



Distribuição de nutrientes em sedimentos fluviais do rio Itajaí-Açú, Blumenau, SC, Brasil (doi:10.4136/ambi-agua.123)

Marcos Rivail da Silva¹; Affonso Celso Gonçalves Jr.²; Adilson Pinheiro¹; Janara Benvenutti¹; Joseane Susin¹

¹Universidade Regional de Blumenau - FURB E-mail: {rivail, adilson}@furb.br; janarabio@yahoo.com.br; tucasusin@hotmail.com ²Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE E-mail: affonso133@hotmail.com

RESUMO

Este estudo verificou a ocorrência dos nutrientes nitrogênio (N_{total}, NH₄⁺, NO₃⁻ e NO₂⁻) e fósforo (P_{total}) em sedimentos fluviais do rio Itajaí-Açú, no trecho compreendido pela área urbana do município de Blumenau. Foram coletadas amostras de sedimentos em oito pontos amostrais. O nitrogênio total apresentou valores abaixo do recomendado na Resolução do CONAMA n° 344/2004 para sedimentos que é de 4.800,00 μ g g⁻¹ sendo que os teores variaram de 350,00 μ g g⁻¹ a 2.100,00 μ g g⁻¹. O fósforo total também apresentou valores abaixo do previsto na Resolução do CONAMA n° 344/2004 para sedimentos para o fósforo total variaram de 61,50 μ g g⁻¹ a 378,00 μ g g⁻¹, sendo determinado como a soma do fósforo orgânico e fósforo inorgânico. Quanto ao somatório dos íons NH₄⁺, NO₃⁻ e NO₂⁻ nos oitos locais de coleta estudados, observa-se uma quantidade maior desses íons em alguns locais de coleta em estudo são baixos quando comparados aos teores observados para o íon NH₄⁺.

Palavras-chave: nutrientes; sedimentos; distribuição; poluição.

Distribution of nutrients in fluvial sediment of the Itajai-Açu river, Blumenau, SC, Brazil

ABSTRACT

This study verified the occurrence of nitrogen (N_{total} , NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^-) and phosphorus (P_{total}) in fluvial sediments of the Itajaí-Açu River, on the river's course in the urban area of Blumenau city. At the eight sites where the samples were collected, the total nitrogen presented values below those recommended in the CONAMA n° 344/2004 Resolution for sediments which is 4,800.00 µg g⁻¹, with values of 350.00 µg g⁻¹ to 2,100.00 µg g⁻¹. The total phosphorus also presented values below the one recommended by the CONAMA n° 344/2004 Resolution for sediments which is 2,000.00 µg g⁻¹. The values found for total phosphorus varied from 61.50 µg g⁻¹ to 378.00 µg g⁻¹, and were determined as the addition of the organic and the inorganic phosphorus. As for the summation of the NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^- ions at the eight sites where the sample were collected, it can be observed a greater quantity of these ions in any collecting site and in the other sites the values were low. The content values for the NO_2^- ions for the studied eight sites were low when compared to the values observed for the NH_4^+ ion.

Keywords: nutrient; sediment; distribution; pollution.

1. INTRODUÇÃO

O enriquecimento de nutrientes, principalmente de nitrogênio e fósforo em águas e sedimentos, está diretamente ligado à biomassa vegetal e animal assim como aos aportes antrópicos (Alongi et al., 1992; Pascoal e Cassio, 2004). Dentre todos os nutrientes, os que atuam mais intensamente são o nitrogênio, fósforo e o potássio (Colina e Gardiner, 1999). Estes podem ainda estar presentes nas águas residuárias de origem doméstica ou industrial (Vogeler et al., 2006; Garcia-Pintado et al., 2007). Em termos de poluição nos ecossistemas aquáticos, a adição de matéria inorgânica como, por exemplo, PO_4^{3-} e NO_3^{-} altera a qualidade dos sistemas hídricos. Em ambientes rurais, em média são 10 a 25% de NO_3^{-} e PO_4^{3-} , levados para a água pelo uso de fertilizantes nas atividades agrícolas, compostas principalmente por nitratos, amônio e fósforo como $H_2PO_4^{-}$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , os quais contribuem para a eutrofização (House et al., 2001).

Nitrogênio e fósforo são os principais nutrientes encontrados em águas e sedimentos de rios. Sedimentos podem tornar-se um reservatório para nutrientes, em regiões onde há presença destes, principalmente devido a aportes antrópicos (Anderson e Mitsch, 2006). Altas concentrações de nutrientes em águas residuárias domésticas são os maiores causadores da poluição nos corpos d'água e a situação torna-se mais séria em regiões de alta densidade populacional. Fontes de nutrientes em águas e sedimentos também estão relacionadas à presença de materiais produzidos pelos fitoplânctons e macrófitas aquáticas (Clarke e Wharton, 2001; Peierls et al., 2003; Chambers et al., 2006).

A eutrofização descreve as condições de corpos de água que desenvolvem o crescimento excessivo de algas, os quais podem levar a uma severa deterioração da qualidade da água. A condição inicial para a eutrofização de um corpo de água é decorrente da entrada de nutrientes de plantas e esgotos (Dodds e Cole, 2007; Lacroix et al., 2007). As atividades agropecuárias também contribuem significativamente com as formas nitrogenadas e fosforadas, principalmente amônia, proveniente do esterco para os rios e lagos, pela ação das águas pluviais. Existem, porém, dúvidas com relação aos dois elementos, nitrogênio e fósforo, em considerar qual deles é o fator limitante mais importante. Foi observado que em lagos (Tockner et al., 2002), quando a quantidade de fósforo inorgânico tornava-se superior a 0,01 μ g mL⁻¹ e a quantidade de nitrogênio inorgânico era superior a 0,3 μ g mL⁻¹, ocorria floração. Estudos realizados (Brye et al., 2003; Booth et al., 2005; Bottner et al., 2006), demonstraram ser o nitrogênio o principal fator limitante, pois ao adicionar-se apenas nitrato à água natural houve um aumento de 10 vezes na produção de algas, atingindo-se 64% da máxima produtividade quando se adicionou nitrato, fosfato e ferro nessa água. Uma produção de 6% foi obtida quando se adicionou só fosfato.

A dinâmica do nitrogênio é difícil de ser prevista no sedimento (Sainju et al., 2008; Stutter et al., 2008; Wu et al., 2008; Xu-Ri e Prentice, 2008), embora se saiba que 80-90% do processo de denitrificação é originário dos sedimentos (Shaffer e Ronner, 1984). Alguns autores reportaram que, aproximadamente, 23% da assimilação anual de nitrogênio nos Bálticos são originários de sedimentos, metade dele foi denitrificado e metade foi reciclada. Somente uma pequena parte foi sequestrada (Wulff et al., 1986; Danielsson et al., 1998). Essa dificuldade ocorre devido à influência das cargas negativas sobre os íons nitrogênio. Desta forma, encontra-se o nitrato mais na fase líquida, o que favorece sua lixiviação, principalmente nos solos (Hagedorn et al., 2001; Vestgarden, 2001; Gloaguen et al., 2007). Foi ainda observado que (Aparicio et al., 2008) a percolação de nitrito e nitrato não depende apenas da quantidade aplicada, mas também da umidade do solo e da precipitação.

Na superfície da água, o fósforo está contido na biomassa do plâncton. A disponibilidade do fósforo depende da reciclagem da biomassa pelas bactérias. Isso deixa o fósforo como o nutriente limitante e por isso é caracterizado como responsável pela eutrofização excessiva

(House et al., 2001; Kormas e Papaspyrou, 2004). Fósforo pode interagir com o sedimento, coprecipitado com minerais de cálcio (House, 2003), no ciclo biológico (Howarth et al., 1993; Jarvie et al., 2002), o qual pode temporariamente sequestrar grandes frações do fósforo total dissolvido nos rios (Stutter et al., 2008). O detergente é uma fonte antrópica de adição de fósforo, presente na forma de tripolifosfatos. O fósforo encontra-se ainda no solo como componente da matéria orgânica e de argilas cristalinas e amorfas (Pedrot et al., 2008), adsorvido na matriz do solo (colóides), precipitado (Gabet e Sternberg, 2008) e em solução.

Diversos métodos instrumentais e técnicas analíticas têm sido empregados para determinar nutrientes em águas e sedimentos (King et al., 1998; Karmarkar, 1999; Bruno et al., 2003; Ruiz-Calero e Galceran, 2005; Holliday e Gartner, 2007), todos com um bom nível de recuperação. Alguns desses métodos utilizam instrumentos analíticos com alta sensibilidade e outros constituem os métodos consolidados (Tedesco et al., 1995; Raij et al., 2001).

Neste estudo, o rio Itajaí-Açu na região do município de Blumenau foi escolhido como área de estudo. Esse rio recebe o lançamento de águas residuárias domésticas, comerciais e industriais com e sem tratamento, e é o manancial de água para consumo humano e industrial. Esta pesquisa pretende estudar a distribuição e levantar as quantidades de nutrientes (nitrogênio e fósforo), que estão presentes em sedimentos. Os nutrientes podem ter origem na bacia na qual o município de Blumenau está inserido.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A região de estudo compreendeu a área urbana do município de Blumenau, delimitada a oeste, pela região do Salto Weissbach e a leste (sentido do rio) pela divisa com o Município de Gaspar. Nessa área, procedeu-se à escolha de oito pontos de coleta (Figura 1). Esses pontos foram escolhidos de acordo com as características do rio e das características no entorno do rio, ou seja, pouco contato com animais e seres humanos.

2.2. Coleta das Amostras

Foram realizadas oito coletas de amostras de sedimentos fluviais junto à margem do rio, imediatamente acima da superfície da água, no período de fevereiro e março de 2007 (Tabela 1). Em cada ponto de coleta, a temperatura da água foi determinada. Foram ainda verificadas as características dos locais como, vegetação, proximidade de atividades agrícolas, presença de indústrias entre outras.

Amostras	Coordenadas			
A1	26°55'41.49"S 48°57'29.17"O			
A2	26°53'38.28"S 49°00'27.73"O			
A3	26°54'31.25"S 49°01'40.50"O			
A4	26°54'17.35"S 49°02'36.26"O			
A5	26°55'18.00"S 49°03'36.11"O			
A6	26°54'37.11"S 49°04'09.35"O			
A7	26°53'43.93"S 49°04'44.20"O			
A8	26°53'15.49"S 49°05'04.82"O			

 Tabela 1. Coordenadas dos sítios de amostragem estudados.

Para se efetuarem as coletas, utilizaram-se técnicas adequadas de limpeza, que permitiram obter um material isento de impurezas que pudessem contaminar as amostras. Para a coleta dos sedimentos de superfície, foram usados recipientes de alumínio com capacidade para armazenar aproximadamente 1 kg de sedimento. Esses recipientes foram

lavados abundantemente com água e ácido nítrico 2%, sendo secos e guardados até o momento da coleta. Todos os recipientes foram devidamente rotulados de acordo com o local de coleta de destino.

Técnicas conhecidas de coleta (Mudroch et al., 1997) que consistem em promover uma raspagem da superfície do sedimento (aproximadamente 10 mm) com uma espátula de polietileno foram utilizadas. Após a coleta, as amostras de sedimentos fluviais foram conservadas em freezer a uma temperatura inferior a -18^{0} C aguardando o tratamento químico. As amostras de sedimento de superfície coletadas, ainda congeladas, foram conectadas a um liofilizador onde a uma temperatura de -50° C e pressão de 5 torr, foram liofilizadas. O tempo de liofilização foi de 24 horas e após, as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno devidamente limpos e rotulados, sendo guardados para posterior procedimento químico.



Figura 1. Mapa da região amostrada com os pontos de coleta.

2.3. Digestão das Amostras

2.3.1. Extração e determinação de nitrogênio total no sedimento

Após a amostra de sedimento estar preparada, moída e peneirada a 60 MESH, pesou-se 0,5 g de sedimento e colocou-se em tubo de ensaio de 25 x 250 mm, adicionando-se 1 mL de H₂O₂ 30%; e 2 mL de H₂SO₄ concentrado. A mistura foi deixada resfriar por mais ou menos 15 minutos. Em seguida adicionou-se 1g da mistura digestora K₂SO4 + CuSO₄ na proporção 10:1. Colocaram-se os tubos no bloco digestor a uma temperatura de 250°C. Manteve-se essa temperatura por 15 a 20 minutos e após, elevou-se a temperatura do bloco a 350°C, mantendo essa temperatura até a amostra atingir uma coloração verde cristalino. Deixou-se esfriar e adicionaram -se 5 mL de água destilada e, em seguida, agitou-se. O extrato foi transferido quantitativamente para um frasco de destilação de 100 mL utilizando 20 a 30 mL de água tipo 1 para a transferência. Conectou-se o frasco ao destilador e adicionaram-se vagarosamente com um funil, 10 mL de NaOH 10 mol L⁻¹. Elevando-se a coluna de água, destilou-se o extrato, recolhendo o destilado em 5 mL do indicador ácido bórico; após coletar aproximadamente 35-40 mL de destilado, parou-se o processo e titulou-se o destilado com $H_2SO_4 0,025 \text{ mol } L^{-1}$. Antes, ou junto com as amostras, destilou-se e titulou-se uma prova em branco. Se a temperatura permanecer acima de 375°C (por aquecimento desuniforme do bloco digestor ou por defeito do termostato), as amostras podem se solidificar. A sensibilidade do

método (0,01 mL de ácido gasto e amostra 0,5g) é de 0,001%. Os cálculos realizados para determinar o N total, utilizam a expressão seguinte.

$$\% N = \frac{(mL H^{+}amostra - mL H^{+}Branco)700}{g \ solo \ 10000}$$

2.3.2. Extração e determinação de nitrogênio fracionado (mineral)

A extração do N mineral no solo foi realizada com KCl 2 mol L^{-1} (Keeney e Bremner, 1966). Em nossas condições, entretanto (sedimentos com baixo teor de matéria orgânica, menor CTC) o KCl 1mol L^{-1} é eficiente na extração quantitativa do N mineral no solo.

2.3.2.1. Extração conjunta dos íons NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻

Pesaram-se 5 g de solo em frasco "snap-cap" de 100 mL, adicionando-se 50 mL de KCl 1mol L⁻¹, agitando por 30 minutos, deixando decantar por 30 minutos e, em seguida, pipetando alíquotas adequadas do extrato.

2.3.2.2. Determinação dos íons NH₄⁺e NO₃⁻ + NO₂⁻

Foi pipetada uma alíquota de 20 mL do extrato para um frasco e destilação de 100 mL, sendo ajustado no condensador, um frasco erlenmeyer de 50 mL contendo 5 mL de indicador ácido bórico. Foi adicionado 0,2 g de MgO, conectado imediatamente o frasco no destilador e iniciada a destilação, recolhendo-se 35-40 mL de destilado em um frasco erlenmeyer. Esse destilado contém o NH₄⁺ presente nessa alíquota. Parou-se a destilação, baixando a coluna de água, ajustando no condensador outro frasco de erlenmeyer de 50 mL contendo 5 mL de indicador ácido bórico. Adicionou-se 0,2 g de Liga Devarda pelo braço de carga lateral do frasco de destilação, recolhendo 35-40 mL do destilado no frasco de erlenmeyer. Esse destilação, recolhendo 35-40 mL do destilado no frasco de erlenmeyer. Esse destilado contém o NO₃⁻ + NO₂⁻ presentes na alíquota. Parou-se a destilação e titulou-se o destilado com H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹.

2.3.2.3. Determinação de NH₄⁺/ NO₃⁻ / NO₂⁻ separadamente

Destilou-se uma alíquota de 20 mL do extrato e executou-se o procedimento descrito no item anterior. Determinou-se assim o NH_4^+ e a soma de $NO_3^- + NO_2^-$. Pipetou-se outra alíquota de 20 mL do extrato para um frasco de destilação de 100 mL; Adicionou-se 1 mL da solução de ácido sulfâmico e agitou-se com cuidado por alguns minutos. O NO_2^- é decomposto pelo ácido sulfâmico. Adicionou-se 0,2 g de MgO e destilando até recolher 35-40 mL de destilado. Não há necessidade de titular esse destilado. Ajustou-se no condensador um erlenmeyer de 50 mL contendo 5 mL do indicador de ácido bórico. Adicionou-se 0,2 g de Liga Devarda pelo braço de carga lateral do frasco de destilação. Fechou-se imediatamente o braço de carga lateral e iniciou-se a destilação, recolhendo 35-40 mL do destilado no frasco de erlenmeyer. Esse destilado contém o NO_3^- presente na alíquota destilada; Parou-se a destilação e titulou-se o destilado com H_2SO_4 0,0025 mol L⁻¹. Os cálculos devem ser realizados conforme a expressão seguinte:

N mineral (
$$\mu g g^{1}$$
) = $\frac{(mL H^{+}amostra - mL H^{+}Branco)175}{5g}$

2.3.3. Extração/Digestão de Fósforo

Após a moagem das amostras, pesou-se 0,2 g delas e colocou-se em um tubo de digestão seco, adicionando 1 mL de H_2O_2 e, vagarosamente, 2 mL de H_2SO_4 concentrado e 1g da mistura digestora. Colocou-se no bloco digestor a 160 - 180°C até evaporar a água e

aumentando a temperatura a $350 - 375^{\circ}$ C. Após clarear (verde claro) manteve-se essa temperatura por mais 1 h, e, em seguida, retirando os tubos do bloco digestor, completou-se o volume para 50 mL com água destilada, agitando com o agitador e tubos e, em seguida, deixando decantar por alguns minutos.

2.3.4. Determinação do Fósforo

Transferiu-se uma alíquota de 5 mL do extrato para um béquer, adicionando-se 10 mL de solução de molibdato de amônio e ácido ascórbico. Determinou-se a absorbância em espectrofotômetro UV-VIS em 660 nm, após 25-30 minutos. Utilizou-se a expressão seguinte para determinar a concentração de fósforo:

 $P(\mu g g^{-1}) = \frac{(\text{Conc.em ppm UV - VIS})150}{0.2 \text{ (Peso da amostra)}}$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os teores de fósforo total, nitrogênio total e nitrogênio mineral nas amostras de sedimentos fluviais. O nitrogênio total determinado corresponde à soma do nitrogênio orgânico (saturado + insaturado + N-N + N-O + compostos de cianetos + proteínas e aminoácidos) e nitrogênio mineral ($NH_4^+ + NO_3^- + NO_2^-$). Os valores de nitrogênio total são normalmente maiores do que os valores de nitrogênio mineral devido à presença de todas as formas de nitrogênio presentes na amostra. O fósforo total representa igualmente a soma do fósforo orgânico e o fósforo inorgânico.

Amostras	P TOTAL	N TOTAL	N MINERAL			
			$NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-$	$\mathbf{NH_4}^+$	NO ₂	NO ₃
A1	126,00	1.050,00	94,50	84,00	3,50	7,00
A2	61,50	350,00	10,40	7,00	1,60	1,80
A3	378,00	1.750,00	68,30	56,00	3,50	8,80
A4	256,00	1.050,00	24,40	19,30	1,60	3,50
A5	295,00	1.750,00	26,20	22,80	1,60	1,80
A6	356,00	2.100,00	45,60	31,50	5,30	8,80
A7	78,00	350,00	10,40	7,00	1,60	1,80
A8	302,00	1.400,00	27,90	24,50	1,60	1,80

Tabela 2. Teores de fósforo total, nitrogênio total e nitrogênio mineral em amostras de sedimentos fluviais. Valores expressos em $\mu g g^{-1}$ de sedimento liofilizado.

Os valores para o nitrogênio total variaram de 350,00 μ g g⁻¹ a 2.100,00 μ g g⁻¹. Eles estão abaixo do padrão ambiental estabelecido pela Resolução do CONAMA n° 344/2004 (Brasil, 2008) para sedimentos que é de 4.800,00 μ g g⁻¹. Embora os valores ainda não sejam considerados como contaminantes, observa-se que no ponto A6, os teores são mais elevados, devendo ser considerados como um alerta. A fração de nitrogênio mineral presente no trecho em estudo representa uma pequena parte do nitrogênio total, com predominância do íon NH₄⁺ em todos os pontos, o que denota uma participação maior do nitrogênio orgânico. As concentrações mais elevadas para o íon NH₄⁺ podem estar associadas aos aportes de esgoto doméstico, escoamento superficial urbano, uso de fertilizantes e decaimento da matéria orgânica (Cebron e Garnier, 2005). A amônia é tóxica ao meio aquático, muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg L⁻¹, e, além disso, a amônia provoca consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais ao ser oxidada biologicamente, a chamada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de segundo estágio (Touchette e Burkholder, 2000). Por esses motivos, a concentração de nitrogênio amoniacal é um importante parâmetro de classificação

das águas naturais. O fósforo total também possui valores abaixo do previsto na Resolução do CONAMA n° 344/2004 (Brasil, 2008) para sedimentos que é de 2.000,00 μ g g⁻¹. Os valores encontrados para o fósforo total variaram de 61,50 μ g g⁻¹ a 378,00 μ g g⁻¹, sendo determinados como a soma do fósforo orgânico e fósforo inorgânico.

Das concentrações obtidas para o nitrogênio total nos 8 locais de coleta em estudo, observa-se que o resultado obtido no local de coleta A6 é o mais elevado (2.100,00 μ g g⁻¹). Esse ponto representa uma área densamente urbanizada e, provavelmente, o aporte de esgoto doméstico, associado à presença de nitrogênio orgânico nessa área, seja o responsável pelo valor elevado. Nesse ponto, podemos ter a contribuição importante do Ribeirão Salto do Norte uma vez que, no ponto anterior (A7), a presença de nitrogênio total foi bem menor. Os locais de coleta menos contaminados são o A2 e o A7, apresentando resultados idênticos (350,00 μ g g⁻¹). O local de coleta A2 está localizado em área mais distante da área urbana e o local de coleta A6, está localizado em uma área onde o rio apresenta maior declividade e acúmulo de pedras.

Os íons NH_4^+ , NO_3^- e $NO2^-$ representam o nitrogênio mineral existente nos sedimentos fluviais no trecho do rio em estudo. Observa-se uma quantidade maior desses íons no local de coleta A1, com 94,50 µg g⁻¹, sendo os locais de coleta A2 e A7 os que apresentaram os menores teores, 10,40 µg g⁻¹.

A presença de nitrogênio amoniacal em águas ou sedimentos destaca sempre um aporte de matéria orgânica, principalmente devido aos aportes antrópicos. O local de coleta A1, a jusante dos outros locais de coleta, foi o que apresentou maior resultado (84,00 μ g g⁻¹). O local de coleta A3 apresentou uma concentração maior (56,00 μ g g⁻¹). Considerando-se que em água o teor máximo permitido segundo a Resolução do CONAMA 357/2005 é de 0,02 μ g mL⁻¹ (Brasil, 2008), os teores encontrados nos sedimentos que atuam como um reservatório para essas espécies pode ser considerado elevado.

Os teores do íon NO_2^- são baixos quando comparados aos teores observados para o íon NH_4^+ . Esse íon é uma fase intermediária no processo de transformação do nitrogênio nos corpos d'água e os baixos valores são uma indicação de que as formas de nitrogênio mineral existente nos sedimentos em estudo são recentes (Nayar et al., 2007; Ozkan et al., 2008). O local de coleta A6 foi o que apresentou maior teor do íon NO_2^- , com um valor de 5,30 µg g⁻¹. O nitrito ocorre nas águas naturais, proveniente da redução do nitrato ou da oxidação do amônio, representando o estado intermediário de oxidação entre o amônio e o nitrato no ciclo do nitrogênio. Em meios bem oxigenados, a concentração de nitrito não ultrapassa 0,14 µmol L⁻¹ de N-NO₂⁻. Valores mais elevados, entre 2 e 10 µmol L⁻¹ são registrados em zonas óxica e anóxica. Nas saídas de esgotos domésticos ou em águas poluídas, esses valores são ainda maiores, os quais são utilizados como indicadores de poluição orgânica (Boldrin et al., 2005; Ozkan et al., 2008).

O íon NO_3^- representa a fase final de mineralização do nitrogênio nos corpos d'água. Quando comparados aos teores encontrados para o íon NH_4^+ , observa-se que são baixos, ou seja, o processo de nitrificação é ainda insignificante. Foram encontrados teores mais elevados nos locais de coleta A3 e A6 com 8,80 µg g⁻¹. Nitratos ocorrem naturalmente nas águas naturais, e lagos em torno de 1,00 µg L⁻¹ (Shelton, 1998). Essa quantidade pode aumentar significativamente quando fontes de nitrato são carreadas para os rios e lagos, provenientes de fertilizantes, atividades agrícolas ou água de esgoto. Mundialmente, a concentração de nitrato em rios está correlacionada com a forte urbanização nas margens dos rios (Caraco e Cole, 2001). Excesso de nitrato em água potável é um risco para a saúde, uma vez que pode resultar em meta-hemoglobinemia em crianças recém-nascidas (3 a 6 meses) e em adultos (Kross et al., 1993; Garcia-Pintado et al., 2007).

Foram encontrados maiores quantidades de fósforo total, nas amostras A3, A6 e A8. Estes pontos estão em área densamente urbanizada e próxima de indústrias têxteis. O íon

fosfato é usualmente um nutriente limitante em ambientes aquáticos. O fósforo encontrado pode ser resultado de um carregamento externo com retenção nos sedimentos, como resultado do transporte microbiano e dos processos químicos (Tong et al., 2005). O fósforo nos sedimentos tem essencialmente a mesma forma química e mineralógica das rochas, solos e depósitos não consolidados dos quais são originários (Deborde et al., 2007; Wang et al., 2008). A presença desse íon em quantidade maior nos sedimentos, pode ter origem nos aportes antrópicos, sejam eles domésticos ou industriais, uma vez que é um auxiliar importante na indústria têxtil.

4. CONCLUSÕES

- Os teores de nitrogênio total, encontrados nos sedimentos fluviais estudados são menores do que o previsto na Resolução do CONAMA 344/2004 para sedimentos.

- Os valores de nitrogênio mineral são baixos quando comparados ao nitrogênio total. Isto demonstra que grande parte do nitrogênio presente nos sedimentos em estudo é orgânica.

- Os teores de fósforo total encontrado nas amostras de sedimento são menores do que o previsto na Resolução do CONAMA 344/2004 para sedimentos.

- Os baixos teores dos íons NO_2^- e NO_3^- mostram que grande parte do nitrogênio mineral ainda está na forma de NH_4^- .

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq pela bolsa de IC e ao FUNAPES pelo aporte financeiro na realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ALONGI, D. M.; CHRISTOFFERSEN, P.; TIRENDI, F.; ROBERTSON, A. I. The Influence of Fresh-Water and Material Export on Sedimentary Facies and Benthic Processes within the Fly Delta and Adjacent Gulf of Papua (Papua-New-Guinea). **Continental Shelf Research**, v. 12, n. 2/3, p. 287-326, Feb./-Mar. 1992.
- ANDERSON, C. J.; MITSCH, W. J. Sediment, carbon, and nutrient accumulation at two 10year-old created riverine marshes. **Wetlands**, v. 26, n. 3, p. 779-792, Sep. 2006.
- APARICIO, V.; COSTA, J. L.; ZAMORA, M. Nitrate leaching assessment in a long-term experiment under supplementary irrigation in humid Argentina. Agricultural Water Management, v. 95, n. 12, p. 1361-1372, 2008.
- BOLDRIN, A.; LANGONE, L.; MISEROCCHI, S.; TURCHETTO, M.; ACRI, F. Po. River plume on the Adriatic continental shelf: dispersion and sedimentation of dissolved and suspended matter during different river discharge rates. Marine Geology, v. 222, p. 135-158, Nov. 15 2005.
- BOOTH, M. S.; STARK, J. M.; RASTETTER, E. Controls on nitrogen cycling in terrestrial ecosystems: a synthetic analysis of literature data. Ecological Monographs, v. 75, n. 2, p. 139-157, May 2005.
- BOTTNER, P.; PANSU, M.; SARMIENTO, L.; HERVE, D.; CALLISAYA-BAUTISTA, R.; METSELAAR, K. Factors controlling decomposition of soil organic matter in fallow systems of the high tropical Andes: A field simulation approach using C-14- and N-15labelled plant material. Soil Biology & Biochemistry, v. 38, n. 8, p. 2162-2177, Aug. 2006.

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções CONAMA**: 1984 à 2008. n. 23/03/2009. BRASIL: MMA, 2008.
- BRUNO, P.; CASELLI, M.; DE GENNARO, G.; DE TOMMASO, B.; LASTELLA, G.; MASTROLITTI, S. Determination of nutrients in the presence of high chloride concentrations by column-switching ion chromatography. Journal of Chromatography A, v. 1003, n. 1/2, p. 133-141, June 27 2003.
- BRYE, K. R.; NORMAN, J. M.; GOWER, S. T.; BUNDY, L. G. Effects of management practices on annual net N-mineralization in a restored prairie and maize agroecosystems. **Biogeochemistry**, v. 63, n. 2, p. 135-160, Apr./May 2003.
- CARACO, N. F.; COLE, J. J. Human influence on nitrogen export: a comparison of mesic and xeric catchments. Marine and Freshwater Research, v. 52, n. 1, p. 119-125, 2001.
- CEBRON, A.; GARNIER, J. Nitrobacter and Nitrospira genera as representatives of nitriteoxidizing bacteria: detection, quantification and growth along the lower Seine River (France). **Water Research**, v. 39, n. 20, p. 4979-4992, Dec. 2005.
- CHAMBERS, P. A.; MEISSNER, R.; WRONA, F. J.; RUPP, H.; GUHR, H.; SEEGER, J. et al. Changes in nutrient loading in an agricultural watershed and its effects on water quality and stream biota. **Hydrobiologia**, v. 556, p. 399-415, Feb. 2006.
- CLARKE, S. J.; WHARTON, G. Sediment nutrient characteristics and aquatic macrophytes in lowland English rivers. Science of the Total Environment, v. 266, n. 1/3, p. 103-112, Feb. 5 2001.
- COLINA, M.; GARDINER, P. H. E. Simultaneous determination of total nitrogen, phosphorus and sulphur by means of microwave digestion and ion chromatography. **Journal of Chromatography** A, v. 847, n. 1/2, p. 285-290, June 25 1999.
- DANIELSSON, Å.; CARMAN, R.; RAHM, L.; AIGARS, J. Spatial estimation of nutrient distributions in the Gulf of Riga Sediments using Cokriging. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 46, n. 5, p. 713-722, 1998.
- DEBORDE, J.; ANSCHUTZ, P.; CHAILLOU, G.; ETCHEBER, H.; COMMARIEU, M. V.; LECROART, P. et al. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France). Limnology and Oceanography, v. 52, n. 2, p. 862-872, Mar. 2007.
- DODDS, W. K.; COLE, J. J. Expanding the concept of trophic state in aquatic ecosystems: it's not just the autotrophs. **Aquatic Sciences**, v. 69, n. 4, p. 427-439, 2007.
- GABET, E. J.; STERNBERG, P. The effects of vegetative ash on infiltration capacity, sediment transport, and the generation of progressively bulked debris flows. **Geomorphology**, v. 101, n. 4, p. 666-673, Nov. 1 2008.
- GARCIA-PINTADO, J.; MARTINEZ-MENA, M.; BARBERA, G. G.; ALBALADEJO, J.; CASTILLO, V. M. Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain. Science of the Total Environment, v. 373, n. 1, p. 220-239, Feb. 1 2007.

- GLOAGUEN, T. V.; FORTI, M. C.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; GONCALVES, R. A. B.; HERPIN, U. et al. Soil solution chemistry of a Brazilian Oxisol irrigated with treated sewage effluent. Agricultural Water Management, v. 88, n. 1/3, p. 119-131, Mar. 16 2007.
- HAGEDORN, F.; BUCHER, J. B.; SCHLEPPI, P. Contrasting dynamics of dissolved inorganic and organic nitrogen in soil and surface waters of forested catchments with Gleysols. **Geoderma**, v. 100, n. 1/2, p. 173-192, Mar. 2001.
- HOLLIDAY, V. T.; GARTNER, W. G. Methods of soil P analysis in archaeology. Journal of Archaeological Science, v. 34, n. 2, p. 301-333, 2007.
- HOUSE, W. A. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 739-748, May 2003.
- HOUSE, W. A.; LEACH, D. V.; ARMITAGE, P. D. Study of dissolved silicon and nitrate dynamics in a freshwater stream. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2749-2757, Aug. 2001.
- HOWARTH, R. W.; BUTLER, T.; LUNDE, K.; SWANEY, D.; CHU, C. R. Turbulence and planktonic nitrogen-fixation: a mesocosm eExperiment. Limnology and Oceanography, v. 38, n. 8, p. 1696-1971, 1993.
- JARVIE, H. P.; NEAL, C.; WILLIAMS, R. J.; NEAL, M.; WICKHAM, H. D.; HILL, L. K. et al. Phosphorus sources, speciation and dynamics in the lowland eutrophic River Kennet, UK. Science of the Total Environment, v. 282, p. 175-203, Jan. 23 2002.
- KARMARKAR, S. V. Analysis of wastewater for anionic and cationic nutrients by ion chromatography in a single run with sequential flow injection analysis. Journal of Chromatography A, v. 850, n. 1/2, p. 303-309, July 30 1999.
- KEENEY, D. R.; BREMNER, J. M. Characterization of Mineralizable Nitrogen in Soils. Soil Science Society of America, v. 30, p. 714-719, 1966.
- KING, P.; KENNEDY, H.; NEWTON, P. P.; JICKELLS, T. D.; BRAND, T.; CALVERT, S. et al. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison. **Marine Chemistry**, v. 60, n. 3/4, p. 203-216, 1998.
- KORMAS, K. A.; PAPASPYROU, S. Growth of marine bacterioplankton on river and seawater dissolved organic carbon in a Mediterranean coastal system. **Cahiers De Biologie Marine**, v. 45, n. 1, p. 55-64, 2004.
- KROSS, B. C.; HALLBERG, G. R.; BRUNER, D. R.; CHERRYHOLMES, K.; JOHNSON, J. K. The nitrate contamination of private well water in Iowa. American Journal of Public Health, v. 83, n. 2, p. 270-272, Feb. 1993.
- LACROIX, G.; RUDDICK, K.; GYPENS, N.; LANCELOT, C. Modelling the relative impact of rivers (Scheldt/Rhine/Seine) and Western Channel waters on the nutrient and diatoms/Phaeocystis distributions in Belgian waters (Southern North Sea). **Continental Shelf Research**, v. 27, n. 10/11, p. 1422-1446, June 1 2007.
- MUDROCH, A.; MUDROCH, P.; AZCUE, J. M. Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments. Boca Raton: CRC Lewis, 1997.

- NAYAR, S.; MILLER, D. J.; HUNT, A.; GOH, B. P. L.; CHOU, L. M. Environmental effects of dredging on sediment nutrients, carbon and granulometry in a tropical estuary. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 127, n. 1/3, p. 1-13, Apr. 2007.
- OZKAN, E. Y.; KOCATAS, A.; BUYUKISIK, B. Nutrient dynamics between sediment and overlying water in the inner part of Izmir Bay, Eastern Aegean. Environmental Monitoring and Assessment, v. 143, n. 1/3, p. 313-325, Aug. 2008.
- PASCOAL, C.; CASSIO, F. Contribution of fungi and bacteria to leaf litter decomposition in a polluted river. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 9, p. 5266-5273, Sep. 2004.
- PEDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; BOUHNIK-LE COZ, M.; HENIN, O.; GRUAU, G. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface.
 Journal of Colloid and Interface Science, v. 325, n. 1, p. 187-197, Sep. 1 2008.
- PEIERLS, B. L.; CHRISTIAN, R. R.; PAERL, H. W. Water quality and phytoplankton as indicators of hurricane impacts on a large estuarine ecosystem. **Estuaries**, v. 26, n. 5, p. 1329-1343, Oct. 2003.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001.
- RUIZ-CALERO, V.; GALCERAN, M. T. Ion chromatographic separations of phosphorus species: a review. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 376-410, 2005.
- SAINJU, U. M.; SENWO, Z. N.; NYAKATAWA, E. Z.; TAZISONG, I. A.; REDDY, K. C. Soil carbon and nitrogen sequestration as affected by long-term tillage, cropping systems, and nitrogen fertilizer sources. Agriculture Ecosystems & Environment, v. 127, n. 3/4, p. 234-240, Sep. 2008.
- SHAFFER, G.; RONNER, U. Denitrification in the Baltic Proper Deep-Water. **Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers**, v. 31, n. 3, p. 197-220, 1984.
- SHELTON, M. L. Seasonal hydroclimate change in the Sacramento River Basin, California. **Physical Geography**, v. 19, n. 3, p. 239-255, May/June 1998.
- STUTTER, M. I.; LANGAN, S. J.; COOPER, R. J. Spatial and temporal dynamics of stream water particulate and dissolved N, P and C forms along a catchment transect, NE Scotland. Journal of Hydrology, v. 350, n. 3/4, p. 187-202, Feb. 28 2008.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2. ed. Porto Alegre: UFRS, 1995.
- TOCKNER, K.; MALARD, F.; UEHLINGER, U.; WARD, J. V. Nutrients and organic matter in a glacial river-floodplain system (Val Roseg, Switzerland). Limnology and Oceanography, v. 47, n. 1, p. 266-277, Jan. 2002.
- TONG, Y.; LIN, G. F.; KE, X.; LIU, F. P.; ZHU, G. W.; GAO, G. et al. Comparison of microbial community between two shallow freshwater lakes in middle Yangtze basin, East China. Chemosphere, v. 60, n. 1, p. 85-92, June 2005.
- TOUCHETTE, B. W.; BURKHOLDER, J. M. Review of nitrogen and phosphorus metabolism in seagrasses. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, v. 250, n. 1/2, p. 133-167, July 30 2000.

- VESTGARDEN, L. S. Carbon and nitrogen turnover in the early stage of Scots pine (Pinus sylvestris L.) needle litter decomposition: effects of internal and external nitrogen. Soil Biology & Biochemistry, v. 33, n. 4/5, p. 465-474, Apr. 2001.
- VOGELER, I.; GREEN, S. R.; MILLS, T.; CLOTHIER, B. E. Modelling nitrate and bromide leaching from sewage sludge. Soil & Tillage Research, v. 89, n. 2, p. 177-184, Sep. 2006.
- WANG, G. P.; ZHAI, Z. L.; LIU, J. S.; WANG, J. D. Forms and profile distribution of soil phosphorus in four wetlands across gradients of sand desertification in Northeast China. Geoderma, v. 145, n. 1/2, p. 50-59, May 15 2008.
- WU, L. S.; WOOD, Y.; JIANG, P. P.; LI, L. Q.; PAN, G. X.; LU, J. H. et al. Carbon sequestration and dynamics of two irrigated agricultural soils in California. Soil Science Society of America Journal, v. 72, n. 3, p. 808-814, May/June 2008.
- WULFF, F.; AERTEBJERG, G.; NICOLAUS, G.; NIEMI, A.; CISZEWSKI, P.; SCHULZ, S. et al. The changing pelagic ecosystem of the Baltic Sea. **Ophelia**, suppl. 4, p. 299-319, Aug 1986.
- XU-RI; PRENTICE, I. C. Terrestrial nitrogen cycle simulation with a dynamic global vegetation model. **Global Change Biology**, v. 14, n. 8, p. 1745-1764, Aug. 2008.