

## DISTRIBUIÇÃO DE NUTRIENTES DISSOLVIDOS E CLOROFILA-*a* NO ESTUÁRIO DO RIO CACHOEIRA, NORDESTE DO BRASIL

MARCELO FRIEDERICH LANDIM DE SOUZA<sup>1,4</sup>, GILMARA FERNANDES EÇA<sup>1</sup>, MARIA APARECIDA MACEDO SILVA<sup>1</sup>, FÁBIO ALAN CARQUEIJA AMORIM<sup>2</sup>, IVON PINHEIRO LÔBO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Santa Cruz, Laboratório de Oceanografia Química, Programa de Pós-Graduação em Sistemas Aquáticos Tropicais, Rod. Ilhéus-Itabuna, km 16, Salobrinho, 45650-000, Bahia, Brasil. <sup>2</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Av. Jose Seabra s/n, 40805-100 - Barreiras, BA – Brasil. <sup>3</sup>Faculdade do Sul, Av. J. S. Pinheiro, 1600, Bairro Lomanto, Itabuna, <sup>4</sup>marland@uol.com.br;

### RESUMO

Nutrientes inorgânicos dissolvidos, nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT), clorofila-*a* e salinidade foram analisados no estuário do Rio Cachoeira antes e depois da operação de uma estação de tratamento de esgoto (ETE). As concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos apresentaram grande variação, com valores desde abaixo do limite de detecção a  $> 45 \mu\text{M}$  para silicato,  $> 30$  para o nitrogênio amoniacal e  $> 28 \mu\text{M}$  para o nitrito. As concentrações de nitrato foram baixas. A clorofila-*a* variou desde abaixo do limite de detecção a  $> 60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . A razão molar de nitrogênio e fósforo inorgânico dissolvido (NID:PID) foi maior que a de Redfield (N:P = 16:1) antes e depois da operação da ETE, decrescendo nos meses seguintes. A razão média SiD:NID foram  $< 1:1$ . A SiD:PID foi geralmente  $< 16:1$ , indicando que o silicato pode estar limitando a produtividade primária. As concentrações de NT foram altas (56,6 - 310  $\mu\text{M}$ ). O PT variou de 2,07 a 3,54  $\mu\text{M}$ . As concentrações de nutrientes e clorofila-*a* encontradas neste estudo são características de ecossistemas eutrofizados. A ETE e outras fontes pontuais contribuem com uma elevada carga de nutrientes para este estuário, levando a eutrofização desse sistema.

**PALAVRAS-CHAVE:** nutrientes, razão molar, clorofila-*a*, esgotos, eutrofização.

### ABSTRACT

#### Dissolved nutrients and chlorophyll-*a* in the estuary of river Cachoeira, northern Brazil

Dissolved inorganic nutrients, total nitrogen (TN) and phosphorus (TP), chlorophyll and salinity were analyzed in the estuary of River Cachoeira, before and after the operation of a sewage treatment plant (STP). The concentrations of dissolved inorganic nutrients presented great variation, with values from below the detection limit to  $> 45 \mu\text{M}$  for silicate,  $> 30 \mu\text{M}$  for the ammonium and  $> 28 \mu\text{M}$  for nitrite. The concentrations of nitrate were low. The chlorophyll varied from below the detection limit up to  $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The molar ratio of dissolved inorganic nitrogen to phosphorus (DIN:DIP) was higher than Redfield (N:P = 16:1) before the ETE operation, decreasing for lower ratios in the following months. The mean DSi:DIN was lower than 1:1. DSi:DIP was  $< 16:1$ , generally, indicating that silicate may be limiting the primary productivity. The concentrations of TN were high (56.6 - 310  $\mu\text{M}$ ). TP varied from 2.07 to 3.54. The concentrations of nutrients and chlorophyll found in this study are characteristics of eutrophic ecosystems. The STP and others sources contribute with an elevated load of nutrients for this estuary, and can contribute for the eutrophication of the system.

**KEY-WORDS:** nutrients, molar ratio, chlorophyll, sewage, eutrophication.

## INTRODUÇÃO

Os estuários são ecossistemas sujeitos a intensas forças físicas como oscilação da maré e descarga de água doce. As interações entre processos físicos e biológicos podem frequentemente produzir grande variabilidade temporal e espacial (Officer & Lynch, 1981), definindo a composição de comunidades biológicas, a natureza e a intensidade dos processos biogeoquímicos.

Esses ecossistemas apresentam expressiva importância para a humanidade, uma vez que cidades e portos são abrigados próximos a estes corpos de água, além de serem utilizados para recreação, navegação, pesca e aquicultura. No entanto, essas águas recebem grande carga de esgotos domésticos e industriais. Isto adiciona ao sistema grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes dissolvidos e acelera o processo de eutrofização. Os mangues também contribuem com uma carga adicional de matéria

orgânica, cuja decomposição tem algum efeito na eutrofização. De forma inversa, os processos biogeoquímicos que ocorrem dentro dos mangues fazem com que essas áreas atuem absorvendo o excesso de nutrientes, reduzindo os impactos antropogênicos (Machiwa, 1998; Souza, 1999).

O enriquecimento orgânico altera os ciclos biogeoquímicos e leva a uma perda de qualidade de água. Em etapas avançadas, ocorre morte de peixes, especialmente de espécies valiosas. A produção pesqueira de águas litorais adjacentes é frequentemente diminuída.

O estuário do Rio Cachoeira está localizado no sul da Bahia ( $14^{\circ} 46' \text{ S}$  a  $39^{\circ} 05' \text{ W}$ , e  $14^{\circ} 50' \text{ S}$  a  $39^{\circ} 01' \text{ W}$ ; Fig. 1). A área estuarina possui aproximadamente  $16 \text{ km}^2$ , com cerca de  $13 \text{ km}^2$  de manguezal. A temperatura média anual em Ilhéus é  $24,6^{\circ}\text{C}$ , com precipitação anual de 1500 mm em Itabuna e 2000 mm em Ilhéus. A média anual da descarga pluvial é  $24,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  com recordes

históricos de  $0,2$  e  $1.460 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Bahia, 2001). Este sistema recebe efluentes domésticos e industriais da cidade de Ilhéus e entrada direta de matéria orgânica

e nutrientes inorgânicos da cidade de Itabuna, através da entrada fluvial do Rio Cachoeira.

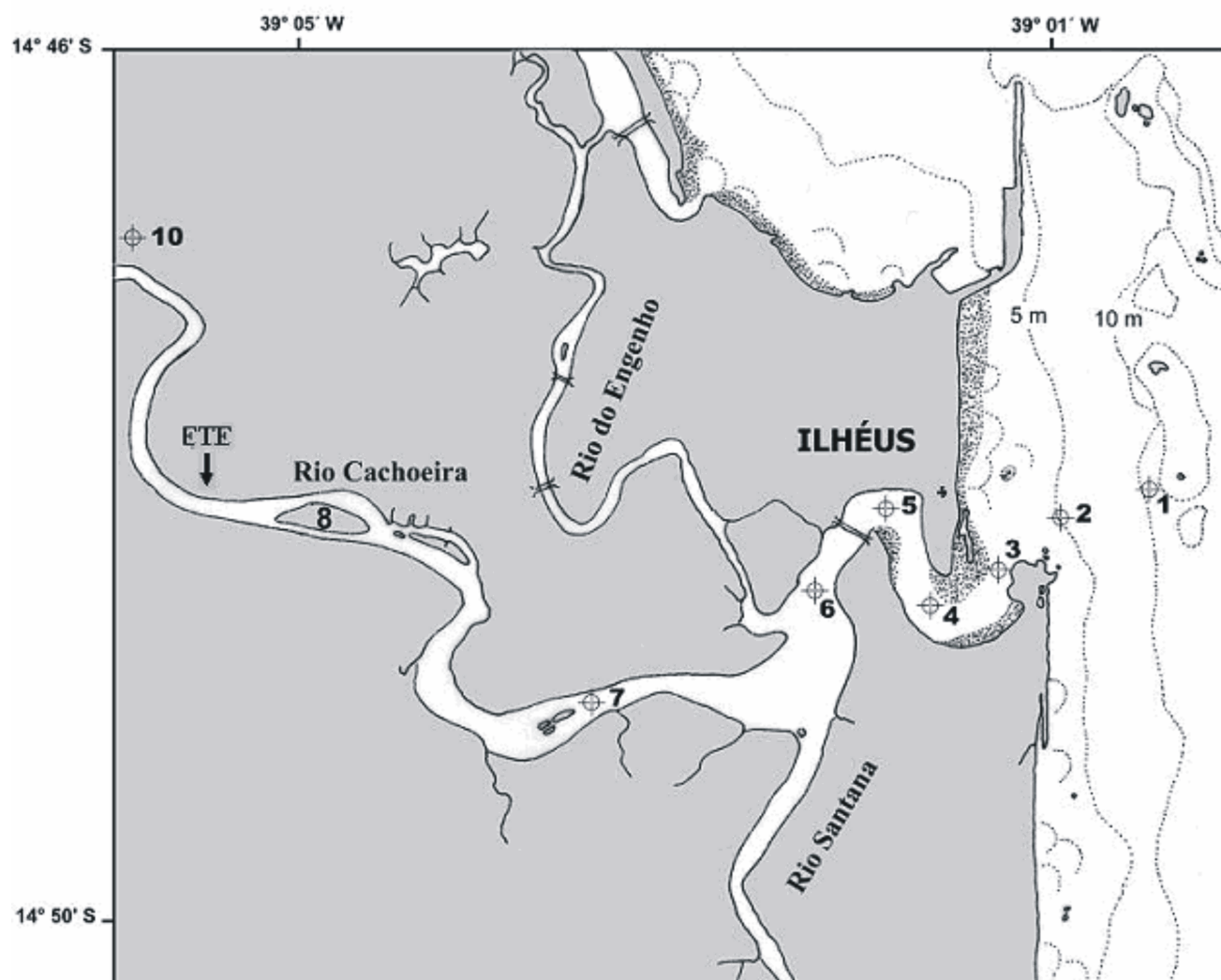


FIGURA 1 – Localização das estações de amostragem ao longo do estuário do Rio Cachoeira.

Em setembro de 2000 a estação de tratamento de esgoto (ETE) entrou em operação. Esta estação faz o tratamento primário de parte do esgoto da cidade de Ilhéus, e seu efluente é despejado na porção superior do estuário. Fidelman (2005) relata a deposição de esgotos não tratados e despejos sólidos no manguezal e ao longo do estuário do Rio Cachoeira. Pinho (2001) menciona que o Rio Cachoeira recebe grande carga orgânica, causando a eutrofização no rio e na porção mais interna do estuário. Muitos sistemas estuarinos da região nordeste recebem entre outras fontes poluidoras,

efluentes domésticos e industriais através de estação de tratamento e fontes não pontuais com elevada carga de matéria orgânica e inorgânica (Feitosa et al., 1999, Koenig et al., 2002 e Marins et al., 2007).

Este estudo teve o objetivo de descrever a distribuição das concentrações de nutrientes inorgânicos e orgânicos e clorofila-*a* no estuário do Rio Cachoeira, antes e depois do início da operação da estação de tratamento de esgotos de Ilhéus.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Amostragem

As campanhas de amostragem foram realizadas ao longo do eixo principal do estuário nos meses de fevereiro e setembro de 2000, e em fevereiro, maio e agosto de 2001. Em fevereiro de 2001 foram coletadas apenas amostras para analisar clorofila-*a*. Amostras de água foram coletadas nas profundidades de 0,5 m (subsuperfície), metade da coluna de água e 1,0 m acima do fundo. A cobertura espacial da amostragem foi determinada pelo tipo de embarcação disponível (calado), e o número de estações coletadas variou entre 6 (maio de 2001) e 10 (setembro de 2000). Uma cobertura mais ampla do gradiente estuarino só foi possível nas campanhas de fevereiro e setembro de 2000. A temperatura, pH e salinidade foram medidos em campo, com medidor digital Horiba U-10.

As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno lavados previamente com HCl 1:1, água destilada e posteriormente rinsadas com amostras com a própria amostra. Os frascos foram armazenados em gelo no escuro durante o transporte até o laboratório. As amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro Whatmann GF/C de 47 mm de diâmetro. O filtrado foi congelado para determinação de nutrientes inorgânicos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). As concentrações de silicato dissolvido (SiD) foram determinadas a partir de setembro de 2000. Em fevereiro de 2000 amostras não filtradas foram

reservadas para análise de nitrogênio e fósforo total (NT e PT). Amostras para a determinação de clorofila-*a* foram coletadas em fevereiro e agosto de 2001, e filtradas em filtros de fibra de vidro de 25 mm de diâmetro.

### Análises Químicas

Os nutrientes inorgânicos dissolvidos (amônio, nitrato, nitrito e fosfato), NT e PT foram analisados de acordo com os métodos espectrofotométricos descritos em Grasshoff et al. (1983). O silicato foi analisado segundo método de Carmouze (1994). Amostras para a determinação da concentração de clorofila-*a* foram analisadas de acordo com o método espectrofotométrico de Parsons et al. (1984).

## RESULTADOS

### Variação temporal das propriedades da água

A salinidade média das estações (3 – 8) amostradas no estuário foi alta em setembro de 2000 ( $29,4 \pm 11,5$ ), maio de 2001 ( $32,2 \pm 5,00$ ) e agosto de 2001 ( $33,8 \pm 4,32$ ), exceto em fevereiro de 2000 ( $20,3 \pm 11,4$ ). A campanha de setembro também apresentou um alto desvio-padrão e grande variação de salinidade, com salinidade média próxima a salinidade marinha (Fig. 2). As águas estuarinas foram alcalinas, com pH variando de 8,3 – 8,7. Estes valores foram próximos aos da água do mar (8,5 – 8,6) mesmo na estação fluvial (8,7 – 9,0).

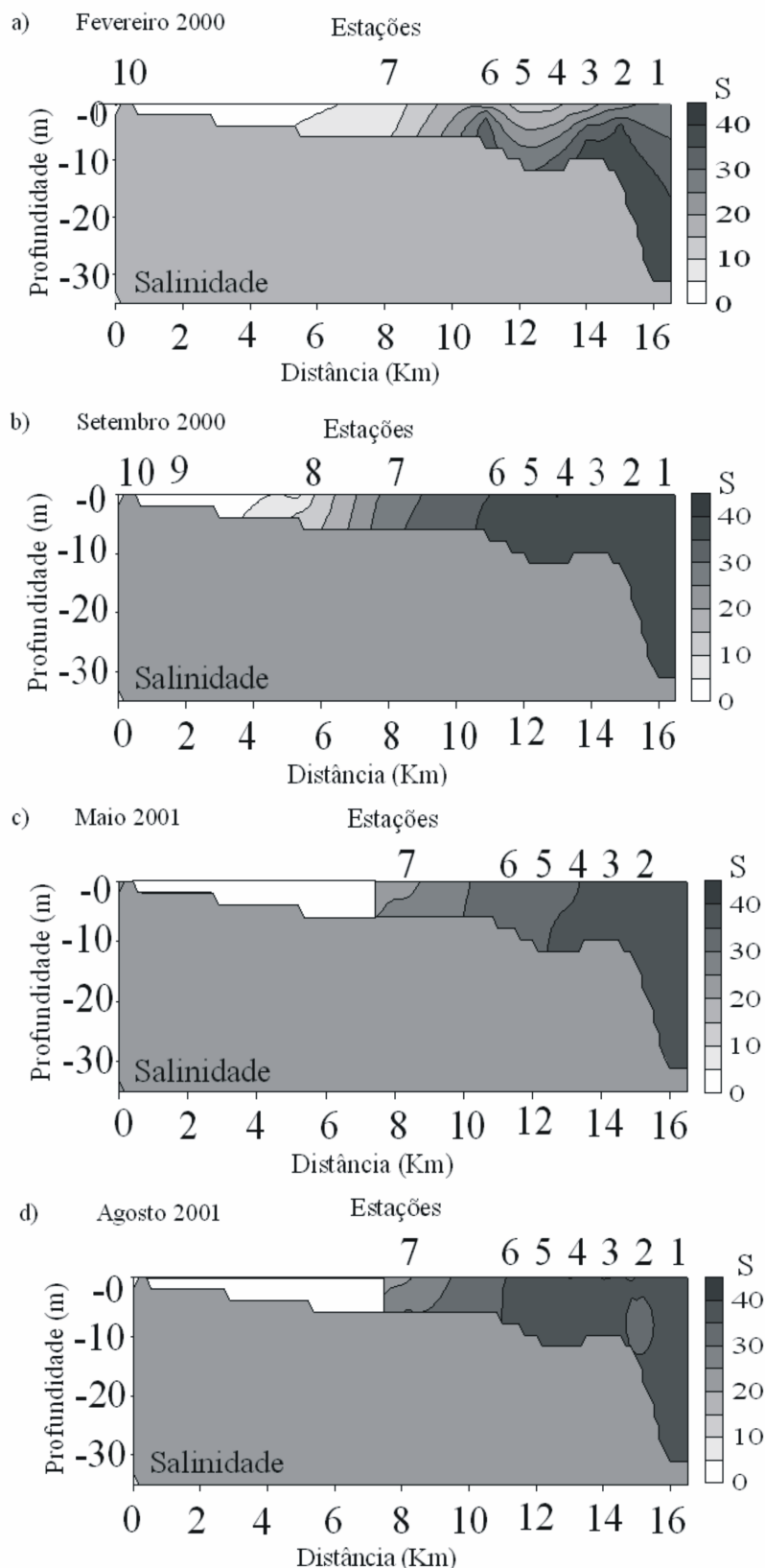


FIGURA 2 – Mapa de contorno da salinidade ao longo do estuário do Rio Cachoeira em (a) fevereiro e (b) setembro de 2000, (c) maio e (d) agosto de 2001. A área em branco nas figuras de maio e agosto de 2001, na distância 0 – 7 km, refere-se à ausência de dados nesta seção do estuário.

A concentração de nutrientes inorgânicos dissolvidos no estuário apresentou grande variação (Figs. 3, 4 e 5). No período de estudo, as concentrações de silicato oscilaram desde abaixo do limite de detecção (< l.d.) a  $45 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Estas elevadas concentrações foram registradas apenas nas estações 7 e 8 em setembro, enquanto valores mais baixos foram observados em grande parte do estuário. Concentrações de fosfato aumentaram a partir de fevereiro de 2000, com valores médios entre  $0,06$  e  $3,50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . As maiores concentrações de nitrogênio amoniacal e desvios-padrão foram encontradas em fevereiro e setembro de 2000, com valores variando de inferiores ao limite de detecção a superiores a  $30,2$  e  $54,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , respectivamente. Porém, estes valores são principalmente devido às

amostras de superfície da estação 5 e 8, respectivamente. Valores mais baixos que  $4 \mu\text{mol.L}^{-1}$  foram encontradas ao longo do estuário (Fig. 4). Concentrações médias de nitrogênio amoniacal foram mais baixas e não excederam cerca de  $7 \mu\text{mol.L}^{-1}$  durante as amostragens subsequentes. As concentrações de nitrito foram mais elevadas em maio de 2001, alcançando valores maiores que  $28 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Concentrações de nitrito e nitrogênio amoniacal inferiores ao limite de detecção foram encontradas somente em fevereiro e setembro de 2000. Para o nitrato também foram observadas concentrações médias e máximas nesses meses, com valores mais baixos nas amostragens de maio e agosto de 2001.

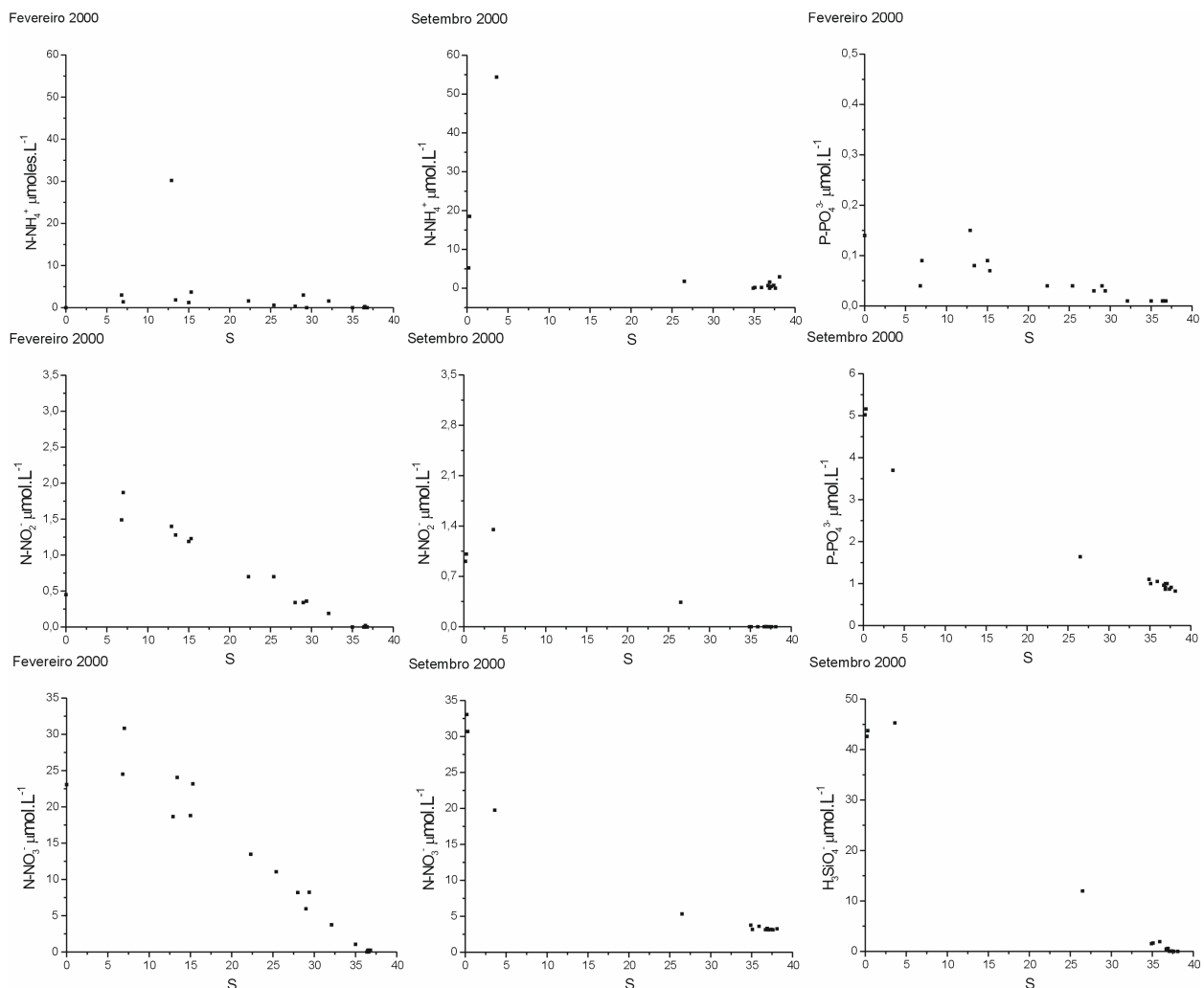


FIGURA 3 – Diagrama de mistura das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos ao longo do estuário do Rio Cachoeira, em fevereiro e setembro de 2000. Observe as diferenças na escala.

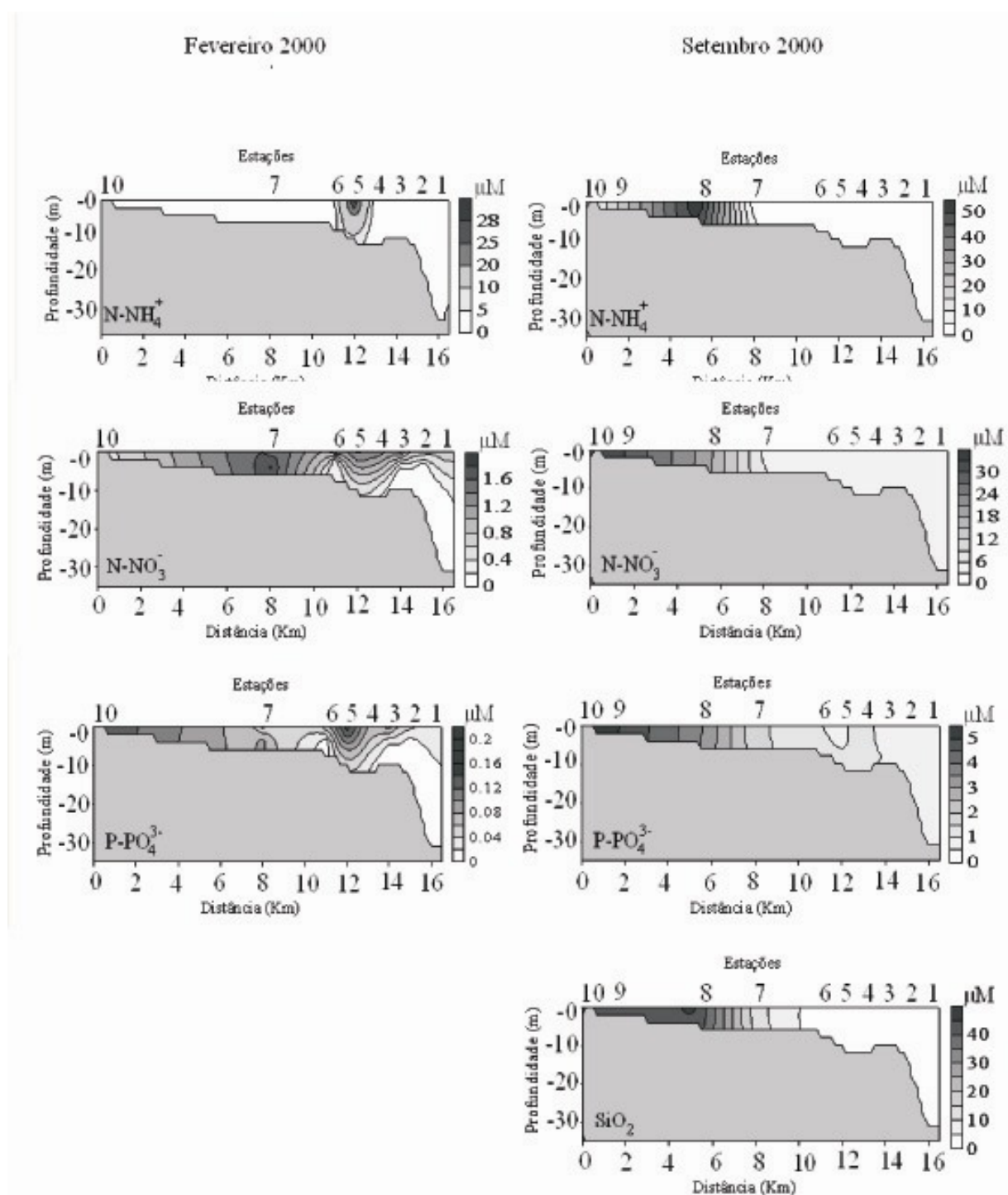


FIGURA 4 – Mapa de contorno das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos ao longo do estuário do Rio Cachoeira, em fevereiro e setembro e 2000. Observe a diferença na escala.

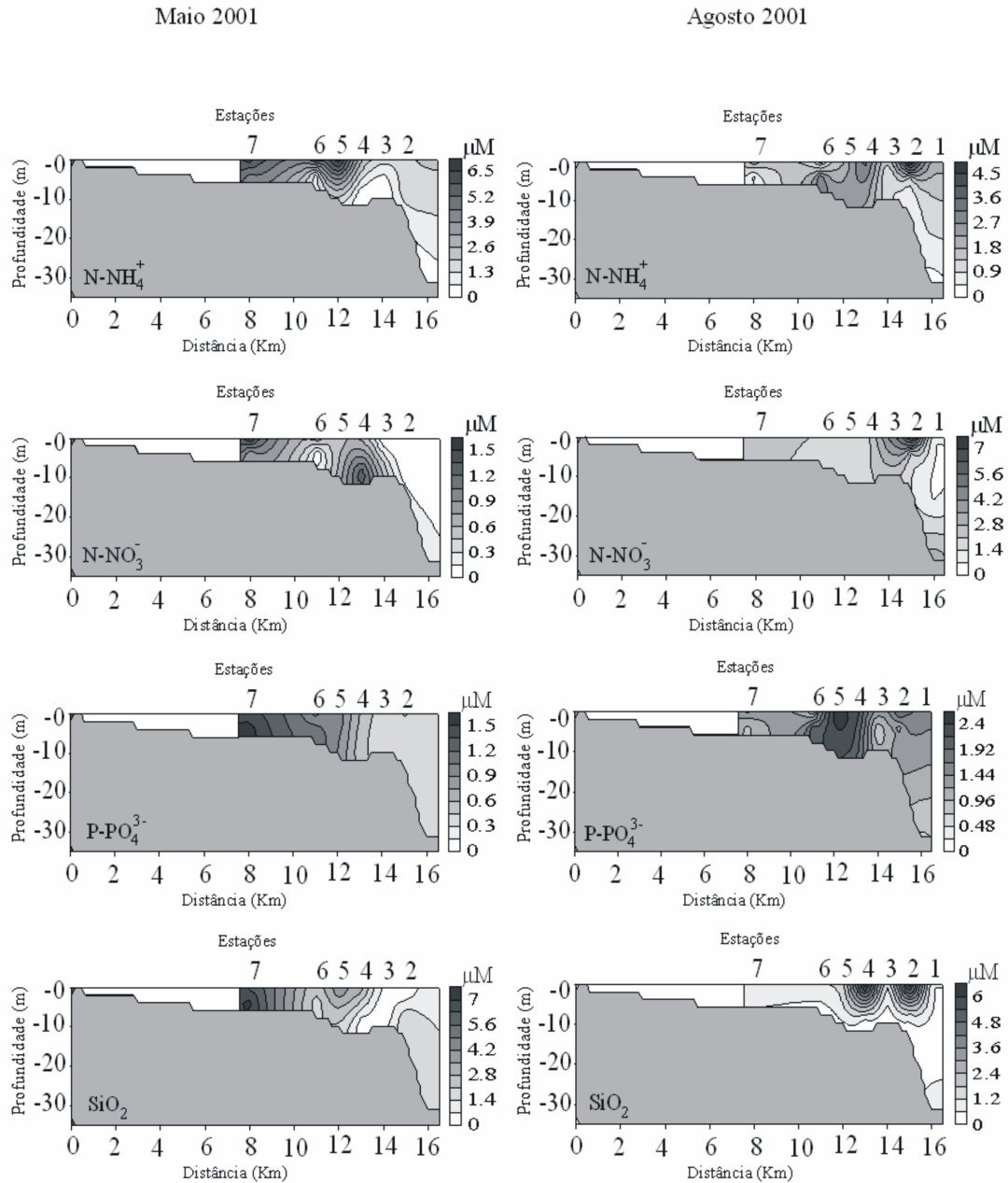


FIGURA 5 – Mapa de contorno das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos ao longo do estuário do Rio Cachoeira, em maio e agosto de 2001. Observe a diferença na escala. A área em branco nas figuras, na distância 0 – 7 km, refere-se à ausência de dados nesta seção do estuário.

A razão molar NID:PID foi elevada na campanha de fevereiro de 2000, decrescendo a valores médios abaixo da razão de Redfield (16N:1P) nas amostragens posteriores. Uma exceção ocorreu em agosto de 2001, quando todas as amostras apresentaram NID:PID bem abaixo da razão de Redfield, com grandes desvios. As razões obtidas em setembro de 2000 e maio de 2001 variaram desde valores mais baixos a maiores que os de Redfield. As razões médias SiD:NID foram inferiores a 1:1,

geralmente, com valores oscilando desde próximo a zero até cerca de 2:1. A SiD:PID foi baixa nas três amostragens, com valores mais altos em setembro de 2000 e maio de 2001 (Tabs. 1 e 2).

TABELA 1 – Média (méd) e desvio padrão (d.p.) da salinidade, concentração de nutrientes ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) e razões molares ao longo da zona estuarina em fevereiro e setembro de 2000. Área: Costeira = estações 1 – 2; estuário externo = estações 3 – 6; estuário interno = estações 7 – 9; Fluvial = estação 10. < l.d. = concentrações abaixo do limite de detecção.

Area		S	SiD	PID	NID	NT	PT	NID: PID	SiD: NID	SiD: PID	NT:PT
fev/2000											
Costeira	med ± d.p.	32,3 ± 6,6	-	0,02 ± 0,02	4,81 ± 7,25	73,5 ± 21,5	2,26 ± 0,26	135 ± 169	-	-	31,9 ± 5,48
	min-max	22,3 – 36,8	-	0,01 – 0,04	< l.d. – 15,8	56,6 – 103	2,07 – 2,67	2,10 – 367	-	-	27,3 – 39,4
	n	6	-	6	6	6	6	6	-	-	6
E. externo	med ± d.p.	22,0 ± 9,03	-	0,06 ± 0,05	17,8 ± 15,5	138 ± 58,0	2,73 ± 0,36	379 ± 281	-	-	49,3 ± 14,1
	min-max	12,9 – 35,0	-	0,01 – 0,15	1,06 – 50,3	77,6 – 242	2,36 – 3,24	211 – 1104	-	-	32,9 – 74,8
	n	8	-	7	8	8	8	7	-	-	8
E. interno	med ± d.p.	6,90 ± 0,14	-	0,06 ± 0,04	31,5 ± 3,60	169 ± 30,6	3,26 ± 0,40	594 ± 299	-	-	51,5 ± 30,7
	min-max	6,8 – 7,0	-	0,04 – 0,09	29,0 – 34,1	147 – 190	2,98 – 3,54	383 – 805	-	-	49,4 – 53,7
	n	2	-	1	2	2	2	1	-	-	2
Fluvial	n = 1	8,70	-	0,14	23,5	310	2,62	168	-	-	118
set/2000											
Costeira	med ± d.p.	37,4 ± 0,51	0,28 ± 0,24	0,88 ± 0,04	4,57 ± 1,15	-	-	5,26 ± 1,52	0,03 ± 0,05	0,37 ± 0,38	-
	min-max	36,9 – 38,1	0,09 – 0,56	0,82 – 0,91	3,12 – 6,20	-	-	3,43 – 7,56	< l.d. – 0,12	0,10 – 0,64	-
	n	5	5	5	5	-	-	5	5	5	-
E. externo	med ± d.p.	36,2 ± 0,92	0,96 ± 0,73	1,00 ± 0,07	3,54 ± 0,26	-	-	3,56 ± 0,27	0,27 ± 0,20	0,94 ± 0,68	-
	min-max	34,9 – 37,1	0,02 – 1,93	0,87 – 1,10	3,18 – 3,82	-	-	3,18 – 3,98	0,01 – 0,51	0,02 – 1,84	-
	n	7	7	7	7	-	-	7	7	7	-
E. interno	med ± d.p.	14,1 ± 13,0	33,7 ± 18,8	3,50 ± 1,77	44,4 ± 34,4	-	-	11,6 ± 8,09	1,03 ± 0,52	9,34 ± 2,58	-
	min-max	0,30 – 28,7	12,0 – 45,3	1,64 – 5,16	7,44 – 75,5	-	-	4,54 – 20,4	0,60 – 1,61	7,30 – 12,2	-
	n	5	3	3	3	-	-	3	3	3	-
Fluvial	n = 1	0,20	42,6	5,02	39,2	-	-	7,80	1,09	8,49	-

Tabela 2 – Média (med) e desvio padrão (d.p.) da salinidade, concentração de nutrientes ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) e razões molares ao longo da zona estuarina em maio e agosto de 2001. Área: Costeira = estações 1 – 2; estuário externo = estações 3 – 6; estuário interno = estação 7. < l.d. = concentrações abaixo do limite de detecção.

Area		S	SiD	PID	NID	Chl-a	NID: PID	SiD:NID	SiD: PID
maí/2001									
Costeira	med ± d.p.	36,3	2,15	0,40 ± 0,09	1,86 ± 0,06	-	4,82 ± 0,98	0,59 ± 0,84	3,26 ± 4,61
	min-max	-	-	0,33 – 0,46	1,82 – 1,90	-	4,13 – 5,52	< l.d. – 1,18	< l.d. – 6,52
	n	1	1	2	2	-	2	2	2
E. externo	med ± d.p.	34,4 ± 1,49	1,65 ± 1,43	0,69 ± 0,29	6,73 ± 10,2	-	10,4 ± 17,4	0,40 ± 0,31	2,18 ± 1,69
	min-max	32,5 – 36,5	0,15 – 4,07	0,37 – 1,15	0,72 – 31,28	-	1,41 – 53,0	0,10 – 1,10	0,39 – 5,19
	n	8	8	8	8	-	8	8	8
E. interno	med ± d.p.	23,3 ± 3,75	6,67 ± 0,81	1,48 ± 0,16	7,08 ± 1,68	-	4,87 ± 1,64	0,98 ± 0,35	4,50 ± 0,07
	min-max	20,7 – 26,0	6,10 – 7,24	1,37 – 1,59	5,89 – 8,26	-	3,70 – 6,03	0,74 – 1,23	4,45 – 4,55
	n	2	2	2	2	-	2	2	2
Fluvial	n = 0	-	-	-	-	-	-	-	-
ago/2001									
Costeira	med ± d.p.	35,2 ± 0,84	1,76 ± 2,78	1,26 ± 0,47	4,70 ± 4,74	12,6 ± 6,45	3,65 ± 2,53	0,35 ± 0,36	1,19 ± 1,46
	min-max	34,0 – 36,0	< l.d. – 6,65	0,67 – 1,93	1,01 – 12,94	6,24 – 22,0	0,69 – 6,70	< l.d. – 0,87	< l.d. – 3,45
	n	5	5	5	5	5	5	5	5
E. externo	med ± d.p.	35,6 ± 0,70	1,19 ± 2,11	1,52 ± 0,70	3,13 ± 2,02	23,8 ± 10,6	2,20 ± 1,69	0,26 ± 0,39	0,59 ± 0,90
	min-max	35,0 – 37,0	< l.d. – 6,66	0,72 – 2,46	0,40 – 6,14	< l.d. – 39,4	0,56 – 5,41	< l.d. – 1,17	< l.d. – 2,86
	n	9	9	9	9	9	9	9	9
E. interno	med ± d.p.	26,0 ± 5,70	0,42 ± 0,59	1,20 ± 0,43	1,49 ± 1,21	25,3 ± 4,84	1,13 ± 0,60	0,18 ± 0,25	0,28 ± 0,39
	min-max	22,0 – 30,0	< l.d. – 0,84	0,89 – 1,50	0,63 – 2,34	21,9 – 28,8	0,71 – 1,56	< l.d. – 0,36	< l.d. – 0,56
	n	2	2	2	2	2	2	2	-
Fluvial	n = 0	-	-	-	-	-	-	-	-



## Distribuição espacial das propriedades da água

O estuário externo (estações 3- 6) permaneceu bem misturado e com elevada salinidade em setembro de 2000, maio e agosto de 2001. Durante essas amostragens, uma grande extensão desta porção do estuário exibiu distribuição homogênea da salinidade e variaram de 33 a 37. A média da salinidade no estuário externo foi próxima as da região costeira (estações 1-2) em fevereiro de 2000, e em maio e agosto de 2001 (Tabs. 1 e 2). No estuário interno (estações 7-9) a média da salinidade foi mais baixa em fevereiro de 2000 ( $6,9 \pm 0,14$ ). A intrusão do sal alcançou grande extensão do estuário, o qual exibiu um gradiente pouco acentuado de salinidade. A maior parte da mistura com água doce ocorreu no canal mais estreito cerca de 7 Km, acima da estação 7.

A razão molar NID:PID aumentou das estações costeiras para o estuário interno em fevereiro de 2000, e decresceu em agosto de 2001. A estação fluvial foi similar à da água costeira. As razões médias foram fortemente influenciadas por elevados valores observados em fevereiro. As razões molares SiD:NID e SiD:PID aumentaram desde as estações costeiras em direção à estação fluvial (Tabs. 1 e 2), exceto em agosto de 2001.

Foram feitos diagramas de mistura com os dados das campanhas de fevereiro e setembro de 2000. Em fevereiro, o nitrogênio amoniacal não exibiu nenhuma tendência, porém ocorreu um pico de concentração  $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$  em salinidade 13, na estação 5. Nitrito e nitrato mostraram decréscimo linear em direção ao mar, exceto para concentrações baixas na água doce. O fosfato decresceu exponencialmente em direção ao mar (Fig. 3).

Em setembro o nitrogênio amoniacal apresentou um aumento da concentração fluvial até a estação 8, próximo a ETE, onde foi observado o valor mais elevado do estuário (Fig. 4). O nitrogênio amoniacal, nitrito e o silicato (Fig. 3) apresentaram um aumento da concentração entre salinidade 0 e 4,5, decrescendo exponencialmente em direção ao mar. Já as concentrações de nitrato e o fosfato mostraram uma diminuição exponencial desde a água doce à salinidade 37 (Fig. 3).

As maiores concentrações de NT e PT também foram observadas na porção interna do estuário e num

ponto no estuário externo, próximo à ponte e ao antigo porto de Ilhéus (Fig.6). As concentrações de NT foram altas, e variaram de  $56,6$  a  $310 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , desde a zona costeira até a estação fluvial. O PT variou de  $2,07$  a  $3,54 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . As razões molares mínimas e máximas foram de 27 e 75, respectivamente (Tab. 1).

Os mapas de contorno da salinidade (Fig. 2) descrevem melhor a elevada extensão da intrusão de sal no estuário interno em setembro, comparado com fevereiro de 2000. Em fevereiro pode ser notada uma forte estratificação no estuário interno, com salinidades mais baixas na superfície estendendo-se até águas costeiras.

## Clorofila-a

Em fevereiro de 2001, as maiores concentrações de clorofila-a foram observadas no estuário externo nas estações 3, 4 e 5, onde alcançou valores próximos de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ . As estações marinha apresentaram concentrações próximas de  $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O estuário interno apresentou as maiores concentrações, aproximadamente  $42 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Em agosto de 2001, as concentrações observadas nas estações marinhas foram mais elevadas, alcançando praticamente o dobro das concentrações de fevereiro. Na porção externa e interna do estuário, as concentrações foram mais homogêneas (exceto na superfície da estação 3, onde a concentração foi inferior ao limite de detecção), e inferiores a fevereiro (Fig. 7).

## DISCUSSÃO

A salinidade média observada no estuário externo entre setembro de 2000 a agosto de 2001 evidencia a forte influência marinha nesta seção. O gradiente de salinidade e a marcada estratificação ao longo do estuário em fevereiro (Fig. 2) denotam expressiva entrada de água doce neste mês. O processo físico resultante do pulso de água doce em estuários é tipicamente a estratificação salina (Scharler & Baird, 2000). Em eventos episódicos de elevada descarga há uma menor intrusão de sal. Estes eventos não foram observados durante estas campanhas, nas quais a descarga mensal média ficou abaixo de  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Souza, 2005). A salinidade alcançou zero na água de superfície na boca do

estuário durante um episódio de cheia em 2004 (Silva, 2007). Resultados do balanço de água para fevereiro de 2000 refletem as condições de recuperação do estuário em resposta a um episódio de cheia que ocorreu cerca de 15 dias antes (25 de janeiro) quando a descarga alcançou  $222 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Souza, 2005). Esse evento provocou uma maior influência sobre áreas costeiras adjacentes, o que é evidenciado pela distribuição da salinidade e de nutrientes nesta campanha (Fig. 4).

A diluição da água do mar pode ser a principal responsável pela redução na concentração de nutrientes observada ao longo do *continuum* rio-estuário-mar (Scharler & Baird, 2000). Outros fatores que podem explicar esse decréscimo de nutrientes em direção ao mar são o afastamento das fontes de aporte, à medida que se direciona para zona costeira e a remoção por processos não-conservativos.

A baixa concentração de fosfato encontrada em fevereiro de 2000 pode ter sido resultado da intensa lixiviação da bacia de drenagem e exportação pelo estuário, associado com a remoção biogeoquímica do fósforo. A remoção do fosfato da coluna de água pode ser bem explicada pela assimilação biológica, adsorção ao material particulado, floculação e sedimentação (Sanders et al., 1997; Davies e Eyre, 2005). Em fevereiro o fosfato apresentou um perfil que denota a sua gradual remoção (Fig. 2), exceto nas salinidades 6 e 13, nas quais as amostras evidenciam remoção e liberação respectivamente. Esta última coincide com o máximo de nitrogênio amoniacal. A proximidade das diversos dutos de esgoto do centro da cidade, e do canal que drena o Bairro Princesa Isabel (ao lado norte da ponte) podem ser as fontes destas concentrações elevadas. O aumento nas concentrações de fosfato nas campanhas posteriores (Figs. 4 e 5) pode estar relacionado com o fluxo da bacia de drenagem e a um aumento da entrada fluvial, além das entradas antropogênicas diretas no estuário (esgoto tratado e *in natura*).

O tipo de diagrama de mistura observado para o nitrito e nitrato em fevereiro (Fig. 3) pode indicar tanto um abrupto fluxo não conservativo (aporte/nitrificação), como a variabilidade da concentração em água doce, cuja amostragem foi realizada antes do início da campanha na foz do estuário. Em fevereiro e setembro de 2000, as baixas

concentrações de amônio em relação ao nitrato podem ser explicadas localmente pelo processo de nitrificação ou consumo preferencial de amônio pelos produtores primários, especialmente na porção interna do estuário. Contudo, houve diminuição das concentrações de nitrato (nas campanhas de fevereiro e setembro de 2000, e em maio de 2001) e altas concentrações de nitrito (Tab. 1), sugerem a ocorrência da denitrificação. Esta hipótese é corroborada pelos resultados do balanço de massa, o qual resultou em uma diminuição das taxas líquidas de fixação de nitrogênio em uma escala de ecossistema entre fevereiro 2000 e agosto de 2001 (Souza, 2005). A denitrificação pode representar um importante sumidouro de nitrogênio no estuário, já que as concentrações de nitrogênio amoniacal também decresceram, especialmente em maio e agosto 2001. Este processo pode ajudar a regular o excesso deste elemento em ecossistemas aquáticos com suas concentrações elevadas pela ação antropogênica (Pina-Ochoa & Alvarez Cobelas, 2006). Embora considerado um processo estritamente anaeróbico, a ocorrência de denitrificação aeróbica tem sido relatada em sedimentos fluviais e estuarinos (Pattinson et al., 1998; Cartaxana & Lloyd, 1999). Este processo também pode ocorrer em microzonas anaeróbicas dentro de sedimentos com condições aeróbicas. Os poucos resultados obtidos de oxigênio dissolvido em fevereiro de 2000 revelam uma saturação oscilando entre 85 a 92% de saturação na superfície, mas episódios de anoxia no fundo foram registrados em amostragens posteriores (Silva, 2007). Além da denitrificação, a diminuição do nitrato associada ao nitrogênio amoniacal pode ser proveniente da assimilação biológica (Davies e Eyre, 2005). A ausência de resultados de clorofila-*a* para estas campanhas impede a avaliação deste outro processo.

A ausência de dados entre as salinidades 5 – 25 durante a campanha de setembro revela a extensão da intrusão salina no estuário. Apenas as amostras do estuário interno, próximo a entrada de água doce, apresentaram salinidade menor que 25. Apesar desta lacuna, os diagramas de mistura (Fig. 3) sugerem um desvio positivo (adição) da linearidade da concentração de nitrogênio amoniacal, nitrito e silicato, a partir do máximo próximo a ETE, e negativo

(remoção) para o nitrato e fosfato.

As elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (Figs. 4 e 5) podem estar revelando uma diferença na localização de fontes pontuais no estuário. Em fevereiro estas fontes parecem situar-se no estuário externo, enquanto que em setembro apresentam-se no estuário interno. Embora a relação inversa entre os outros nutrientes e salinidade possa

sugerir simplesmente advecção da água, o aumento da concentração de nitrogênio amoniacal (Fig. 3) e de nitrogênio total (Fig. 6) alcançou valores muito superiores aos observados na água de fundo à montante de salinidade correspondente. Em setembro as concentrações máximas de nitrogênio amoniacal situaram-se próximo ao efluente da ETE (Fig. 4).

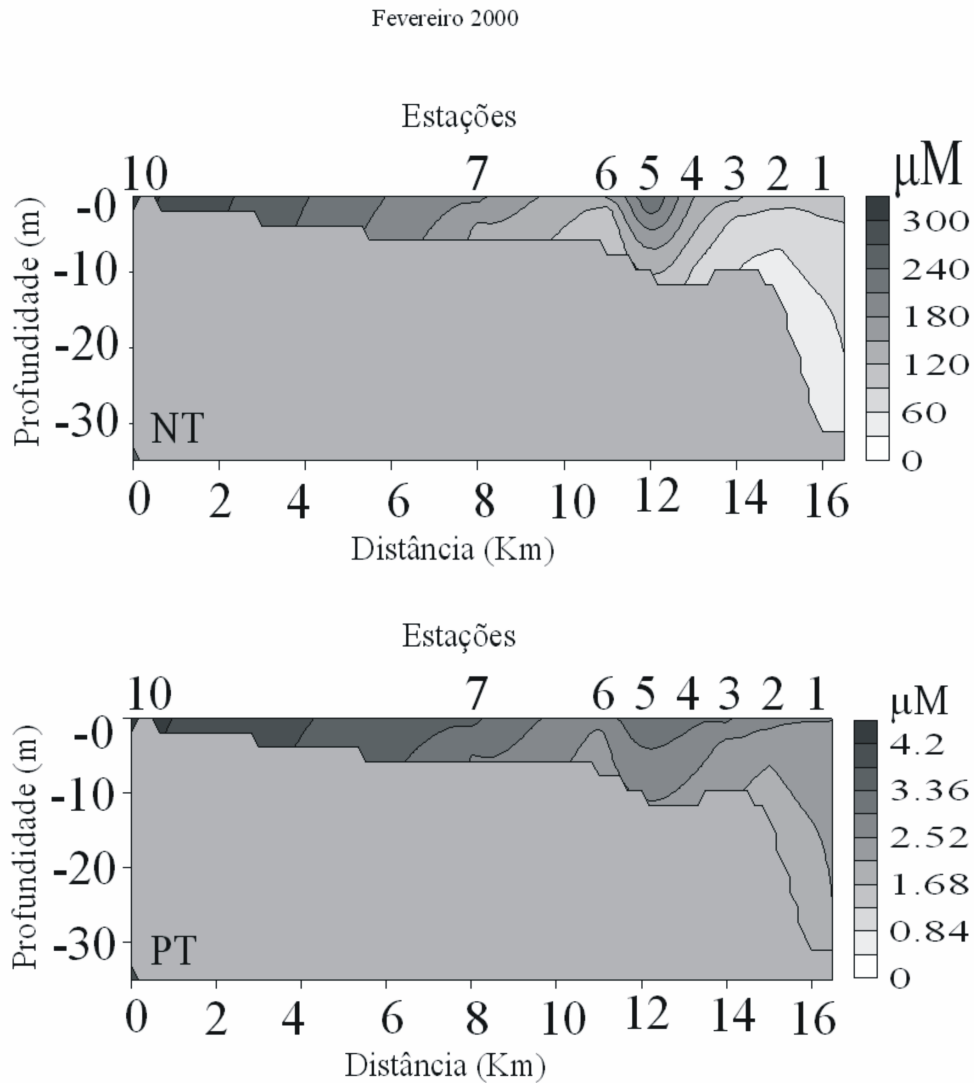


FIGURA 6 – Mapa de contorno das concentrações de nitrogênio e fósforo total ao longo do estuário do Rio Cachoeira.

As concentrações de NT e PT foram inversamente correlacionadas com a salinidade, demonstrando o aporte fluvial controlava a concentração destes elementos em fevereiro de 2000. As concentrações de NT e PT (Tab. 1) no estuário do Rio Cachoeira foram mais elevadas que aquelas encontradas em estuários eutrofizados temperados na Dinamarca (Conley *et al.*, 2000) e em tributários da Baía de Chesapeake (Dauer *et al.*, 2000). Estes autores atribuíram estas altas concentrações de NT e PT à fontes não pontuais como atividades agrícolas na bacia de drenagem e efluentes não tratados de esgotos domésticos e industriais. Souza (1999) encontrou concentrações de NT mais baixas e de PT um pouco mais elevadas que as observadas no estuário do Rio Cachoeira, no estuário do Rio Piauí (Sergipe), refletindo a entrada de efluentes industriais com baixa N:P. Este trabalho descreve que estas variáveis são controladas pela interação entre as fases orgânicas dissolvida/particulada, e ressuspensão de sedimento próximo à barra. No estuário do Rio Cachoeira o esgoto deve ser a fonte predominante, seja diretamente lançado em seu corpo de água, ou indiretamente através do aporte fluvial.

Resultados de PT similares aos do estuário do Rio Cachoeira também foram encontrados por Perez *et al.* (2003) na Baía de Fourleague, México, onde as maiores concentrações de N e P total na Baía foram derivadas em sua maior parte do rio Atchafalaya. Além da entrada de esgotos em Itabuna, a grande carga fluvial de matéria orgânica no estuário do Rio Cachoeira também ocorre em função dos processos de decomposição das macrófitas aquáticas (principalmente *Eicchhornia crassipes* e *Pistia stratiotes*), transportadas após o período chuvoso rio abaixo até a zona costeira adjacente. (Fidelman, 2005).

De acordo com Hu *et al.* (2001), uma excessiva carga de nutrientes e compostos orgânicos pode contribuir para o surgimento de *blooms* de dinoflagelados, que resultam no fenômeno da maré vermelha. Este tipo de *bloom* ocasiona desoxigenação das águas e entupimento das guelras de peixes. Em uma amostragem mais recente Souza

*et al.* (2005) encontraram elevadas concentrações de matéria orgânica na área do estuário abaixo da Estação de Tratamento de Esgoto de Ilhéus, ocorrendo o predomínio de dinoflagelados seguido por diatomáceas. Estes grupos fitoplanctônicos estão associados a uma alta carga de nutrientes. De acordo com as altas concentrações de N e P total observadas no estuário do Rio Cachoeira em fevereiro, e baseando-se nas classificações definidas por Nogueira *et al.* (2006) para o estado trófico de estuários, verifica-se que este sistema estuarino pode ser classificado como mesotrófico/eutrófico. Apesar de não ter sido empregada uma avaliação PSIR (*Pressure-State-Impact-Response*) como descrito em Bricker *et al.* (2003), segundo estes autores as concentrações de chl-*a* entre 20 e 60 mg.L<sup>-1</sup> já indicam que o sistema é altamente eutrofizado. As concentrações observadas na maior parte do estuário do Rio Cachoeira no período de estudo encontram-se nesta faixa de valores.

As concentrações de Chl-*a* (Fig. 7) encontradas em fevereiro e agosto de 2001 neste sistema estuarino, são características de ambientes com grande disponibilidade de nutrientes inorgânicos dissolvidos para produção primária. Esses dados foram muito inferiores aos encontrados no período seco no estuário do Pina (Recife, PE), o qual também recebe descargas de efluentes industriais e domésticos (Feitosa *et al.*, 1999). Resultados diferentes foram obtidos para o estuário do Rio Uma (PE; Bastos *et al.* 2005) ecossistema considerado pouco impactado no qual as concentrações de clorofila-*a*, características de ambiente eutrófico, foram mais elevadas no período de chuva. As maiores concentrações foram observadas na superfície denotando estratificação e/ou limitação pela luminosidade. Em fevereiro estas diferenças foram mais acentuadas e as concentrações mais elevadas, especialmente na porção externa do estuário. Observa-se uma continuidade do aumento da biomassa fitoplanctônica desde a superfície das estações da porção interna do estuário, sugerindo que as águas de menor salinidade estão sustentando a produção primária com nutrientes, ao invés de fontes difusas próximo à barra.

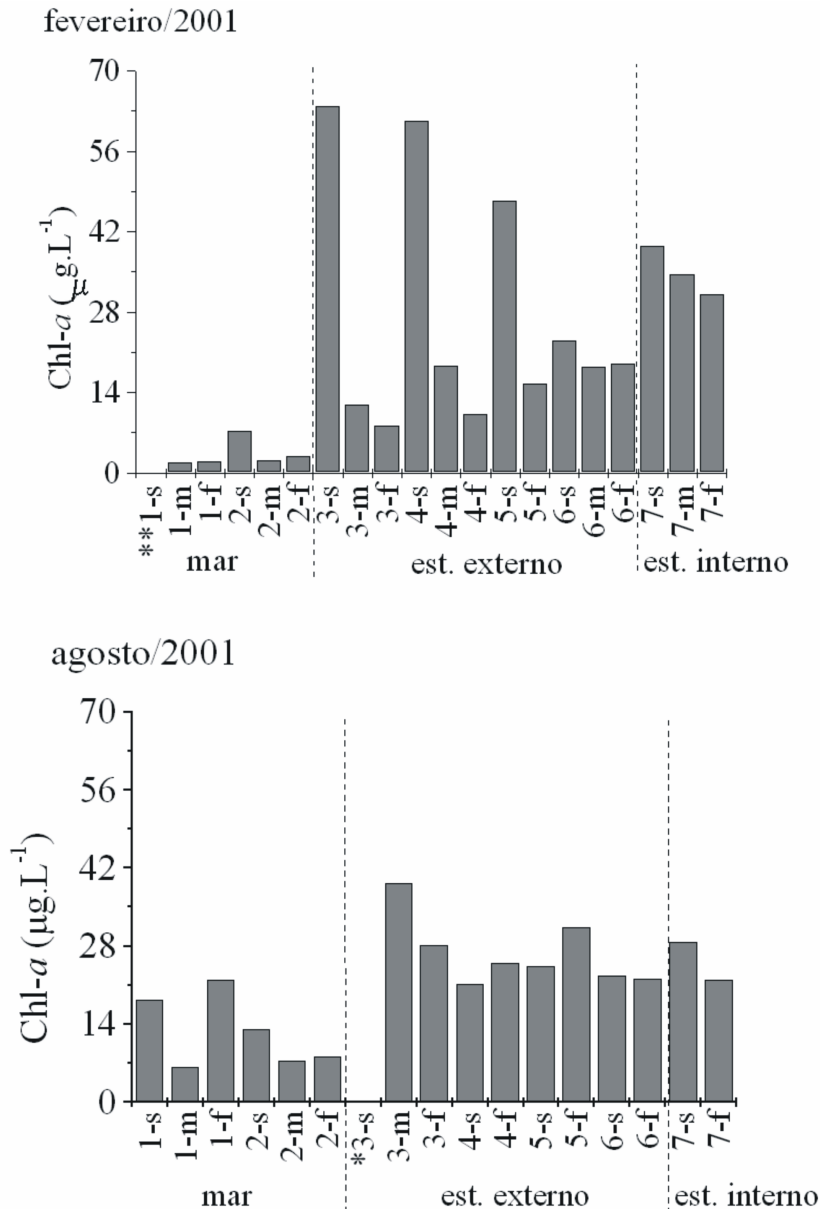


FIGURA 7 – Concentrações de clorofila-a no estuário do Rio Cachoeira e zona costeira adjacente em fevereiro e agosto de 2001.

As razões NID:PID e NT:PT extremamente altas encontradas na água doce e no estuário interno em fevereiro (Tab. 1) denotam um esgotamento de fósforo na bacia. A quantidade de fosfato introduzida pelo fluxo de água doce foi baixa e conseqüentemente a razão N:P foi elevada, sugerindo que o fosfato seja o nutriente limitante da produtividade primária em fevereiro de 2000.

O grande decréscimo da razão molar NID:PID a partir de fevereiro (Tab. 1) também pode ser atribuído à mudança quantitativa e qualitativa da água residual de esgotos depois da operação da ETE. Marti et al. (2004), afirmam que a entrada de água originada de

uma estação de tratamento de esgotos aumenta a disponibilidade de nutrientes no ecossistema e pode promover mudança na forma transportada. No caso do N, há mudança de  $\text{NO}_3^-$  para  $\text{NH}_4^+$ . Esta mudança tem implicações negativas para biota, especialmente nas comunidades de peixes.

A diminuição da razão NID:PID foi causada pela elevadas concentrações de PID e baixas concentrações de NID ao longo do estuário. A distribuição espacial de nutrientes dissolvidos em fevereiro e setembro de 2000 (Fig. 4) e o aumento da denitrificação suportam a hipótese de que estas modificações tenham sido causadas pela operação

da ETE. No entanto, há evidências de que a única amostragem de campo antes do início da operação da ETE foi conduzida sob condições hidrológicas muito diferentes (Souza, 2005). Nesta campanha o estuário recuperava-se de um episódio de descarga torrencial ocorrido cerca de 15 dias antes.

Embora o estuário tenha mostrado limitação por fósforo em fevereiro de 2000, a razão NID:PID bem abaixo de 16:1 observada nos meses subseqüentes, pode não implicar em limitação da produção primária por nitrogênio, já que as concentrações de NID foram altas. A elevada disponibilidade de NID e PID apesar das baixas relações estequiométricas, baixa SiD:NID e SiD:PID, e concentrações de sílica abaixo do proposto pela cinética de assimilação (Justiç et al., 1995) revela que as diatomáceas podem ser limitadas pela disponibilidade de silicato.

A semelhança entre as médias da razão NID:PID nas amostras costeira e fluvial (Tab. 1) demonstra a prevalência de processos internos do que fontes externas.

## CONCLUSÕES

Ocorreu um aumento da concentração de fosfato e uma diminuição da razão N:P ao longo dos meses estudados, caracterizando uma modificação de uma

situação de limitação da produção primária por fósforo para uma provável limitação por N e eventualmente das diatomáceas por Si. As concentrações de nutrientes totais e dissolvidos antes da operação da ETE permitem classificar o estuário em um estado mesotrófico/eutrófico. Os nutrientes dissolvidos e a concentração de clorofila-*a* nas campanhas realizadas após a operação da estação indicam um sistema eutrofizado. Apesar da limitada disponibilidade de dados anteriores à operação da ETE, o aumento e o deslocamento da concentração máxima de nutrientes (especialmente do nitrogênio amoniacal) da porção externa para a interna do estuário sugere que ela tenha causado estas modificações.

## AGRADECIMENTOS

Aos Drs. Rubens Mendes Lopes (IO/USP) e Sylvia Susini-Ribeiro (DCB/UDESC), pela oportunidade de coletar de amostras durante as campanhas de seus projetos de pesquisa realizadas em setembro de 2000 e maio, agosto e fevereiro de 2001; aos alunos da primeira turma do curso de Especialização em Oceanografia, que participaram da coleta e análise das amostras em fevereiro de 2000. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo projeto "Avaliação da Qualidade da Água e Diagnóstico das Fontes de Poluição Orgânica do Estuário do Rio Cachoeira, Ilhéus, Bahia", Ed. PRODOC/CADCT 1/99, proc. 991042-76. O primeiro autor agradece ao CNPq pela bolsa PQ proc. nº 350289/2000-0; o segundo e terceiro autor receberam bolsa IC PIBIC/CNPq e FAPESB, respectivamente.

## LITERATURA CITADA

- BAHIA. 2001. Programa de Recuperação das Bacias dos Rios Cachoeira e Almada. Diagnóstico Regional. Caracterização Hidrológica. Ilhéus, SRH/UDESC, v. 1, Tomo IV.
- BASTOS, R. B.; FEITOSA, F. A. N.; MUNIZ, K. 2005. Variabilidade espaço-temporal da biomassa fitoplanctônica e hidrologia no estuário do Rio Uma (Pernambuco – Brasil). *Tropical Oceanography*, Recife 33 (1): 1-18
- BRICKER, S. B.; FERREIRA, J. G.; SIMAS, T. 2003. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status. *Ecological Modelling*, 169: 39-60
- CARMOUZE, J. P. 1994. *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos*. São Paulo, ed. Edgar Blücher, 254 p.
- CARTAXANA, P.; LLOYD, D. 1999. N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> profiles in a Tagus Estuary salt marsh. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 48: 751-756.
- CONLEY, D. D.; RAAS, H; MØHLENBERG, F.; RASMUSSEN, B. e WINDOLF, J. 2000. Characteristics of Danish estuaries. *Estuaries*, 23 (6): 820-837.
- DAVIES, P.L.; EYRE, B.D. 2005. Estuarine modification of nutrient and sediment exports to the Great Barrier Reef Marine park from the Daintree and Annan River catchments. *Marine Pollution Bulletin*, 51, pp 174 - 185.
- DAUER, D. M.; RANASINGHE, J. A.; WEISBERG, S. B. 2000. Relationship between benthic community condition, water quality, sediment quality, nutrient loads, and land use patterns in Chesapeake Bay. *Estuaries*, 23 (1): 80-96.
- FEITOSA, F. A. N.; NASCIMENTO, F. C. R.; COSTA, K. M. P. 1999. Distribuição Espacial e Temporal da Biomassa Fitoplanctônica Relacionada com Parâmetros Hidrológicos na Bacia do Pina (Recife - PE). *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco*, Recife, 27(2):1 - 13.
- FIDELMAN, P.I.J. 1999. Impactos causados por sensores de origem antrópica no sistema estuarino do Rio Santana, Ilhéus, Bahia. *XII Semana Nacional de Oceanografia*. Rio de Janeiro, p. 405-407.
- FIDELMAN, P.I.J. 2000. Ecosystems in urban situation: estuaries and mangroves of Ilhéus (Bahia, Brazil). In: *Mangrove 2000 – Sustentabilidade de estuários e manguezais: desafios e perspectivas*. Recife, Brasil. CD-ROM.
- FIDELMAN, P. I. J. 2005. Contribuição para Mitigação dos Impactos da Macrófita Aquática *Eichhornia Crassipes* sobre a Zona Costeira da Região Sul da Bahia. *Gestão Costeira Integrada*. 5 p.

- GRASSHOFF, K.; EHRARDT, M. & KREMLING, K. 1983. *Methods of seawater analysis*. Weinhein. Verlag Chemie, 419 p.
- HU, W.F.; LO, W.; CHUA, H.; SIN, S.N.; YU, P.H.F. 2001. Nutrient release and sediment oxygen demand in a eutrophic land-locked embayment in Hong Kong. *Environmental International*, 26, pp 369 - 375.
- KOENING, M. L. ESKINAZI-LEÇA, E. SIGRID NEUMANN-LEITÃO, S. MACÊDO S. J. de. 2002. Impactos da Construção do Porto de Suape Sobre a Comunidade Fitoplânctônica no Estuário do Rio do Ipojuca (Pernabuco-Brasil). *Acta Botanica Brasílica*, 16 (4): 407-420.
- JUSTIÇ D, RABELAIS NN, TURNER RE, DORTCH Q. 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: Stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 40: 339-356
- MARÍNS R. V. FILHO F.J. P. ROCHA. C. A. S. 2007. Geoquímica de Fósforo como Indicadora da Qualidade Ambiental e dos Processos Estuarinos do Rio Jaguaribe- Costa Nordeste Oriental Brasileira. *Química Nova*, 30 (5): 1208-1214.
- MARTI E. AUMATELL, J. GODÉ, L.; POCH, M.; SABATER, F. 2004. Nutrient Retention Efficiency in Streams Receiving Inputs from Wastewater Treatment Plants. *Journal of Environmental Quality*, 33:285–293.
- MACHIWA, J.F. 1998. Distribution and remineralization and of organic carbon in sediments of a mangrove stand partly contaminated with sewage waste. *Ambio*, 27(8): 740-744.
- NOGUEIRA, M.; OLIVEIRA, R.; CABEÇADAS, G.; BROGUEIRA, M. J. 2006. Espécies indicadoras de eutrofização nos estuários do Tejo e do Sado. 1.ª Conferência Lusófona sobre o Sistema Terra Cluster, FC – UL, Lisboa.
- OFFICER, C.B & LINCH, D.R. 1981. Dynamics of mixing in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12: 525-533.
- PARSONS, T.R.; MAITA, Y; LALLI, C.M. 1984. A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis. *Pergamon Press*, 173 p.
- PATTINSON, S.N.; GARCÍA-RUIZ, R.; WHITTON, B.A. 1998. Spatial and seasonal variation in denitrification in the Swale-Ouse system, a river continuum. *The Science of Total Environment*, 210/211: 289-305.
- PEREZ, B.C.; DAY, J.W.; JUSTIC, D.; TWILLEY, R.R. 2003. Nitrogen and phosphorus transport between Fourleague Bay, LA, and the Gulf of Mexico: the role of winter cold fronts and Atchafalaya River discharge. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, pp 1065 – 1078.
- PINA-OCHOA, E. & ALVAREZ-COBELAS, E.M. 2006. Denitrification in aquatic environments: a cross-system Analysis. *Biogeochemistry*, 81: 111–130.
- PINHO, A.G. 2001. Estudo da Qualidade das Águas do Rio Cachoeira - Região Sul da Bahia. Ilhéus: PRODEMA/UDESC (Dissertação de Mestrado), 110 p.
- SANDERS, R.; KLEIN, C.; JICKELL, T. 1997. Biogeochemical Nutrient Cycling in the Upper Great Ouse Estuary, Norfolk. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44: 543 –555.
- SCHARLER, U.; BAIRD, D. 2000. The effects of a single freshwater release into the Kromme Estuary. 1: General description of the study area and physico-chemical responses. *Water SA.*, 26: 291 - 300.
- SILVA, M.A.M 2007. Biogeoquímica dos Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos e Biomassa Fitoplânctônica no Estuário do Rio Cachoeira, Ilhéus\_BA. Ilhéus: PPGSAT/UDESC (Dissertação de Mestrado), 123 p.
- SOUZA, A.T.M.; SILVA, N.R.S.; WETLER, R.M.C.; SANTANA, T.B.; TEDESCO, E.C.; ABREU, P.C.O.V.; RIBEIRO, S. M. M. S.; SOUZA, M. F. L. 2005. Fitoplâncton observado em uma radial ao longo do estuário do rio Cachoeira, Ilhéus – BA. II Congresso Brasileiro de Oceanografia/XVII Semana Nacional de Oceanografia. Anais.
- SOUZA, M.F.L. 1999. Metabolismo e balanço de massa do estuário do Rio Piauí, Sergipe. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Niterói (Tese de doutorado), 145 p.
- SOUZA, M.F.L. 2005. Nutrient biogeochemistry and mass balance of a tropical estuary: Estuary of Cachoeira River, Northern Brazil. *International Journal of Ecology and Environmental Sciences*, 31(3): 117-188.

Recebido: 02/10/2007

Aceito: 18/03/2009

