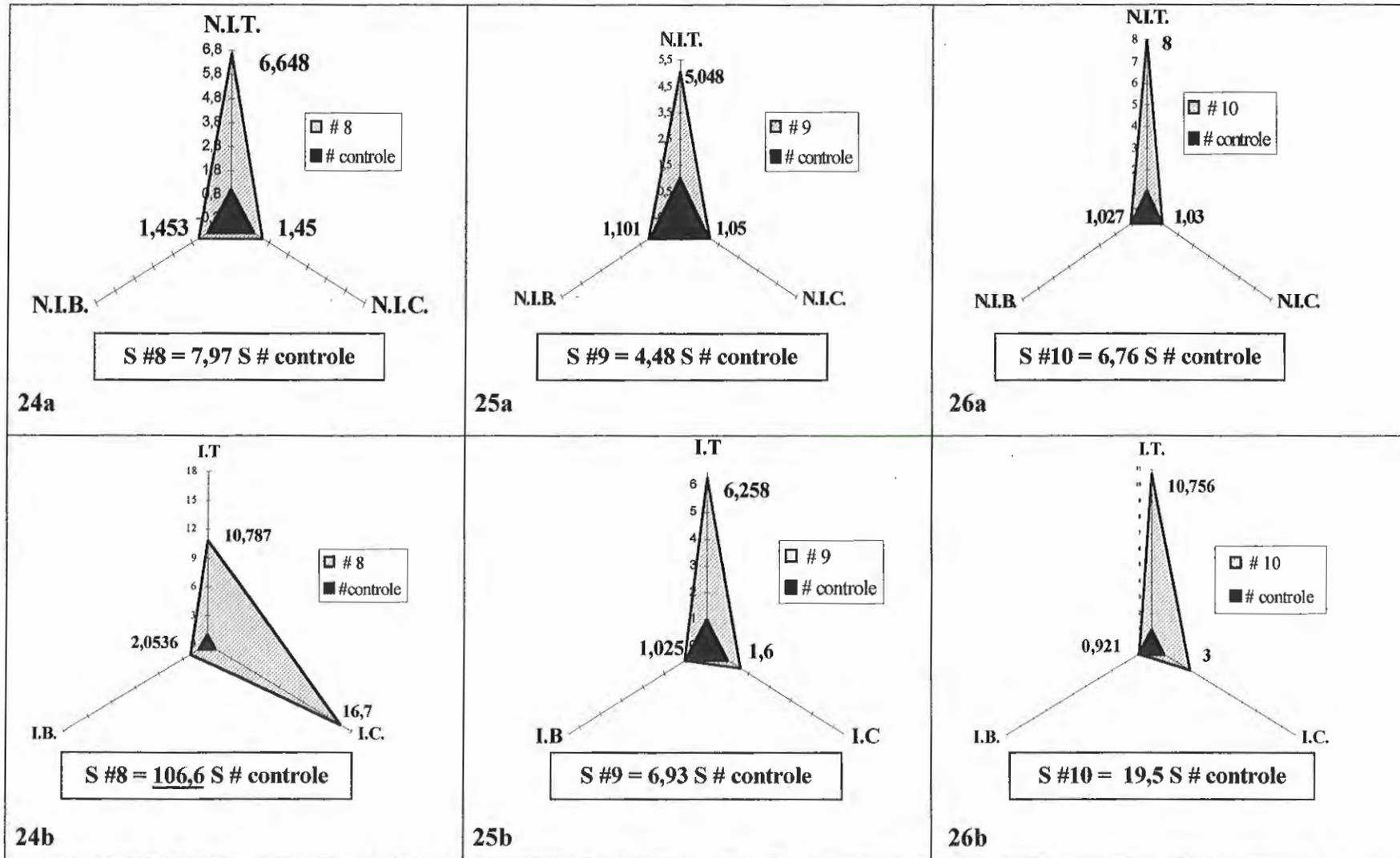
FIGURAS 17a, b, c, d: Granulometria dos sedimentos coletados no Estuário da Lagoa dos Patos entre o Inverno de 1997 e o Verão de 1998



**FIGURAS 18a – 20b:** Representação gráfica da Triáde de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, obtida pelo método de DelVALS *et al* (1996) (FIGURAS 18, 19 e 20a) e por LONG & CHAPMAN (1985) (FIGURAS 18, 19 e 20b)



**FIGURAS 21a – 23b:** Representação gráfica da Triade de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, obtida pelo método de DelVALS *et al* (1996) (FIGURAS 21, 22 e 23a) e por LONG & CHAPMAN (1985) (FIGURAS 21, 22 e 23b)



**FIGURAS 24a – 26b:** Representação gráfica da Triade de Qualidade de Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, obtida pelo método de DelVALS *et al* (1996) (FIGURAS 24, 25 e 26a) e por LONG & CHAPMAN (1985) (FIGURAS 24, 25 e 26b)