

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura**

**Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da  
Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP)**

**Tatiana Morgan Berteli de Andrade**

**Dissertação apresentada para obtenção do  
título de Mestre em Ecologia Aplicada**

**Piracicaba  
2008**

**Tatiana Morgan Berteli de Andrade**  
**Bióloga**

**Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP)**

Orientador:  
Prof. Dr. **PLÍNIO BARBOSA DE CAMARGO**

**Dissertação apresentada para obtenção do  
título de Mestre em Ecologia Aplicada**

**Piracicaba**  
**2008**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Andrade, Tatiana Morgan Berteli de

Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP) / Tatiana Morgan Berteli de Andrade. - - Piracicaba, 2008.

100 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2008.  
Bibliografia.

1. Bacia hidrográfica 2. Carbono 3. Ecossistemas aquáticos 4. Íons 5. Mata atlântica 6. Nitrogênio 7. Rios I. Título

CDD 551.483  
A553d

**“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”**

*Aos meus pais, Paulo e Rose, pelos valiosos ensinamentos e apoio incondicional,  
às minhas irmãs, Fernanda e Ana Paula, pelo carinho e grande incentivo,  
e às minhas avós, com toda minha saudade...*

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

Ao Plínio Barbosa de Camargo e ao Luis Antônio Martinelli pela orientação, confiança e grande apoio recebido. Sou muito grata por todos os ensinamentos, oportunidades e incentivos;

Aos meus queridos pais (Paulo e Rose) e às minhas irmãs (Fernanda e Ana Paula), que sempre estiveram ao meu lado, apoiando minhas escolhas;

À Universidade de São Paulo – USP e ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia Aplicada Interunidades ESALQ/CENA, pela formação acadêmica e oportunidade;

À FAPESP (Processo nº 05/57812-0) pela bolsa de estudo concedida;

Ao Projeto BIOTA – Gradiente Funcional (Temático nº 03/12595-7) pelo apoio logístico e financeiro concedido à elaboração deste trabalho;

Ao Reynaldo Victoria, diretor do Laboratório de Ecologia Isotópica (LEI) e a todos os funcionários, pelo acolhimento;

Às secretárias, Rosângela (LEI) e Regina Freitas (PPGI), que sempre nos tratam com dedicação, carinho e respeito;

Aos professores, técnicos e estagiários do LEI. Fica aqui meu agradecimento especial à Fabiana pela grande dedicação e paciência; ao Marcelo, à Maria Antônia e ao Geraldo pelo auxílio nas análises isotópicas; e ao Alex, à Alexandra e ao Gustavo pelo suporte nas análises químicas;

Aos amigos Edmar, Amanda e Júlia pela boa vontade, incentivo e auxílio nas coletas;

Aos amigos Michela e Eráclito pelas exatas 48 horas em claro, sob chuva, com a “Magnólia” (a “cobrinha” de estimação), meu muitíssimo obrigada!!! Jamais me esquecerei da aventura que foi esta coleta;

À Dani, ao Eráclito, à Yoko e à Maíra pela inestimável ajuda e paciência, além das inúmeras colaborações e correções deste trabalho;

Aos professores Jorge Moraes e Jean Ometto, e aos alunos Carlão, Rodrigo, Maria de Fátima e Nei pelas infinitas colaborações e esclarecimentos;

Aos diretores e funcionários do Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Picinguaba, por permitirem a realização do presente trabalho;

Ao Sr. Salvador, pelas coletas realizadas;

Aos professores Epaminondas Ferraz e Luiz Antônio Martinelli pelas oportunidades oferecidas e incentivo à ciência;

Aos amigos e colegas do LEI: Alexandre, Anderson, Bethe, Carlão, Carolina, Dani, Diego, Dri, Edmar, Eduardo, Eráclito, Fátima, Fernanda, Fernando, Gabriela, Giovana, Jadson, Janaína, Joba, José Mauro, Lê, Luciana, Luís Felipe, Maíra, Marcos Bolson, Marquinhos, Maurício, Michela, Nei, Peixe, Rodrigo, Sandra, Sandrinha, Simoni, Simone, Susian, Tina, Urso, Uwe, Vanessa, Vânia, Yoko, pela amizade e boa convivência;

Às amigas Simoni, Bethe, Fabiana; Michela, Yoko e Tina pela constante troca de experiências e pelos bons momentos partilhados nestes anos;

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!!!

## SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT .....	9
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABELAS .....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Hipóteses .....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Ciclagem do Carbono no Ambiente Aquático.....	17
3.1.1 Metabolismo Aquático .....	20
3.2 Ciclagem do Nitrogênio no Ambiente Aquático.....	22
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1 Caracterização da Área de Estudo.....	27
4.1.1 Locais de Amostragem .....	29
4.2 Estratégia Experimental.....	32
4.3 Métodos Amostrais e Analíticos .....	33
4.3.1 Parâmetros Abióticos.....	33
4.3.2 Taxa de Respiração (TR), Utilização Relativa do Oxigênio (URO) e Excesso de CO <sub>2</sub> (Exc-CO <sub>2</sub> ).....	33
4.3.3 Material Particulado em Suspensão (MPS).....	34
4.3.4 Carbono Dissolvido .....	34
4.3.5 Cátions e Ânions e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) .....	35
4.4 Estimativa da Vazão .....	35
4.5 Análises Estatísticas .....	37
4.6 Dados Subsidiários .....	37
4.6.1 Caracterização do Solo .....	38
4.6.2 Caracterização da Precipitação.....	39
5 RESULTADOS .....	41

5.1	Variabilidade Espacial e Temporal nos Rios Estudados .....	41
5.1.1	Carbono e Metabolismo Aquático.....	41
5.1.2	Nitrogênio e Íons Maiores .....	54
5.2	Variabilidade Temporal no Rio Indaiá .....	63
5.2.1	Coletas Intensivas .....	63
5.2.1.1	Carbono .....	63
5.2.1.2	Nitrogênio.....	64
5.2.1.3	Íons Maiores .....	65
5.2.2	Coleta Diu-noturna .....	67
5.2.2.1	Carbono e Metabolismo Aquático.....	67
5.2.2.2	Nitrogênio e Íons Maiores .....	68
6	DISCUSSÃO.....	71
6.1	Comparações entre os Rios Estudados .....	71
6.1.1	Metabolismo Aquático e Carbono nos Rios Estudados .....	71
6.1.2	Nitrogênio e Íons Maiores nos Rios Estudados.....	75
6.2	Dinâmica dos Nutrientes e Íons Maiores no Rio Indaiá.....	78
6.2.1	Fluxos de C e N no Rio Indaiá - Comparações com Outros Trabalhos .....	81
7	CONCLUSÃO.....	87
	REFERÊNCIAS .....	88

## RESUMO

### **Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP)**

Tendo em vista que a qualidade das águas dos rios reflete as condições das bacias de drenagem, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a dinâmica do nitrogênio (N), do carbono (C) e dos íons maiores em seis rios que drenam áreas de preservação da Mata Atlântica, e investigar os impactos causados pela influência antrópica na biogeoquímica de dois rios que drenam também áreas de ocupação urbana consolidada. Além disso, uma vez inserido no *Projeto Temático BIOTA - Gradiente Funcional*, que busca compreender a composição, a estrutura e o funcionamento da Floresta Ombrófila Densa Atlântica, o presente estudo objetivou também determinar os fluxos de N e C em um dos rios estudados, contribuindo desta forma para o cálculo do balanço destes nutrientes no ecossistema em questão. Foram selecionados oito rios no município de Ubatuba-SP e realizadas as coletas mensais (set/06 a dez/07). As coletas intensivas, a cada dois dias (dez/06 a mar/08), foram realizadas apenas no rio onde foram estimados os fluxos dos nutrientes, sendo que em mar/08 foi realizada ainda neste rio a coleta diu-noturna (de hora em hora por dois dias consecutivos). As microbacias que possuem características hidrológicas, geomorfológicas e fisiográficas semelhantes apresentaram mesmo padrão de distribuição dos gases biogênicos, das formas de carbono e nitrogênio e dos íons maiores dissolvidos nas águas. Os rios que drenam áreas urbanas diferiram significativamente dos demais rios estudados, tanto em relação às variáveis relacionadas ao metabolismo aquático (apresentando menores concentrações de oxigênio dissolvido e maiores valores de pressão parcial do dióxido de carbono e das taxas respiratórias), quanto em relação às concentrações de nutrientes e íons maiores (apresentando maiores concentrações de carbono e nitrogênio inorgânico dissolvido, assim como maiores valores do somatório de cargas iônicas). Estas diferenças foram relacionadas às interferências antrópicas nestas duas microbacias, principalmente aos aportes de efluentes domésticos. Através dos resultados obtidos na coleta diu-noturna, foi constatada a importância dos eventos de chuvas intensas na dinâmica temporal das formas de carbono dissolvido, assim como de íons maiores. Além disso, foram obtidos, no estudo intensivo, fluxos relativamente elevados de carbono orgânico dissolvido ( $6,9 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ), de carbono inorgânico dissolvido ( $22,4 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) e de nitrogênio inorgânico dissolvido ( $3,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ). De acordo com os resultados obtidos, concluí-se que a influência antrópica promoveu significativas alterações na biogeoquímica dos rios e que a Floresta Ombrófila Densa Atlântica apresenta expressivas perdas das formas dissolvidas de C e N, via fluxo hidrológico.

**Palavras-chave:** Nitrogênio; Carbono; Íons Maiores; Rios; Mata Atlântica

## ABSTRACT

### **Dynamics of dissolved forms of nitrogen and carbon in small watersheds of the Atlantic Forest, at Ubatuba - Brazil**

Based on the fact that streams water quality reflects the conditions of the landscape, the objectives of this study were: to investigate nitrogen (N), carbon (C) and major ions dynamics in six streams covered by Atlantic Forest; and assess the impacts of the human activities over the biogeochemistry of two urban streams at same region. Since this study is part of *BIOTA Thematic Project – Functional Gradient*, N and C fluxes were determined at one of the streams, in order to contribute with the estimation of nutrient balances for the Atlantic Forest. Eight streams were selected at Ubatuba, State of São Paulo. Water was monthly sampled from Sept-06 to Dec-07 at all streams. At one of the streams (Indaiá) water samples were taken every two days from Dec-06 to Mar-08; and also water samples were collected every hour during a 48h period at Mar-08. The pristine watersheds showed the same pattern in terms of distribution of biogenic gases, C, N and major ions concentrations in the streamwater. The urban streams were significantly different from the pristine streams regarding to: (i) aquatic metabolism - low dissolved oxygen concentrations, high carbon dioxide concentrations and high respiration rates; and (ii) nutrient and major ions concentrations - high dissolved inorganic nitrogen and carbon concentrations as well as high ionic concentrations. These differences were attributed to anthropogenic impacts at water quality, especially domestic sewage discharge. Besides, it was found relatively high fluxes of dissolved organic carbon ( $6.9 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ), dissolved inorganic carbon ( $22.4 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ), and dissolved inorganic nitrogen ( $3.2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ). Through the 48h sampling at Indaiá stream it was possible to observe the importance of intense rainfalls events over temporal dynamics of dissolved carbon forms and major ions concentrations. These results reveal the influence of human activities over the biogeochemistry of costal streams and also show the importance of Atlantic Forest hydrological fluxes of dissolved C and N to the ocean.

**Keywords:** Nitrogen; Carbon; Major Ions; Streams; Atlantic Forest

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização geológica das 11 sub-bacias do município de Ubatuba (Fonte: IPT, 2000 - com modificações) .....	29
Figura 2 - Pontos de amostragem (Imagem: Google Earth, 2008).....	30
Figura 3 - Imagens detalhadas dos pontos de amostragem nos rios Indaiá (A), Lagoinha (B) e Grande (C). Microbacias preservadas vs urbanizadas (Imagens: Google Earth, 2008).....	31
Figura 4 - Exemplo de medição de vazão em uma seção de um rio, com a indicação das verticais, das distâncias ( $d$ ) e das profundidades ( $p_i$ ). Os pontos indicam as posições em que são medidas as velocidades ( $V_{ia}$ e $V_{ib}$ ) e em destaque a área de uma subseção ( $A_i$ ) .....	35
Figura 5 - Representação dos dados de precipitação e vazão para a definição dos períodos seco e chuvoso.....	40
Figura 6 - Variação espacial nas concentrações de COD nos rios estudados.....	41
Figura 7 - Variação espacial nas concentrações de CID nos rios estudados .....	42
Figura 8 - Variação temporal nas concentrações de COD nos rios estudados .....	43
Figura 9 - Variação temporal nas concentrações de CID nos rios estudados.....	44
Figura 10 - Variação espacial na porcentagem de saturação do OD nos rios estudados.....	45
Figura 11 - Variação espacial na TR e na $pCO_2$ nos rios estudados .....	46
Figura 12 - Variação temporal na porcentagem de saturação do OD nos rios estudados .....	48
Figura 13 - Variação temporal na TR nos rios estudados.....	49
Figura 14 - Variação temporal na $pCO_2$ nos rios estudados.....	50
Figura 15 - Relações entre as variáveis associadas ao metabolismo aquático nos rios estudados. A- Relação entre OD e TR. B- Relação entre OD e $pCO_2$ . C- Relação entre TR e $pCO_2$ .....	51
Figura 16 - Variação espacial na fração fina (MPS-F) e grossa (MPS-G) do material particulado em suspensão nos rios estudados.....	52
Figura 17 - Variação temporal nas concentrações de MPS-F nos rios estudados .....	53
Figura 18 - Variação espacial nas concentrações de NID nos rios estudados.....	54
Figura 19 - Variação temporal nas concentrações de NID nos rios estudados.....	56

Figura 20 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^+$ vs $TZ^-$ ) nos rios estudados (coletas mensais).....	57
Figura 21 - Variação espacial nos valores de $TZ^+$ e $TZ^-$ nos rios estudados.....	57
Figura 22 - Diagrama de Piper. Proporção dos íons maiores dissolvidos nas águas dos rios estudados, durante o período menos chuvoso .....	58
Figura 23 - Relação entre as concentrações de $HCO_3^-$ e o somatório de cátions bivalente ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) encontrada no período seco nos rios estudados. A linha pontilhada representa a relação 2:1 ( $2 HCO_3^- : 1 Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ).....	60
Figura 24 - Relação entre as concentrações de $NO_3^-$ e o somatório de cátions bivalente ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) encontrada no período seco nos rios estudados .....	61
Figura 25 - Variação temporal no somatório de cargas nos rios estudados ( $TZ^-$ ).....	62
Figura 26 - Variação nas concentrações de COD (A) e CID (B) no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo .....	63
Figura 27 - Variação nas concentrações de NID no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo.....	64
Figura 28 - Variação nas concentrações de nitrato (A) e amônio (B) no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo .....	65
Figura 29 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^+$ vs $TZ^-$ ) no rio Indaiá (coleta intensiva) .....	66
Figura 30 - Variação no somatório de cargas no rio Indaiá ( $TZ^-$ ), durante o período intensivo de estudo.....	66
Figura 31 - Variação nos valores de OD e $pCO_2$ no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas) .....	67
Figura 32 - Variação das concentrações de COD (A) e CID (B) no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas).....	68
Figura 33 - Variação nas concentrações de NID (A), nitrato (B) e amônio (C) no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas) .....	69
Figura 34 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^-$ vs $TZ^+$ ) no rio Indaiá (coleta diu-noturna) ...	70
Figura 35 - Variação temporal nos valores de $TZ^-$ no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas).....	70
Figura 36 - Relação entre a utilização relativa do oxigênio (URO) e o excesso de $CO_2$ (Exc- $CO_2$ ) nos rios estudados. A linha pontilhada representa a relação 1:1 .....	72

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Caracterização das sub-bacias da UGRHI-3 no município de Ubatuba.....	28
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas da camada superficial dos solos (0 a 5 cm) nas parcelas de duas áreas de estudo do Projeto Temático BIOTA Gradiente Funcional no núcleo Picinguaba – Ubatuba.....	38
Tabela 3 - Valores medianos e faixa de variação (mín-máx) do pH, da condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e dos íons maiores ( $\mu\text{M}$ ) nos rios estudados .....	59
Tabela 4 - Comparações das concentrações e fluxos de carbono e nitrogênio entre o presente estudo e microbacias no Brasil com diferentes tipos de cobertura do solo .....	86

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CE – Condutividade Elétrica

CID – Carbono Inorgânico Dissolvido

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COP – Carbono Orgânico Particulado

COT – Carbono Orgânico Total

Exc-CO<sub>2</sub> – Excesso de Dióxido de Carbono

FODS – Floresta Ombrófila Densa Submontana

FODTB – Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas

MPS – Material Particulado em Suspensão

MPS-F – Material Particulado em Suspensão Fino

MPS-G – Material Particulado em Suspensão Grosso

NID – Nitrogênio Inorgânico Dissolvido

NOD – Nitrogênio Orgânico Dissolvido

OD – Oxigênio Dissolvido

PESM – Parque Estadual da Serras do Mar

Razão C:N – Razão entre a concentração de Carbono e Nitrogênio

TR – Taxa de Respiração

TZ<sup>+</sup> – Somatório de Cargas Positivas (Cátions)

TZ<sup>-</sup> – Somatório de Cargas Negativas (Ânions)

UGRHI-3 – Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Litoral Norte

URO – Utilização Relativa do Oxigênio

δ<sup>13</sup>C – Composição Isotópica do Carbono

## 1 INTRODUÇÃO

Os rios são considerados importantes agentes de integração dos processos que ocorrem em uma bacia de drenagem e são responsáveis pela transferência de elementos essenciais à vida, tais como carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S), da plataforma continental para os oceanos (AITKENHEAD-PETERSON; ALEXANDER; CLAIR, 2005; DEPETRIS et al., 2005; TESTA; KEMP, 2008).

Os diversos processos que ocorrem na bacia de drenagem, como por exemplo, intemperismo e lixiviação de solos e rochas, deposições atmosféricas, mineralização da matéria orgânica, dentre outros, determinam a química das águas dos rios (ARCOVA; CICCIO, 1999; LU et al., 2007; TURGEON; COURCHESNE, 2008; VINK et al., 2007). Estes processos, assim como aqueles que ocorrem no canal fluvial, são fortemente influenciados pelo clima, geologia, tipo de solo e cobertura vegetal das bacias (ITO et al., 2007; VINK et al., 2007).

Considerando a interdependência dos processos hidrológicos e biogeoquímicos nas bacias de drenagem (DEPETRIS et al., 2005; KENNEN et al., 2008; McGRODDY; BAISDEN; HEDIN, 2008; MULHOLAND, 2004; NEILL et al., 2006b; OCAMPO et al., 2006; VINK et al., 2007; WEIB; MATOUSKOVA; MATSCHULLAT, 2008), a química das águas dos rios, assim como as exportações fluviais de nutrientes, têm sido amplamente empregada para inferir a respeito da ciclagem natural do C e do N (GOLLER et al., 2006; LITTLE et al., 2008; McGRODDY; BAISDEN; HEDIN, 2008; PERAKIS; HEDIN, 2002; SAUNDERS; McCLAIN; LLERENA, 2006; VINK et al., 2007) e das interferências antrópicas nos ecossistemas terrestres (BIRGAND et al., 2007; CASTRO et al., 2007; CHEN et al., 2004; FILOSO et al., 2003; ITO et al., 2007; NEAL et al., 2006; NEILL et al., 2006a; OCAMPO et al., 2006; OULEHLE et al., 2008; SALOMÃO et al., 2008; SILVA et al., 2007; VINK et al., 2007).

As atividades antrópicas, dentre as quais se destacam as práticas de manejos florestais e agrícolas, e diversos processos relacionados à urbanização, especialmente àqueles associados ao consumo de energia, têm promovido severas alterações nos ciclos biogeoquímicos, em escala tanto regional quanto global, sendo mais evidentes as alterações manifestadas nos ciclos do C e do N (DOWNING et al., 1999; FILOSO et al., 2006; GALLOWAY, 1998; GALLOWAY et al., 2003; HEDIN; ARMESTON; JOHNSON, 1995; MOSIER et al., 2002; ROGORA, 2007; SOLOMON et al., 2007).

Tendo em vista as profundas modificações na estrutura e funcionamento dos ecossistemas decorrentes das alterações nos ciclos biogeoquímicos, estudos em áreas preservadas ou pouco impactadas são de grande importância, uma vez que podem fornecer informações essenciais a respeito dos padrões naturais da ciclagem dos principais elementos, os quais podem ser comparados aos padrões das áreas perturbadas (ARCOVA; CICCIO, 1999; GOLLER et al., 2006; HEDIN; ARMESTON; JOHNSON, 1995; PERAKIS; HEDIN, 2002). Do mesmo modo, enfatiza-se a importância de estudos relacionados em áreas tropicais, onde grandes fluxos do ecossistema terrestre para os rios, oceanos e atmosfera são esperados, porém pouco conhecidos (FILOSO et al., 2006; McDOWELL; ASBURY, 1994).

De acordo com o que foi exposto, é presumível que estudos dessa natureza são imperativos em áreas da Mata Atlântica, por se tratar de um ecossistema tropical intensamente rico em biodiversidade, e devido ao seu importante papel no ciclo do C, modulando as trocas deste elemento entre a atmosfera e os ecossistemas terrestres, assim como no ciclo do N, considerando o aumento deste nas deposições atmosféricas. Outro fator fundamental é que a sua cobertura original está reduzida atualmente a menos de 7%, com fragmentos encontrados nas regiões serranas, onde as ações antrópicas não foram atuantes por serem áreas impróprias para a prática agrícola (CETESB, 2006, 2007; IPT, 2000, 2001). Conseqüentemente estudos relacionados à compreensão da estrutura e funcionamento ecológico e biogeoquímico deste ecossistema tropical, e de como seus padrões naturais podem ser modificados em virtude das alterações climáticas globais e regionais, são imprescindíveis como subsídios para sua melhor conservação.

Estudos desta natureza estão sendo conduzidos atualmente por uma equipe multidisciplinar, que integra o Projeto Temático BIOTA - Gradiente Funcional “Composição florística, estrutura e funcionamento da Floresta Ombrófila Densa no Parque Estadual da Serra do Mar”, no qual se insere o presente trabalho.

## 2 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivos principais:

- i. Avaliar a distribuição do nitrogênio, carbono e íons maiores em seis rios que drenam áreas de preservação da Mata Atlântica e apresentam características hidrológicas, geomorfológicas e fisiográficas semelhantes.
- ii. Avaliar os impactos causados pela influência antrópica na biogeoquímica de dois rios da Mata Atlântica que drenam áreas de ocupação urbana consolidada.

Além disso, visando dar suporte ao Temático BIOTA - Gradiente Funcional, que busca compreender a composição, estrutura e funcionamento da Floresta Ombrófila Densa Atlântica, o presente estudo objetivou também:

- iii. Determinar os fluxos de C e N em um dos rios estudados, contribuindo desta forma para o cálculo do balanço destes nutrientes no ecossistema em questão.

### 2.1 Hipóteses

Nos rios preservados que drenam bacias geologicamente semelhantes, espera-se encontrar concentrações similares de íons maiores que espelhem o material geológico dominante. No entanto, a distribuição de carbono e nitrogênio será distinta em função de características peculiares de cada bacia.

Além disso, tendo em vista que a composição das águas dos rios reflete as condições das bacias de drenagem, foi levantada a hipótese de que os padrões de distribuição das formas dissolvidas de carbono, nitrogênio e íons maiores nas microbacias florestadas serão distintos daqueles encontrados nas microbacias urbanizadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ciclagem do Carbono no Ambiente Aquático

O carbono desempenha importante papel nos ciclos biogeoquímicos dos ecossistemas terrestres e aquáticos, uma vez que está intimamente relacionado ao fluxo de energia e à ciclagem da matéria.

No ambiente aquático o carbono está presente em diversas formas, dentre as quais, destacam-se: carbono orgânico particulado (COP); carbono orgânico dissolvido (COD); e carbono inorgânico dissolvido (CID) (EATHERALL; NADEN; COOPER, 1998; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994).

O carbono orgânico refere-se ao carbono ligado a partículas e moléculas que apresentam heterogêneas estruturas e propriedades físicas e químicas (BALDOCK et al. 2004; EATHERALL; NADEN; COOPER, 1998). De acordo com o tamanho das partículas o carbono orgânico total (COT) é dividido em duas frações: COP ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) e COD ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994). O COP, o qual consiste em detritos vegetais, matéria orgânica do solo, invertebrados, entre outros, pode ser ainda subdividido nas frações grossa (COP-G  $> 0,63 \mu\text{m}$ ) e fina (COP-F  $< 0,63 \mu\text{m}$ ) (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; MARTINELLI et al., 2005). De modo geral, a fração particulada da matéria orgânica é determinada principalmente por processos biológicos nos rios, os quais promovem o seu decaimento de tamanho, concomitantemente à mineralização dos nutrientes (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994). De acordo com os dados reportados por Martinelli et al. (2005) o transporte da fração fina corresponde a aproximadamente 80% do COP nos rios Ji-Paraná, Mogi-Guaçu, Piracicaba e Piracicamirim, e a 63% no rio Amazonas, corroborando assim com a tendência, observada por Hope; Billet e Cresser (1994), da maior abundância desta fração nos rios em geral.

O COD é composto por proteínas, carboidratos, lipídeos e compostos húmicos (ESTEVEES, 1998). Destes, segundo Hope; Billet e Cresser (1994), os ácidos húmicos e fúlvicos são as substâncias predominantemente encontradas nos corpos d'água (50 a 75% do COD total). Estas substâncias, devido ao alto peso molecular e à alta resistência à decomposição microbiana, acumulam-se no meio, resultando, geralmente, em maiores concentrações de COD, quando comparadas às de COP (ESTEVEES, 1998). Além da maior abundância, a importância do COD no ambiente aquático deve-se principalmente: ao seu papel na cadeia trófica (uma vez que consiste

em fonte de energia para bactérias e algas cianofíceas); à sua interferência no processo fotossintético (devido às alterações qualitativas e quantitativas das radiações na coluna d'água e à função de agente precipitador de nutrientes importantes para a produção primária); e ao papel de agente complexador de metais (pois quando complexados ao COD estes são arrastados para o sedimento) (ESTEVES, 1998; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994).

O CID existe no ambiente aquático como carbono inorgânico livre ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e nas formas iônicas bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (EATHERALL; NADEN; COOPER, 1998; ESTEVES, 1998; MUKHERJEE; PANDEY; SINGH, 2002; PEDROSA; REZENDE, 2000). Segundo Pedrosa e Rezende (2000), direta ou indiretamente toda a biosfera depende do carbono inorgânico como o maior nutriente para os produtores primários, uma vez que o CID (por apresentar uma massa equivalente oito vezes superiores àquela referente aos demais reservatórios –  $\text{CO}_2$  atmosférico, plantas terrestres, carbono orgânico dissolvido nas águas e sedimentos dos oceanos, e substâncias húmicas e carbonatos do solo) é considerado o maior reservatório “ativo” de carbono. Diversos são os processos que exercem influência nas concentrações de CID, como por exemplo, concentrações atmosféricas de  $\text{CO}_2$ , velocidade do vento, pH, salinidade, profundidade, temperatura, alcalinidade, respiração, fotossíntese, dentre outros (PEDROSA; REZENDE, 2000). Levando-se em consideração estes processos, as variações nas concentrações de CID podem ser usadas na avaliação da atividade biológica líquida das comunidades aquáticas (PEDROSA; REZENDE, 2000), sendo esta relação descrita com maiores detalhes no subitem metabolismo aquático.

Visando ilustrar a contribuição relativa das formas supracitadas de carbono em relação à exportação deste elemento aos oceanos, são apresentados os dados reportados por Eatherall; Naden e Cooper (1998), onde do aporte total de carbono no estuário do rio Humber no ano de 1994 ( $343 \times 10^9 \text{ g C ano}^{-1}$ ), 12% foi na forma de COD, 10% como COP e 78% de CID. Estes resultados, segundo os autores, são condizentes aos apresentados em estudos similares.

Além das formas apresentadas, o carbono presente nas águas pode ser ainda classificado, de acordo com a sua origem, em alóctone (fonte natural terrestre), autóctone (fonte aquática), e antropogênico (fontes industrial, agrícola e doméstica) (EATHERALL; NADEN; COOPER, 1998; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994). Assim, a ciclagem do carbono é afetada por processos que ocorrem tanto no canal fluvial quanto na bacia de drenagem como um todo (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; MARTINELLI et al., 2005; SCHLESINGER, 1997; VINK et al., 2007).

A análise da composição isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) é uma ferramenta que tem sido muito utilizada na avaliação da influência destas diferentes fontes de carbono para os ecossistemas aquáticos (ANDREWS; GREENAWAY; DENNIS, 1998; BARTH; VEIZER, 1999; BARTH; VEIZER; MAYER, 1998; CANUEL et al., 1995; COLE; CARACO, 2001; GONI; TEIXEIRA; PERKEY, 2003; MAKSYMOWSKA et al., 2000; MARTINELLI et al., 1999a; McCALLISTER et al., 2006; QUAY et al., 1992).

Estudos têm demonstrado que a maior parte da produtividade aquática é suportada pelo aporte alóctone de matéria orgânica - oriunda de suas bacias de drenagem (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; MARTINELLI et al., 2005; OLIVER; MERRICK, 2006; SCHLESINGER, 1997), sendo que a disponibilidade de COD para exportação é regulada por processos químicos nos minerais do solo (principalmente a adsorção) (AITKENHEAD; HOPE; BILLET, 1999; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; JIMÉNEZ; LAL, 2006). Desta forma, a cobertura vegetal, o tipo de solo e a hidrologia da bacia de drenagem são fatores primordiais na quantificação e qualificação da matéria orgânica importada e transportada pelos rios (COLE; CARACO, 2001; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; MARTINELLI et al., 1999a; RICHEY et al., 1990, VINK et al., 2007).

Entretanto, os rios não são sistemas inertes de transporte de materiais. No corpo d'água a composição, os fluxos e o transporte de carbono e demais nutrientes podem ser modificados pela morfologia e hidrologia do rio (variações nas vazões, áreas de remanso, etc.), por processos biológicos (degradação da matéria orgânica particulada, oxidação e respiração, imobilização, produção autóctone, etc.), e por processos químicos (adsorção, precipitação, oxidação/redução, complexação, entre outros) (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994; SCHLESINGER, 1997). Segundo estimativa reportada por Hope; Billet e Cresser (1994), do total de carbono orgânico nos rios, aproximadamente 25% é oxidado, 25% é estocado no sedimento, e 50% é transportado para os oceanos. Assim sendo, a quantidade de carbono transportado pelos rios é na verdade muito inferior ao total de carbono que é exportado para estes sistemas (COLE; CARACO, 2001; HOPE; BILLET; CRESSER, 1994).

Como pôde ser evidenciado, os rios promovem a ligação entre os ecossistemas terrestres e aquáticos, sendo os responsáveis pela transferência do carbono e demais elementos da plataforma continental para os oceanos. Esta consiste em uma das principais etapas do ciclo global do carbono, o qual tem sido alvo de numerosos estudos atualmente devido ao aumento nas

concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e às subseqüentes alterações climáticas. A capacidade erosiva dos sistemas fluviais e a competência de transporte de matéria para os oceanos apresentam diferenças regionais e temporais muito significativas (KRÜGER et al., 2003). Segundo levantamento reportado por Aitkenhead-Peterson; Alexander e Clair (2005), as estimativas do transporte de carbono orgânico pelos rios para os oceanos, em escala global, encontram-se na faixa de 0,4 a 0,9 x 10<sup>15</sup> g C ano<sup>-1</sup>. Entretanto, estas estimativas provavelmente estão subestimadas, principalmente para a costa leste da América do Sul, onde segundo Krüger et al. (2003), há escassez de estudos desta natureza e os rios são, na sua grande maioria, de pequeno e médio porte, não sendo considerados nas estimativas realizadas. Neste contexto, evidencia-se que estudos visando à compreensão da dinâmica do C no ecossistema aquático e à determinação dos fluxos fluviais deste elemento em microbacias nas regiões tropicais úmidas são de extrema importância.

### **3.1.1 Metabolismo Aquático**

O metabolismo aquático pode ser definido pelo balanço líquido entre os processos fotossintéticos e respiratórios (ESTEVES, 1998; HAMILTON; SIPPEL; MELACK, 1995; RICHEY et al., 1988). As concentrações dos gases biogênicos (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) são consideradas bons indicadores das taxas de produção e consumo da matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos (BALLESTRE et al., 1999; RICHEY et al., 1988), visto que a fotossíntese aumenta a concentração de O<sub>2</sub>, enquanto a respiração, aeróbica e anaeróbica, aumenta a concentração de CO<sub>2</sub>.

A maioria dos estudos relacionados à distribuição desses gases concentra-se em sistemas lênticos (COLE et al., 1994). Estes sistemas são de um modo geral, caracterizados por apresentarem um excesso de CO<sub>2</sub> e uma depleção de O<sub>2</sub> em relação à concentração esperada no equilíbrio atmosférico, sendo classificados como sistemas heterotróficos (BALLESTER et al., 1999; BICUDO et al., 2007; COLE et al., 1994; ESTEVES, 1998). Assim, os lagos são considerados importantes fontes de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (COLE et al., 1994).

Apesar da menor disponibilidade de informações em relação aos rios, estes comumente apresentam um padrão semelhante ao dos lagos, de supersaturação do CO<sub>2</sub> (BALLESTER et al., 1999; COLE; CARACO, 2001; HAMILTON; SIPPEL; MELACK, 1995; MAYORGA et al.,

2005; NEAL et al., 1998; OLIVER; MERRICK, 2006; RASERA, 2005; RICHEY et al., 1988; SALISBURY et al., 2008; VINK et al., 2005). Em estudo realizado na bacia do rio Ji-Paraná, em Rondônia, foi estimada uma evasão de CO<sub>2</sub> para atmosfera de 128 a 318 x 10<sup>9</sup> g C ano<sup>-1</sup>, sendo que a descarga fluvial exporta anualmente 370 x 10<sup>9</sup> g C ano<sup>-1</sup> (RASERA, 2005). Estes dados demonstraram a importância desta via no ciclo do carbono nos sistemas aquáticos tropicais da Amazônia, documentando que os rios não somente transportam carbono para os oceanos, como também estão ativamente emitindo CO<sub>2</sub> para a atmosfera.

Na América do Sul a maioria dos estudos relacionados à distribuição dos gases biogênicos foi realizada em rios de grande porte, sendo que no Brasil estes se concentram na bacia Amazônica e na bacia do Paraná (DEVOL et al., 1995; HAMILTON; SIPPEL; MELACK, 1995; MAYORGA et al., 2005; QUAY et al., 1992; RICHEY et al., 1988, 1990; THOMAZ et al., 2001). Estudos do metabolismo dos rios de menor porte são mais escassos, sendo enfatizadas algumas bacias do Estado de São Paulo, como por exemplo, a bacia do Piracicaba (BALLESTER et al., 1999; DANIEL et al., 2002; SALOMÃO et al., 2008), e a bacia do rio Mogi-Guaçu (BALLESTER; SANTOS, 2001; SALOMÃO et al., 2008), dentre outras.

De modo geral, nos estudos apresentados, a quantidade absoluta de oxigênio dissolvido é calculada considerando a temperatura do rio e a pressão atmosférica, enquanto que o dióxido de carbono geralmente é calculado a partir das concentrações de CID, alcalinidade, pH e temperatura (SKIRROW, 1975). As reações de equilíbrio do CO<sub>2</sub> com a água resultam na especiação do CID em CO<sub>2(aq)</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (DREVER, 1997; STUMM; MORGAN, 1996). As constantes de equilíbrio destas reações são dependentes da temperatura e do pH e são determinadas empiricamente através de experimentos (DREVER, 1997). Deste modo, com base nas concentrações de CID e nos valores de pH e temperatura, através das equações de equilíbrio termodinâmico, é possível calcular a concentração de cada espécie do sistema carbonato, assim como a pressão parcial do CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) (SKIRROW, 1975).

Os principais processos que determinam as concentrações de CID nos rios são: a respiração de microorganismos e raízes no solo, os quais promovem o enriquecimento em CO<sub>2</sub> das águas que percolam o solo e do lençol freático; a respiração de plantas aquáticas e a respiração heterotrófica da matéria orgânica dentro do canal do rio; as trocas com o CO<sub>2</sub> atmosférico; e o intemperismo das rochas (TELMER; VEIZER, 1999). Estas diferentes fontes apresentam um sinal isotópico característico e os processos que governam a concentração de CO<sub>2</sub>

nos rios alteram o sinal isotópico do dióxido de carbono remanescente (BARTH et al., 2003; CAMERON et al., 1995; DEVOL et al., 1995; SALOMÃO et al., 2008; WACHNIEW, 2006). Neste contexto, valores mais elevados de  $\delta^{13}\text{C}$ -CID relacionam-se à atividade fotossintética, às trocas gasosas com a atmosfera e ao intemperismo de minerais carbonatados, enquanto que a respiração e o intemperismo de silicatos geram valores mais negativos (CAMERON et al., 1995; SALOMÃO et al., 2008).

Estudo realizado pelo laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, rios relativamente preservados e altamente alterados foram comparados. Segundo Martinelli<sup>1</sup> (informação verbal), de modo geral, as concentrações de CID foram sempre maiores que as de COD, sendo que o aumento de CID nos rios alterados foi proporcionalmente muito maior que o observado para o COD. Além disso, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$ -CID foram significativamente menores nos rios alterados, quando comparados aos rios preservados (SALOMÃO et al., 2008). Desta forma evidencia-se que a combinação de valores isotópicos, interpretados conjuntamente com os valores de CID, fornecem uma maneira relativamente segura de se avaliar mudanças no transporte de carbono devido às alterações ocorridas em rios de pequeno e grande porte.

### **3.2 Ciclagem do Nitrogênio no Ambiente Aquático**

O nitrogênio desempenha importante papel nos processos ecológicos terrestres e aquáticos, pois é um nutriente essencial para todos os organismos e ao mesmo tempo é altamente limitante, sendo considerado elemento chave na determinação da produtividade dos ecossistemas e na qualidade das águas (DODDS et al., 2000; LITTLE et al., 2008; VITOUSEK et al., 1997).

Devido a sua importância como nutriente limitante, existem vários estudos sobre distribuição e fluxo de nitrogênio em ambientes lóticos (BALESTRINI; MARTINI; MIEGROET, 2006; BELLOS; SAWIDIS; TSEKO, 2004; BILLEN et al., 2007; CARACO; COLE, 2003; CASTRO et al., 2007; McDOWELL; ASBURY, 1994; NEAL et al., 2006; OULEHLE et al., 2008; ROGORA, 2007; VANDERBILT; LAJTHA; SWANSON, 2003). Esses estudos têm demonstrado inequivocamente a importância de se conhecer a dinâmica do nitrogênio quando se trata de avaliar os impactos causados por diversos fatores, tanto nos ecossistemas preservados quanto nos alterados. Além disso, também têm sido enfatizados estudos em pequenas bacias, os

---

<sup>1</sup> MARTINELLI, L.A. (Professor CENA/USP – Piracicaba/SP). Informação verbal. 2006

quais são considerados fundamentais ao entendimento dos processos biogeoquímicos que governam as formas e os fluxos de nitrogênio (ABER et al., 1998; CHRISTOPHER et al., 2008; DODDS et al., 2000; PETERJONH et al., 1996; PETERSON et al., 2001; VITOUSEK et al., 1997).

No ambiente aquático o nitrogênio encontra-se presente principalmente como nitrogênio orgânico particulado (NOP), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) e nitrogênio inorgânico dissolvido (NID). O nitrogênio orgânico é constituído por diversos compostos orgânicos nitrogenados (detritos de bactérias, fitoplâncton e zooplâncton, moléculas de peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc.) (ESTEVEES, 1998), sendo que a diferença entre as frações particulada e dissolvida é operacional e definida pelo tamanho das partículas (NEFF et al., 2002). O NID consiste na somatória dos íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ); entretanto, o nitrito em ambientes oxigenados ocorre em baixas concentrações, sendo praticamente insignificante sua contribuição para o NID nestes casos (LEWIS et al., 1999). De modo geral, há um equilíbrio dinâmico entre as concentrações dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , as quais são controladas pelos aportes de N da bacia de drenagem e por processos que ocorrem no corpo d'água, descritos a seguir, sendo que as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  são tipicamente inferiores às de  $\text{NO}_3^-$  (devido aos maiores aportes de  $\text{NO}_3^-$  e à maior rapidez de remoção do  $\text{NH}_4^+$ ) (PETERSON et al., 2001).

No corpo d'água significativas quantidades de nitrogênio provenientes da bacia de drenagem são retidas e transformadas - freqüentemente mais de 50% dos aportes de nitrogênio inorgânico (PETERSON et al., 2001). De acordo com o modelo conceitual proposto por Peterson et al. (2001) a dinâmica do NID nos ecossistemas aquáticos de pequeno porte pode ser assim descrita: o  $\text{NH}_4^+$  entra no rio e é rapidamente removido da coluna d'água, primariamente através da assimilação biológica e adsorção ao sedimento (70 a 80%), e secundariamente pelo processo de nitrificação (20 a 30%), enquanto o  $\text{NO}_3^-$  é removido, de forma menos eficiente, pela assimilação biológica e por processos de denitrificação; a regeneração resultante de diversas interações (mineralização, nitrificação, denitrificação e reassimilação pela biota) é responsável pela liberação dos íons estocados ou adsorvidos ao sedimento para a coluna de água; então, o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  remanescente na água são exportados pelos rios para os oceanos.

Os aportes de nitrogênio nos rios são controlados principalmente pelas características intrínsecas da bacia de drenagem tais como hidrologia, geomorfologia, cobertura vegetal e tipo de solo (CAMPBELL et al., 2004; DOWNING et al., 1999; VINK et al., 2007). As vias hidrológicas

podem ser o maior fator influenciador da retenção de nitrogênio e dos padrões temporais de transporte deste elemento nas bacias florestadas (MITCHELL, 2001; VINK et al., 2007), pois o movimento da água dentre os vários compartimentos do ecossistema é considerado um dos principais processos responsáveis pela redistribuição dos nutrientes (BIGGS; DUNNE; MARTINELLI, 2004; NEILL et al., 2001; VINK et al., 2007). Já os efeitos da cobertura vegetal na retenção de nitrogênio devem-se às diferenças na assimilação/fixação de N pelas plantas e na qualidade da serapilheira produzida, sendo que as razões C:N do solo tem sido usada como indicador da exportação de NID pelas águas de drenagem (AITKENHEAD-PETERSON; ALEXANDER; CLAIR, 2005; McNULTY; ABER; NEWMAN, 1996), uma vez que elevadas razões C:N geralmente resultam em maior imobilização e conseqüentemente menor lixiviação de N (CAMPBELL et al., 2004; CHEN et al., 2004). Estes processos diferem entre as regiões tropicais e temperadas (CAMPBELL et al., 2004; DOWNING et al., 1999), e podem alterar drasticamente as concentrações de nitrogênio nos rios de pequena ordem (ROSS; LAWRENCE; FREDRIKSEN, 2004).

Os estudos relacionados aos fatores que controlam a dinâmica do nitrogênio nos ecossistemas aquáticos e suas exportações foram desenvolvidos, principalmente, nos ambientes temperados, (FENN et al., 1998; HEDIN; ARMESTO; JOHNSON, 1995; HOWARTH et al., 1996; LITTLE et al., 2008; PERAKIS; HEDIN, 2002; PETERSON et al., 2001; WILLIARD et al., 1997).

As florestas temperadas, que são freqüentemente consideradas limitadas por N (ABER et al., 1998; MARTNELLI et al., 1999b), apresentam significativa retenção do nutriente no ecossistema terrestre e conseqüentemente pequena perda do elemento para o ambiente aquático (CAMPBELL et al., 2000, 2004; PETERJOHN; ADAMS; GILLIAM, 1996). De acordo com estudos realizados em microbacias relativamente preservadas nestas regiões o NOD foi, na maioria das vezes, a forma predominantemente encontrada (CAMPBELL et al., 2000; CHAPMAN; EDWARDS; CRESSER, 2001; HEDIN; ARMESTO; JOHNSON, 1995; PELLERIN et al., 2004; PERAKIS; HEDIN, 2002; VANDERBILT; LAJTHA; SWANSON, 2003). Já em microbacias alteradas por elevadas deposições atmosféricas de nitrogênio, ou por mudanças no uso do solo, como práticas agrícolas e urbanização, a forma inorgânica, principalmente o nitrato, foi predominante (GOODALE; ABER; VITOUSEK, 2003; PELLERIN et al., 2004; SCHWENDEMANN; VELDKAMP, 2005).

Nos ecossistemas tropicais há várias evidências de que as florestas, onde são geralmente observadas elevadas entradas e saídas de N, caracterizam-se por apresentarem uma ciclagem “mais aberta” de nitrogênio. (DOWNING et al., 1999; FILOSO et al., 2003; LEWIS et al., 1999; MARTINELLI et al., 1999c; VITOUSEK et al., 1982, 1997). Em relação à distribuição das formas deste elemento, observa-se que uma situação semelhante à encontrada nos ambientes temperados esteja ocorrendo. Por exemplo, em pequenas bacias florestadas, localizadas na Floresta Experimental de Luquillo, em Porto Rico (McDOWELL; ASBURY, 1994), bem como naquelas localizadas na Fazenda Nova Vida, próxima a Ariquemes em Rondônia (NEILL et al., 2001), foi constatado que cerca de 60 a 75% do nitrogênio dissolvido encontrava-se na forma orgânica. Em estudo realizado no Estado de São Paulo, o mesmo padrão foi observado em pequenas bacias relativamente preservadas, localizadas sob vegetação de Cerrado no Parque Estadual de Vassununga e sob Floresta Estacional Semidecidual no Parque Estadual do Morro do Diabo (SILVA, 2005).

Ainda que esses estudos sugiram uma distribuição das formas de nitrogênio semelhante entre rios preservados tropicais e temperados, os fluxos específicos de nitrogênio, expressos geralmente em quilos de nitrogênio por hectare por ano ( $\text{kg N. ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ ), foram consistentemente mais elevados nos ambientes tropicais (DOWNING et al., 1999; FILOSO et al., 2003; LEWIS et al., 1999; SILVA, 2005) e poucos são os estudos relacionados às bacias de micro escala e ao transporte de N nesses ecossistemas (ALEXANDER; SMITH; SCHWARZ, 2000; FILOSO et al., 2003, 2006; SILVA, 2005). Acredita-se que os maiores fluxos específicos de nitrogênio são decorrentes não somente das maiores precipitações observadas nesses ambientes tropicais, mas também da maior abundância e, conseqüentemente, de uma limitação mais branda em relação ao N (ABER et al., 1995; MAGILL et al., 1997; MARTINELLI et al., 1999c; MATSON et al., 1999; McNULTY; ABER; NEWMAN, 1996; WILLIARD et al., 1997). Como conseqüência, o nitrogênio seria menos retido nos sistemas terrestres tropicais em relação aos sistemas terrestres temperados (CAMPBELL et al., 2000; DURKA et al., 1994; LOHSE; MATSON, 2005; MURDOCH; STODDARD, 1992; PETERJOHN; ADAMS; GILLIAM, 1996).

Portanto, aportes extras deste nutriente em ecossistemas tropicais seriam rapidamente transportados para fora do sistema, principalmente via escoamento superficial (KOOPMANS et al., 1997; LOHSE; MATSON, 2005; MATSON et al., 1999). Segundo Camargo<sup>2</sup> (informação

---

<sup>2</sup> CAMARGO, P.B. (Professor CENA/USP – Piracicaba/SP). Informação verbal. 2006

verbal), estudos em rios alterados de pequeno e médio porte na bacia do rio Piracicaba, demonstraram fluxos específicos relativamente elevados e predomínio das formas inorgânicas em relação às orgânicas; corroborando assim com a hipótese acima de uma menor retenção de nitrogênio nos sistemas tropicais.

O ciclo global do nitrogênio tem sido alterado nas últimas décadas em virtude do aumento das atividades agrícolas, da queima de combustíveis fósseis e outras atividades antrópicas que aumentam a disponibilidade e a mobilidade de N nas mais variadas regiões da Terra, principalmente no hemisfério norte (VITOUSEK et al., 1997). Neste contexto, a quantidade de nitrogênio fixado nos ecossistemas terrestres foi mais que dobrada, sendo que, segundo estimativa global, aproximadamente  $240 \times 10^{15}$  g N ano<sup>-1</sup> são fixados no ambiente terrestre, dos quais 40% são de origem natural e 60% de origem antrópica (SCHLESINGER, 1997). Os resultados obtidos por Filoso et al. (2006) sugerem que a fixação biológica natural ainda é a principal fonte de N no Brasil, mas os aportes antropogênicos já são praticamente equivalentes.

Estudos relacionados às conseqüências das elevações deposicionais de N concentraram-se nas regiões temperadas (MATSON et al., 1999; MOSIER, 2002), onde as modificações do ciclo do N têm sido bem documentadas (HOWARTH et al., 1996) e relacionadas ao processo de saturação de N nas florestas nestas áreas (CAMPBELL et al., 2004). A saturação de N resulta em uma série de efeitos deletérios dentre os quais se destaca o excesso de lixiviação de nitrato para os rios e conseqüentemente, um aumento das exportações de nitrogênio dos continentes para os oceanos (ALEXANDER; SMITH; SCHWARZ, 2000; BALESTRINI; MARTINI; MIEGROET, 2006; VITOUSEK et al., 1997), o que tem acelerado o processo de eutrofização das áreas estuarinas e costeiras (BOYER et al., 2002; DOWNING et al., 1999).

As reações dos ecossistemas tropicais às alterações globais dos fluxos de nutrientes são menos documentadas (DOWNING et al., 1999). De acordo com as bases atuais da biogeoquímica, as alterações no ciclo do N provavelmente provocarão maiores impactos nos ecossistemas tropicais do que os já observados nas áreas temperadas (DOWNING et al., 1999). Neste contexto, a importância de estudos desta natureza é ressaltada e mais do que justificada.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização da Área de Estudo

O município de Ubatuba, situado no Litoral Norte do Estado de São Paulo, abrange uma área de 711 km<sup>2</sup> e apresenta forte potencial turístico, determinado principalmente por sua localização geográfica e pelos seus atributos naturais (200 km de extensão de costa litorânea, com mais de 75 praias e vegetação exuberante da Mata Atlântica). O turismo, principal atividade econômica da região, tem como conseqüência direta a presença de uma parcela significativa de população flutuante, que se soma àquela de residência fixa (atualmente por volta de 80.0000 habitantes) (CETESB, 2007). Esta parcela flutuante torna-se mais significativa nos finais de semana, feriados prolongados e, sobretudo, no período de alta temporada no verão (IPT, 2000).

Ubatuba, juntamente com os municípios de Caraguatatuba, São Sebastião e Ilhabela, compõe a Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Litoral Norte (UGRHI-3), com área total de 1.948 km<sup>2</sup> (CETESB, 2007).

A bacia hidrográfica do Litoral Norte caracteriza-se por apresentar planícies costeiras encontradas por esporões da Serra do Mar (IPT, 2001). O contexto geológico da área desta bacia representa o substrato rochoso da Serra do Mar que, por sua vez, origina os diferentes tipos de solos da região, devido à desagregação intempérica dos diferentes tipos de rochas e aos condicionantes geomorfológicos (IPT, 2001). Desta mesma forma, são originados também os sedimentos acumulados nas baixadas litorâneas, neste caso, com influência direta da ação flúvio-marinha (IPT, 2001). Assim, nas regiões montanhosas e escarpas observa-se o predomínio de latossolos e cambissolos, enquanto que na planície costeira prevalecem solos mal drenados, hidromórficos, gleys, solos aluviais e orgânicos (IPT, 2000).

A formação florestal da Mata Atlântica está presente em grande parte da área da UGRHI-3, de forma relativamente bem preservada, sobretudo no âmbito dos limites dos Parques Estaduais da Serra do Mar (PESM), que perfaz aproximadamente 80% da área total (IPT, 2000). Deste modo, os padrões de uso e ocupação do solo são, notadamente, de uso institucional representado por estes parques, e secundariamente de uso antrópico, sendo que a agricultura não é expressiva nesta região (IPT, 2000; CETESB, 2006).

Diferentemente das unidades hidrográficas situadas no interior do Estado, a UGRHI-3 não é definida por um rio principal e seus tributários, mas por diversas drenagens que partem das

porções mais elevadas da Serra do Mar (com picos atingindo até 1.670 m), em direção ao Oceano Atlântico (IPT, 2000). Tais drenagens caracterizam-se, em sua maioria, como pequenas drenagens em sua cabeceira, correndo em vales encaixados, de alta declividade, até chegar à planície costeira, tornando-se por vezes riachos ou rios sinuosos e meandantes, desaguando em praias pequenas e muitas vezes fechadas em baías (IPT, 2000; CETESB, 2006, 2007).

A compartimentação da UGRHI-3 em sub-bacias mostrou-se bastante particular, uma vez que devido à sua fisiografia, praticamente todas as drenagens que chegam ao oceano deveriam ser consideradas, teoricamente, como sub-bacias. Entretanto, em virtude da densa rede de drenagem e da disponibilidade de dados relativos, a delimitação dessas sub-bacias foi expandida para mais de uma drenagem que chega ao oceano, além dos seus tributários (IPT, 2000). Assim, de acordo com critérios baseados no meio físico e sócio-econômico, foram determinadas no total 34 sub-bacias, sendo que no município de Ubatuba localizam-se 11 destas (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização das sub-bacias da UGRHI-3 no município de Ubatuba

Nº	Sub-bacia	Drenagem principal	Área (km <sup>2</sup> )	Vazão Média * (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
01	Rio Fazenda / Bicas	Rios da Fazenda e das Bicas	80,1	3,33
02	Rio Iriri / Onça	Rios Ubatumirim e da Onça	74,4	4,24
03	Rio Quiririm / Puruba	Rios Quiririm e Puruba	166,7	8,20
04	Rio Prumirim	Rio Prumirim	21,0	0,92
05	Rio Itamambuca	Rio Itamambuca	56,4	2,47
06	Rio Indaiá / Capim Melado	Rio Indaiá	37,6	1,85
07	Rio Grande de Ubatuba <sup>(1)</sup>	Rio Grande de Ubatuba	103,0	5,23
08	Rio Perequê-Mirim	Ribeirão Perequê-Mirim	16,5	0,98
09	Rio Comprido / Escuro <sup>(2)</sup>	Rios Comprido e Escuro	61,5	2,74
10	Rio Maranduba / Arariba <sup>(1)</sup>	Rios Lagoinha, Maranduba e Arariba	67,7	2,70
11	Rio Tabatinga <sup>(3)</sup>	Rio Tabatinga	23,7	1,16

Fonte: Instituto de Pesquisa Tecnológica – IPT (2000).

Notas: \* Valores calculados de forma aproximada por meio da regionalização dos parâmetros hidrológicos usando Carta de Isoietas Médias Anuais de 1982.

<sup>(1)</sup> drenam também áreas urbanas.

<sup>(2)</sup> cotas máximas na ordem de 1.000 m.

<sup>(3)</sup> distribuída entre Ubatuba e Caraguatatuba.

Nestas sub-bacias de Ubatuba (Tabela 1) ocorrem, predominantemente, rochas ígneas e metamórficas nas porções serranas, sendo que rochas sedimentares, com constituição regida pelos ambientes característicos da interface continental-marinha, são observadas na planície litorânea (IPT, 2000) (Figura 1).

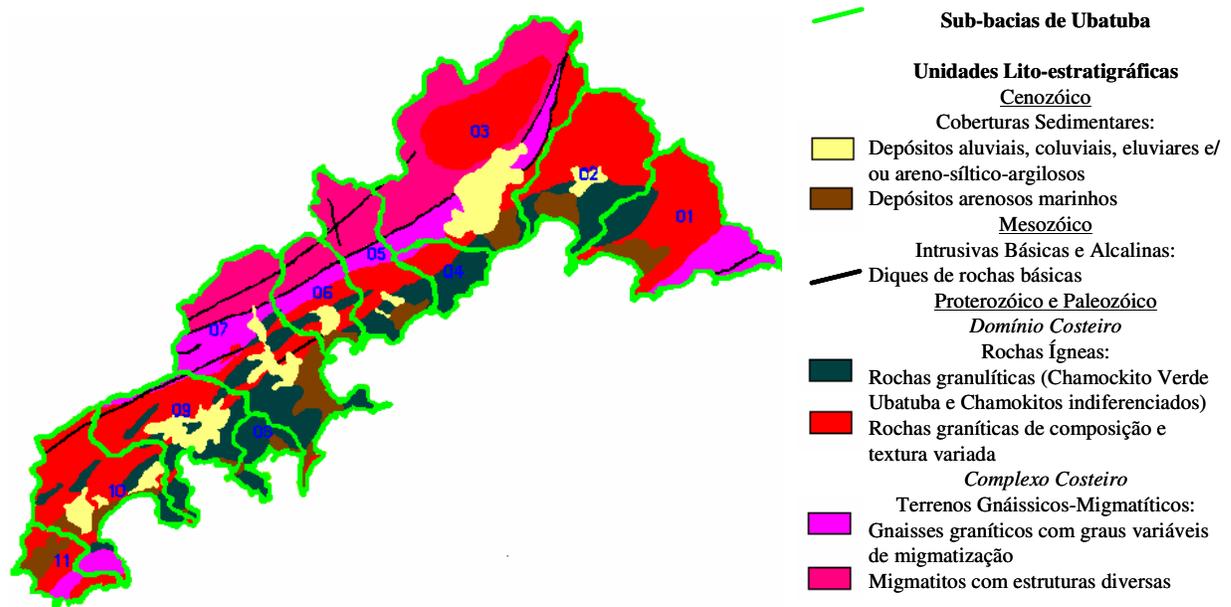


Figura 1 - Caracterização geológica das 11 sub-bacias do município de Ubatuba (Fonte: IPT, 2000 - com modificações)

#### 4.1.1 Locais de Amostragem

Foram selecionados oito rios no município de Ubatuba e determinado um ponto amostral por rio (Figura 2), sendo este localizado ao longo da rodovia Rio-Santos (BR-101); à exceção do rio Indaiá, que se situa em região mais interiorana, onde foi instalada a estação hidrométrica.

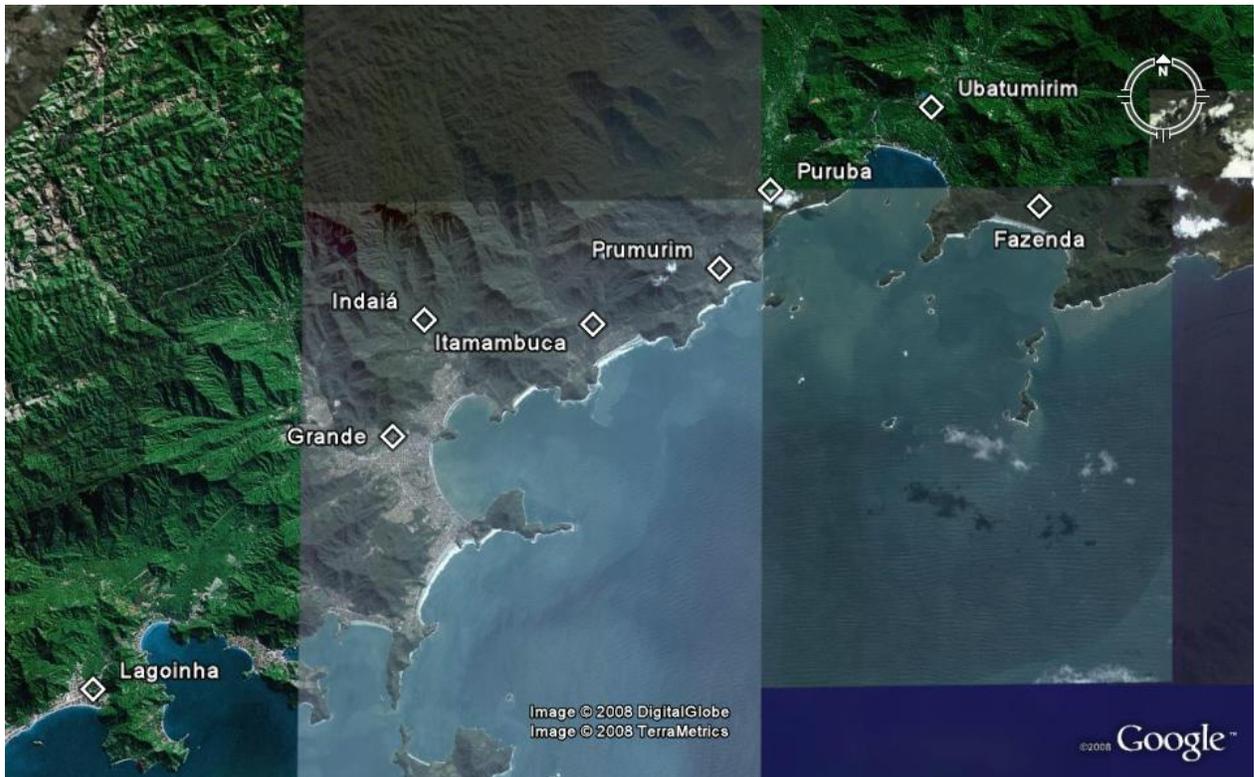


Figura 2 - Pontos de amostragem (Imagem: Google Earth, 2008)

Dos oito rios selecionados (Figura 2), seis apresentam boas condições de preservação da bacia de drenagem, sendo a Floresta Ombrófila Densa Atlântica a formação vegetal predominantemente encontrada. Já os outros dois rios apresentam sinais de alterações antrópicas.

Visando obter maior esclarecimento a respeito da ocupação do solo nas microbacias estudadas são apresentadas na Figura 3 imagens mais detalhadas dos pontos de amostragem nos rios Indaiá, Lagoinha e Grande. O rio Indaiá drena predominantemente áreas de preservação da Mata Atlântica (Figura 3-A), sendo esta condição também observada nos rios Fazenda, Ubatumirim, Puruba, Prumirim e Itamambuca. Já nos rios Grande e Lagoinha, observa-se a presença de áreas de ocupação urbana consolidada (Figura 3-B e C).

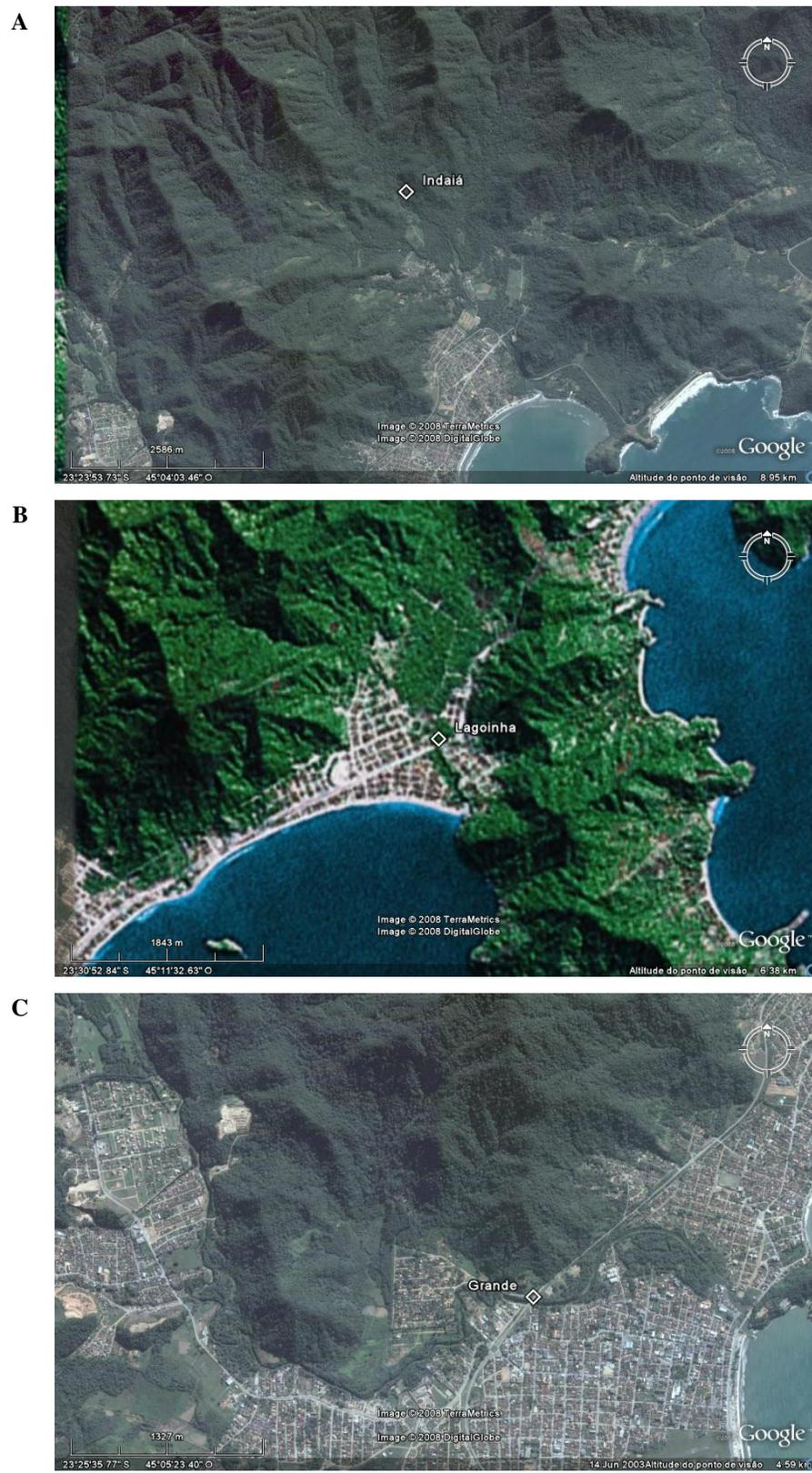


Figura 3 - Imagens detalhadas dos pontos de amostragem nos rios Indaiá (A), Lagoinha (B) e Grande (C). Microbacias preservadas vs urbanizadas (Imagens: Google Earth, 2008)

De modo geral, os rios foram selecionados buscando-se obter representatividade da maior parte das sub-bacias. Entretanto, as sub-bacias do Rio Perequê-Mirim, do Rio Comprido/Escuro e do Rio Tabatinga (Tabela 1), em decorrência de problemas de ordem prática, tais como difícil acesso, porte muito reduzido do rio ou ainda canalização do mesmo, não foram consideradas neste estudo. Além disso, os rios das Bicas, Quiririm e Indaiá (na região estuarina), apesar de amostrados e analisados, os resultados não foram apresentados nem discutido em função da intrusão marinha (condição predominantemente encontrada durante as coletas); a elevada salinidade destas amostras dificultou a padronização das metodologias analíticas, principalmente para cátions e ânions.

## **4.2 Estratégia Experimental**

Face à necessidade de se caracterizar e monitorar as microbacias da região foi de fundamental importância a implantação da rede de amostragem, acima descrita.

As coletas mensais foram realizadas durante o período de setembro de 2006 a dezembro de 2007, sendo portanto, 16 o número de amostras para cada rio ( $n=16$ ); à exceção do Indaiá, onde foram realizadas apenas 13 coletas, correspondentes aos meses de dezembro de 2006 a dezembro de 2007 ( $n=13$ ).

Além disso, coletas “intensivas” (a cada dois dias), com a finalidade de estimar o transporte de C e N, foram realizadas na estação hidrométrica no rio Indaiá. A amostragem intensiva neste rio foi realizada entre dezembro de 2006 e março de 2008 ( $n=212$ ).

Na tentativa de se acompanhar as flutuações diárias das variáveis analisadas, em março de 2008 foi ainda realizada a coleta “diu-noturna” (de hora em hora, durante dois dias consecutivos) nesta estação hidrométrica, totalizando 48 amostras. Entretanto, durante a realização desta coleta foi evidenciado intenso evento de chuva. Assim, foi possível acompanhar o funcionamento em “pulso do rio”.

### 4.3 Métodos Amostrais e Analíticos

#### 4.3.1 Parâmetros Abióticos

As amostras de água foram coletadas na sub-superfície dos rios, utilizando-se uma garrafa do tipo “Niskin” com cinco litros de capacidade. No momento da coleta realizaram-se as medições de: temperatura do ar e da água, oxigênio dissolvido (OD), pH, e condutividade elétrica (CE). Para tanto, empregou-se o uso de aparelhos pertinentes: oxímetro da marca YSI - modelo 5905; pHmêtro Orion - modelo EA940; e condutivímetro digital Amber Science - Modelo 2052.

#### 4.3.2 Taxa de Respiração (TR), Utilização Relativa do Oxigênio (URO) e Excesso de CO<sub>2</sub> (Exc-CO<sub>2</sub>)

Para a determinação das taxas de respiração (TR) foram amostrados dez frascos de vidro (com capacidade para 100 mL) em cada área de estudo. Cinco, denominados controle, foram imediatamente preservados com cloreto de mercúrio (HgCl<sub>2</sub> - 0,5 µM) e colocados junto aos demais, para incubar no escuro. Após aproximadamente sete dias (período calculado em função da concentração de oxigênio medida no rio no momento da coleta), o conteúdo de oxigênio dissolvido de todos os frascos foi quantificado amperometricamente. Assim, a taxa respiratória (expressa em µM.h<sup>-1</sup>) pôde ser calculada a partir do consumo de oxigênio durante o período de incubação, de acordo com a equação 1.

$$TR = \frac{([OD_i] - [OD_f])}{t} \quad (1)$$

Onde:

[OD<sub>i</sub>]: valor médio da concentração de OD “inicial” (frascos preservados);

[OD<sub>f</sub>]: valor médio da concentração de OD “final” (frascos não preservados);

t: período de incubação (em horas).

Os valores de O<sub>2</sub> (% e µM) e de CO<sub>2</sub> (µM) foram expressos tanto para as concentrações absolutas quanto para as concentrações relativas ao equilíbrio com a atmosfera - utilização

relativa do oxigênio (URO) e excesso de CO<sub>2</sub> (Exc-CO<sub>2</sub>) - as quais foram definidas pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$URO = [O_2]_{eq} - [O_2] \quad (2)$$

$$Exc - CO_2 = [CO_2] - [CO_2]_{eq} \quad (3)$$

Onde:

[O<sub>2</sub>]<sub>eq</sub> e [CO<sub>2</sub>]<sub>eq</sub>: valores de equilíbrio com a atmosfera;

[O<sub>2</sub>] e [CO<sub>2</sub>]: valores absolutos obtidos.

### 4.3.3 Material Particulado em Suspensão (MPS)

Para a determinação da concentração do material particulado em suspensão (MPS) cerca de 20 L de amostra foram passados por uma peneira de aço inoxidável (63 µm). O material retido, correspondente à fração grossa (MPS-G) foi transferido para frascos de polietileno com auxílio de água destilada. O material filtrado foi homogeneizado e duas alíquotas de 1 L separadas para a determinação da fração fina (MPS-F). Ambas as frações foram filtradas no laboratório usando-se membrana de acetato de celulose (0,45 µm). As concentrações do MPS, tanto fino quanto grosso, foram então determinadas por gravimetria.

### 4.3.4 Carbono Dissolvido

As análises de carbono dissolvido, orgânico e inorgânico, foram efetuadas em instrumento Shimadzu TOC 5000A, por detecção em infravermelho. Entretanto as amostras sofreram diferentes métodos de preparo, a saber:

**Carbono Orgânico (COD):** três réplicas, de aproximadamente 30 mL, foram filtradas em membranas de fibra de vidro (GF/F) pré-calcinadas a 500°C por 5 horas e preservadas com HgCl<sub>2</sub>.

**Carbono Inorgânico (CID):** três réplicas, de aproximadamente 60 mL, foram filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 µm) e preservada com Thymol.

### 4.3.5 Cátions e Ânions e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID)

Para esta análise as amostras foram preparadas segundo a metodologia descrita para CID, supracitada, entretanto, os íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Cl}^-$ ) foram determinados por cromatografia iônica (DIONEX DX500). O limite de detecção deste equipamento foi de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ . Através desta análise foram obtidas as concentrações de íons maiores e de nitrogênio inorgânico dissolvido ( $\text{NID} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ).

### 4.4 Estimativa da Vazão

Em hidrometria, vazão é o volume de água que passa por uma determinada seção de um rio dividido por um intervalo de tempo (PINTO et al., 1976; SANTOS et al., 2001). Este dado fluviométrico é de fundamental importância na determinação do transporte de N e C pelos rios. Assim sendo, em uma seção do rio Indaiá, foi montada uma estação hidrométrica, onde uma régua linimétrica foi instalada (na margem esquerda), como dispositivos de medição do nível da água. Durante as coletas mensais foram realizadas então medições de vazão neste rio.

A determinação da vazão foi feita através da determinação da área da seção do rio e da velocidade da água em vários pontos desta seção (PINTO et al., 1976) (Figura 4).

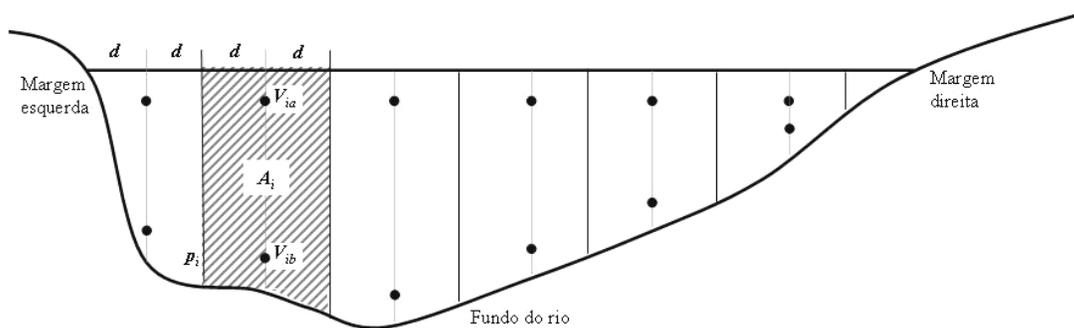


Figura 4 - Exemplo de medição de vazão em uma seção de um rio, com a indicação das verticais, das distâncias ( $d$ ) e das profundidades ( $p_i$ ). Os pontos indicam as posições em que são medidas as velocidades ( $V_{ia}$  e  $V_{ib}$ ) e em destaque a área de uma subseção ( $A_i$ )

A área da seção do rio Indaiá foi calculada através de medidas de profundidades em verticais espaçadas ( $d=0,5m$ ) sendo que as áreas das subseções foram calculadas utilizando-se uma aproximação por trapézios retângulos (Figura 4). Para a determinação da velocidade o molinete (USGS Pygmy Meter Model 6205 - Scientific Instruments, INC.) foi posicionado, segundo recomendações de Santos et al. (2001), em 2 pontos em cada vertical, a 20 e a 80% da profundidade do rio (Figura 4), para a determinação da velocidade média da vertical (equação 4). A vazão das subseções foi gerada pelo do produto da área pela velocidade média (equação 5). Finalmente, a vazão estimada do rio corresponde à somatória de todas as vazões calculadas (equação 6).

$$V_i = \frac{V_{ia} \times V_{ib}}{2} \quad (4)$$

$$Q_i = V_i \times A_i \quad (5)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i = \sum_{i=1}^n V_i \times A_i \quad (6)$$

Onde

$V_i$ : velocidade média da subseção;

$V_{ia}$ : velocidade da subseção a 20% da profundidade;

$V_{ib}$ : velocidade da subseção a 80% da profundidade;

$A_i$ : área da subseção;

$Q_i$ : vazão da subseção;

$Q$ : vazão do rio.

A medição da vazão não pôde ser realizada com a frequência ideal, ou seja, em todas as coletas de amostra (a cada dois dias), devido a uma série de impedimentos de ordem prática. Em função disso, foi determinada uma relação entre o nível da água do rio na seção (cota) e a sua vazão, sendo que esta relação é denominada curva-chave (SANTOS et al., 2001). Com a curva-chave foi possível a transformação das leituras de cota, realizadas concomitantemente à amostragem de água, em vazões e então, juntamente com os resultados das concentrações de C e N, o transporte destes elementos foi estimado. Partindo então desta complexa série de valores a curva-chave foi traçada através da equação tipo potência apresentada na equação 7.

$$Q = a \times (h - h_0)^b \quad (7)$$

Onde:

$Q$ : vazão;

$h$ : cota (nível da água);

$h_0$ : cota quando a vazão é zero;

$a$  e  $b$ : parâmetros ajustados por um critério (como erros mínimos quadrados).

#### 4.5 Análises Estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com emprego do pacote estatístico STATISTICA versão 7.1 para Windows (STATSOFT, 2006).

Face à ausência de distribuição normal dos parâmetros analisados, foram realizados testes estatísticos não-paramétricos para auxiliar na interpretação e discussão dos resultados. Assim, para testar diferenças das variáveis entre os rios estudados foi utilizado o teste de Kruskal-Wallis de comparações múltiplas. O teste U de Mann-Whitney foi empregado para determinar as possíveis diferenças entre os períodos seco e chuvoso nos rios amostrados. Para as análises de correlações foi usado o teste de Spearman, sendo  $r$  a denotação dos respectivos coeficientes de correlação. Diferenças a 5% de probabilidade foram consideradas significativas.

#### 4.6 Dados Subsidiários

Várias informações imprescindíveis à interpretação dos resultados deste trabalho foram obtidas junto a outros estudos conduzidos pelo Projeto Temático BIOTA Gradiente Funcional intitulado “Composição florística, estrutura e funcionamento da Floresta Ombrófila Densa dos Núcleos Picinguaba e Santa Virgínia do Parque Estadual da Serra do Mar” (FAPESP n° 03/12595-7), cujo objetivo é investigar de forma multidisciplinar a Floresta Ombrófila Densa Atlântica, buscando informações sobre a composição florística, a estrutura e o funcionamento ao longo de um gradiente altitudinal.

Para o desenvolvimento deste projeto, foi de fundamental importância a delimitação das áreas de estudo, através da implantação de parcelas permanentes. Assim, foram demarcadas três parcelas de 1 ha (100 x 100 m) nas diferentes fitofisionomias: Floresta Ombrófila Densa Montana

(500 a 1.200 m de altitude) no núcleo Santa Virgínia; e Floresta Ombrófila Densa Submontana (100 a 500 m de altitude) e Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas (50 a 100 m de altitude) no núcleo Picinguaba.

A associação do presente estudo com o Projeto Temático se dá principalmente através dos rios Indaiá e Fazenda, pois estes drenam áreas das parcelas instaladas na Floresta Ombrófila Densa Submontana e na Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas (no núcleo Picinguaba), respectivamente. Deste modo, os resultados obtidos nestes rios, sobretudo a quantificação das perdas de C e N pelo rio Indaiá, será de grande importância para a realização do balanço destes nutrientes no ecossistema em questão.

#### 4.6.1 Caracterização do Solo

Segundo Martins<sup>3</sup>, o solo das áreas estudadas no núcleo Picinguaba apresentaram baixas concentrações de nutrientes, relação C:N entre 12 e 14, baixos valores de pH e textura média (franco-argilo-arenoso). A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas na camada superficial do solo (0 a 5 cm) na Floresta Ombrófila Densa Submontana (FODS) e na Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas (FODTB).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas da camada superficial dos solos (0 a 5 cm) nas parcelas de duas áreas de estudo do Projeto Temático BIOTA Gradiente Funcional no núcleo Picinguaba – Ubatuba

Áreas de Estudo	pH	C:N	C g.kg <sup>-1</sup>	N g.kg <sup>-1</sup>	P mg.kg <sup>-1</sup>	S mg.kg <sup>-1</sup>	K mmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup>	Ca mmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup>	Mg mmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup>	
<b>FODTB</b> (50 a 100 m)	<b>B</b>	3,7	13,3	50,0	3,8	17,3	30,2	1,8	5,2	5,3
	<b>E</b>	3,6	14,1	40,3	2,9	17,8	22,1	1,9	5,6	3,8
<b>FODS</b> (100 a 500 m)	<b>G</b>	3,6	12,9	34,2	2,7	13,9	23,7	2,1	16,8	7,9
	<b>J</b>	3,6	12,5	43,0	3,6	11,8	24,4	2,3	7,2	6,5

Fonte: MARTINS, S.C.<sup>3</sup>

Notas: FODTB = Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas.  
FODS = Floresta Ombrófila Densa Submontana.

<sup>3</sup> MARTINS, S.C. Ciclagem de nutrientes no solo e da serapilheira em F.O.D. do Parque Estadual da Serra do Mar (FAPESP nº 05/57950-4). Dados não publicados. 2008

Além disso, os resultados preliminares obtidos por Carmo<sup>4</sup>, referentes às taxas de mineralização e nitrificação do N no solo das parcelas no Núcleo Picinguaba, indicam que estas foram relativamente baixas, variando de 0,4 a 1,4  $\mu\text{g N g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ .

#### 4.6.2 Caracterização da Precipitação

Devido à localização do município de Ubatuba, marcada principalmente pela proximidade da Serra do Mar, é normal a ocorrência de chuvas intensas, mesmo nos períodos mais secos. Isto ocorre porque a umidade formada sobre o oceano, ao se encaminhar para o continente, encontra uma barreira de serras que impede sua passagem, fazendo com que se precipite na vertente leste da Serra do Mar e na planície litorânea (CETESB, 2007). Assim, observam-se elevadas médias pluviométricas anuais nesta área (2.200 mm) (CETESB, 2006, 2007).

Para a interpretação das variações temporais nos rios amostrados mensalmente foram considerados os seguintes dados, apresentados na Figura 5:

- i. Balanço hídrico e precipitação histórica mensal no município de Ubatuba, fornecidos pelo IAC/CIIAGRO.
- ii. Precipitações mensais durante o período estudado, fornecidas pelo IAC/CIIAGRO.
- iii. Vazão média no rio Indaiá, medida durante as coletas intensivas do presente estudo.

Através da associação destes dados foi possível a definição do período seco, o qual corresponde aos meses de maio a setembro de 2007, sendo os demais meses considerados mais chuvosos (Figura 5).

É importante destacar ainda que o regime de chuvas no município de Ubatuba apresentou alguns aspectos bastante peculiares durante o período estudado. Como pode ser observado na Figura 5 o mês de janeiro, tradicionalmente o mais chuvoso do ano, apresentou, em 2007, intensidade inferior à média histórica, o mesmo ocorrendo em março do mesmo ano. Já em julho, mês com menores índices pluviométrico, em 2007, as chuvas foram bem intensas.

---

<sup>4</sup> CARMO, J.B. Ciclagem de nitrogênio e fluxo de gases em floresta tropical de Mata Atlântica do Estado de São Paulo (FAPESP nº 05/56837-0). Dados não publicados. 2008

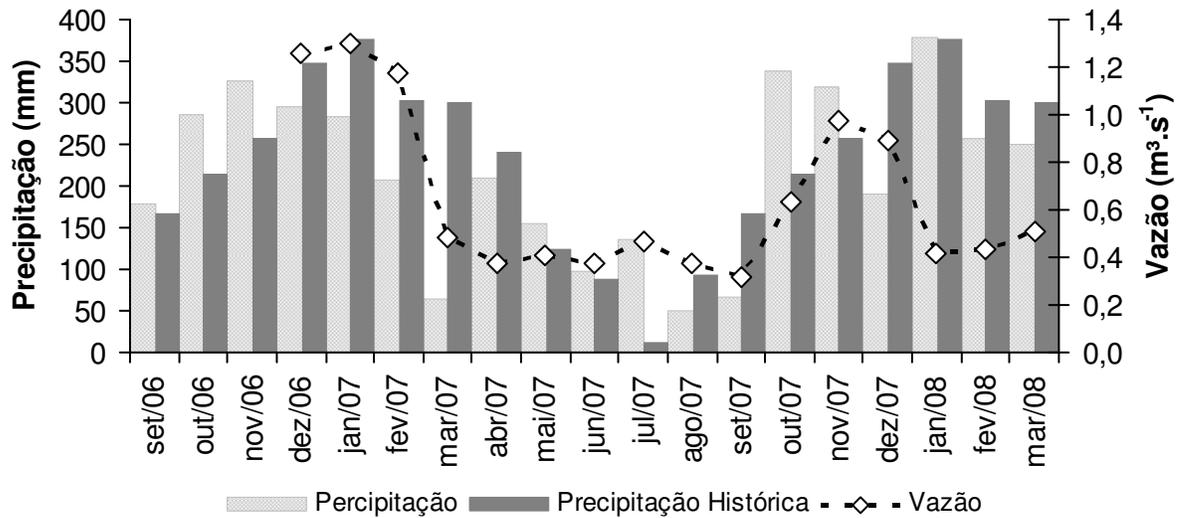


Figura 5 - Representação dos dados de precipitação e vazão para a definição dos períodos seco e chuvoso

Em relação à qualidade das águas precipitadas, os resultados obtidos por Oliveira (2007) no núcleo Picinguaba, principalmente os baixos valores de deposições médias anuais de N ( $0,80 \text{ g N m}^{-2}$ ), indicam condições satisfatórias, sendo consideradas insignificantes as interferências antrópicas relacionadas à poluição atmosférica nesta área.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Variabilidade Espacial e Temporal nos Rios Estudados

#### 5.1.1 Carbono e Metabolismo Aquático

A distribuição espacial do carbono dissolvido, orgânico e inorgânico, nos rios estudados está apresentada na Figura 6 e 7.

As concentrações de COD não apresentaram diferenças significativas entre os rios amostrados, com exceção do Indaiá, no qual as concentrações foram inferiores às dos rios Puruba e Lagoinha ( $p < 0,05$  e  $p < 0,01$ , respectivamente), e do Lagoinha, no qual as concentrações foram superiores às dos rios Indaiá e Prumirim ( $p < 0,01$ ) (Figura 6).

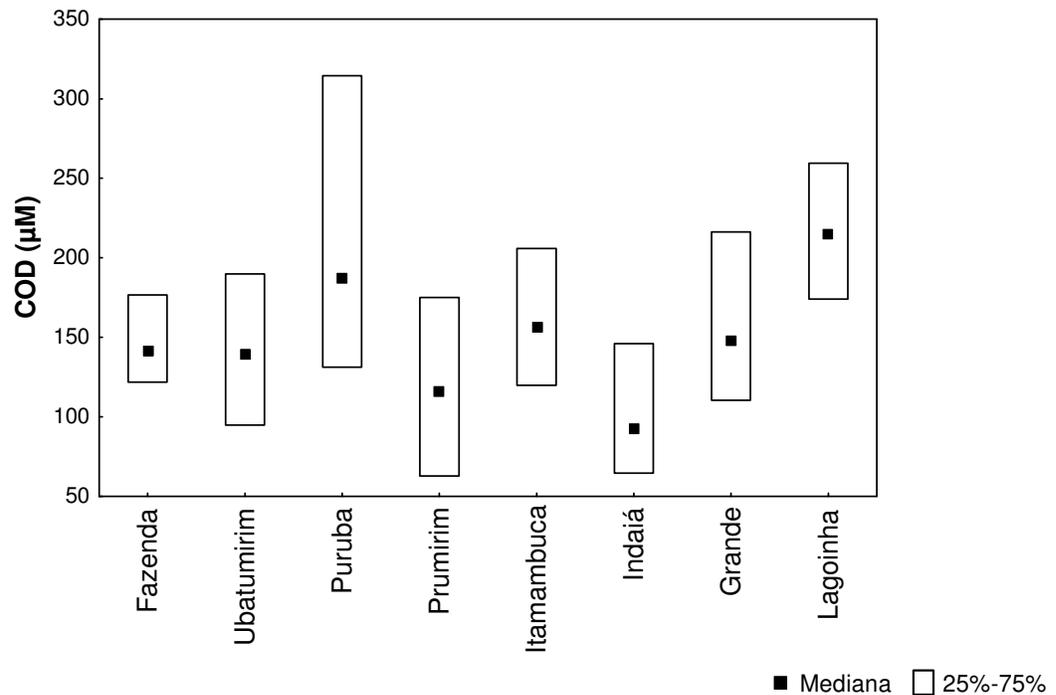


Figura 6 - Variação espacial nas concentrações de COD nos rios estudados

A variação espacial nas concentrações de CID foi mais evidente: maiores valores foram obtidos nos rios Grande e Lagoinha ( $p < 0,05$ ), sendo que não foram detectadas diferenças significativas entre eles ( $p > 0,10$ ) (Figura 7).

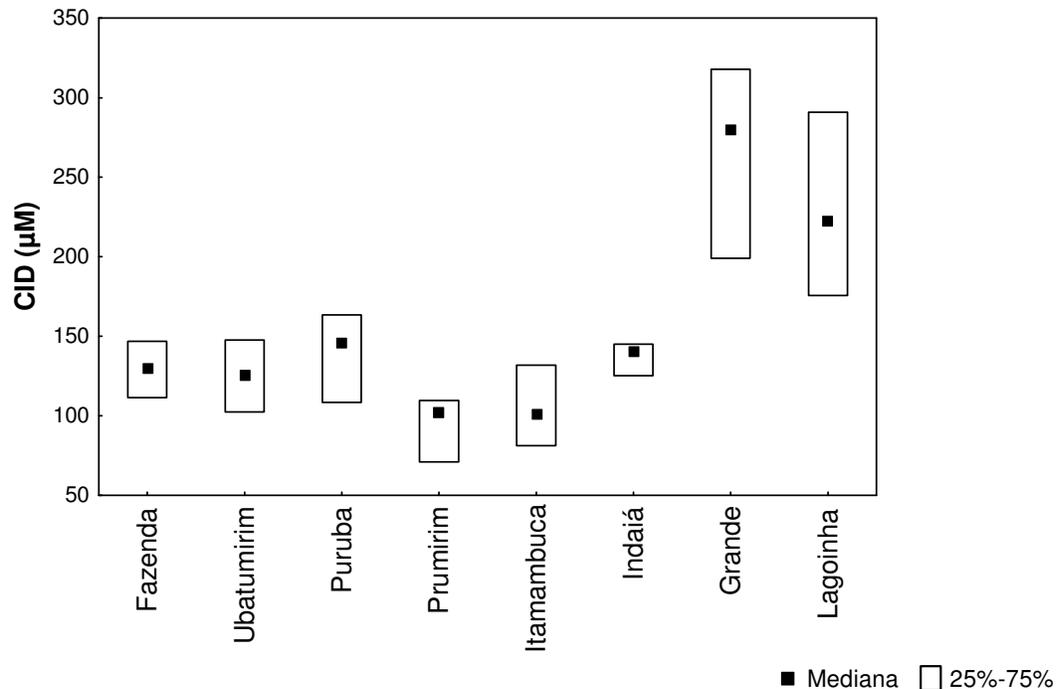


Figura 7 - Variação espacial nas concentrações de CID nos rios estudados

As variações temporais nas concentrações de carbono dissolvido nos rios estudados são apresentadas na Figura 8 e 9.

Diferenças temporais nas concentrações de COD não foram consideradas significativas ( $p > 0,05$ ), apesar da tendência de maiores valores no período de maior precipitação para a maioria dos rios amostrados, com exceção do Grande e do Lagoinha onde se observa tendência inversa (Figura 8). Por outro lado, variação temporal significativa foi obtida nas concentrações de CID, uma vez que os maiores valores medianos foram obtidos no período de menor precipitação nos rios Grande e Lagoinha ( $p < 0,05$  e  $p < 0,01$ , respectivamente) (Figura 9).

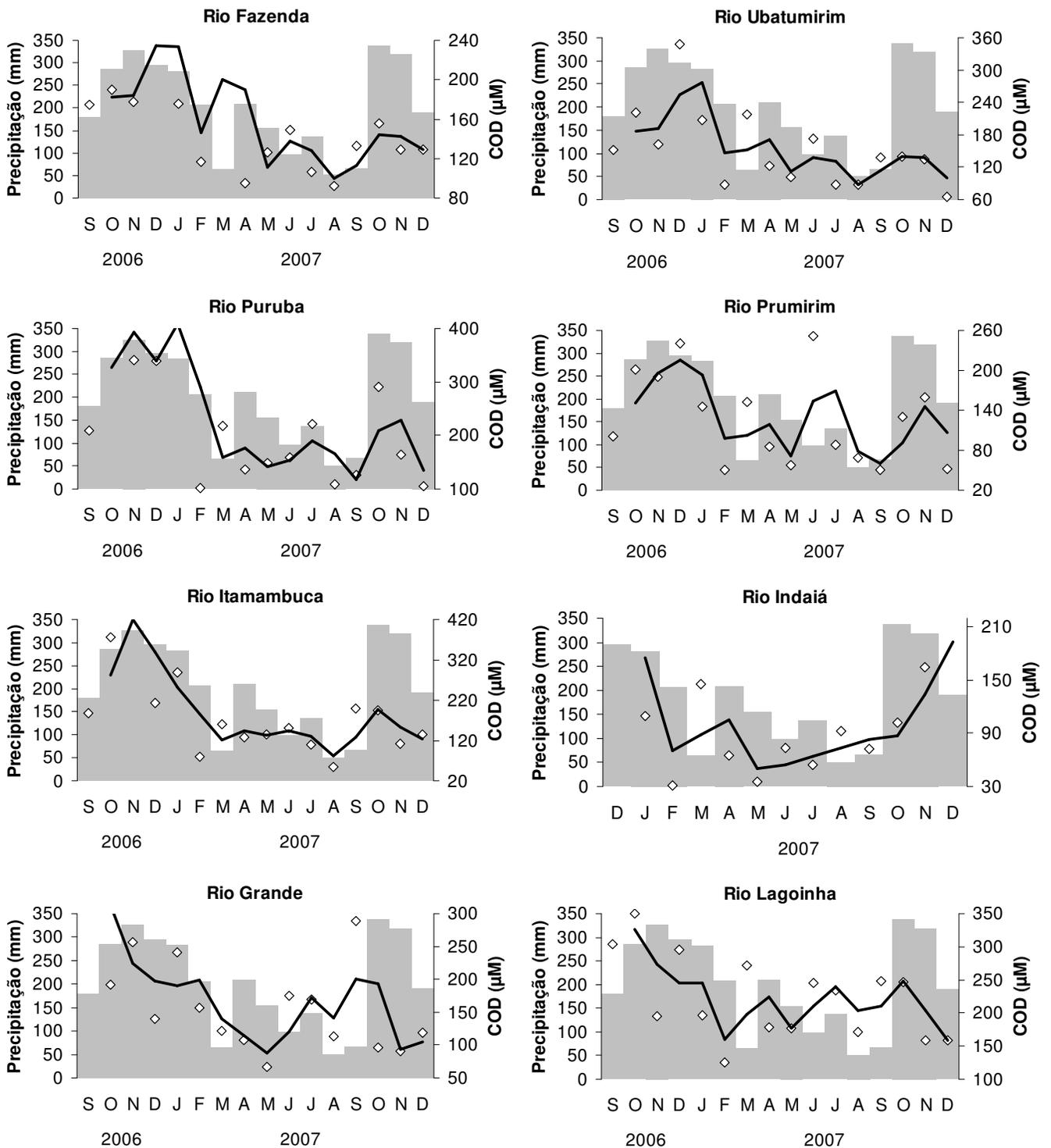


Figura 8 - Variação temporal nas concentrações de COD nos rios estudados

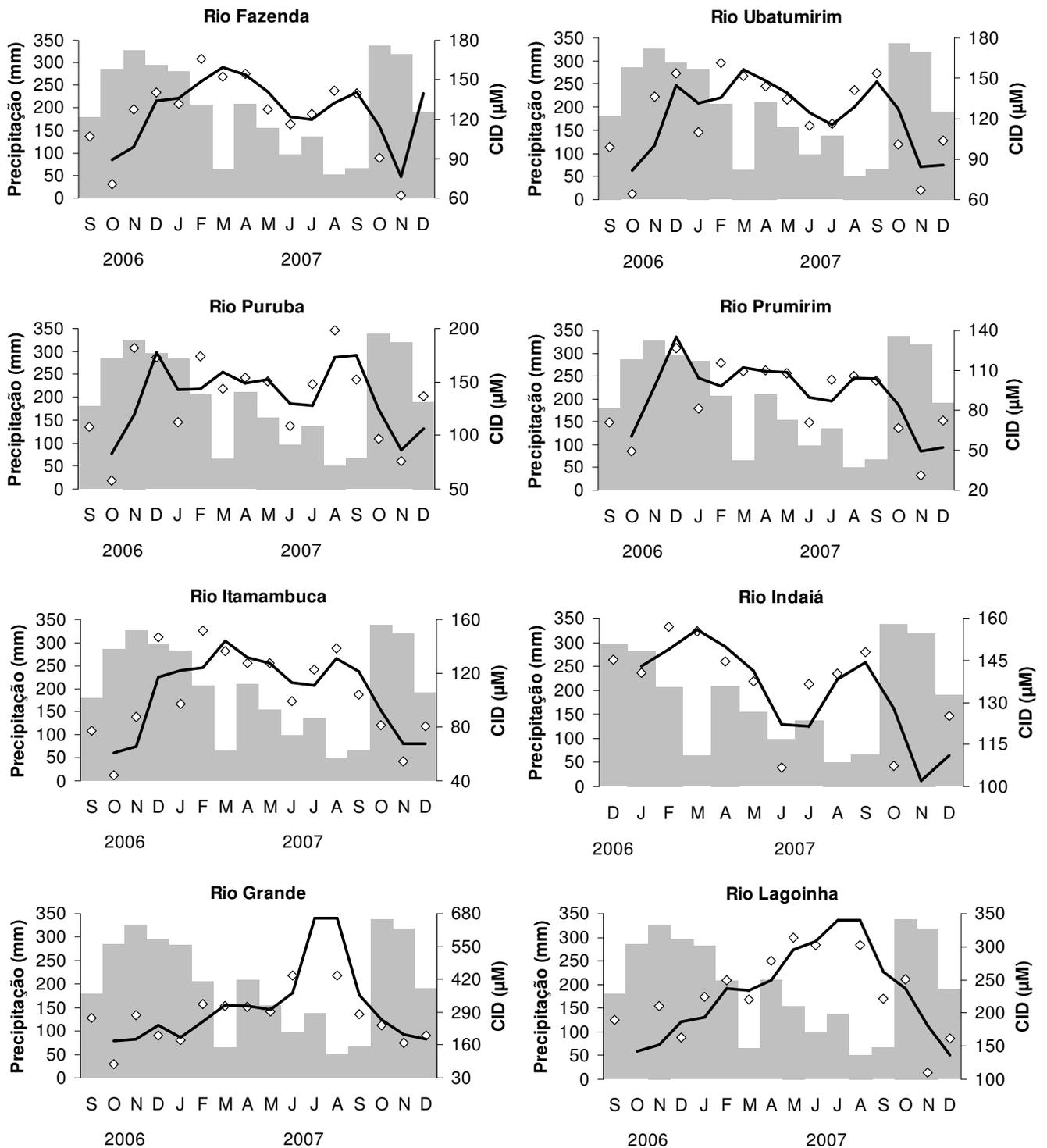


Figura 9 - Variação temporal nas concentrações de CID nos rios estudados

Visando obter maior nitidez em relação à dinâmica do carbono nos rios estudados e levando em consideração que as taxas de produção e consumo da matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos podem ser evidenciadas através das concentrações dos gases biogênicos ( $O_2$  e  $CO_2$ ), são apresentados os resultados referentes ao metabolismo aquático. Os parâmetros utilizados neste estudo para evidenciar a atividade metabólica nos rios são porcentagem de saturação do oxigênio dissolvido (OD), pressão parcial do  $CO_2$  na água ( $pCO_2$ ) e taxa de respiração (TR).

A Figura 10 apresenta a distribuição espacial na porcentagem de saturação de oxigênio dissolvido e a Figura 11 a variação espacial na taxa de respiração e na  $pCO_2$  nos rios estudados.

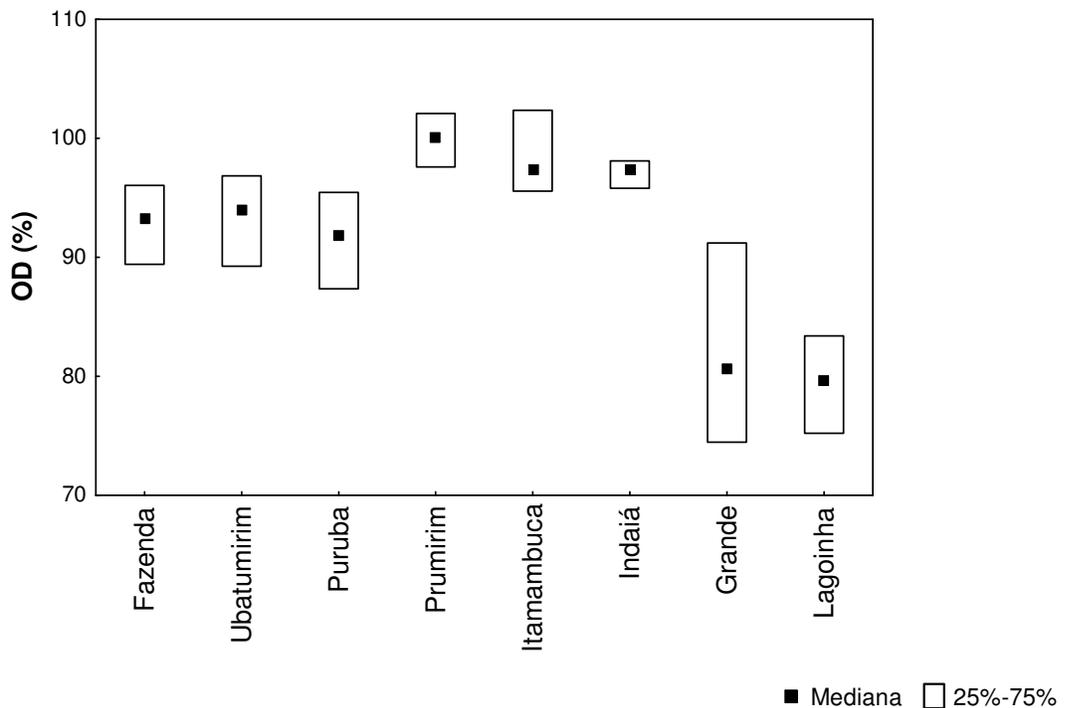
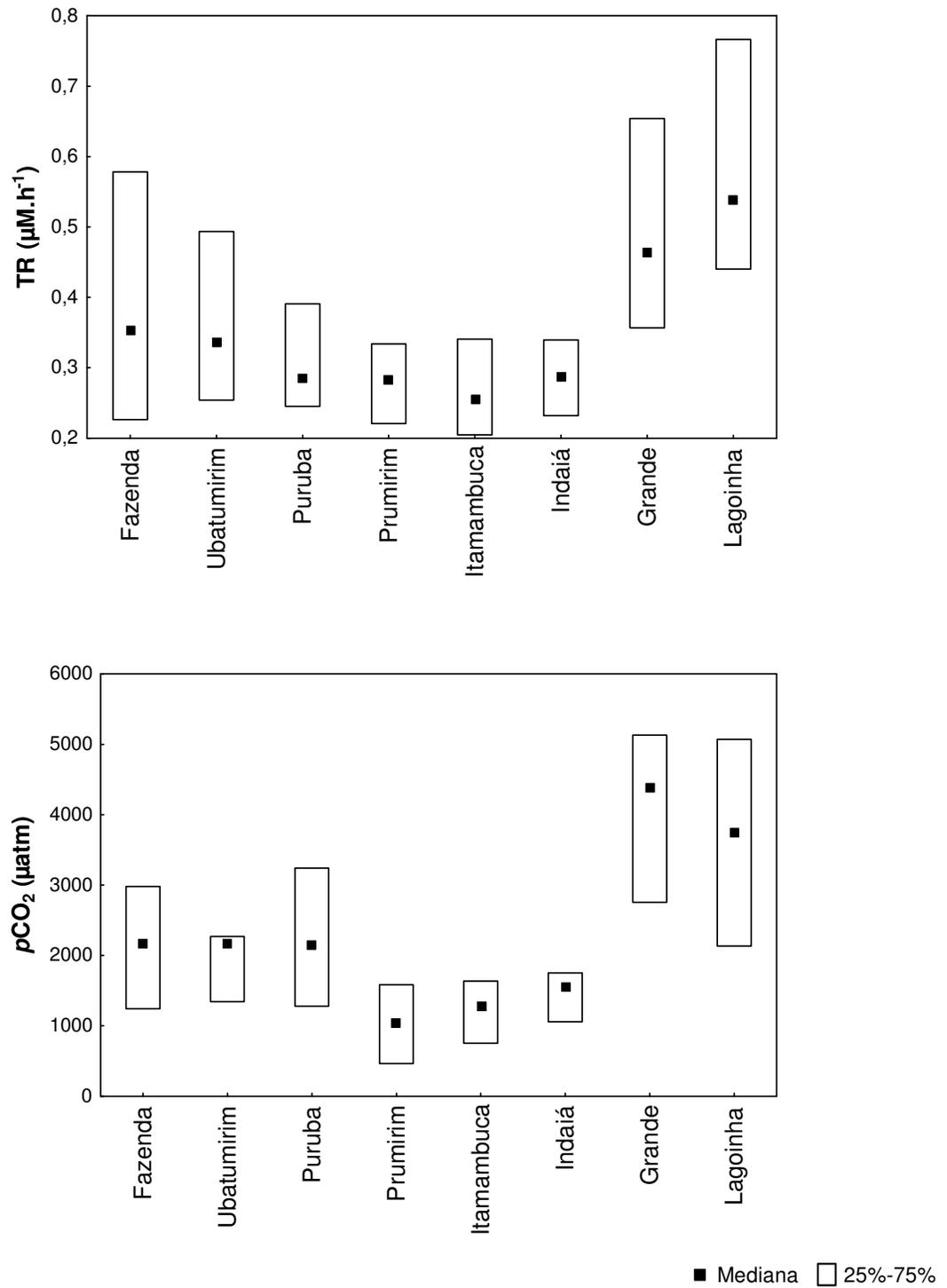


Figura 10 - Variação espacial na porcentagem de saturação do OD nos rios estudados

Figura 11 - Variação espacial na TR e na pCO<sub>2</sub> nos rios estudados

De modo geral observa-se que a maioria dos rios apresentou o oxigênio dissolvido abaixo da saturação com a atmosfera e supersaturação do  $\text{CO}_2$ , além de baixas taxas de respiração (Figuras 10 e 11). Em relação à variação espacial, diferenças significativas foram obtidas ( $p < 0,05$ ): os menores valores de OD e as maiores TR e  $p\text{CO}_2$  foram observados nos rios Grande e Lagoinha em comparação aos rios Prumirim, Itamambuca e Indaiá, sendo que os demais rios (Fazenda, Ubatumirim e Puruba) apresentaram valores intermediários, não diferindo significativamente daqueles encontrados nos dois primeiros rios e/ou nos outros três ( $p > 0,10$ ).

As variações temporais nos parâmetros indicadores da atividade metabólica nos rios estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14.

De modo geral não foi observado um padrão temporal significativo nas concentrações de OD ( $p > 0,10$ ), apesar da tendência de elevação das porcentagens de saturação nos meses de menor precipitação (Figura 12). O mesmo foi encontrado para as taxas de respiração, ou seja, tendência de elevação dos valores de TR com a diminuição da precipitação, sem apresentar diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso ( $p > 0,05$  no rio Grande e  $p > 0,10$  nos demais rios) (Figura 13). A  $p\text{CO}_2$  apresentou também uma relação inversa com a precipitação, sendo que a sua variação temporal na maioria dos rios estudados foi mais evidente, principalmente nos rios Grande e Lagoinha onde os valores foram significativamente superiores no período seco ( $p < 0,05$ ) (Figura 14).

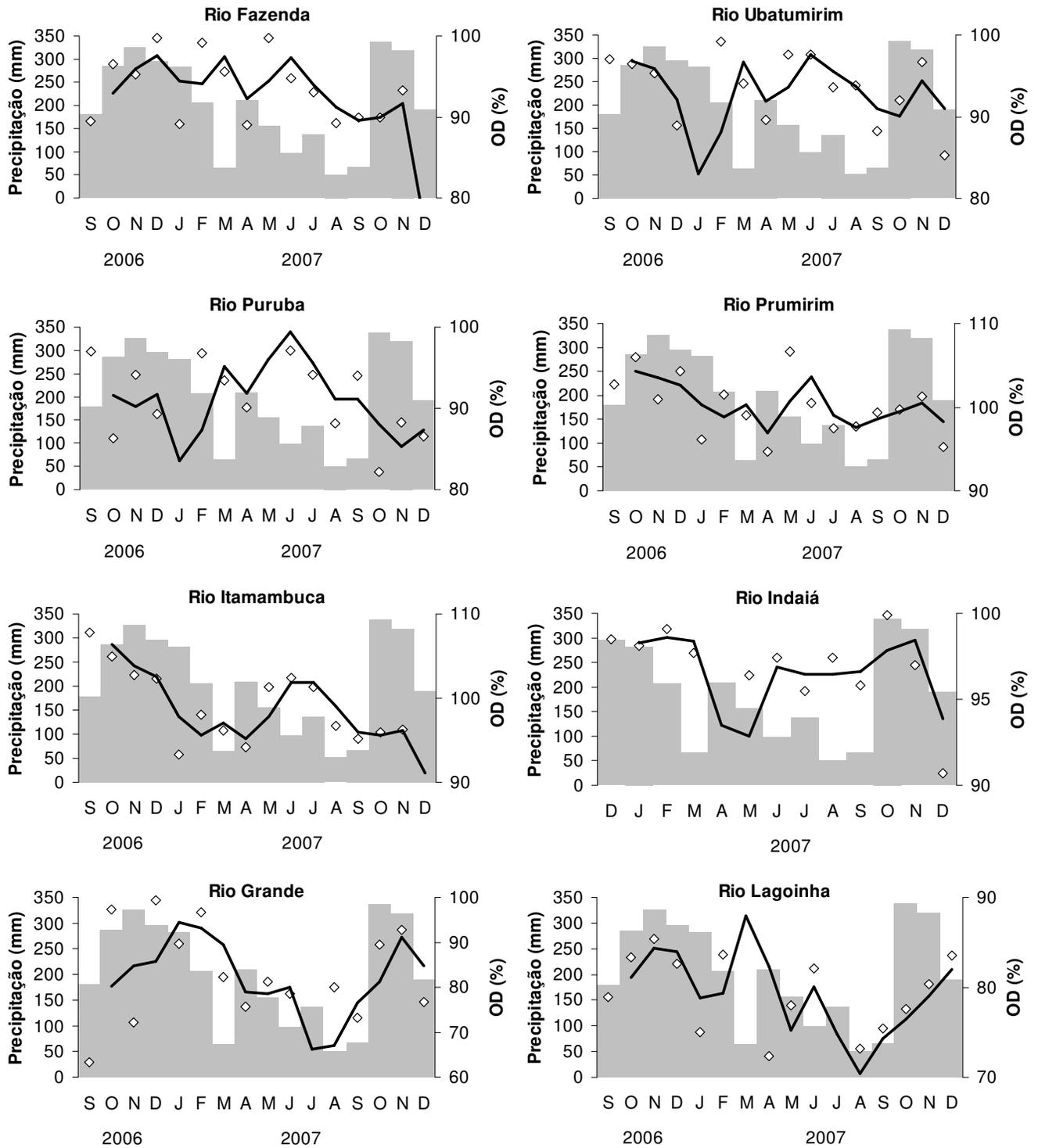


Figura 12 - Variação temporal na porcentagem de saturação do OD nos rios estudados

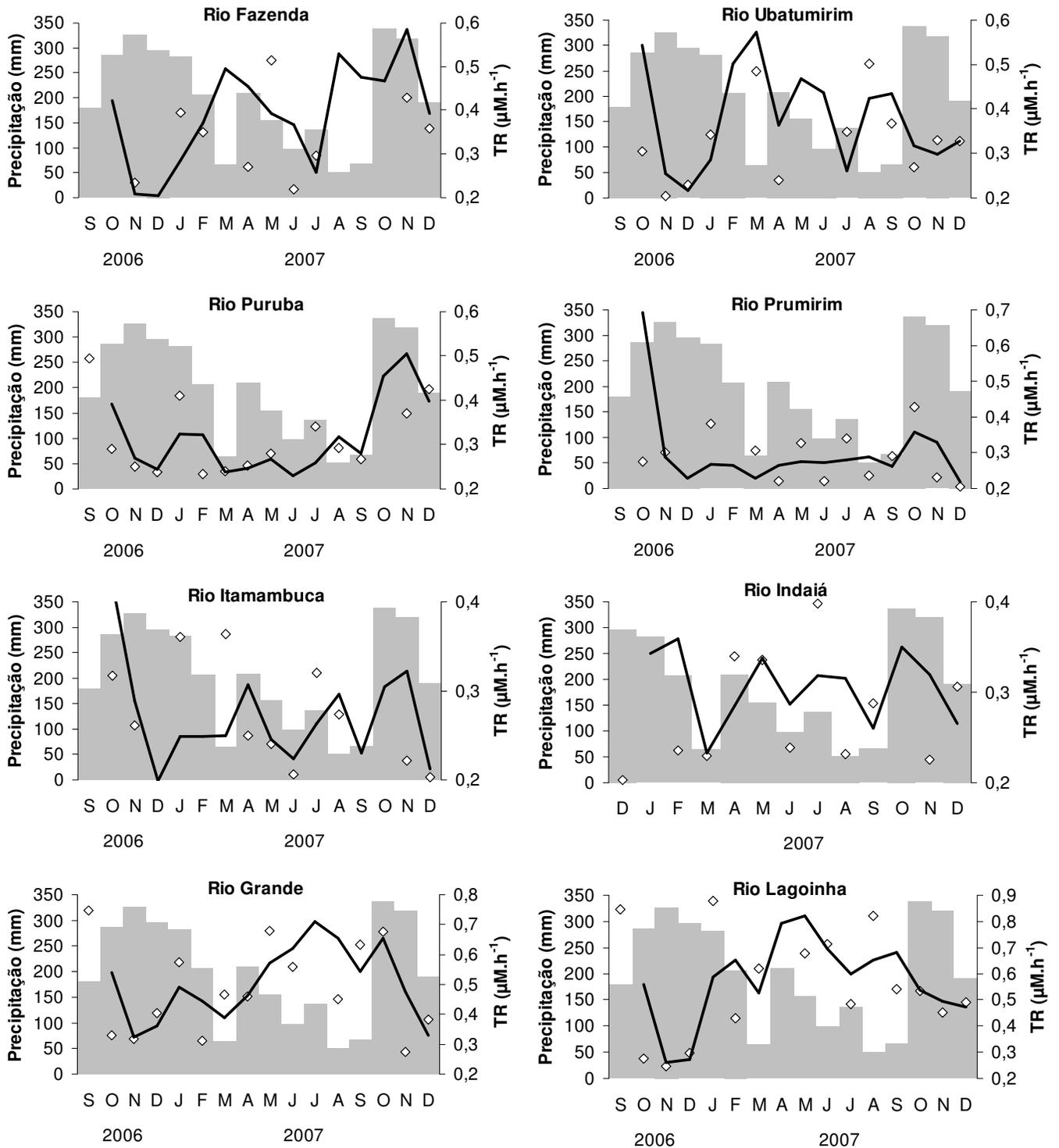


Figura 13 - Variação temporal na TR nos rios estudados

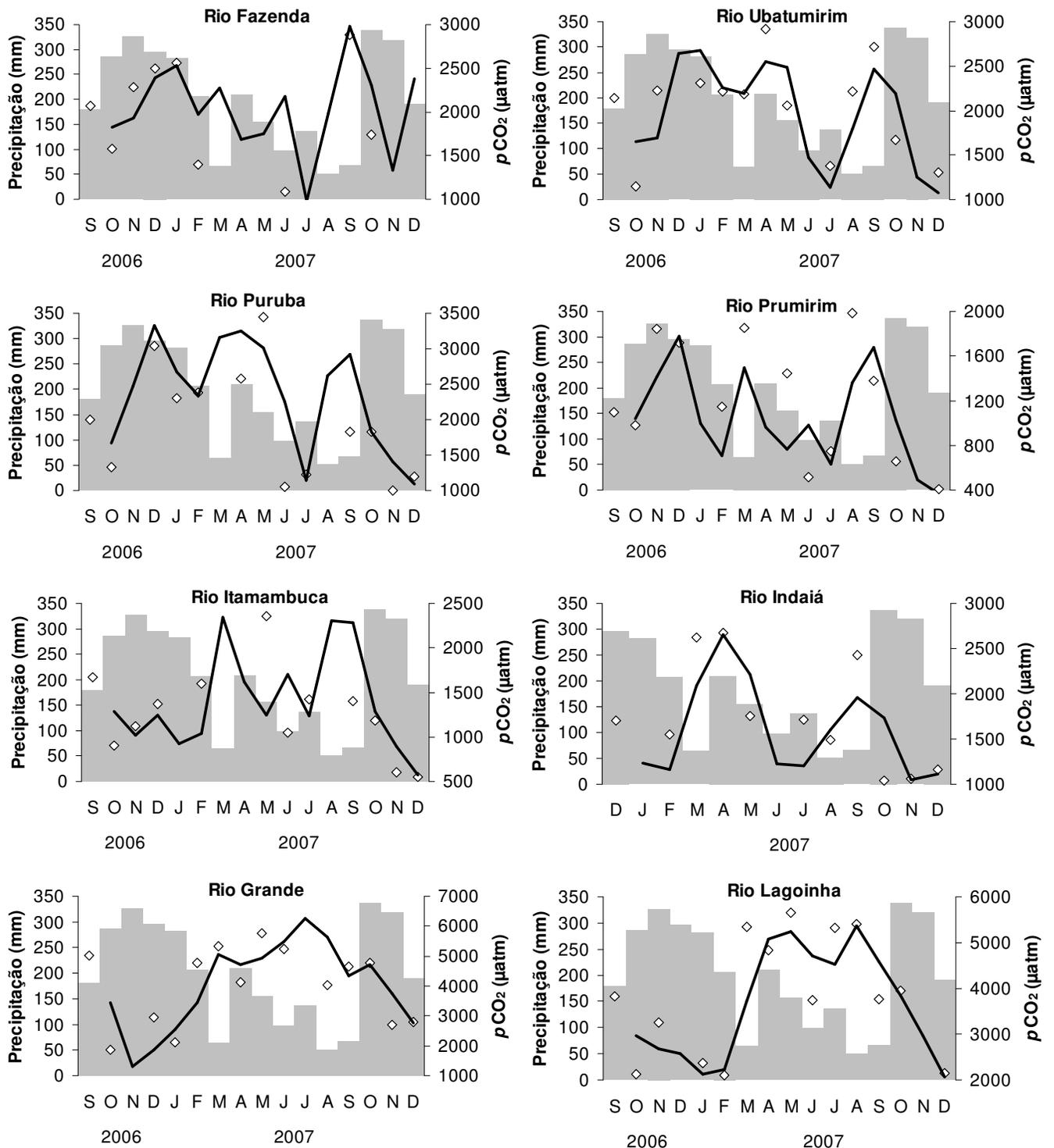


Figura 14 - Variação temporal na  $p\text{CO}_2$  nos rios estudados

As relações encontradas entre os parâmetros associados ao metabolismo aquático são apresentadas na Figura 15. Significativas correlações inversas do OD com a TR e com a  $p\text{CO}_2$  foram obtidas ( $r=-0,46$  e  $r=-0,58$ , respectivamente) (Figura 15-A e B). Já a TR e a  $p\text{CO}_2$  apresentaram significativa relação direta ( $r=0,47$ ) (Figura 15-C).

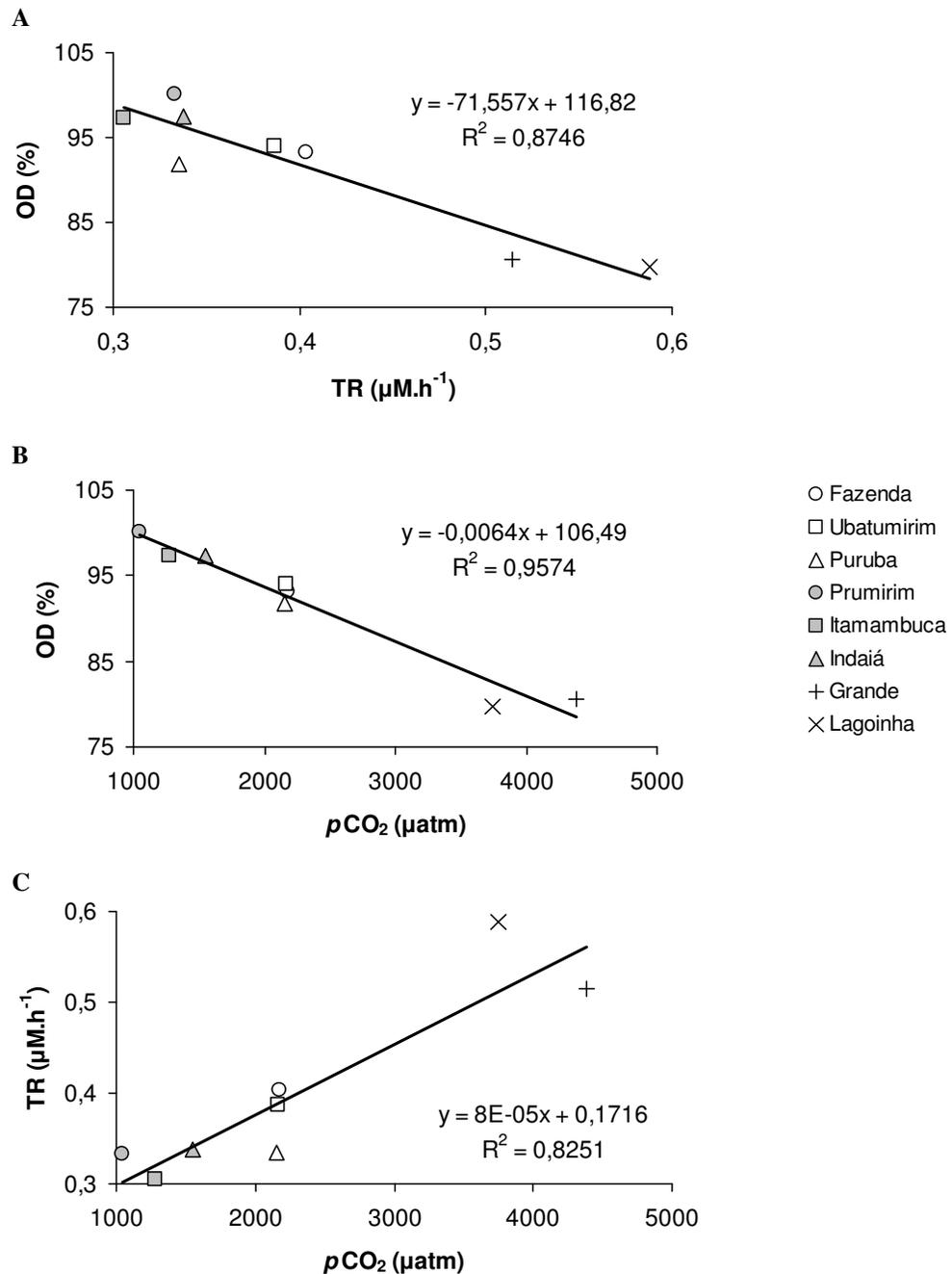


Figura 15 - Relações entre as variáveis associadas ao metabolismo aquático nos rios estudados. A- Relação entre OD e TR. B- Relação entre OD e  $p\text{CO}_2$ . C- Relação entre TR e  $p\text{CO}_2$

Estas relações demonstram a importância do mecanismo interno como regulador das concentrações dos gases biogênicos nos rios. A atividade metabólica é facilmente observada pelas TR que foram diretamente correlacionadas com a  $p\text{CO}_2$  e apresentaram relação inversa com o OD.

O metabolismo aquático nos rios estudados foi também relacionado ao material particulado em suspensão. A fração fina do material particulado em suspensão (MPS-F) apresentou significativa relação direta com a  $p\text{CO}_2$ , com a TR, assim como com o COD e o CID ( $r=0,37$ ,  $r=0,23$ ,  $r=0,43$ , e  $r=0,24$ , respectivamente); e correlação inversa com a saturação de OD ( $r=-0,35$ ).

Resultados extremamente baixos de material particulado em suspensão foram obtidos, indicando pequeno aporte de matéria orgânica (Figura 16). A fração fina foi a mais abundante nos rios estudados, à exceção do Puruba onde a fração grossa foi predominante ( $p<0,05$ ) e do Indaiá, onde as diferenças entre as frações não foram significativas ( $p>0,05$ ). O MPS-G foi significativamente superior no rio Puruba em relação aos rios Prumirim, Itamambuca e Indaiá ( $p<0,01$ ). Já o MPS-F apresentou menores valores medianos no Indaiá em relação aos encontrados no Ubatumirim, Puruba, Grande e Lagoinha ( $p<0,01$ ).

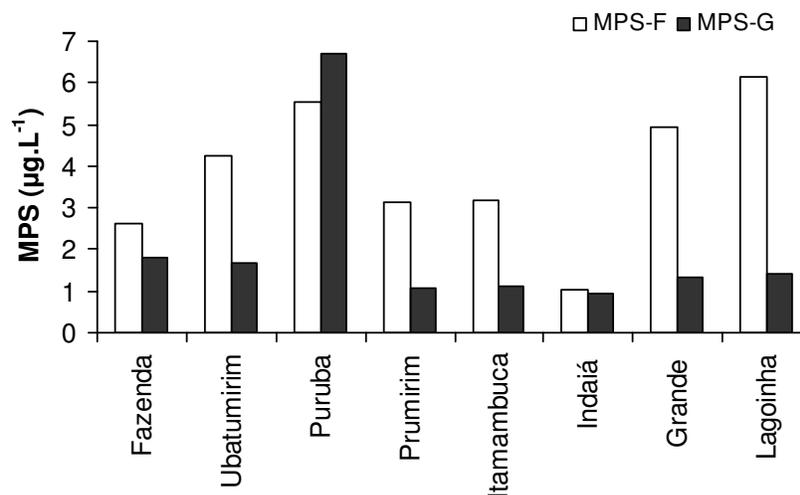


Figura 16 - Variação espacial na fração fina (MPS-F) e grossa (MPS-G) do material particulado em suspensão nos rios estudados

A variação temporal nas concentrações de MPS-F é apresentada na Figura 17.

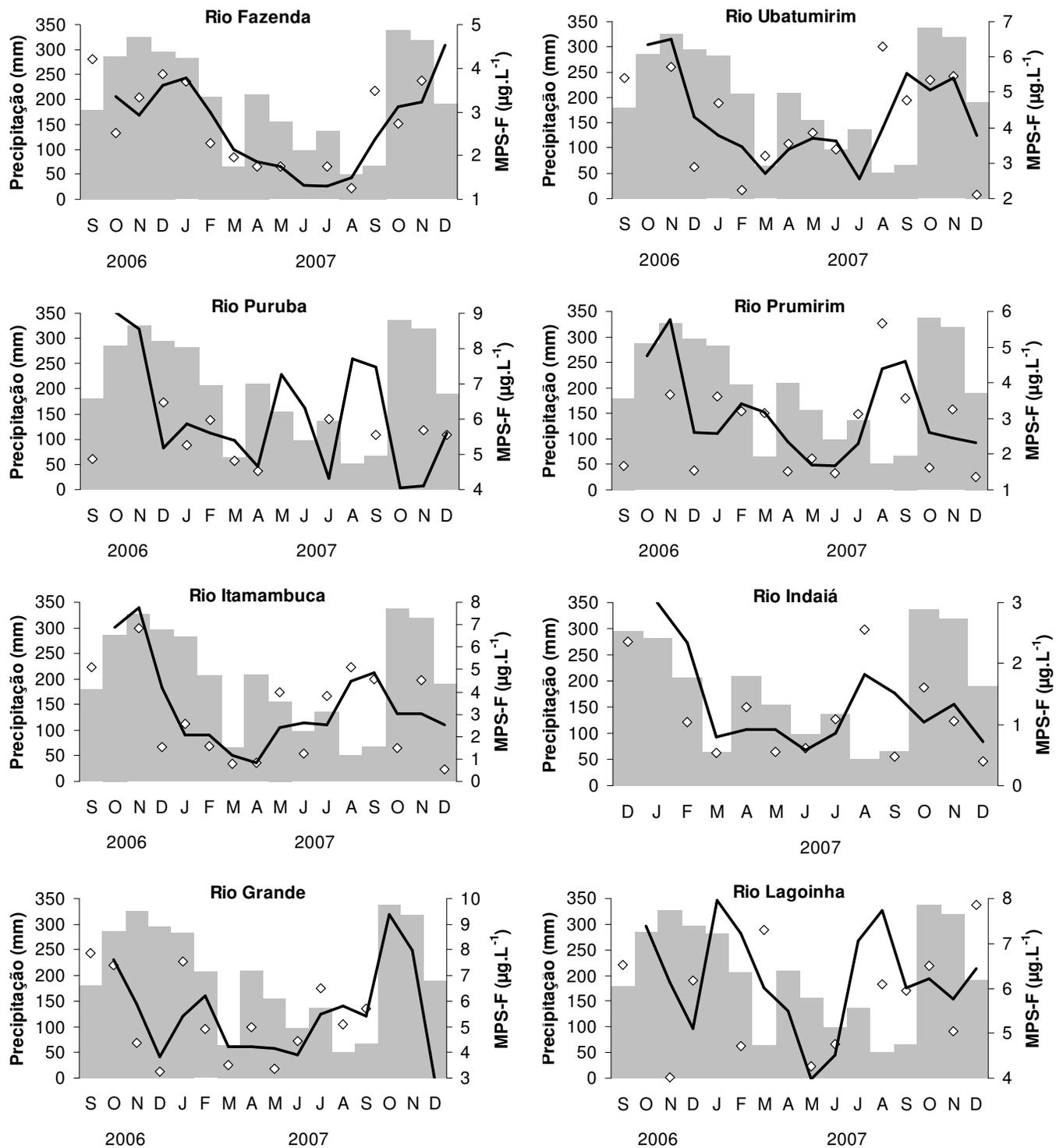


Figura 17 - Variação temporal nas concentrações de MPS-F nos rios estudados

De acordo com esta variação temporal apresentada na Figura 17, observa-se que a maioria dos rios tendeu a apresentar relação direta entre MPS-F e precipitação, sendo que os rios Prumirim, Itamambuca e Indaiá apresentam picos de MPS em agosto e setembro. No rio Lagoinha esta tendência foi inversa, e nos rios Grande e Puruba foi observada grande variação nas concentrações ao longo do período estudado, sem relações evidentes com a precipitação. Entretanto, a análise dos dados agrupados nos períodos seco e chuvoso não indicou diferenças significativas nos rios estudados ( $p > 0,10$ ), à exceção do rio Fazenda onde as concentrações foram superiores no período chuvoso ( $p < 0,05$ ).

### 5.1.2 Nitrogênio e Íons Maiores

A Figura 18 apresenta a variação espacial nas concentrações de nitrogênio inorgânico dissolvido nos rios estudados. Observa-se que os rios Grande e Lagoinha tenderam a apresentar concentrações superiores; entretanto, diferenças significativas foram obtidas somente entre o rio Grande e os rios Fazenda ( $p < 0,05$ ), Prumirim ( $p < 0,01$ ) e Itamambuca ( $p < 0,01$ ), assim como entre o Lagoinha e o Prumirim ( $p < 0,05$ ).

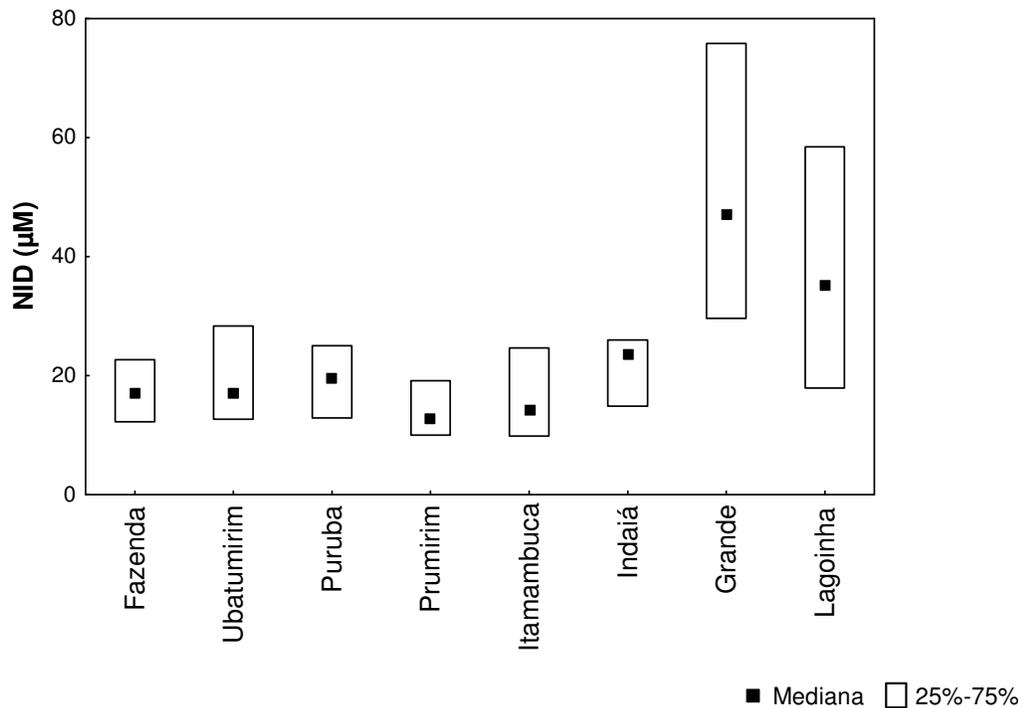


Figura 18 - Variação espacial nas concentrações de NID nos rios estudados

Considerando as distintas formas iônicas que compõem o NID ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ), a maioria das concentrações de nitrito encontrou-se abaixo do limite de detecção do equipamento ( $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ ), sendo que resultados foram obtidos em menos de 5% das amostras analisadas; assim esta forma não foi considerada de significativa importância neste estudo. Em relação às demais formas do NID, a que foi predominantemente encontrada foi o nitrato ( $p < 0,05$ ), exceção feita ao rio Lagoinha, onde não foram detectadas diferenças entre as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  ( $p > 0,10$ ).

A Figura 19 apresenta a variação temporal nas concentrações de NID nos rios estudados. Estas foram significativamente superiores no período seco ( $p < 0,01$  para a maioria dos rios amostrados e  $p < 0,05$  para o rio Grande), com exceção do rio Indaiá, onde apesar de se observar tendência similar, diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso não foram obtidas ( $p > 0,10$ ) (Figura 19).

As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  apresentaram padrão temporal similar ao reportado para o NID, sendo que a única divergência foi que no Indaiá as concentrações na época seca foram significativamente superiores às encontradas no período chuvoso ( $p < 0,05$ ). Já em relação ao amônio, não foram obtidas diferenças temporais significativas em nenhum dos rios amostrados, inclusive no Lagoinha, onde as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  foram similares ( $p > 0,10$  para maioria dos rios e  $p > 0,05$  para os rios Fazenda e Puruba).

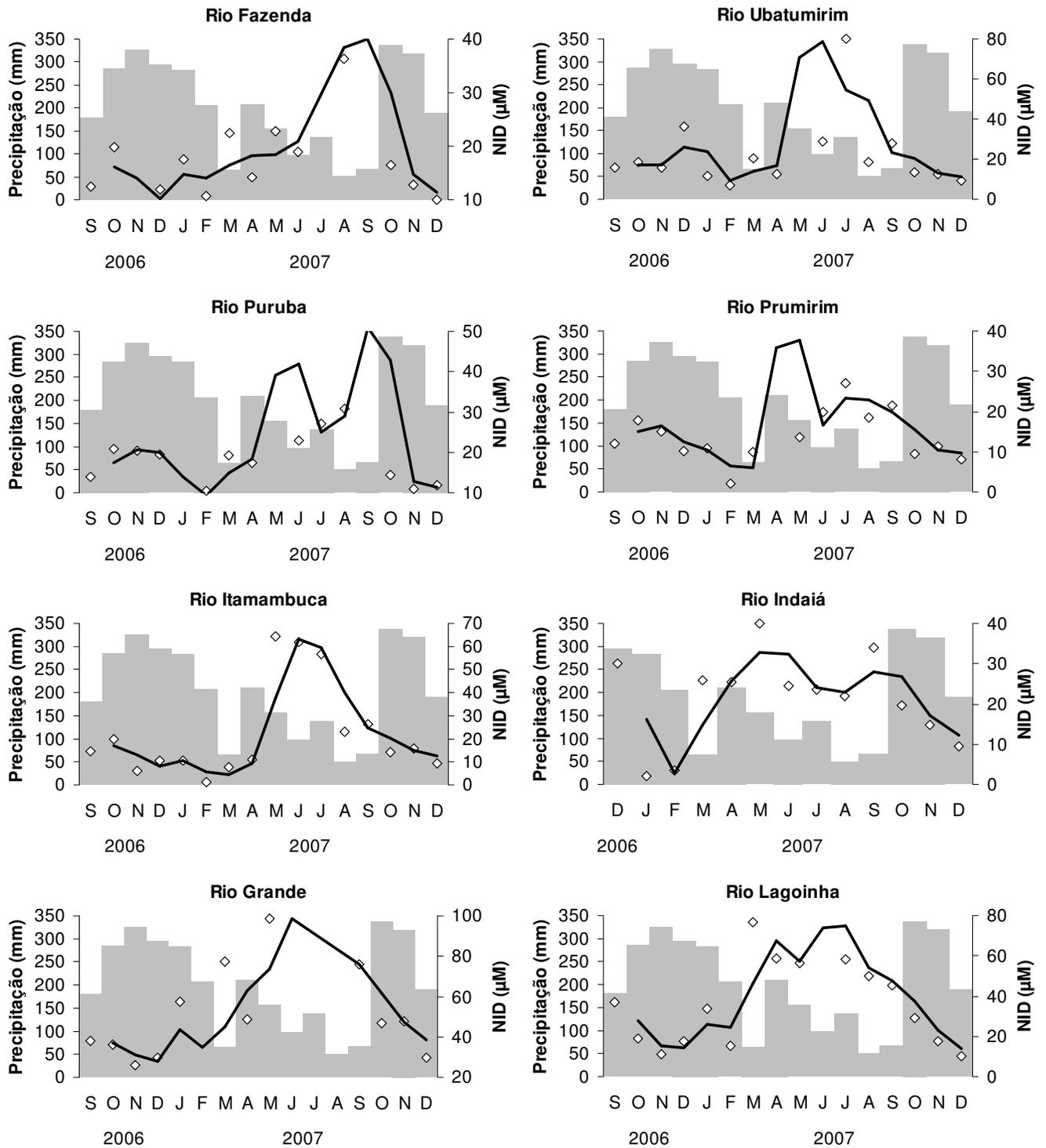


Figura 19 - Variação temporal nas concentrações de NID nos rios estudados

Para determinar as características gerais da química das águas dos rios estudados, além da condutividade elétrica, foi empregado o balanço de cargas. A fim de verificar a qualidade dos resultados analíticos, os resultados foram dispostos em um gráfico de dispersão do somatório de cargas positivas ( $TZ^+$ ) vs somatório de cargas negativas ( $TZ^-$ ). A correlação significativa entre estas variáveis mostra que um bom balanço iônico foi encontrado (Figura 20).

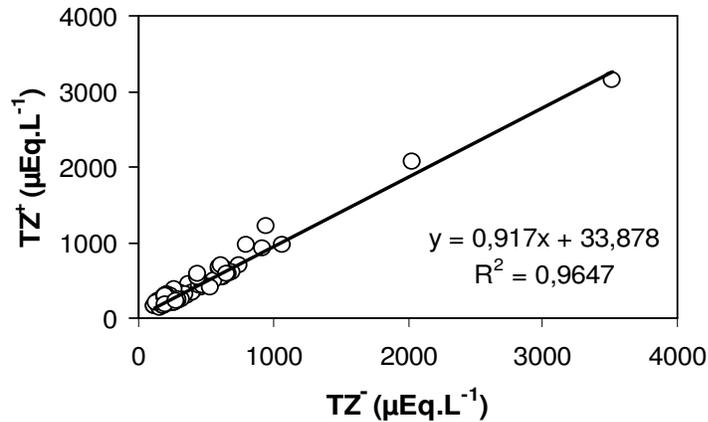


Figura 20 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^+$  vs  $TZ^-$ ) nos rios estudados (coletas mensais)

Tendo em vista que o somatório de cargas reflete o comportamento dos íons maiores, a Figura 21 apresenta a variação espacial nos valores de  $TZ^-$ .

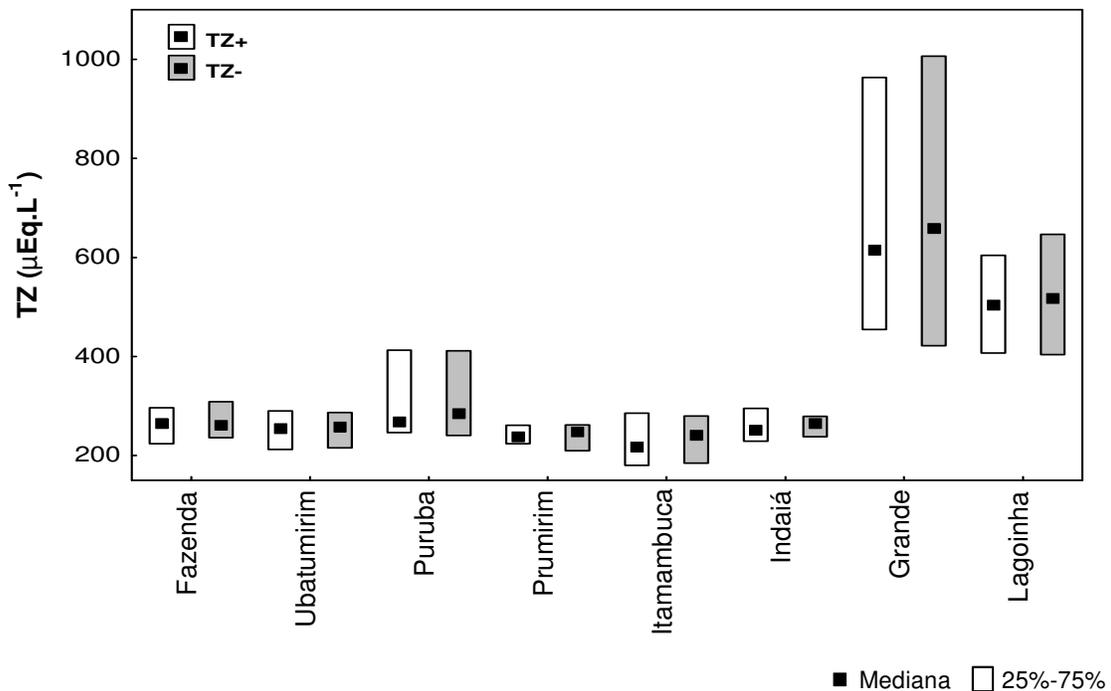


Figura 21 - Variação espacial nos valores de  $TZ^+$  e  $TZ^-$  nos rios estudados

O somatório de cargas nos rios Grande e Lagoinha foram significativamente superiores ao encontrado nos demais ( $p < 0,001$ ) (Figura 21).

A proporção dos íons maiores em relação ao somatório de cargas não diferiu significativamente entre os rios estudados, como pode ser observado na Figura 22. De modo geral, o bicarbonato e o cloreto foram os ânions mais abundantes, sendo que dentre os cátions, o sódio foi predominante, seguido pelo cálcio, magnésio e potássio (Figura 22, Tabela 3).

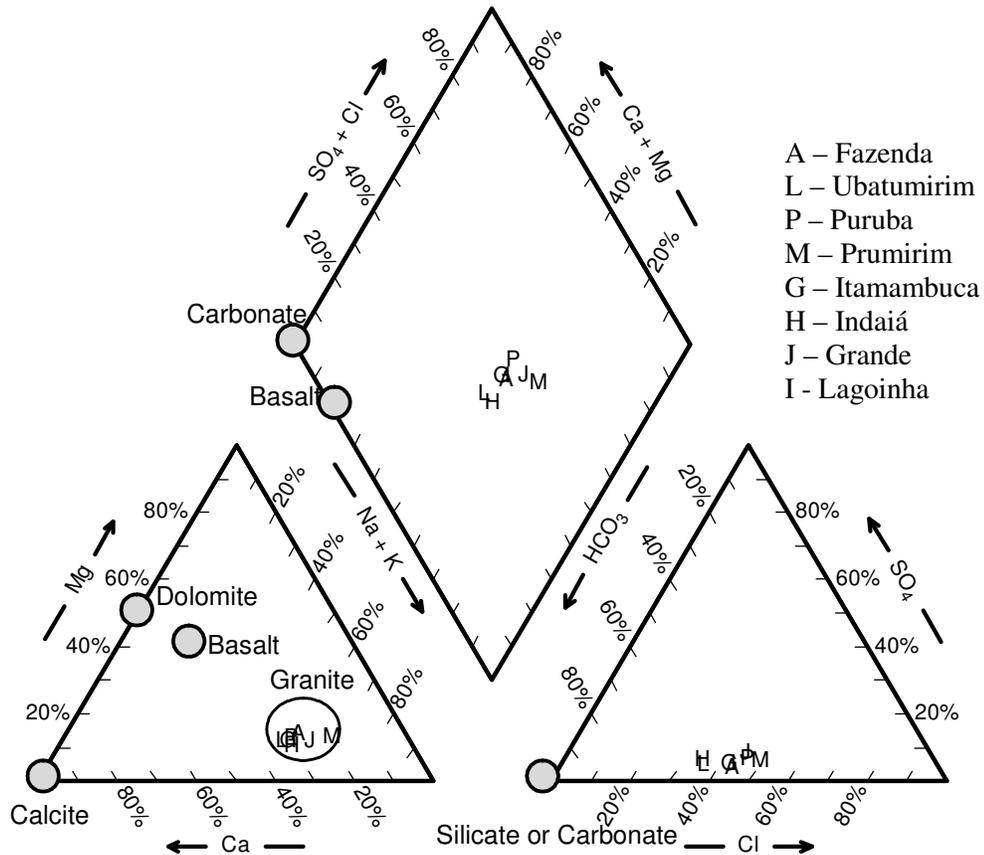


Figura 22 - Diagrama de Piper. Proporção dos íons maiores dissolvidos nas águas dos rios estudados, durante o período menos chuvoso

Tabela 3 - Valores medianos e faixa de variação (mín-máx) do pH, da condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e dos íons maiores ( $\mu\text{M}$ ) nos rios estudados

Rio	pH	CE	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Fazenda</b>	6,0 (5,1-7,6)	31,7 (23,3-53,7)	105,8 (73,0-155,3)	129,7 (61,8-218,0)	7,1 (5,2-9,6)	138,9 (87,8-167,5)	22,3 (16,1-27,7)	20,8 (13,8-24,2)	33,6 (20,0-60,7)
<b>Ubatumirim</b>	6,2 (5,6-6,8)	31,1 (21,7-42,2)	85,4 (59,0-193,3)	125,2 (64,3-161,2)	7,0 (5,36-12,3)	121,0 (74,4-200,4)	21,9 (17,9-37,6)	17,7 (10,4-26,5)	33,3 (16,2-60,3)
<b>Puruba</b>	6,1 (5,1-6,7)	29,5 (22,0-62,1)	105,3 (56,1-402,5)	145,7 (57,7-198,0)	11,4 (7,1-25,2)	130,9 (74,5-414,8)	24,0 (20,1-30,4)	22,0 (14,0-54,7)	36,5 (22,1-57,2)
<b>Prumirim</b>	6,5 (5,8-7,9)	28,5 (23,0-35,5)	116,5 (96,6-138,8)	102,5 (31,4-143,9)	8,2 (6,1-9,6)	139,2 (92,9-168,1)	26,7 (18,2-29,5)	17,6 (11,5-20,3)	21,3 (17,6-25,7)
<b>Itamambuca</b>	6,4 (5,4-7,7)	29,6 (21,2-39,5)	93,8 (51,3-150,7)	102,5 (43,9-151,7)	7,7 (3,7-11,2)	116,7 (62,4-167,1)	19,7 (8,5-31,7)	18,0 (9,5-21,5)	25,4 (12,0-55,6)
<b>Indaiá</b>	6,5 (6,0-7,0)	33,6 (23,3-37,1)	84,0 (69,1-119,0)	140,1 (97,0-157,1)	8,8 (6,9-10,6)	137,1 (94,7-170,6)	18,2 (14,9-27,0)	15,4 (9,7-19,1)	37,0 (22,0-43,6)
<b>Grande</b>	6,3 (5,5-7,3)	92,8 (37,9-1040)	308,1 (116,0-2861,7)	279,5 (85,7-888,6)	30,4 (14,11-161,1)	359,0 (132,0-2611,9)	35,7 (26,1-58,6)	41,3 (22,6-158,5)	68,9 (42,4-122,6)
<b>Lagoinha</b>	6,2 (5,4-6,8)	58,7 (39,3-98,3)	217,3 (150,3-406,6)	222,8 (93,9-378,9)	18,1 (9,3-32,4)	258,1 (159,9-437,2)	33,2 (21,8-76,7)	33,3 (18,2-48,2)	79,9 (23,4-171,1)

Diversas associações entre os íons foram obtidas neste estudo. Por exemplo, a variação na concentração do cloreto esteve positivamente correlacionada com o sódio ( $r=1,0$ ), o sulfato ( $r=0,96$ ), e o magnésio ( $r=0,90$ ); e a do sulfato com o sódio ( $r=0,96$ ) e o magnésio ( $r=0,94$ ), sendo que estes ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) também apresentaram forte correlação ( $r=0,91$ ). Da mesma forma, o cálcio apresentou correlações positivas com o potássio ( $r=0,80$ ), o magnésio ( $r=0,63$ ), e o bicarbonato ( $r=0,81$ ) sendo que este também se correlacionou com o magnésio ( $r=0,69$ ).

Dentre as associações encontradas, as relações dos cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) com o bicarbonato e com o nitrato são apresentadas na Figura 23 e 24, respectivamente. Estas associações são referentes ao período seco, sendo que no período chuvoso estes íons também se correlacionaram significativamente, embora em intensidade ligeiramente inferior.

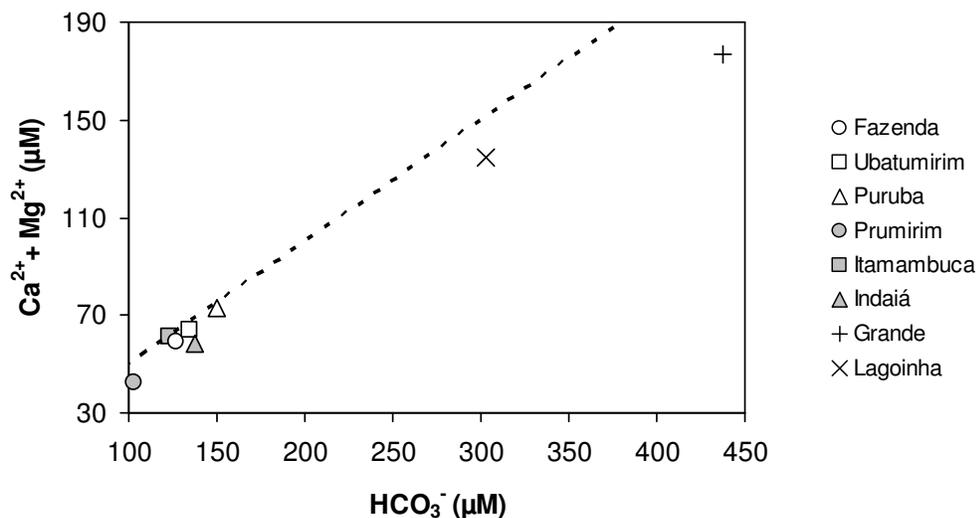


Figura 23 - Relação entre as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  e o somatório de cátions bivalente ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) encontrada no período seco nos rios estudados. A linha pontilhada representa a relação 2:1 ( $2 \text{HCO}_3^- : 1 \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )

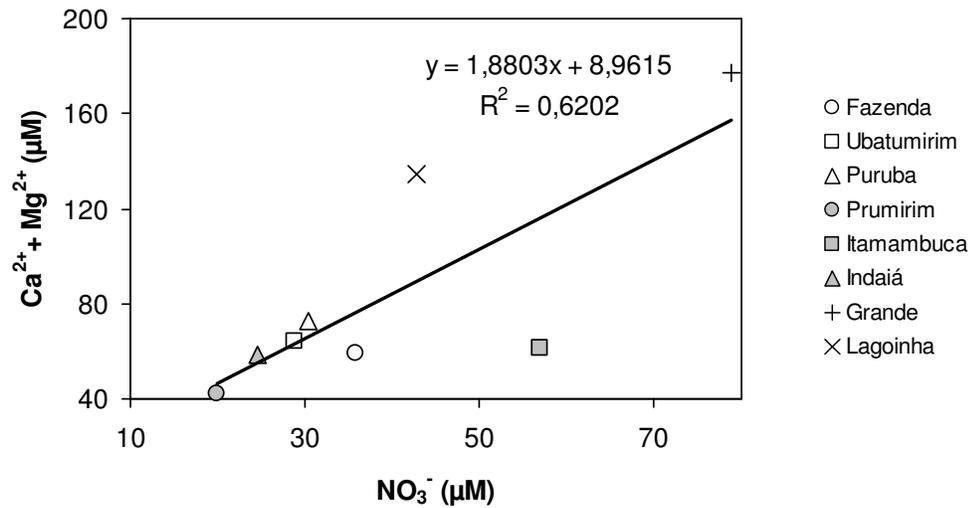


Figura 24 - Relação entre as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e o somatório de cátions bivalente ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) encontrada no período seco nos rios estudados

Considerando a variação temporal nas concentrações dos íons maiores, de modo geral foi observada uma tendência de elevação dos valores de  $\text{TZ}^-$  nos rios estudados durante os meses de menor precipitação (Figura 25), sendo este padrão também obtido para  $\text{TZ}^+$ . Entretanto, diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso não foram obtidas no rio Indaiá tanto para  $\text{TZ}^-$  quanto para  $\text{TZ}^+$  ( $p > 0,05$  e  $p > 0,10$ , respectivamente).

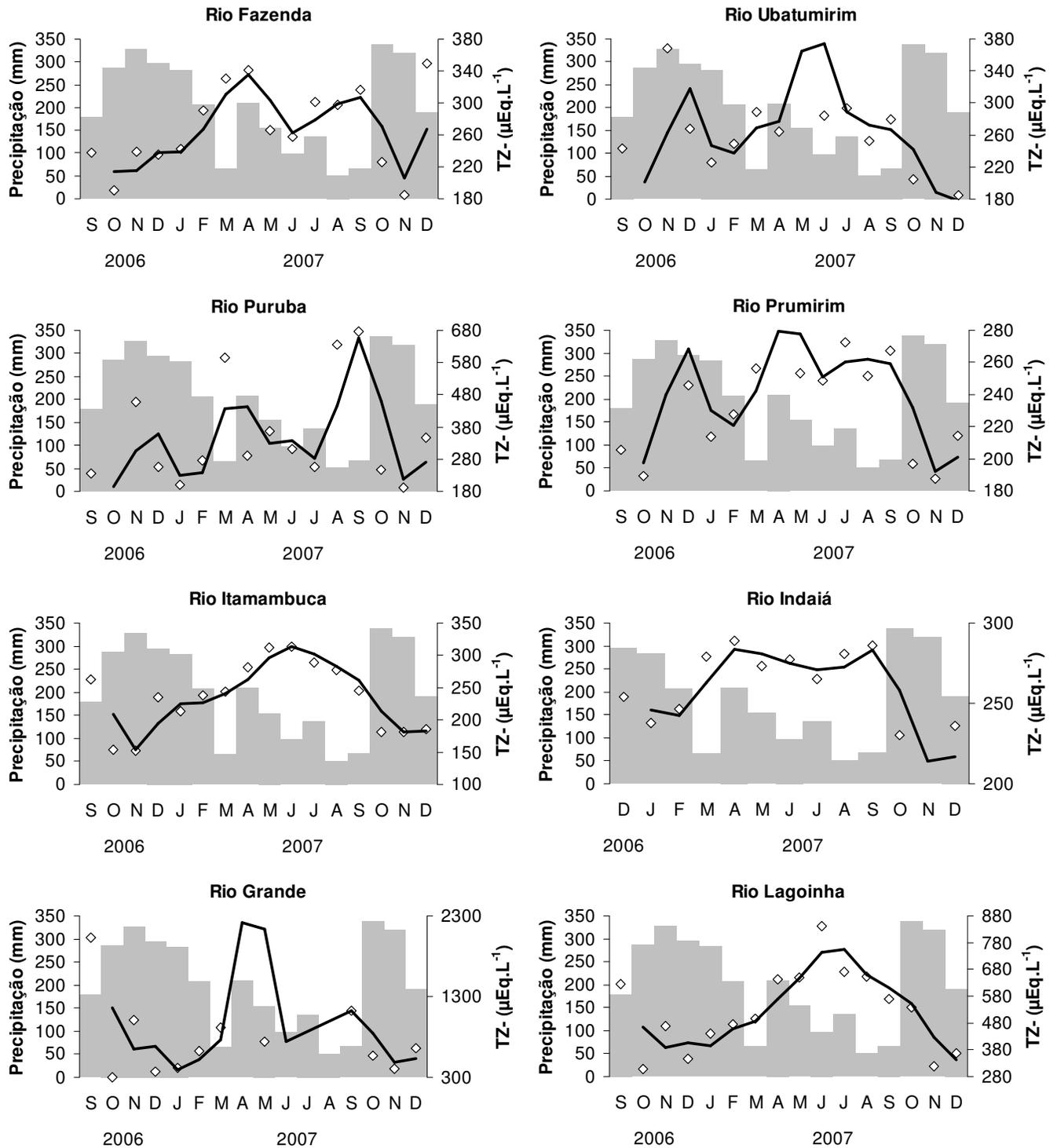


Figura 25 - Variação temporal no somatório de cargas nos rios estudados (TZ)

## 5.2 Variabilidade Temporal no Rio Indaiá

### 5.2.1 Coletas Intensivas

#### 5.2.1.1 Carbono

A Figura 26 apresenta a distribuição das concentrações de carbono orgânico e inorgânico dissolvido durante o período de estudo intensivo no rio Indaiá. As concentrações de COD e CID não apresentaram correlação significativa com a vazão do rio Indaiá ( $r=0,16$  e  $r=0,04$ , respectivamente; sendo  $p>0,05$ ) (Figura 26-A e B).

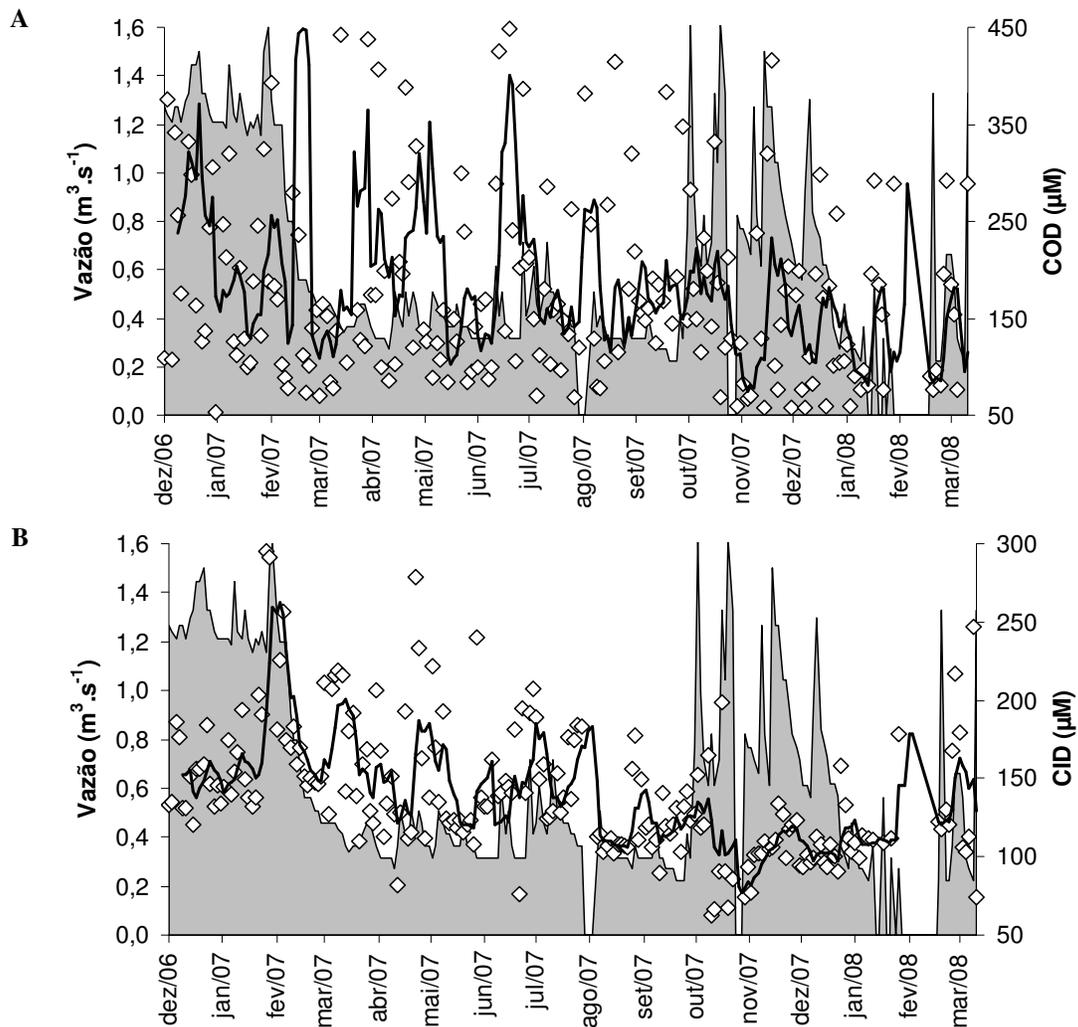


Figura 26 - Variação nas concentrações de COD (A) e CID (B) no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo

Através da associação dos dados de concentração de C e vazão foi possível determinar os fluxos de carbono no rio Indaiá. Assim, foi encontrado que o fluxo de C na forma inorgânica ( $22,37 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) foi aproximadamente 3 vezes superior ao da forma orgânica ( $6,88 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) neste rio.

### 5.2.1.2 Nitrogênio

A Figura 27 apresenta a distribuição das concentrações de nitrogênio inorgânico dissolvido durante o período de estudo intensivo no rio Indaiá. As concentrações de nitrato e amônio estão apresentadas na Figura 30. Tanto NID quanto  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  não apresentaram correlações significativas entre as concentrações obtidas e a vazão do rio ( $p > 0,05$ ).

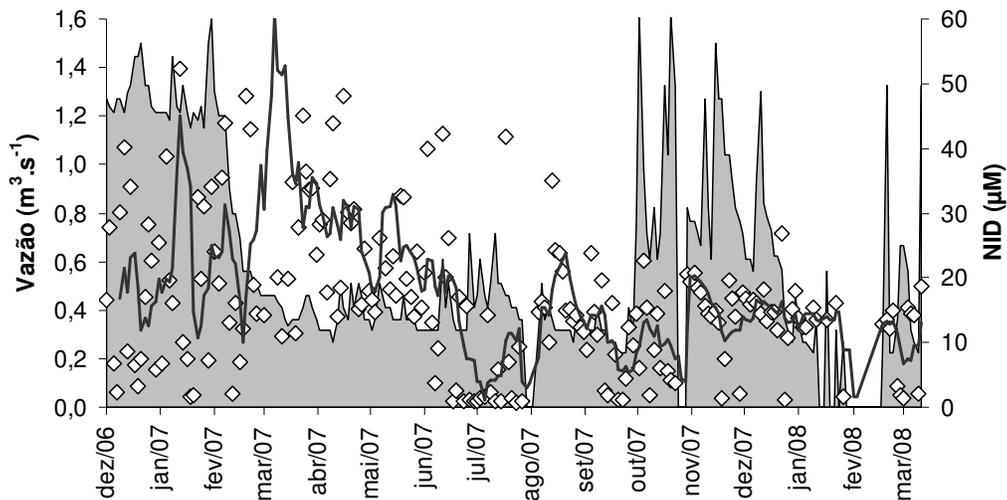


Figura 27 - Variação nas concentrações de NID no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo

O fluxo de NID no rio Indaiá, estimado através da série de dados apresentada na Figura 27, foi de  $3,20 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ .

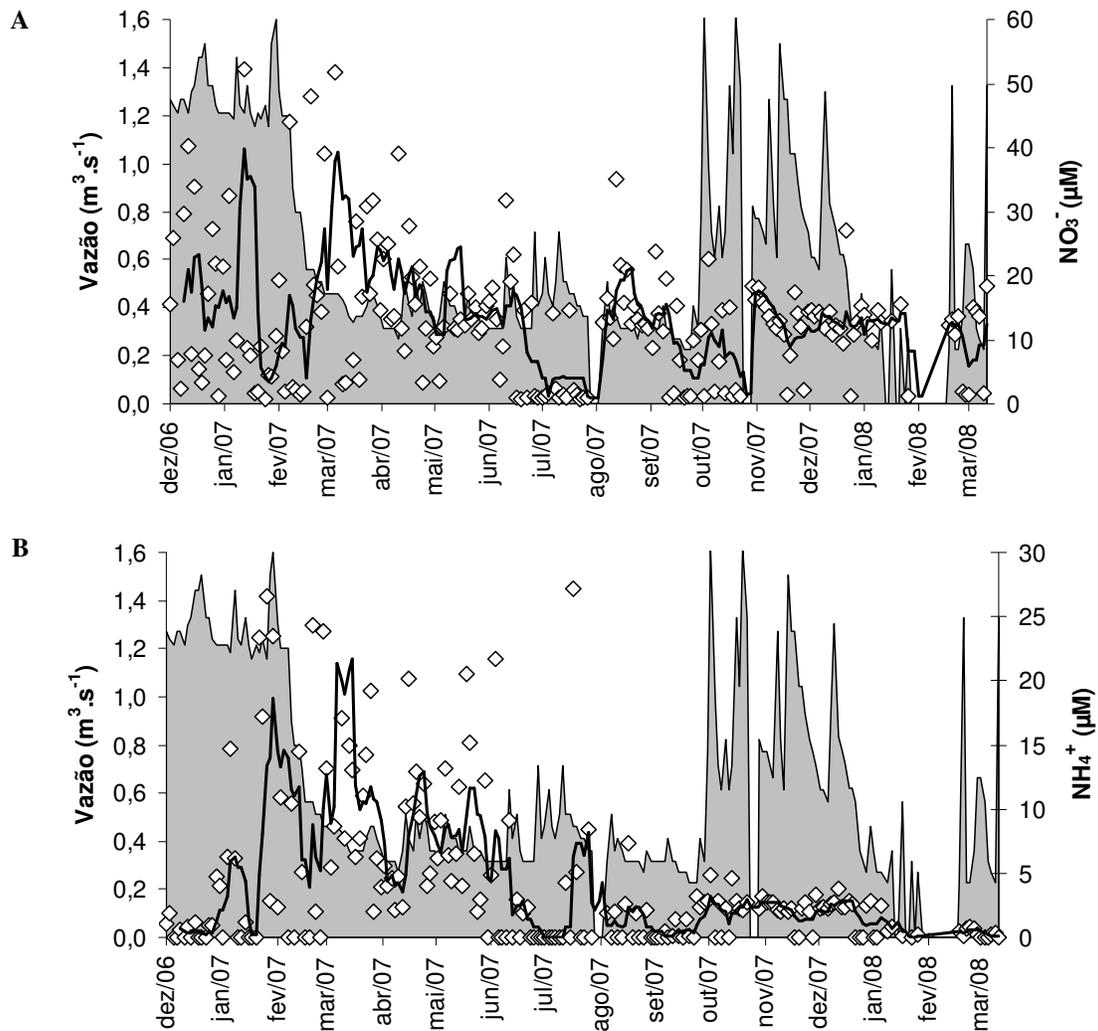


Figura 28 - Variação nas concentrações de nitrato (A) e amônio (B) no rio Indaiá, durante o período intensivo de estudo

Como pode ser observado na Figura 28, o nitrato foi a forma de NID predominantemente encontrada. Assim como observado nas coletas mensais, as concentrações de nitrito encontraram-se abaixo do limite de detecção do equipamento, sendo conseqüentemente também desconsideradas neste estudo.

### 5.2.1.3 Íons Maiores

A relação entre  $\text{TZ}^+$  e  $\text{TZ}^-$  encontrada no rio Indaiá durante as coletas intensivas está apresentada na Figura 29.

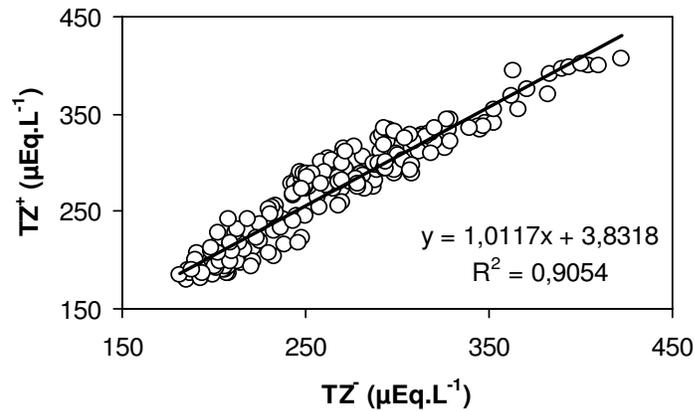


Figura 29 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^+$  vs  $TZ$ ) no rio Indaiá (coleta intensiva)

A Figura 30 apresenta a variação temporal nos valores do somatório de cargas negativas. Observa uma tendência de elevação dos valores de  $TZ^-$  com a diminuição da vazão, sendo o mesmo padrão obtido para  $TZ^+$ . Entretanto, esta relação não foi significativa ( $p > 0,05$ ). Por outro lado, analisando os íons separadamente as concentrações de cloreto e sódio apresentaram significativa relação inversa com a vazão do rio ( $r = -0,25$  e  $r = -0,21$ , respectivamente). Já os demais íons também não se correlacionaram com a vazão ( $p > 0,05$ ).

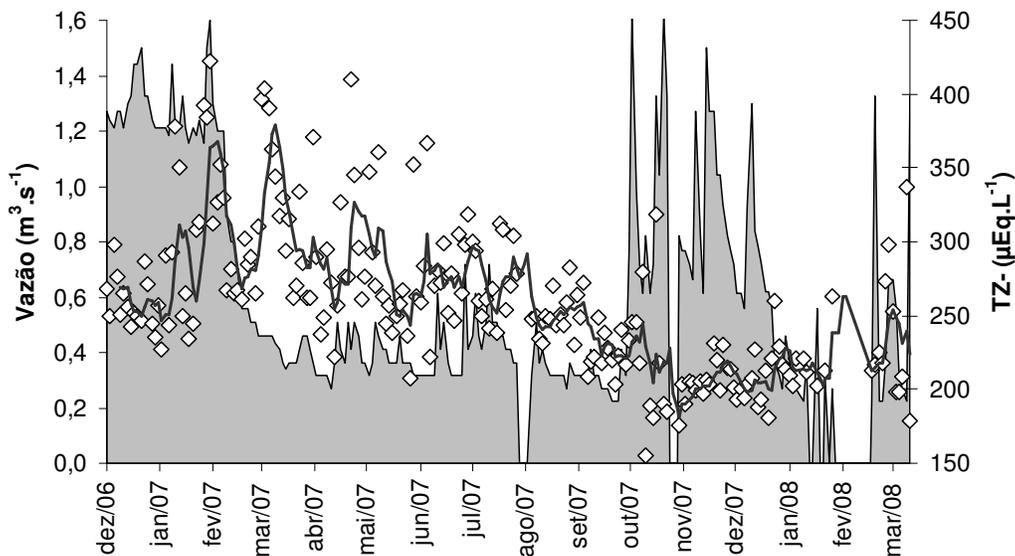


Figura 30 - Variação no somatório de cargas no rio Indaiá ( $TZ^-$ ), durante o período intensivo de estudo

## 5.2.2 Coleta Diu-noturna

Esta coleta foi realizada com o intuito de identificar as variações nas concentrações dos parâmetros analisados em função das oscilações durante o período diurno e noturno. Entretanto, estas oscilações foram mascaradas pelo forte evento de chuva presenciado. Assim, os resultados foram interpretados em função do funcionamento em pulso do rio. Este funcionamento em pulso pode ser descrito pela considerável elevação do nível da água do rio durante evento de chuva intensa, sendo que este retorna rapidamente ao nível normal com a diminuição da intensidade da mesma.

### 5.2.2.1 Carbono e Metabolismo Aquático

As concentrações dos gases biogênicos são apresentadas na Figura 31.

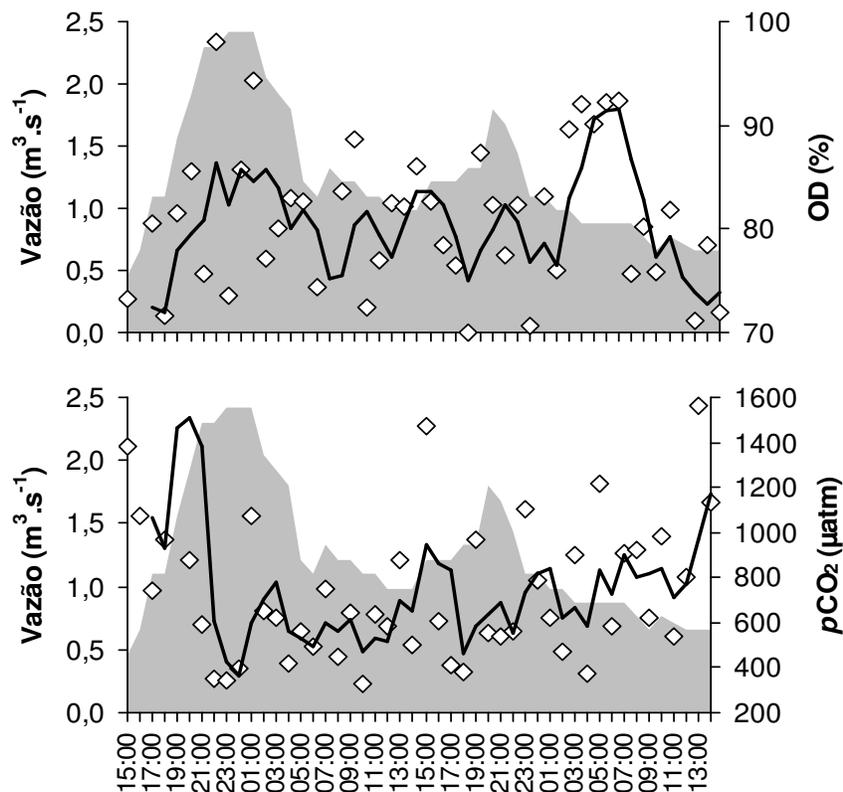


Figura 31 - Variação nos valores de OD e pCO<sub>2</sub> no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas)

Apesar da distribuição de oxigênio tender a acompanhar a vazão na maior parte do período estudado (Figura 31), a correlação entre estas variáveis não foi significativa ( $p>0,05$ ). Por outro lado, a  $p\text{CO}_2$  apresentou significativa relação inversa com vazão ( $r=-0,37$ ). Além disso, não foram obtidas correlações significativas entre as concentrações dos gases biogênicos, evidenciando a importância de mecanismos externos como reguladores dessas concentrações.

A Figura 32 apresenta a variação nas concentrações de COD e CID durante o evento de chuva. O carbono dissolvido apresentou significativa relação com a vazão, sendo esta direta em relação ao COD ( $r=0,77$ ), e inversa para o CID ( $r=-0,62$ ) (Figura 32).

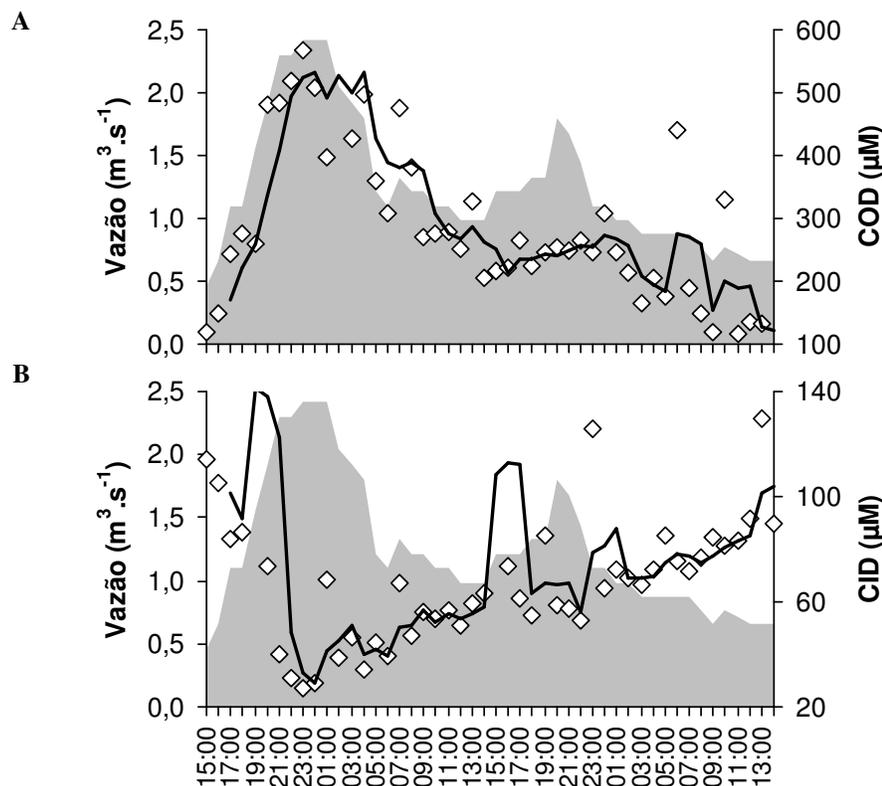


Figura 32 - Variação das concentrações de COD (A) e CID (B) no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas)

### 5.2.2.2 Nitrogênio e Íons Maiores

A variação nas concentrações de nitrogênio dissolvido é apresentada na Figura 33.

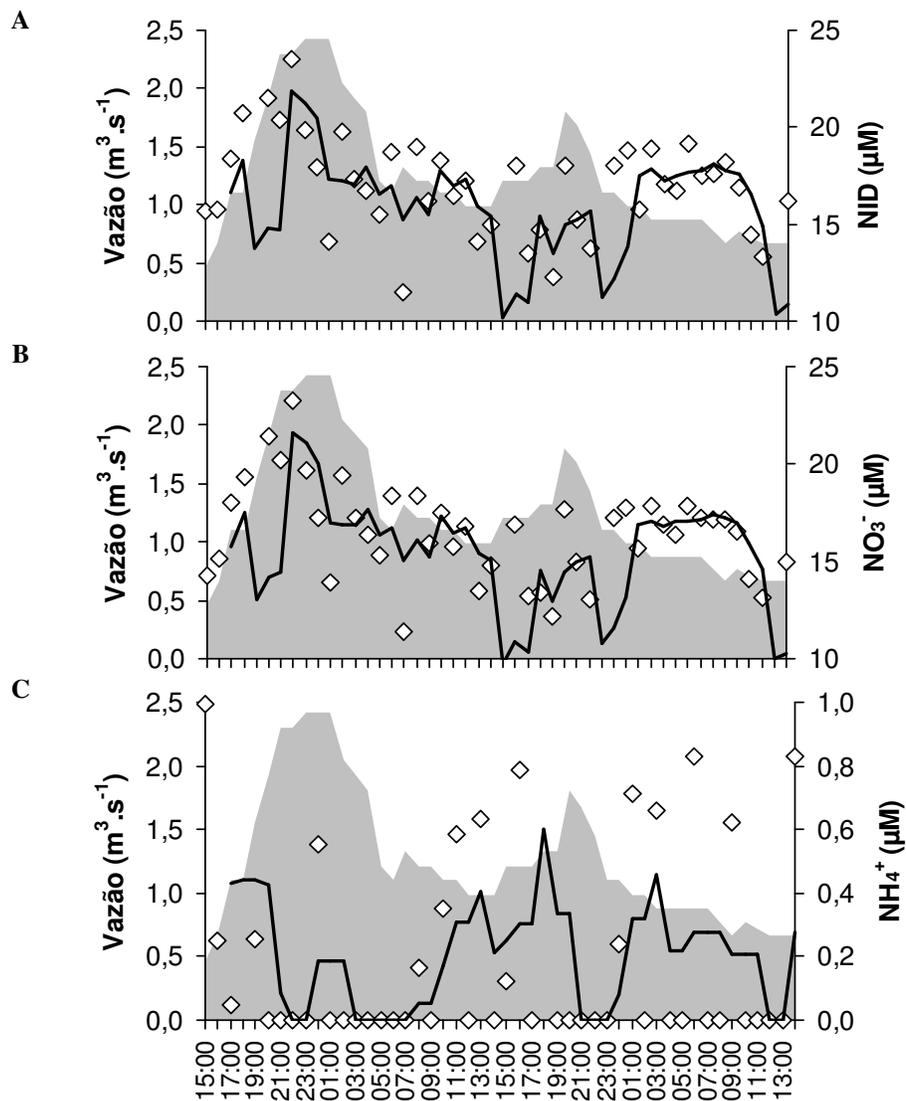


Figura 33 - Variação nas concentrações de NID (A), nitrato (B) e amônio (C) no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas)

Dentre as formas de nitrogênio inorgânico, o nitrato foi mais uma vez predominante. Em relação à variação nas concentrações, não foram observadas significativas relações entre estas e a vazão do Indaiá ( $p > 0,05$ ) (Figura 33).

As concentrações de nitrogênio foram relacionadas às de carbono. O COD apresentou relação direta com o NID e o  $\text{NO}_3^-$  ( $r = 0,41$  e  $r = 0,43$ , respectivamente). Já o CID correlacionou-se inversamente com as concentrações de NID e  $\text{NO}_3^-$  ( $r = -0,44$  e  $r = -0,46$ , respectivamente).

Em relação aos íons maiores, o balanço de carga  $TZ^-$  vs  $TZ^+$  é apresentado na Figura 34. Mais uma vez, a correlação significativa entre estas variáveis mostra boa qualidade analítica dos dados ( $r^2=0,94$ ).

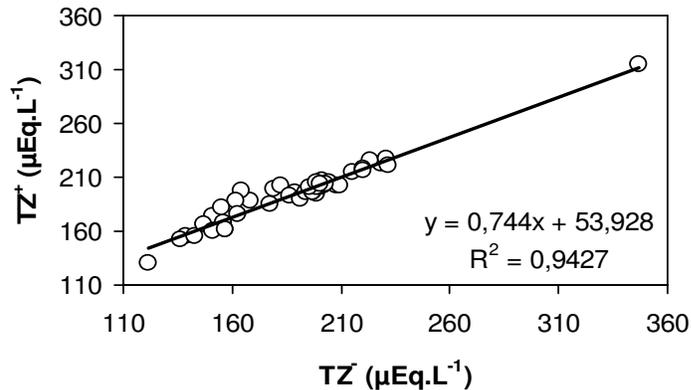


Figura 34 - Dispersão do somatório de cargas ( $TZ^-$  vs  $TZ^+$ ) no rio Indaiá (coleta diu-noturna)

De modo geral, observa-se que os valores de  $TZ^-$  e  $TZ^+$ , assim como a condutividade elétrica, apresentaram significativa relação inversa com a vazão do rio Indaiá ( $r=-0,65$  e  $r=-0,67$ , respectivamente) (Figura 35).

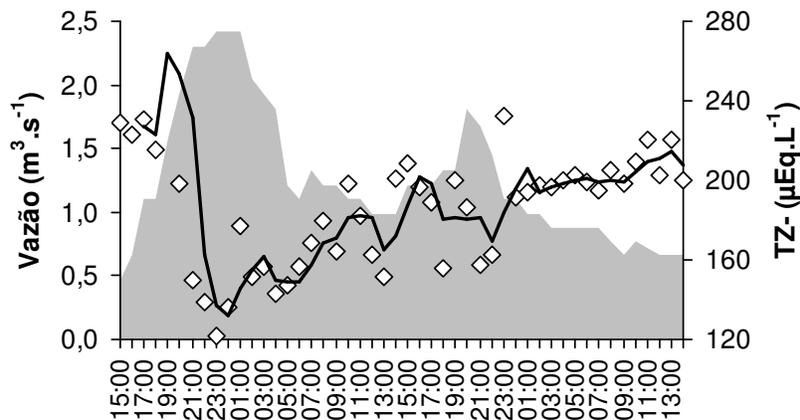


Figura 35 - Variação temporal nos valores de TZ no rio Indaiá, durante evento de chuva (48 horas consecutivas)

Analisando os íons maiores separadamente, dentre os ânions, somente o bicarbonato apresentou relação significativa com a vazão, sendo esta relação inversa ( $r=-0,62$ ). Dentre os cátions, não foi obtida relação entre a vazão e as concentrações de cálcio ( $p>0,05$ ); já o sódio e o magnésio apresentaram significativa relação inversa ( $r=-0,85$  e  $r=-0,60$ , respectivamente).

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 Comparações entre os Rios Estudados

#### 6.1.1 Metabolismo Aquático e Carbono nos Rios Estudados

Pôde-se observar significativa associação entre as variáveis relacionadas ao metabolismo aquático. Os valores de oxigênio dissolvido correlacionaram-se inversamente às pressões parciais do dióxido de carbono e às taxas de respiração, sendo que estas apresentaram relação direta ( $p < 0,05$ ) (Figura 15). Estas associações demonstram a importância do mecanismo interno como regulador das concentrações dos gases biogênicos nos rios estudados. Além disso, é possível inferir que o metabolismo nestes rios foi, predominantemente, heterotrófico. Esta condição heterotrófica foi evidenciada pelas concentrações de  $O_2$  abaixo da saturação em relação à atmosfera e pela supersaturação do  $CO_2$  (Figura 10 e 11). Segundo Mayorga et al. (2005), a supersaturação de  $CO_2$  em pequenos rios tropicais é geralmente sustentada pela prevalência da respiração sobre as atividades fotossintéticas.

Entretanto, outros processos também podem afetar as concentrações dos gases biogênicos nos rios. Supondo que o mecanismo interno (balanço entre a respiração e a fotossíntese no canal fluvial) fosse o único processo influenciando a distribuição destes gases nos rios, obteríamos uma relação de 1:1 na concentração dos mesmos, ou seja, para cada mol de  $CO_2$  retido na fotossíntese, um mol de  $O_2$  seria liberado, acontecendo o oposto durante a respiração (SALOMÃO et al., 2008). Para testar esta hipótese os dados foram dispostos em um gráfico de dispersão, onde as concentrações dos gases dissolvidos foram expressas em relação ao equilíbrio com a atmosfera (Figura 36). Vale ressaltar que quanto maior a utilização relativa do oxigênio (URO) maior é a depleção de  $O_2$  na água, e quanto maior o excesso de  $CO_2$  (Exc- $CO_2$ ) maior é o enriquecimento deste gás na água (BALLESTER et al., 1999; RICHEY et al., 1988). A linha pontilhada representa a relação 1:1. Os valores de  $CO_2$  bem acima desta relação revelam a existência de outras fontes ou processos afetando as concentrações deste gás nos rios estudados. O aporte de água subterrânea enriquecida em  $CO_2$ , derivado da respiração de raízes e microorganismos no solo, pode ser uma importante fonte de  $CO_2$  para os rios (CAMERON et al., 1995; JARVIE et al., 1997; MAYORGA et al., 2005; SALOMÃO et al., 2008).

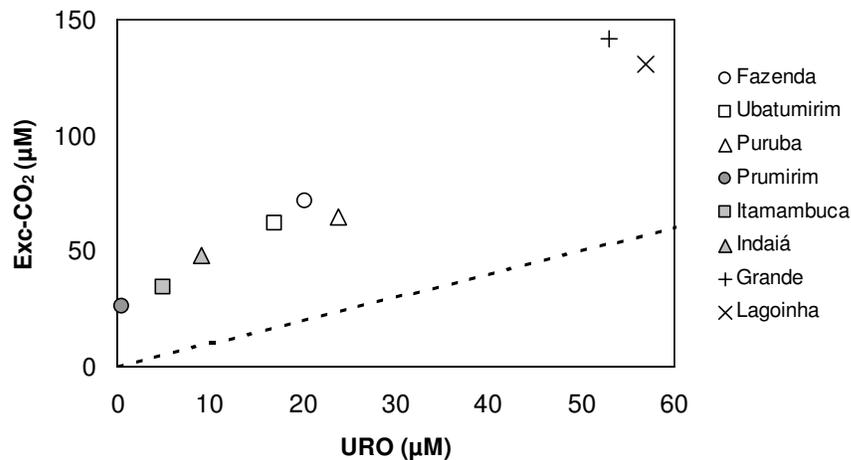


Figura 36 - Relação entre a utilização relativa do oxigênio (URO) e o excesso de CO<sub>2</sub> (Exc-CO<sub>2</sub>) nos rios estudados. A linha pontilhada representa a relação 1:1

Além disso, a Figura 36 também fornece uma noção das vias de oxidação da matéria orgânica nos rios. Isto porque as concentrações de URO e Exc-CO<sub>2</sub> inferiores a 200 e 250 μM respectivamente, caracterizam condições de aerobiose das águas enquanto condições anaeróbias são caracterizadas por concentrações superiores a estas (RICHEY et al., 1988; BALLESTER et al., 1999). O excesso de CO<sub>2</sub> e menores concentrações de O<sub>2</sub> nos rios Grandes e Lagoinha sugerem que as águas destes rios são as que mais se aproximam das condições de anaerobiose. Porém, condições estritamente anaeróbias não foram observadas, indicando que a oxidação da matéria orgânica nos rios estudados se dá preferencialmente pelo metabolismo aeróbio.

Como pôde ser observado, os rios Grande e Lagoinha apresentaram menores concentrações de OD, maiores TR e pCO<sub>2</sub> (Figura 10 e 11) em relação aos demais rios, assim como uma tendência de diferenciação das vias de oxidação da matéria orgânica (Figura 36). Tendo em vista estas diferenças metabólicas, são discutidas a seguir as associações entre metabolismo aquático e a dinâmica do carbono nos rios estudados, visando identificar os possíveis fatores responsáveis pelas mesmas.

O metabolismo heterotrófico é sustentado principalmente pelos aportes de matéria orgânica da bacia de drenagem (COLE et al., 1994; JARVIE et al., 1997). Segundo Martinelli et al. (2005), o material particulado em suspensão pode fornecer uma noção quantitativa do transporte de materiais para os rios. Estes aportes podem ser influenciados por diversos fatores tais como uso da terra, topografia e precipitação (MARTINELLI et al., 2005). Segundo Schlesinger (1997), a vegetação da bacia de drenagem desempenha importante papel na proteção

do solo, diminuindo os índices de erosão, permitindo maior percolação da água, diminuindo consideravelmente o escoamento superficial, principal responsável pelo transporte de matéria orgânica do solo para a água do rio. Assim, nas microbacias estudadas, cuja ocupação do solo consiste predominantemente de áreas florestadas (Figura 2), já era esperado o pequeno aporte de matéria orgânica observado.

Considerando que os rios Grande e Lagoinha drenam não somente áreas de preservação, mas também área de ocupação urbana consolidada (Figuras 2 e 3), e que as concentrações de material particulado em suspensão nos corpos hídricos são alteradas pela intervenção antrópica na cobertura do solo (MARTINELLI et al., 2005), esperava-se que as concentrações de MPS nestes dois rios fossem maiores em comparação aos demais, o que não foi observado (Figura 16). Resultados semelhantes foram obtidos por Ometo et al. (2000) em duas sub-bacias do rio Piracicaba (SP), denominadas Pisca e Cabras. Segundo estes autores, o uso do solo não foi considerado bom indicador da quantidade de sólidos em suspensão na água dos rios estudados; sendo que, na microbacia do rio Cabras o aporte de material em suspensão foi controlado, principalmente, pelas características físicas da bacia de drenagem, como por exemplo, a altitude.

Todavia, a fração fina do MPS apresentou significativa relação direta com a TR, a  $p\text{CO}_2$ , o COD e o CID, e inversa com o OD ( $p < 0,05$ ). Estas associações indicam que apesar de baixos, os aportes de matéria orgânica nos rios sustentam as atividades biológicas, parcialmente responsáveis pela supersaturação do  $\text{CO}_2$ , como já discutido. No entanto, este aporte de matéria orgânica não explica as diferenças encontradas no metabolismo dos rios Grande e Lagoinha.

Assim como o MPS, as concentrações de COD também não foram estatisticamente diferentes nos rios Grande e Lagoinha (Figura 6), ao contrário das concentrações de CID (Figura 7). Os aportes de água subterrânea (importante fonte de  $\text{CO}_2$ ) provavelmente não diferem significativamente entre as microbacias estudadas, devido sobretudo, às semelhanças geológicas entre as mesmas (Figura 1). Deste modo, é possível inferir que estes aportes subterrâneos não foram responsáveis pelas elevadas concentrações de CID observadas nestes rios.

Diversos trabalhos associam a elevação dos valores de CID com as interferências antrópicas nas bacias de drenagem, principalmente com os aportes de efluentes domésticos (DANIEL et al., 2002; MARTINELLI et al., 1999b; SALOMÃO et al., 2008). Em estudo realizado em microbacias alteradas, Martinelli<sup>5</sup> encontrou que o aumento nas concentrações de

---

<sup>5</sup> MARTINELLI, L.A. (Professor CENA/USP – Piracicaba/SP). Informação verbal. 2006

CID foi proporcionalmente muito maior que o observado para o COD. Resultados semelhantes foram obtidos no presente estudo evidenciando, portanto, que o aumento de CID nos rios Grande e Lagoinha provavelmente reflete os aportes antrópicos destas microbacias.

As variações temporais também podem ser empregadas na tentativa de identificar os fatores responsáveis pelas diferenças metabólicas observadas nos rios Grande e Lagoinha. Apesar da ausência de parâmetros diretamente relacionados às vazões dos rios estudados, as extrapolações (realizadas através da utilização dos dados de precipitação), a respeito da variabilidade sazonal das variáveis analisadas, se mostraram viáveis para as comparações entre os rios neste estudo.

As concentrações de  $O_2$  e de  $CO_2$  e as TR tenderam a serem superiores nos meses de menor precipitação (Figuras 12, 13 e 14, respectivamente), sendo que diferenças significativas foram obtidas somente nos rios Grande e Lagoinha em relação à  $pCO_2$  ( $p < 0,05$ ).

Segundo Martinelli et al. (1999a), no período de baixa vazão há a redução da velocidade e da turbidez dos rios, e geralmente a elevação das concentrações de nutrientes, favorecendo o aumento da atividade fotossintética. Apesar da tendência observada na elevação das concentrações de OD no período de menor precipitação (Figura 12), este padrão supracitado não foi significativo no presente estudo. Por outro lado, as concentrações de  $pCO_2$  nos rios Grande e Lagoinha foram superiores no período de menor precipitação ( $p < 0,05$ ) (Figura 14). Tendência similar foi obtida para as TR nestes rios, apesar de não significativa (Figura 13). A associação da  $pCO_2$  com a TR e a elevação de seus valores no período seco corroboram com a hipótese de que o excesso de  $CO_2$  dissolvido nestes dois rios provém, não somente da atividade respiratória e do aporte de água subterrânea, como também da influência antrópica. Isto porque no período de menor precipitação, os rios encontram-se em fluxo de base, e a contribuição das fontes antrópicas torna-se mais evidente, indicando a sua importância na dinâmica temporal do  $CO_2$  nestes rios.

A quantidade de material particulado em suspensão também tende a variar sazonalmente, visto que, na época de maior precipitação, as chuvas intensas promovem maior erosão do solo e conseqüentemente, maior escoamento superficial de material terrestre para os rios (MARTINELLI et al., 2005). Entretanto, apesar das associações esperadas entre o aporte de material particulado em suspensão e a precipitação nas microbacias estudadas, diferenças temporais significativas não foram observadas (Figura 17). Isto evidencia que o MPS não

desempenhou importante papel na dinâmica temporal do metabolismo aquático e do carbono dissolvido nos rios estudados.

Em relação às formas analisadas de carbono, as variações temporais nas concentrações de COD também não foram significativas ( $p > 0,05$ ) (Figura 8), ao passo que os valores de CID foram superiores nos meses de menor precipitação nos rios Grande e Lagoinha ( $p < 0,05$  e  $p < 0,01$ , respectivamente) (Figura 9). Assim, nos meses de menor precipitação ocorreram maiores aportes de CID nestes rios, indicando mais uma vez a importância da interferência antrópica na supersaturação do  $\text{CO}_2$ , assim como na dinâmica temporal deste gás.

### 6.1.2 Nitrogênio e Íons Maiores nos Rios Estudados

Vários trabalhos foram conduzidos visando identificar e quantificar as formas de N que são transportadas para os rios (CAMPBELL et al., 2000; GOODALE; ABER; VITOUSEK, 2003; PELLERIN et al., 2004; SCHWENDEMANN; VELDKAMP, 2005). No presente estudo não foram analisadas as concentrações de NOD, e valores relativamente elevados de NID foram obtidos, sendo que tenderam a serem superiores nos rios Grande e Lagoinha (Figura 18).

Dentre as formas de NID, o  $\text{NO}_3^-$  foi predominante. Este padrão é frequentemente observado (CAMPBELL et al., 2004; LEWIS et al., 1999; LOVETT; WEATHERS; SOBCZAK, 2000; McDOWELL; ASBURY, 1994; SILVA, 2005; SILVA et al., 2007), uma vez que o  $\text{NH}_4^+$  é mais rapidamente removido da coluna d'água e maiores aportes de  $\text{NO}_3^-$  da bacia de drenagem são comumente observados (PETERSON et al., 2001).

Entretanto no rio Lagoinha não foram obtidas diferenças significativas entre as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Resultados semelhantes são reportados por estudos realizados em microbacias florestadas, e foram relacionados às variações na razão C:N do solo (HEDIN; ARMESTO; JOHNSON, 1995), e também às alterações dos processos de nitrificação e/ou denitrificação no solo e na água (VANDERBILT; LAJTHA; SWANSON, 2003). Além disso, segundo Martinelli et al. (1999b), em bacias alteradas principalmente pela urbanização, o lançamento de esgoto nos rios pode promover condições anóxicas resultando na redução do  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ .

Como discutido anteriormente, o rio Lagoinha tendeu a apresentar condições de menor aeração de suas águas, apesar da ausência de condições estritamente anaeróbias (Figura 36).

Deste modo, a hipótese de redução do  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  nas águas deste rio não pode ser totalmente descartada, mesmo não sendo observado padrão semelhante no rio Grande, que apresentou condições similares de oxigenação das águas.

Dentre as diversas fontes de N para os corpos d'águas, grande importância vem sendo atribuída às de origem antrópica, mais especificamente, ao despejo de efluentes doméstico, sendo estas fontes diretamente relacionadas ao enriquecimento deste nutriente nos rios (FILOSO et al., 2003; HOWARTH et al., 1996; MARTINELLI et al., 1999b). Deste modo, a tendência de elevação das concentrações de NID nas águas dos rios Grande e Lagoinha (Figura 18) provavelmente consiste em mais um indicativo da influência antrópica – principal responsável pelas diferenças relacionadas ao metabolismo e às concentrações de CID observadas.

Tendo em vista a forte associação entre os processos que ocorrem na bacia de drenagem e a dinâmica do nitrogênio no ecossistema aquático, esta tem sido comumente relacionada à dos demais íons em diversos estudos. Lovett; Weathers e Sobczak (2000) utilizaram a ausência de correlação entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para evidenciar que os aportes atmosféricos não exerceram significativa influência na variação espacial nas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  nos rios analisados (uma vez que nas bacias estudadas o  $\text{SO}_4^{2-}$  origina-se predominantemente destes aportes). Da mesma forma, estes autores empregaram a fraca relação entre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  para demonstrar que as águas subterrâneas não foram as principais fontes de  $\text{NO}_3^-$  para os rios. Já Jarvie et al. (1997) relatam que a lixiviação de  $\text{NO}_3^-$  frequentemente associa-se à lixiviação de cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), sendo que estes se originam, predominantemente, do intemperismo de rochas e solos.

Em estudo realizado em microbacias florestadas da Mata Atlântica, Silva (2005) obteve significativa associação entre o transporte destes cátions bivalentes e o  $\text{NO}_3^-$ . No presente estudo padrão similar foi obtido, ou seja, as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  correlacionaram-se com o somatório das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ; sendo que esta relação foi ligeiramente mais forte no período seco ( $r^2=0,62$ ) (Figura 24) que no período chuvoso ( $r^2=0,58$ ). Esta correlação, interpretada conjuntamente com a significativa relação inversa obtida entre os valores de  $\text{NO}_3^-$  e a precipitação nos rios estudados (Figura 19), evidencia que as concentrações de N nos rios estudados são determinadas, principalmente pelos aportes de água subterrânea e pelo escoamento superficial das bacias de drenagem.

Assim como as concentrações de nitrogênio dissolvido, as concentrações dos íons maiores nas águas dos rios são determinadas por processos que ocorrem na bacia de drenagem. Dentre as

principais fontes de íons ao corpo d'água são reportadas as águas subterrâneas, os aerossóis marinhos, e também as fontes antrópicas, difusas e pontuais (BARTH et al., 2003; HEDIN; ARMESTO; JOHNSON, 1995; JARVIE et al., 1997, 2000; MARKICH; BROWN, 1998; SANTOS et al., 2008).

As análises químicas das águas locadas no diagrama de Piper (Figura 22) revelam que a proporção dos íons maiores foi semelhante entre os rios estudados, sendo o intemperismo de granitos a principal fonte destes elementos para os corpos d'água. Este resultado foi condizente com a geologia das microbacias, compostas principalmente por rochas metamórficas de alto grau (gnaisses e migmatitos) e expressivos volumes de rochas graníticas (Figura 1).

Segundo Barth et al. (2003) e Salomão et al. (2008), o intemperismo de rochas produz bicarbonato e cátions básicos na proporção 2:1, ou seja, 2 mols de  $\text{HCO}_3^-$  são produzido para cada mol de cátions ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ). No presente estudo as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  foram significativamente relacionadas ao somatório das concentrações dos cátions bivalente ( $r^2=0,99$ ), sendo que a distribuição dos dados foi muito próxima da linha que representa a proporção 2:1, supracitada (Figura 23). Os dados utilizados nesta relação foram somente os obtidos durante o período menos chuvoso, pois segundo Salomão et al. (2008), desta forma há a minimização dos efeitos da água da chuva e do escoamento superficial na composição química da água do rio. Estes resultados corroboram com a distribuição dos íons maiores no diagrama de Piper, indicando a importância da contribuição dos aportes de água subterrânea na composição química dos rios estudados.

Além disso, a forte relação entre as concentrações de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  ( $r=1,0$ ) e a razão  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  (1,32) obtidas sugerem que a geoquímica das águas dos rios estudados é também influenciada pelos aerossóis marinhos. Diversos trabalhos conduzidos em regiões litorâneas reportam a importância relativa dos aerossóis marinhos na composição química das águas de rios e lagos (BORGHINI; BARGAGLI, 2004; JARVIE et al., 1997, 2000; MARKICH; BROWN, 1998; SANTOS et al., 2008).

Como pôde ser observado no presente estudo, os valores de  $\text{TZ}^+$  e  $\text{TZ}^-$  (Figura 21), assim como a condutividade elétrica (Tabela 3), foram significativamente maiores nos rios Grande e Lagoinha ( $p<0,01$ ). Analisados individualmente, as concentrações dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  também foram superiores nestes rios ( $p<0,01$ ). Os demais íons apresentaram tendência similar, mas

algumas diferenças não foram consideradas significativas (Tabela 3). Mais uma vez observa-se uma distinção destes dois rios, em comparação aos demais.

Como já discutido, a composição química das águas dos rios estudados foi determinada, principalmente, pelos aportes subterrâneos e também foi evidenciada a influência de aerossóis marinhos. Tendo em vista que os pontos de coleta situam-se a distâncias semelhantes do oceano (Figura 2) e, sobretudo, que as microbacias apresentam características geológicas similares (Figura 1), estes aportes não podem explicar as diferenças observadas nos rios Grande e Lagoinha.

Diversos trabalhos atribuem elevações das concentrações iônicas nas águas dos rios às influências antrópicas (BIGGS; DUNNE; MARTINELLI, 2004; DANIEL et al., 2002; MARTINELLI et al., 1999b; NEAL et al., 2006b; OMETO et al., 2000). Neste contexto, a influência antrópica parece ser novamente a principal responsável pelas diferenças observadas nos rios Grande e Lagoinha.

Em relação às variações temporais nas concentrações dos íons maiores, durante o período de menor precipitação, correspondente ao de baixa vazão dos rios, foi encontrado um aumento significativo nos valores de  $TZ^+$  e  $TZ^-$ , à exceção do rio Indaiá (Figura 25). Este padrão já era esperado, uma vez que as variações nas concentrações de cátions e ânions geralmente estão diretamente relacionadas às flutuações nas vazões dos rios (AHEARN et al., 2004; CAMERON et al., 1995; DEVOL et al., 1995; HAMILTON et al., 2006; MARKICH; BROWN, 1998; MARTINELLI et al., 1999b; McDOWELL; ASBURY, 1994). Esta variação temporal na concentração dos íons dissolvidos nas águas é atribuída ao efeito diluição das fontes no período de maior precipitação (CAMERON et al., 1995; JARVIE et al., 1997, 2000; MARKICH; BROWN, 1998; MARTINELLI et al., 1999b).

## **6.2 Dinâmica dos Nutrientes e Íons Maiores no Rio Indaiá**

Como pode ser observado na Figura 26, as concentrações de carbono dissolvido não apresentaram relação significativa com a vazão do rio durante o período intensivo de estudo ( $p > 0,05$ ). Entretanto, considerando os resultados obtidos durante o evento de chuva intensa (Figura 32), relações significativas foram observadas ( $p < 0,05$ ): os valores de COD foram

diretamente relacionados com a vazão ( $r=0,77$ ), sendo que o CID apresentou relação inversa ( $r=-0,62$ ).

Por meio destas associações pode-se inferir que a precipitação promoveu o carreamento de matéria orgânica do ecossistema terrestre para os rios, através da lixiviação dos solos da floresta, acarretando em um significativo aumento nas concentrações de COD. Ao mesmo tempo, aumentou consideravelmente o volume de água do rio, promovendo a diluição do CID. À medida que a chuva foi sendo atenuada, as concentrações de COD decresceram, e as de CID aumentaram. Desta forma evidencia-se que o COD origina-se predominantemente do escoamento superficial da bacia de drenagem, ao contrário do CID. Como discutido anteriormente, as principais fontes de CID neste rio provavelmente são a atividade heterotrófica no canal fluvial e os aportes de água subterrânea (enriquecida em  $\text{CO}_2$  da respiração de solos e raízes). A significativa relação inversa entre a vazão e a  $p\text{CO}_2$  ( $r=-0,37$ ), apresentada na Figura 31, corrobora com hipótese da origem do CID. Portanto, as relações obtidas entre as concentrações de COD e CID e a vazão do rio evidenciam a importância de eventos de chuvas intensas na dinâmica temporal do carbono no rio Indaiá.

As concentrações de NID, assim como de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , obtidas durante o estudo intensivo, não apresentaram significativa relação com a vazão do rio Indaiá (Figura 27 e 28). O mesmo foi observado durante o evento de chuva intensa (Figura 33).

Diversos estudos reportam ausência de variações temporais significativas destas formas de N (MARTINELLI et al., 1999b; McDOWELL; ASBURY, 1994; SILVA, 2005; VANDERBILT; LAJTHA; SWANSON, 2003). Por outro lado, significativa relação inversa foi obtida por Lewis et al. (1999) entre as concentrações de N nos rios e sua vazão, em microbacias florestadas tropicais.

Apesar desta ausência de variação temporal observada, significativas associações entre as concentrações de nitrogênio e carbono dissolvidos foram observadas: correlação direta entre NID e COD ( $r=0,41$ ) e inversa entre NID e CID ( $r=-0,44$ ). O  $\text{NO}_3^-$  apresentou relações similares, sendo que as mesmas não foram observadas para o  $\text{NH}_4^+$ . Tendo em vista estas associações, levanta-se a hipótese que o  $\text{NO}_3^-$ , assim como o COD, deriva principalmente da bacia de drenagem.

Para testar esta hipótese, as concentrações desta forma de N foram associadas às de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , sendo que não foram obtidas relações significativas, tanto no estudo intensivo quanto no

forte evento de chuva ( $r^2=0,08$  e  $r^2=0,01$ , respectivamente). Esta fraca relação entre os íons, aliadas às baixas concentrações dos mesmos no solo (Tabela 2) evidenciam que a contribuição dos aportes de  $\text{NO}_3^-$  oriundos do escoamento de superfície da bacia não foram significativos no evento de chuva intensa

Contudo, a ausência de relação entre  $\text{NO}_3^-$  e cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) pode ter decorrido da diluição destes elementos pelo grande volume de água precipitada. Além disso, são descartadas as influências antrópicas nas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  nesta microbacia, tanto em relação aos despejos de efluentes domésticos quanto aos aportes atmosféricos. Isto porque esta bacia não drena áreas de ocupação urbana e segundo Oliveira (2007), as deposições médias anuais de N no núcleo Picinguaba foram baixas ( $0,80 \text{ g N m}^{-2}\text{ano}^{-1}$ ).

Em relação aos íons maiores, diferentes padrões de variação temporal foram obtidos: no estudo intensivo, apesar da tendência de elevação dos valores de somatório de cargas no período de baixa vazão, esta não foi considerada significativa ( $p>0,05$ ) (Figura 30); já nos resultados obtidos durante o evento de chuva intensa, os valores de  $\text{TZ}^+$  e  $\text{TZ}^-$  correlacionaram-se inversamente com a vazão do rio ( $r=-0,65$  e  $r=-0,67$ , respectivamente) (Figura 35).

Como discutido anteriormente, acredita-se que os aerossóis marinhos sejam a principal fonte de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$  para o rio. Estes íons apresentaram significativa relação inversa com a vazão do rio durante o estudo intensivo ( $r=-0,25$  e  $r=-0,21$ , respectivamente), sendo que significativas correlações entre eles foram obtidas ( $r=0,50$ ). Desta forma é ressaltada a provável origem destes íons. Durante o evento de chuva intensa, estes íons não se correlacionaram entre si, nem com a vazão do rio ( $p>0,05$ ). Assim sendo, pode-se dizer que as chuvas intensas alteraram consideravelmente as concentrações destes elementos nas águas do Indaiá, sendo evidente neste caso a diluição das fontes marinhas.

Já os demais íons, provavelmente derivam da ação intempérica de rochas, sendo que também foi observado o efeito diluição. Ao longo do período estudado, o  $\text{HCO}_3^-$  apresentou significativa relação direta com o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0,62$  e  $r=0,53$ , respectivamente), evidenciando que as concentrações destes íons derivam de processos ou fontes semelhantes. Como discutido para os demais rios, provavelmente estas fontes são os aportes subterrâneos (cuja composição química reflete os processos de intemperismo de rochas e solos). Além disso, as significativas relações inversas, observadas durante evento de chuva intensa, entre a vazão e as concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  ( $r=-0,62$ ) e de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=-0,60$ ) corroboram com a evidência da diluição das mesmas pela

precipitação. Apesar de não apresentar relação significativa com a vazão, as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  correlacionaram-se às de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0,35$ ) durante este evento. Desta forma pode-se inferir que a composição química da água do rio Indaiá é fortemente influenciada pelos aportes de água subterrânea e que os eventos de chuvas intensas são importantes processos na dinâmica temporal de íons maiores no rio em questão.

De acordo com o que foi demonstrado, observou-se que o funcionamento em pulso do rio, determinado principalmente pelos eventos de chuvas intensas, exerce grande influência na dinâmica temporal do carbono e íons maiores, sendo que este padrão provavelmente se reproduz nos outros rios que apresentam características hidrológicas, geomorfológicas e fisiográficas semelhantes.

### **6.2.1 Fluxos de C e N no Rio Indaiá - Comparações com Outros Trabalhos**

O principal papel dos rios no ciclo global biogeoquímico do carbono tem sido considerado o de exportador deste elemento. Além disso, vem sendo demonstrada a importância dos rios como fontes de  $\text{CO}_2$  para atmosfera (COLE; CARACO, 2001; RASERA, 2005; RICHEY et al., 1988; TELMER; VEIZER, 1999; WACHNIEW, 2006).

Nas regiões temperadas e boreais (América do Norte, Europa e Nova Zelândia) as perdas fluviais de carbono orgânico total ( $10$  a  $100 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) ocorrem predominantemente na forma dissolvida, e são similares aos fluxos de CID (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994).

Em microbacias tropicais, localizadas na Floresta Experimental de Luquillo (Porto Rico), a principal forma de carbono orgânico exportada pelos rios também foi o COD, sendo que os fluxos encontrados variaram de  $33$  a  $94 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (McDOWELL; ASBURY, 1994).

Na bacia Amazônica, os fluxos de CID foram similares aos de COT, sendo que  $62\%$  são na forma dissolvida (RICHEY et al., 1990). De acordo com estes resultados, esta bacia tropical reproduz o padrão de exportação fluvial de C encontrado por Hope; Billet e Cresser (1994) nas regiões temperadas e boreais.

No presente trabalho não foram calculados os fluxos de carbono orgânico total, mas com base nos baixos valores de material particulado em suspensão, encontrados durante as coletas mensais nos rios estudados, e no padrão reportado tanto para as regiões temperadas (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994) quanto para as tropicais (McDOWELL; ASBURY, 1994; RICHEY

et al., 1990), é presumível que o carbono orgânico também seja transportado principalmente como COD.

Considerando então as formas analisadas, o fluxo de COD no rio Indaiá ( $6,9 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) foi consistentemente inferior aos das regiões temperadas e boreais (HOPE; BILLET; CRESSER, 1994), assim como aos das regiões tropicais, inclusive da bacia Amazônica (McDOWELL; ASBURY, 1994; RICHEY et al., 1990); enquanto o fluxo de CID ( $22,4 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) encontra-se na faixa de variação apresentada por Hope; Billet e Cresser (1994).

O estudo comparativo destes fluxos de C obtidos no rio estudado, assim como de N, é prejudicado pela escassez de trabalhos desta natureza em rios brasileiros de pequena ordem. De modo geral, as comparações estabelecidas entre a microbacia estudada e outras microbacias no Brasil são resumidamente apresentadas na Tabela 4 e discutidas a seguir.

Em estudo conduzido por Silva (2005) em microbacias da Mata Atlântica, nos Parques Estaduais de Intervalles (Floresta Ombrófila Densa) e do Morro do Diabo (Floresta Semidecidual) as concentrações de COD e CID foram similares, mas ligeiramente superiores às encontradas no presente estudo (Tabela 4), à exceção do rio Lageado onde foram encontradas concentrações de CID significativamente superiores ( $1720,4 \mu\text{M}$ ). Os elevados valores de CID observados nesta microbacia podem ser explicados pela sua geologia, composta principalmente por rochas carbonatadas, cujo intemperismo produz íons  $\text{HCO}_3^-$  promovendo o enriquecimento das águas em CID. Desta forma, desconsiderando esta particularidade do rio Lageado, pode-se dizer que as microbacias da Mata Atlântica apresentaram padrão semelhante de distribuição das formas dissolvidas de carbono. Além disso, levanta-se a hipótese de que os fluxos específicos de C também sejam semelhantes entre estas microbacias.

Uma vez estabelecidas as comparações entre microbacias da Mata Atlântica, os resultados obtidos no presente trabalho são comparados aos obtidos em bacias de drenagem de pequena escala que apresentam diferentes tipos de vegetação e também alterações do uso do solo.

Desta forma, visando estabelecer comparações entre as regiões da Mata Atlântica e da Amazônia, foi considerado o trabalho de Gouveia Neto (2006), que determinou o fluxo fluvial de COD em duas microbacias na Fazenda Rancho Grande, em Rondônia; uma florestada ( $4,4 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) e outra convertida à pastagem ( $72,6 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ). O fluxo de COD no rio Indaiá foi superior ao encontrado na microbacia florestada, entretanto valor significativamente superior foi obtido na pastagem (Tabela 4). A conversão de floresta em pastagem resultou em um aumento

significativo das exportações líquidas de COD na região amazônica (GOUVEIA NETO, 2006). Estes resultados demonstram o impacto do desmatamento na dinâmica do C no ecossistema aquático da Amazônia, e devido às similaridades das exportações entre as regiões comparadas, pode-se esperar que as alterações do uso do solo resultem em efeitos análogos na região da Mata Atlântica.

Os resultados reportados por Silva et al. (2007), relacionados às concentrações e fluxos de C em microbacias do Cerrado, localizada no Parque Estadual de Vassununga, também foram comparados aos obtidos no presente trabalho (Tabela 4). As concentrações de COD (122,5  $\mu\text{M}$ ) e CID (104,4  $\mu\text{M}$ ) no rio Paulicéia, assim como o fluxo de COD (4,9  $\text{kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) foram inferiores aos do presente estudo (Tabela 4). Apesar desta pequena diferença observada entre os estudos, os fluxos de COD na Mata Atlântica e no Cerrado não foram tão discrepantes. Vale destacar ainda a semelhança destes fluxos no Cerrado (SILVA et al., 2007) e na Floresta Amazônica (GOUVEIA NETO, 2006). Segundo Silva (2005), as produções da serapilheira no cerrado e nas áreas de floresta da Mata Atlântica foram semelhantes. Isso pode explicar os elevados fluxos de C observados no Cerrado.

A conversão do Cerrado em plantações de cana-de-açúcar e de eucalipto promoveu modificações das concentrações e fluxos de C, sendo estas mais acentuadas nas microbacias de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2007). Os valores médios de COD (268,4  $\mu\text{M}$ ) e CID (349,7  $\mu\text{M}$ ) na bacia de cana-de-açúcar foram significativamente superiores aos encontrados no rio Indaiá, assim como o fluxo de COD (11,6  $\text{kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ). Já dentre os dados reportados para a bacia do eucalipto, os valores de COD (115,0  $\mu\text{M}$ ) e de CID (52,8  $\mu\text{M}$ ) foram inferiores aos do presente estudo, mas o fluxo de COD foi um pouco mais elevado (7,9  $\text{kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) (Tabela 4). Desta forma, evidencia-se a magnitude do impacto da conversão do Cerrado em áreas agrícolas, sendo mais evidente a elevação dos fluxos fluviais de COD. Acredita-se que na região da Mata Atlântica as alterações do uso do solo promoveriam impactos provavelmente mais intensos, visto que naturalmente se observam maiores fluxos de COD.

De acordo com as comparações realizadas pode-se inferir que o rio Indaiá apresenta semelhanças com as microbacias florestadas da Mata Atlântica (SILVA, 2005) e da Amazônia (GOUVEIA NETO, 2006), tanto em relação à distribuição das concentrações das formas dissolvidas de carbono, quanto aos seus fluxos. Além disso, é possível inferir que a avaliação dos efeitos das alterações do uso do solo nas microbacias comparadas (conversão de floresta em

pastagem, plantação de cana-de-açúcar e eucaliptos), pode indicar a magnitude destes efeitos nas regiões da Mata Atlântica.

Em relação às formas e fluxos de N nos rios a maioria dos estudos demonstra que estas são relacionadas ao status nutricional do ecossistema terrestre e variam entre as regiões temperadas e tropicais (CAMPBELL et al., 2000, 2004; PETERJOHN; ADAMS; GILLIAM, 1996). Geralmente, as concentrações de NID são maiores em bacias de drenagem nas regiões temperadas (devido principalmente às altas deposições de N), enquanto as concentrações de NOD são maiores nos ecossistemas tropicais. Já os fluxos fluviais de N são geralmente mais elevados nos ambientes tropicais (DOWNING et al., 1999; FILOSO et al., 2003; LEWIS et al., 1999; SILVA, 2005).

Em pequenas bacias florestadas, localizadas na Floresta Experimental de Luquillo, em Porto Rico (McDOWELL; ASBURY, 1994), o NOD foi predominante (60 a 75%). As concentrações de NID variaram de 0,9 a 1,1  $\mu\text{M}$ , sendo que os fluxos calculados nestas microbacias foram de 1,4 a 3,1  $\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Padrão semelhante de distribuição das formas de N foi reportado por Neill et al. (2001) em duas microbacias florestadas na região amazônica, na Fazenda Nova Vida, próxima a Ariquemes em Rondônia.

Já segundo Lewis et al. (1999), nas bacias tropicais analisadas, cerca de 50% do nitrogênio dissolvido encontram-se na forma orgânica e 50% na forma inorgânica. Os fluxos de NID calculados por estes autores nas microbacias tropicais florestadas variaram de 1,7 a 6,1  $\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ .

No presente estudo, o fluxo de NID (3,2  $\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) obtido encontra-se na faixa de variação reportada para microbacias tropicais (LEWIS et al., 1999; McDOWELL; ASBURY, 1994). Entretanto, não foram analisadas as formas orgânicas dissolvidas, impossibilitando a análise comparativa do padrão de predominância das formas e fluxos de N dissolvido (NOD vs NID).

Além disso, como já citado, no presente estudo foram focadas comparações com outras microbacias preservadas no Brasil, que apresentam diferentes tipos de cobertura vegetal, como também com aquelas que apresentam alterações do uso do solo (Tabela 4).

Segundo resultados obtidos por Silva (2005), as concentrações de NID foram superiores à de NOD nos rios que drenam a Floresta Ombrófila Densa, sendo que as concentrações destas formas foram semelhantes nos rios que drenam a Floresta Estacional Semidecidual, e o NOD foi

a forma predominante no Cerrado. Através da distribuição destas formas de N, associadas às taxas de mineralização e nitrificação do solo, assim como o retorno de N via serapilheira, foi concluído que as áreas de floresta são menos limitadas por N, com um ciclo mais aberto em relação às áreas de cerrado (SILVA, 2005). Além disso, segundo mesmo autor, as florestas estacionais semidecíduas por se localizarem em solo mais empobrecido em nutrientes (latossolo) não apresentaram a mesma disponibilidade de N comparadas às florestas ombrófilas. Esta disponibilidade de N pode ser evidenciada, pelas maiores concentrações e fluxos de NID nas microbacias que drenam áreas de floresta ombrófila, quando comparadas àquelas que drenam a floresta semidecídua (Tabela 4).

As concentrações de NID no rio Indaiá foram ligeiramente inferiores às encontradas por Silva (2005) nos rios que drenam a Floresta Ombrófila Densa, sendo que apresentaram fluxo de NID semelhantes (Tabela 4). Através destas similaridades observadas, pode-se inferir que a microbacia do rio Indaiá, no Parque Estadual da Serra do Mar – núcleo Picinguaba, provavelmente apresenta o mesmo padrão de ciclagem de N reportado para as microbacias florestadas no Parque Estadual de Intervalos (SILVA, 2005), sendo esta considerada uma ciclagem “mais aberta de N”.

Desta forma, as maiores concentrações e fluxos de NID no rio Indaiá, em comparação às microbacias da floresta semidecídua (Tabela 4), provavelmente decorrem da menor disponibilidade de N nas mesmas, sendo esta justificativa utilizada por Silva (2005) para explicar as diferenças obtidas em seu trabalho (floresta ombrófila vs semidecídua).

Já na área de Cerrado, segundo resultados descritos por Silva et al. (2007), as concentrações e fluxos foram significativamente inferiores ao do presente estudo (Tabela 4), evidenciando a menor disponibilidade de N neste ecossistema, que apresenta maior retenção das formas inorgânicas. Entretanto, a conversão de cerrado em plantações de cana-de-açúcar e eucalipto promoveu significativo aumento das concentrações e dos fluxos de NID nestas áreas (SILVA et al., 2007). Mesmo assim, estes ainda foram inferiores ao obtido no presente estudo (Tabela 4), evidenciando mais uma vez a maior disponibilidade de N na Floresta Ombrófila Densa Atlântica.

Tabela 4 - Comparações das concentrações e fluxos de carbono e nitrogênio entre o presente estudo e microbacias no Brasil com diferentes tipos de cobertura do solo

Área de Estudo	Bacias de drenagem	Área (ha)	Prec. Anual (mm)	Cobertura do Solo	COD		CID		NID		Ref
					μM	kg.ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	μM	kg.ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	μM	kg.ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>	
SP	Indaiá	3.760	2.200	Floresta Ombrófila Densa	148,7	6,9	131,8	22,4	15,3	3,2	1
SP	Carmo Mortes Lageado	2.440 2.560 1.200	2.000	Floresta Ombrófila Densa	141,7 - 183,3	-	191,8 - 1720,4	-	22 - 25,1	2,8 - 3,8	2
SP	Taquara Caldeirão	910 1.270	1.500	Floresta Estacional Semidecidual	133,3 - 183,3	-	152 - 168,9	-	5,8 - 12,8	0,01 - 0,02	2
RO	-	0,83	2.246	Floresta Ombrófila Aberta	-	4,4	-	-	-	-	3
SP	Paulicéia	1.150	1.300	Cerrado	122,5	4,9	104,4	-	4,3	0,2	4
SP	Água Santa	1.200	1.300	Cana-de-açúcar	268,4	11,6	349,7	-	42,2	2,1	4
SP	Cara Preta	423	1.300	Eucalipto	115,0	7,9	52,8	-	33,7	2,1	4
RO	-	0,68	2.246	Pastagem	-	72,6	-	-	-	-	3

Referências: 1 = presente estudo; 2 = SILVA (2005); 3 = GOUVEIA NETO (2006); 4 = SILVA et al., (2007)

## 7 CONCLUSÃO

No presente estudo o padrão de distribuição das formas dissolvidas de nitrogênio, carbono e íons maiores foi muito similar nos rios que drenam áreas de preservação da Mata Atlântica. Desta forma foi comprovada a hipótese de que *nos rios preservados, que drenam bacias geologicamente semelhantes, seriam encontradas concentrações similares de íons maiores que espelhem o material geológico dominante*. No entanto, a hipótese de que a *distribuição de carbono e nitrogênio seria distinta em função de características peculiares de cada bacia* não foi comprovada. Assim concluí-se que a dinâmica do N e do C nos rios estudados foi determinada não pelas peculiaridades das bacias, mas sim, pela forte influência de diversos fatores, como por exemplo, clima, deposições atmosféricas, geologia, tipo de solo e cobertura vegetal, sendo estes similares nas microbacias florestadas.

Em relação às duas microbacias urbanizadas observou-se que as alterações de seus padrões naturais são decorrentes das interferências antrópicas nas mesmas, confirmando a hipótese inicial de que *os padrões de distribuição das formas dissolvidas de carbono, nitrogênio e íons maiores nas microbacias florestadas seriam distintos daqueles encontrados nas microbacias urbanizadas*.

Além disso, pôde-se evidenciar que a Floresta Ombrófila Densa Atlântica apresentou, naturalmente, expressivas perdas de C e N, via fluxo hidrológico. Assim, as interferências antrópicas neste ecossistema poderiam levar a um aumento significativo das exportações destes nutrientes dos continentes para os oceanos. Isso provavelmente aceleraria o processo de eutrofização das áreas costeiras e estuarinas nesta região. Desta forma é ressaltada a importância da preservação do ecossistema em questão, tendo em vista a magnitude dos impactos decorrentes das perturbações antrópicas no mesmo.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo reforçam a necessidade de adoção de medidas de manejo e recuperação das microbacias sob ação antrópica, como as dos rios Grande e Lagoinha, de forma a racionalizar os processos de uso e ocupação dos solos, face ao desenvolvimento urbano acelerado. A melhoria das condições ambientais destas microbacias e a manutenção da qualidade dos recursos hídricos disponíveis, em uma abordagem integrada entre ecossistema terrestre e aquático, podem contribuir de forma efetiva na elaboração de planos de manejo/gestão e na implantação de programas eficazes de recuperação da Mata Atlântica na região de Ubatuba.

## REFERÊNCIAS

- ABER, J.D.; NADELHOFFER, K.J.; STEUDLER, P.; MELLILO, J.M. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems: hypotheses revisited. **BioScience**, Washington, v.48, n.11, p.921-934, Nov. 1998.
- ABER, J.D.; MAGILL, A.; McNULTY, S.G.; BOONE, R.D.; NADELHOFFER, K.J.; DOWNS, M.; HALLETT, R. Forest biogeochemistry and primary production altered by nitrogen saturation. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.85, n.3, p.1665-1670, Dec. 1995.
- AHEARN, D.S.; SHEIBLEY, R.W.; DAHLGREN, R.A.; KELLER, K.E. Temporal dynamics of stream water chemistry in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v.295, p.47-63, Aug. 2004.
- AITKENHEAD, J.A.; HOPE, D.; BILLET, M.F. The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic pools at different spatial scales. **Hydrological Processes**, Chichester, v.13, p.1289-1302, June 1999.
- AITKENHEAD-PETERSON, J.A.; ALEXANDER, J.E.; CLAIR, T.A. Dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen exports from forested watersheds in Nova Scotia: identifying controlling factors. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.9, p.1-8, Dec. 2005.
- ALEXANDER, R.B.; SMITH, R.A.; SCHWARZ, G.E. Effects of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. **Nature**, London, v.403, n.6771, p.758-761, Feb. 2000.
- ANDREWS, J.E.; GREENAWAY, A.M.; DENNIS, P.F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of sources and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v.46, p.743-756, May 1998.
- ARCOVA, F.C.S.; CICCIO, V. Water quality in small watersheds with different land uses in Cunha region, State of São Paulo. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, n.56, p.125-134, dez. 1999.
- BALDOCK, J.A.; MASIELLO, C.A.; GÉLINAS, Y.; HEDGES, J.I. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v.92, p.39-64, Dec. 2004.
- BALESTRINI, R.; MARTINO, N.; MIEGROET, H. Nitrogen cycling and mass balance for a forested catchment in the Italian Alps. Assessment of nitrogen status. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.78, p.97-123, Mar. 2006.
- BALLESTER, M.V.; MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P.B. Effects of increasing organic matter loading on the dissolved O<sub>2</sub>, free dissolved CO<sub>2</sub> and respirations rates in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Water Resource**, Oxford, v.33, n.9, p.2119-2129, June 1999.

BALLESTER, M.V.R.; SANTOS, J.E. Biogenic gases in the tropical floodplain river. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.44, n.2, p.141-147, jun. 2001.

BARTH, J.A.C.; VEIZER, J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.159, p.107-128, July 1999.

BARTH, J.A.C.; VEIZER, J.; MAYER, B. Origin of particulate organic carbon in the upper St. Lawrence: isotopic constraints. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v.162, p.11-121, Oct. 1998.

BARTH, J.A.C.; CRONIN, A.A.; DUNLOP, J.; KALIN, R.M. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland). **Chemical Geology**, Amsterdam, v.200, p.203-216, Oct. 2003.

BELLOS, D.; SAWIDIS, T.; TSEKO, I. Nutrient chemistry of River Pinios (Thessalia, Greece). **Environmental International**, Oxford, v.30, p.105-115, Mar. 2004.

BICUDO, D.C.; FONSECA, B.M.; BINI, L.M.; CROSSETTI, L.O.; BICUDO, C.E.M.; ARAÚJO-JESUS, T. Undesirable side-effects of water hyacinth control in a shallow tropical reservoir. **Freshwater Biology**, Oxford, v.52, p.1120-1133, Jun. 2007.

BIGGS, T.W.; DUNNE, T.; MARTINELLI, L.A. Natural controls and human impact on stream nutrient concentrations in a deforested region of the Brazilian Amazon Basin. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.68, n.2, p.227-257, Apr. 2004.

BILLEN, G.; GARNIER, J.; NÉMERY, J.; SEBILO, M.A.; SFERRATORE, A.; BARLES, S.; BENOIT, P.; BENOÎT, M. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.375, p.80-97, Apr. 2007.

BIRGAND, F.; SKAGGS, R.W.; CHESCHEIR, G.M.; GILLIAM, J.W. Nitrogen removal in streams of agricultural catchments – a literature review. **Critical Review in Environmental Science and Technology**, London, v.37, p.381-487, Sep. 2007.

BORGHINI, F.; BARGAGLI, R. Changes of major ion concentrations in the melting snow and terrestrial waters from northern Victoria Land, Antarctica. **Antarctic Science**, New York, v.16, n.2, p.107-114, Jun. 2004.

BOYER, E.W.; GOODALE, C.L.; JAWORSK, N.A.; HOWARTH, R.W. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine export in the northeastern USA. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.57, n.1, p.137-169, Apr. 2002.

CAMERON, E.M.; HALL, G.E.M.; VEIZER, J.; KROUSE, H.R. Isotopic and elemental hydrogeochemistry of major river system: Fraser River, British Columbia, Canada. **Chemical Geology**, Oxford, v.122, p.149-169, May 1995.

CAMPBELL, J.L.; HORNBECK, J.W.; McDOWELL, W.H.; BUSO, B.C.; SHANLEY, J.B.; LIKENS, G.E. Dissolved organic nitrogen budgets for upland, forested ecosystems in New England. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.49, n.2, p.123-142, May 2000.

CAMPBELL, J.L.; HORNBECK, J.W.; MITCHELL, M.J.; ADAMS, M.B.; CASTRO, M.S.; DRISCOLL, C.T.; KAHL, J.S.; KOCHENDERFER, J.N.; LIKENS, G.E.; LYNCH, J.A.; MURDOCH, P.S.; NELSON, S.J.; SHANLEY, J.B. Input-output budgets, of inorganic nitrogen for 24 forest watersheds in the northeastern United States: a review. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.151, n.1-4, p.373-396, Jan. 2004.

CANUEL, E.A.; CLOERN, J.E.; RINGELBERG, D.B.; GUCKERT, J.B.; RAU, G.H. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.40, n.1, p.67-81, Jan. 1995.

CARACO, M.; COLE, J.D. Variation in  $\text{NO}_3^-$  exports from flowing waters of vastly different size: does one model fit all? **Ecosystems**, New York, v.6, n.4, p.344-352, June 2003.

CASTRO, M.S.; ESHLEMAN, K.N.; PITELKA, L.F.; FRECH, G.; RAMSEY, M.; THOMAS, D.M.; JOHNSON, D.M. Symptoms of nitrogen saturation in a aggrading forested watershed in western Maryland. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.84, p.333-348, Jul. 2007.

CHAPMAN, P.J.; EDWARDS, A.C.; CRESSER, M.S. The nitrogen composition of streams in upland Scotland: some regional and seasonal differences. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.265, n.1/3, p.65-83, Jan. 2001.

CHEN, X.Y.; MULDER, J.; WANG, Y.H.; ZHAO, D.W.; XIANG, R.J. Atmospheric deposition, mineralization and leaching of nitrogen in subtropical forested catchments, South China. **Environmental Geochemistry and Health**, Rotterdam, v.26, p.179-186, Jun. 2004.

CHRISTOPHER, S.F.; MITCHELL, M.J.; McHALE, M.R.; BOYER, R.W.; BURNS, D.A.; KENDALL, C. Factors controlling nitrogen release from two forested catchments with contrasting hydrochemical responses. **Hydrological Processes**, Chichester, v.22, p.46-62, Jan. 2008.

COLE, J.J.; CARACO, N.F.; KLING, G.W.; KRATZ, T.K. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. **Science**, Washington, v.265, p.1568-1570, Sep.1994.

COLE, J.J.; CARACO, N.F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. **Marine and Freshwater Research**, Oxford, v.52, p.101-110, June 2001.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. **Relatório de qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo**: balneabilidade das praias 2005. São Paulo: CETESB, 2006. 254p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, 2006**. São Paulo: CETESB, 2007. 327p.

- DANIEL, M.H.B.; MONTEBELO, A.A.; BERNARDES, M.C.; OMETTO, J.P.H.B.; CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.V.; BALLESTER, M.V.; VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A. Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the Piracicaba River Basin. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.136, n.1/4, p.189-206, May 2002.
- DEPETRIS, P.J.; GAIERO, D.M.; PROBST, J.L.; HARTMANN, J.; KEMPE, S. Biogeochemical output and typology of rivers draining Patagonia's Atlantic Seaboard. **Journal of Coastal Research**, Lawrence, v.21, n.4, p.835-844, Jul. 2005.
- DEVOL, A.H.; FORSBERG, B.R.; RICHEY, J.E.; PIMENTEL, T.E. Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon (Solimões) River: a multiyear time series. **Global Biogeochemical Cycle**, Washington, v.9, n.3, p.307-328, Sep. 1995.
- DODDS, W.K.; EVANS-WHITE, M.A.; GERLANC, N.M.; GRAY, L.; GUDDER, D.A.; KEMP, M.J.; LOPEZ, A.L.; STAGLIANO, D.; STRAUSS, E.A.; TANK, J.L.; WHILES, M.R.; WOLLHEIM, W.M. Quantification of nitrogen cycle in Prairie streams. **Ecosystems**, New York, v.3, n.6, p.574-589, Nov./Dec. 2000.
- DOWNING, J.A.; McCLAIN, M.; TWILLEY, R.; MELACK, J.M.; ELSER, J.; RABALAIS, N.N.; LEWIS, W.N.; TURNER, R.E.; CORREDOR, J.; SOTO, D.; YANES-ARANCIBIA, A.; KOPASKA, J.A.; HOWARTH, R.W. The impact of accelerating land use change in the N cycle of tropical aquatic ecosystems: current conditions and projected changes. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.46, n.1/3, p.109-148, July 1999.
- DREVER, J.I. The carbonate system and pH control. IN: DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments**. 3<sup>rd</sup> ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1997. p.41-68.
- DURKA, W.; SCHULZE, E.D.; GEBAUER, G.; VOERKELIUS, S. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from <sup>15</sup>N and <sup>18</sup>O measurement. **Nature**, London, v.372, p.765-767, Dec. 1994.
- EATHERALL, A.; NADEN, P.S.; COOPER, D.M. Simulating carbon flux to the estuary: the first step. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.210/211, p.519-533, Mar. 1998.
- ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602p.
- FENN, M.E.; POTH, M.A.; ABER, J.D.; BARON, J.S.; BORMANN, B.T.; JOHNSON, D.W.; LEMLY, A.D.; McNULTY, S.G.; RYAN, D.F.; STOTTLEMYER, R. Nitrogen excess in North America ecosystems: predisposing factors, ecosystem responses and management strategies. **Ecological Applications**, Washington, v.8, n.3, p.706-733, Aug. 1998.
- FILOSO, S.; MARTINELLI, L.A.; WILLIAMS, M.R.; LARA, L.B.; KRUSCHE, A.; BALLESTER, V.; VICTORIA, R.; CAMARGO, P.B. Land use and nitrogen export in the

Piracicaba River basin, Southeast Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.65, n.3, p.275-294, Oct. 2003.

FILOSO, S.; MARTINELLI, L.A.; HOWARTH, R.W.; BOYER, E.W.; DENTENER, F. Human activities changing the nitrogen cycle in Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.79, p.61-89, May 2006.

GALLOWAY, J.N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environmental Pollution**, London, v.102, n.1, p.15-24, Mar. 1998.

GALLOWAY, J.N.; ABER, J.D.; ERISMAN, J.W.; SEITZINGER, S.P.; HOWARTH, R.W.; COWLING, E.B.; COSBY, J. The nitrogen cascade. **BioScience**, Washington, v.53, n.4, p.341-356, Apr. 2003.

GONI, M.A.; TEIXEIRA, M.J.; PERKEY, D.W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v.57, p.1023-1048, Aug. 2003.

GOLLER, R.; WILCKE, W.; FLEISCHBEIN, K.; VALAREZO, C.; ZECH, W. Dissolved nitrogen, phosphorus, and sulfur forms in the ecosystem fluxes of a montane forest in Ecuador. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.77, p.57-89, Jan. 2006.

GOODALE, C.L.; ABER, J.D.; VITOUSEK, P.M. An unexpected nitrate decline in New Hampshire streams. **Ecosystems**, New York, v.6, n.1, p.75-86, Jan. 2003.

Google Earth. Disponível em <<http://earth.google.com>>. Acesso em 10 Jul. 2008.

GOUVEIA NETO, S.C. **Concentrações e balanços de carbono orgânico dissolvido em duas bacias do Estado de Rondônia**: uma comparação entre floresta e pastagem. 2006. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

HAMILTON, S.K.; SIPPEL, S.J.; MELACK, J.M. Oxygen depletion and carbon dioxide and methane production in waters of the Pantanal wetland of Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.30, p.115-141, Aug.1995.

HEDIN, L.O.; ARMESTO, J.J.; JOHNSON, A.H. Patterns of nutrient loss from unpolluted, old growth temperate forests: evaluation of biogeochemical theory. **Ecology**, Washington, v.76, n.2, p.493-509, Mar. 1995.

HOPE, D.; BILLET, M.F.; CRESSER, M.S. A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. **Environmental Pollution**, Oxford, v.84, p.301-324, 1994.

HOWARTH, R.W.; BILLEN, G.; SWANEY, D.; TOWNSEND, A.; JAWORSKI, N.; LAJTHA, K.; DOWNING, J.A.; ELMGREN, R.; CARACO, N.; JORDAN, T.; BERENDSE, F.; FRENEY, J.; KUDEYAROV, V.; MURDOCH, P.; ZHU, Z.L. Regional nitrogen budgets and riverine N &

P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.35, n.1, p.75-139, Oct. 1996.

Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Centro de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br>>. Acesso em 23 Fev. 2008.

Instituto de Pesquisa Tecnológica - IPT. **Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos da Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Litoral Norte – UGRHI-3**. 2000. 30 p (Relatório 46.172)

Instituto de Pesquisa Tecnológica - IPT. **Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos do Litoral Norte**. 2001. 19 p. (Relatório 49.963)

ITO, M.; MITCHELL, M.J.; DRISCOLL, C.T.; NEWTON, R.M.; JOHNSON, C.E.; ROY, K.M. Controls on surface water chemistry in two lake-watersheds in the Adirondack region of New York: differences in nitrogen solute sources and sinks. **Hydrological Processes**, Chichester, v.21, p.1249-1264, May 2007.

JARVIE, H.P.; NEAL, C.; LEACH, D.V.; RYLAND, G.P.; HOUSE, W.A.; ROBSON, A.J. Major ion concentrations and inorganic carbon chemistry of Humber rivers. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.194/195, p.285-302, Feb. 1997.

JARVIE, H.P.; NEAL, C.; TAPPIN, A.D.; BURTON, J.D.; HILL, L.; NEAL, M.; HARROW, M.; HOPKINS, R.; WATTS, C.; WICKHAM, H. Riverine inputs of major ions and trace elements to the tidal reaches of the River Tweed, UK. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.251/242, p.55-81, May 2000.

JIMÉNEZ, J.J.; LAL, R. Mechanisms of C sequestration in soils of Latin America. **Critical Reviews in Plant Sciences**, Philadelphia, v.25, p.337-365, Jul./Aug. 2006.

KENNEN, J.G.; KAUFFMAN, L.J.; AYRES, M.A.; WOLOCK, D.M.; COLARULLO, S.J. Use of an integrated flow model to estimate ecologically relevant hydrologic characteristics at stream biomonitoring sites. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v.211, p.57-76, Feb. 2008.

KOOPMANS, C.J.; DAM, D. van; TIETEMA, A.; VERSTRATEN, J.M. Natural N-15 abundance in two nitrogen saturated Forest ecosystems. **Oecologia**, New York, v.111, n.4, p.470-480, Aug. 1997.

KRÜGER, G.C.T.; CARVALHO, C.E.V.; FERREIRA, A.G.; GONÇALVES, G.M.; TRUCCOLO, E.C.; SCHETTINI, C.A.F. Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, R.J., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. **Atlântica**, Rio Grande, v.25, n.1, p.27-33, 2003.

LEWIS, W.M.; MELACK, J.M.; McDOWELL, W.H.; McCLAIN, M.; RICHEY, J.F. Nitrogen yields from undisturbed watersheds in the Americas. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.46, n.1/3, p.149-162, July 1999.

LITTLE, C.; SOTO, D.; LARA, A.; CUEVAS, J.G. Nitrogen exports at multiple-scales in southern Chilean watershed (Patagonian Lakes district). **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.87, p.297-309, Mar. 2008.

LOHSE, K.A.; MATSON, P. Consequences of nitrogen additions for soil losses from wet tropical forests. **Ecological Applications**, Washington, v.15, n.5, p.1629-1648, Oct. 2005.

LOVETT, G.M.; WEATHERS, K.C.; SOBCHAK, W.V. Nitrogen saturation in forested watersheds of the Catskill Mountains, New York. **Ecological Applications**, Washington, v.10, p.73-84, Feb. 2000.

LU, H.; YIN, C.; WANG, W.; SHAN, B. A comparison study of nutrient transfer via surface runoff from two small agricultural catchments in north China. **Environmental Geology**, New York, v.52, p.1549-1558, Aug. 2007.

MAGILL, A.H.; ABER, J.D.; HENDRICKS, J.J.; BOWDEN, R.D.; MELLILO, J.M.; STEUDLER, P.A. Biogeochemical response of forest ecosystem to simulated chronic nitrogen deposition. **Ecological Applications**, Washington, v.7, n.2, p.402-415, May 1997.

MAKSYMOWSKA, D.; RICHARD, P.; PIEKAREK-JANKOWSKA, H.; RIERA, P. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (southern Baltic Sea). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v.51, p.585-598, Nov. 2000.

MARKICH, S.J.; BROWN, P.L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.217, p.201-230, Jul. 1998.

MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; DE CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.; OMETTO, J. Land cover change and delta C-13 composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River Basin (southeast region of Brazil). **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.44, n.7, p.1826-1833, Nov. 1999a.

MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.; FERRAZ, E.S.; MORAES, J.M.; BALLESTER, M.V. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.110, p.67-79, Feb. 1999b.

MARTINELLI, L.A.; PICCOLO, M.C.; TOWNSEND, A.R.; VITOUSEK, P.M.; CUEVAS, E.; McDOWELL, W.H.; ROBERTSON, G.P.; SANTOS, O.C.; TRESEDER, K. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: tropical versus temperate forests. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.46, n.1/3, p.45-65, July 1999c.

MARTINELLI, L.A.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.C.; OMETTO, J.P.H.B. Carbon, nitrogen, and stable carbon isotope composition and land-use changes in rivers of Brazil. In: ROOSE, E.J.; LAL, R.; FELLER, C.; BARTHÈS, B.; STEWART, B.A. **Soil Erosion and Carbon Dynamics**. New York: Taylor & Francis Group, 2005. chap. 16, p.239-254.

- MATSON, P.A.; McDOWELL, W.H.; TOWNSEND, A.R.; VITOUSEK, P.M. The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.46, n.1/3, p.67-83, July 1999.
- MAYORGA, E.; AUFDENKAMPE, A.K.; MASIELLO, C.A.; KRUSCHE, A.V.; HEDGES, J.I.; QUAY, P.D.; RICKEY, J.E.; BROWN, T.A. Young organic matter as source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers. **Nature**, London, v.436, n.28, p. 538-541, Jul., 2005.
- McCALLISTER, S.L.; BAUER, J.E.; DUCKLOW, H.D.; CANUEL, E.A. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: a multi-tracer approach. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.37, p.454-468, 2006.
- McDOWELL, W.H.; ASBURY, C.E. Export of carbon, nitrogen, and major ions from the tropical montane watersheds. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.39, n.1, p.111-125, Jan. 1994.
- McGRODDY, M.E.; BAISDEN, W.T.; HEDIN, L.O. Stoichiometry of hydrological C, N, and P losses across climate and geology: an environmental matrix approach across New Zealand primary forest. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.22, p 1-14. Mar. 2008.
- McNULTY, S.G.; ABER, J.D.; NEWMAN, S.D. Nitrogen saturation in a high elevation New England spruce-fir stand. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.84, n.1/3, p.109-121, Aug. 1996.
- MITCHELL, M.J. Linkages of nitrate losses in watersheds to hydrological process. **Hydrological Processes**, Chichester, v.15, n.17, p.3305-3307, Dec. 2001.
- MOSIER, A.R. Environmental challenges associated with needed increases in global nitrogen fixation. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v.63, n.2/3, p.101-116, July 2002.
- MOSIER, A.R.; BLEKEN, M.A.; CHAINWANAKUPT, P.; ELLIS, E.C.; FRENEY, J.R.; HOWARTH, R.B.; MATSON, P.A.; MINAMI, K.; NAYLOR, R.; WEEKS, K.N.; ZHU, Z.L. Policy implications of human-accelerated nitrogen cycling. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.57, n.1, p.477-516, Apr. 2002.
- MUKHERJEE, B.; PANDEY, P.N.; SINGH, S.N. Mathematical modeling and system analysis of inorganic carbon in the aquatic environment. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v.152, p.129-143, July 2002.
- MULHOLLAND, P.J. The importance of in-stream uptake for regulating stream concentrations and output of N and P from a forested watershed: evidence from long-term chemistry records for Walker Branch Watershed. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.70, p.403-426, Sep. 2004.
- MURDOCH, P.S.; STODDARD, J.L. The role of nitrate in the acidification of streams in the Catskill Mountains of New York. **Water Resources Research**, Washington, v.28, n.10, p.2707-2720, Oct. 1992.

NEAL, C.; HOUSE, W.A.; JARVIE, H.P.; EATHERALL, A. The significance of dissolved carbon dioxide in major lowland rivers entering the North Sea. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.210/211, p.187-203, Mar. 1998.

NEAL, C.; JARVIE, H.P.; NEAL, M.; HILL, L.; WICKHAM, H. Nitrate concentrations in river waters of upper Thames and its tributaries. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.365, p.15-32, Jul. 2006.

NEFF, J.C.; HOLLAND, E.A.; DENTENER, F.J.; McDOWELL, W.H.; RUSSELL, K.M. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycle? **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.57, n.1, p.99-136, Apr. 2002.

NEILL, C.; DEEGAN, L.D.; CERRI, C.C.; THOMAZ, S. Deforestation for pasture alters nitrogen and phosphorus in small Amazonian streams. **Ecological Applications**, Washington, v.11, n.6, p.1817-1828, Dec. 2001.

NEILL, C.; DEEGAN, L.A.; THOMAS, S.M.; HAUPERT, C.L.; KRUSCHE, A.V.; BALLESTER, V.M.; VICTORIA, R.L. Deforestation alters the hydraulic and biogeochemical characteristics of small lowland Amazonia streams. **Hydrological Processes**, Chichester, v.20, p.2563-2580, Aug. 2006a.

NEILL, C.; ELSENBEER, H.; KRUSCHE, A.V.; LEHMANN, J.; MARKEWITZ, D.; FIGUEIREDO, R.O. Hydrological and biogeochemical processes in a changing Amazon: results from small watershed studies and the large-scale biosphere-atmosphere experiment. **Hydrological Processes**, Chichester, v.20, p.2467-2476, Aug. 2006b.

OCAMPO, C.J.; OLDHAM, C.E.; SIVAPALAN, M.; TURNER, J.V. Hydrological versus biogeochemical controls on catchment nitrate export: a test of the flushing mechanism. **Hydrological Processes**, Chichester, v.20, p.4269-4286, Dec. 2006.

OLIVEIRA, L.R.R. **Deposição atmosférica de elementos-chave, através de chuva, em Floresta Ombrófila Densa no Parque Estadual da Serra do Mar**. 2007. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

OLIVER, R.L.; MERRICK, C.J. Partitioning of river metabolism identifies phytoplankton as a major contributor in the regulated Murray River (Australia). **Freshwater Biology**, Oxford, v.51, p.1131-1148, Jun. 2006.

OMETO, J.P.H.B.; MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.; GESSNER, A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; WILLIAMS, M. Effects of land use on water chemistry and macroinvertebrates in two streams of the Piracicaba river basin, south-east Brazil. **Freshwater Biology**, Oxford, v.44, p.327-337, June 2000.

OULEHLE, F.; McDOWELL, W.H.; AITKENHEAD-PETERSON, J.A.; KRÁM, P.; HRUSKA, J.; NAVRÁTIL, T.; BUZEK, F.; FOTTOVÁ, D. Long-term trends in stream nitrate

concentrations and losses across watersheds undergoing recovery from acidification in the Czech Republic. **Ecosystems**, New York, v.11, p.410-425, Apr. 2008.

PEDROSA, P.; REZENDE, C.E. Dissolved inorganic carbon and metabolism of an eutrophic lacustrine system: variations from a 36-hours study. **Revista Brasileira de Biologia**, São Carlos, v.60, n.4, p.607-614, nov. 2000.

PELLERIN, B.A.; WOLLHEIM, W.M.; HOPKINSON, C.S.; McDOWELL, W.H.; WILLIAMS, M.R.; VOROSMARTY, C.J.; DALEY, M.L. Role of wetlands and developed land use on dissolved organic nitrogen concentrations and DON/TDN in northeastern US rivers and streams. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.49, n.4, p.910-918, July 2004.

PERAKIS, S.S.; HEDIN, L.O. Nitrogen loss from unpolluted South American forests mainly via dissolved organic compounds. **Nature**, London, v.415, p.416-419, Jan. 2002.

PETERJOHN, W.T.; ADAMS, M.B.; GILLIAM, F.S. Symptoms of nitrogen saturation in two central Appalachian hardwood forest ecosystems. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.35, n.3, p.507-522, Dec. 1996.

PETERSON, B.J.; WOLLHEIM, W.M.; MULHOLLAND, P.J.; WEBSTER, J.R.; MEYER, J.L.; TANK, J.L.; MARTI, E.; BOWDEN, W.B.; VALETT, H.M.; HERSHEY, A.E.; McDOWELL, W.H.; DOODS, W.K.; HALMINTON, S.K.; GREGORY, S.; MORALL, D.D. Control of nitrogen export from watersheds by Headwater Streams. **Science**, Washington, v.292, p.86-90, Apr. 2001.

PINTO, N.L.S.; HOLTZ, A.C.T.; MARTINS, J.A.; GOMIDE, F.L.S. **Hidrologia Básica**, São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 278p.

QUAY, P.D.; WILBUR, D.O.; RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H. Carbon cycling in the Amazon River: implications from the  $\delta^{13}\text{C}$  compositions of particles and solutes. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.37, p.857-871, June 1992.

RASERA, M.F.F.L. **O papel das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, em rios da bacia do Ji-Paraná (RO), no ciclo regional do carbono**. 2005. 69 p. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H.; WOFYSY, S.C.; VICTORIA, R.; RIBEIRO, M.N.G. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon river and floodplain waters. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.33, n.4, p.551-561, July 1988.

RICHEY, J.E.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H., QUAY, P.D.; VICTORIA, R.; MARTINELLI, L.A.; FORSBERG, B.R. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v.35, n.2, p.352-371, Mar. 1990.

ROGORA, M. Synchronous trends in N-NO<sub>3</sub> export from N-saturated river catchments in relation to climate. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.86, p.251-268, Dec. 2007.

ROSS, D.S.; LAWRENCE, G.B.; FREDRIKSEN, G. Nitrogen mineralization and nitrification patterns at eight northeastern USA forested research sites. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.188, n.1/3, p.317-335, Feb. 2004.

SALISBURY, J.E.; VANDEMARK, D.; HUNT, C.W.; CAMPBELL, J.W.; MCGILLIS, W.R.; McDOWELL, W.H. Seasonal observations of surface waters in two Gulf of Maine estuary-plume systems: relationships between watershed attributes, optical measurements and surface pCO<sub>2</sub>. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v.77, p.245-252, Apr. 2008.

SALOMÃO, M.S.M.B.; COLE, J.J.; CLEMENTE, C.A.; SILVA, D.M.L.; CAMARGO, P.B.; VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A. CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> dynamics in human-impacted watersheds in the state of São Paulo, Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.88, p.271-283, May 2008.

SANTOS, I.; FILL, H.D.; SUGAI, M.R.B.; BUBA, H.; KISHI, R.T.; MARONE, E.; LAUTERT, L.F.C. **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: Editora da ABRH - Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2001. 372p.

SANTOS, I.S.; MACHADO, M.I.; NIENCHESKI, L.F.; BURNETT, W.; MILANI, I.B.; ANDRADE, C.F.F.; PETERSON, R.N.; CHANTON, J.; BAISCH, P. Major ion chemistry in a freshwater coastal lagoon from southern Brazil (Mangueira Lagoon): influence of groundwater inputs. **Aquatic Geochemistry**, New York, v.14, p.133-146, Jun. 2008.

SAUNDERS, T.J.; McCLAIN, M.E.; LLERENA, C.A. The biogeochemistry of dissolved nitrogen, phosphorus, and organic carbon along terrestrial-aquatic flowpaths of a montane headwater catchment in the Peruvian Amazon. **Hydrological Processes**, Chichester, v.20, p.2549-2562, Aug. 2006.

SCHLESINGER, W.H. **Biogeochemistry: An Analysis of Global Change**. 2<sup>nd</sup> Ed.: San Diego: Academic Press, 1997. 588p.

SCHWENDENMANN, L.; VELDKAMP, E. The role of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, and dissolved inorganic nitrogen in a tropical wet forest ecosystem. **Ecosystems**, New York, v.8, n.4, p.339-351, June 2005.

SILVA, D.M.L. **Dinâmica de nitrogênio em microbacias do Estado de São Paulo**. 2005. 106 p. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SILVA, D.M.L.; OMETTO, J.P.H.B.; LOBO, G.A.; LIMA, W.P.; SCARANELLO, M.A.; MAZZI, E.; ROCHA, H.R. Can land use changes alter carbon, nitrogen and major ion transport in subtropical Brazilian streams? **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.64, n.4, p.317-324, jun./jul. 2007.

SKIRROW, G. The Dissolved gases – carbon dioxide. In: RILEY, J.P.; SKIRROW, G. **Chemical Oceanography**, 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press, 1975. chap. 9, p.1-192.

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; AMELUNG, W.; LOBE, I.; PELL, A.; RIHA, S.; NGOZE, S.; VERCHOT, L.; MBUGUA, D.; SKJEMSTAD, J.; SCHÄFER, T. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. **Global Change Biology**, Oxford, v.13, p.511-530, Feb. 2007.

STATSOFT, INC. 2006. STATISTICA (data analysis software system), version 7.1. Disponível em: <<http://www.statsoft.com>>

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry**: chemical equilibria and rates in natural waters. New York: John Wiley, 1996. 1022p.

TELMER, K.; VEIZER, J. Carbon fluxes, pCO<sub>2</sub> and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.159, p.61-86, July 1999.

TESTA, J.M.; KEMP, W.M. Variability of biogeochemical processes and physical transport in a partially stratified estuary: a box-model analysis. **Marine Ecological Processes Series**, New York, v.356, p.63-79, Mar. 2008.

THOMAZ, S.M.; ENRICH-PRAST, A.; GONÇALVES JR, J.F.; SANTOS, A.M.; ESTEVES, F.A. Metabolism and gaseous exchanges in two coastal lagoons from Rio de Janeiro with distinct limnological characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Maringa, v.44, n.4, p.433-438, 2001.

TURGEON, J.M.L; COURCHESNE, F. Hydrological behavior of dissolved nitrogen and carbon in a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions. **Hydrological Processes**, Chichester, v.22, p.327-339, Jan. 2008.

VANDERBILT, K.L.; LAJTHA, K.; SWANSON, F.J. Biogeochemistry of unpolluted forested watersheds in the Oregon Cascades: temporal patterns of precipitation and stream nitrogen fluxes. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.62, n.1, p.87-117, Jan. 2003.

VINK, S.; BORMANS, M.; FORD, P.W.; GRIGG, N.J. Quantifying ecosystem metabolism in the middle reaches of Murrumbidgee River during irrigation flow releases. **Marine and Freshwater Research**, Oxford, v.56, p.227-241, 2005.

VINK, S.; FORD, P.W.; BORMANS, M.; KELLY, C.; TURLEY, C. Contrasting nutrient exports from a forested and an agricultural catchment in south-eastern Australia. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.84, p.247-264, Jul. 2007.

VITOUSEK, P.M.; GOSZ, J.R.; GRIER, C.C.; MELLILO, J.M.; REINERS, W.A. A comparative analysis of potential nitrification and nitrate mobility in forest ecosystems. **Ecological Monographs**, Washington, v.52, n.2, p.155-177, June 1982.

VITOUSEK, P.M.; ABER, J.D.; HOWARTH, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON, P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H.; TILMAN, D.G. Human alteration of Global

nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, Washington, v.7, n.3, p.737-750, Aug. 1997.

WACHNIEW, P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large pollutes river: The Vistula, Poland. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.233, p.293-308, Oct. 2006.

WEIB, A.; MATOUSKOVA, M.; MATSCHULLAT, J. Hydromorphological assessment within the EU-Water Framework Directive – trans-boundary cooperation and application to different water basin. **Hydrobiologia**, Oxford, v.603, p.53-72, May 2008.

WILLIARD, K.W.J.; DEVALLE, D.R.; EDWARDS, P.J.; SCHNABEL, R.R. Indicators of nitrate export from forested watersheds of the mid-Appalachians, United States of America. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.11, n.4, p.649-656, Dec. 1997.