

SISIPPA 89

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTEGRATED APPROACHES  
TO WATER POLLUTION PROBLEMS  
SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR DES SOLUTIONS INTÉGRÉES  
POUR DES PROBLÈMES DE POLLUTION DE L'EAU  
SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE SOLUÇÕES INTEGRADAS  
PARA PROBLEMAS DE POLUIÇÃO DA ÁGUA

## MERCÚRIO E AZOTO NAS ÁGUAS DA RIA DE AVEIRO - NÍVEIS E TENDÊNCIAS -

## MERCURY AND NITROGEN IN RIA DE AVEIRO WATERS - LEVELS AND TRENDS

Tereza VINHAS<sup>1</sup> ; Mário REIS<sup>2</sup> ; Isabel LOBO<sup>3</sup>

### RESUMO

Pretende-se, através deste trabalho, avaliar a evolução dos níveis de mercúrio e azoto inorgânico em amostras de água da Ria de Aveiro, ao longo de 6 anos (1983-1988).

Fez-se uma tentativa de normalização do azoto inorgânico com a salinidade.

Foram seleccionadas estações de amostragem representativas da morfologia da Ria :

- com características essencialmente marítimas (salinidades da ordem dos 35);
- caracterizando a zona de mistura;
- representativas da zona de água doce (salinidades < 2).

Em todas as estações de amostragem os valores de mercúrio total são inferiores aos limites estabelecidos pela CEE.

**Palavras-chave** : Ria de Aveiro; água; mercúrio; azoto inorgânico.

### ABSTRACT

The assessment of mercury and inorganic nitrogen concentrations in water samples of Ria de Aveiro, during 6 years (1983-1988) was performed.

An attempt to normalize inorganic nitrogen with salinity was made.

Sampling points have been selected taking into account the different ranges of salinity in the Ria.

The values of mercury are always below the EEC numerical values of the quality objectives.

**Key words** : Ria de Aveiro; water; mercury; inorganic nitrogen.

---

<sup>1</sup> Engenheira química; Instituto Hidrográfico (IH), Lisboa, Portugal.

<sup>2</sup> Engenheiro de ambiente; Instituto Hidrográfico (IH), Lisboa, Portugal.

<sup>3</sup> Engenheira técnica química; Instituto Hidrográfico (IH), Lisboa, Portugal.

## 1 - INTRODUÇÃO

A Ria de Aveiro é uma laguna inscrita num triângulo que tem por base o cordão litoral entre Carregal e a Praia de Mira, numa extensão de 45 Km, e como vértice o Largo do Laranjo, a cerca de 10 Km do Bico do Muranzel, abrangendo uma área de cerca de 50 Km<sup>2</sup>. Nela desaguam os rios Vouga e Antuã, bem como vários riachos.

Desde 1980, vem-se efectuando a vigilância em contínuo da qualidade do meio marinho na Ria de Aveiro. Este projecto tem como finalidade o estabelecimento de termos de referência, a avaliação da qualidade do meio marinho e o seu controlo em relação às descargas de efluentes urbanos e industriais.

Serão aqui tratados os dados, entre 1983 e 1988, de azoto inorgânico e de mercúrio nas águas de 5 estações de amostragem na Ria de Aveiro (Fig. 1).

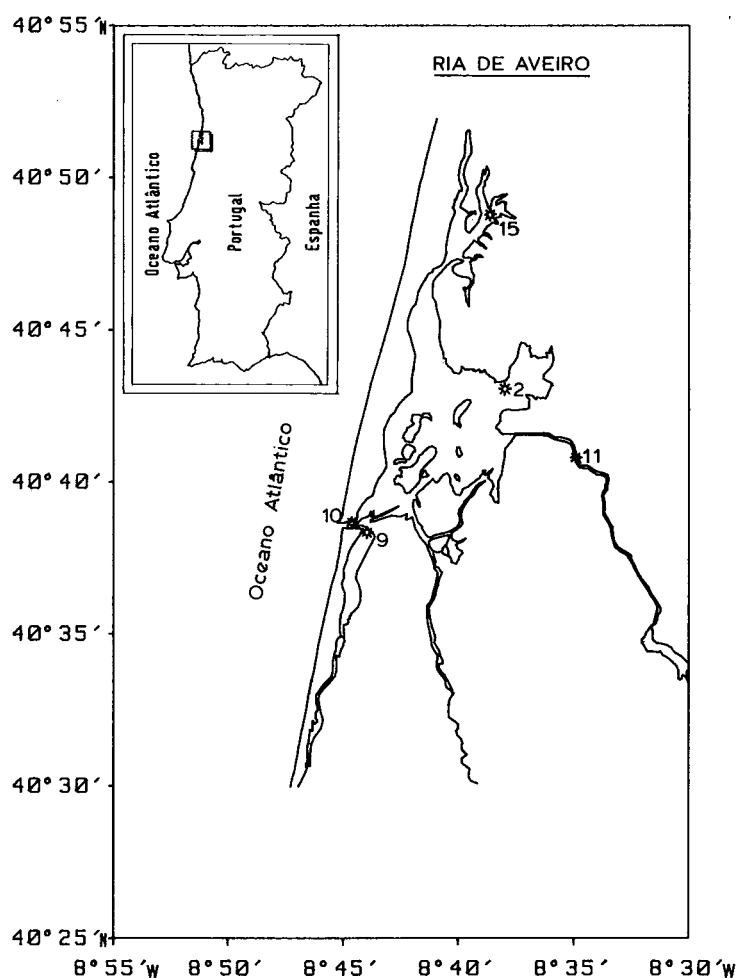


Fig. 1 - Localização das estações de amostragem

As substâncias de origem antropogénica tóxicas, poluentes, que são descarregadas nas águas dos rios podem alterar a dinâmica e ecologia naturais de um modo prejudicial, voltando eventualmente ao homem através da cadeia trófica. Poluentes como o azoto dos nutrientes não

são aparentemente perigosos, uma vez que fazem parte essencial da fonte alimentar dos produtores primários (fitoplâncton). Contudo, se as entradas destes poluentes no ecossistema for muito elevada, poderá causar problemas de eutrofização.

Devido à ocorrência de variação sazonal na concentração dos nutrientes, com valores mais elevados no período de Inverno e mais baixos no período de Verão, os teores de azoto inorgânico referentes a estes períodos foram tratados separadamente. Neste artigo apenas se apresentam os valores do período de Inverno (meses de Outubro a Março). A concentração máxima de azoto inorgânico é importante porque indica o máximo "bloom" potencial de algas.

O azoto inorgânico dissolvido é apresentado em função da salinidade, a qual é um indicador de diluição das águas continentais pelas águas marinhas.

Com base neste princípio, e de acordo com STUTTERHEIM e ZEVENBOOM (1989), foram calculadas rectas de regressão Azoto-salinidade e, a partir delas, analisadas as variações temporais. Para tanto, tomaram-se as observações efectuadas nas várias estações da Ria como um todo, de modo a serem representadas todas as gamas de salinidade.

Em relação aos teores de mercúrio, foram calculadas as médias anuais em cada estação, ao longo do período em estudo, de modo a ser possível a comparação com os critérios de qualidade descritos em CEE (1984) e PARCOM (1985).

Em estudos efectuados durante ciclos de maré no Largo do Laranjo (estação 2), observaram-se correlações negativas elevadas entre os teores de mercúrio total e a salinidade, o que mostra a origem telúrica do mercúrio. Assim, consideraram-se todas as observações em todas as estações, de 1983 a 1988, e efectuou-se o cálculo da regressão linear entre o mercúrio e a salinidade, não se tendo no entanto obtido correlações significativas.

## **2 - MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 - Amostragem**

Os dados utilizados neste estudo foram recolhidos durante a situação de vazante da maré.

Embora o programa de amostragem durante os anos de 1983, 1987 e 1988 fosse mais extenso espacialmente, apenas as estações coincidentes foram tidas em conta, sendo estas representativas de toda a gama de salinidades. As colheitas foram sempre efectuadas à superfície.

### **2.2 - Parâmetros**

As amostras destinadas à determinação de azoto inorgânico dissolvido (nitrato, nitrito, amónia) foram analisadas utilizando-se um método de espectrofotometria de UV-VIS descrito em CRUCES (1984).

A concentração de azoto inorgânico total representa a soma de nitrato, nitrito e amónia.

As amostras destinadas à determinação do mercúrio foram analisadas por espectrofotometria de absorção atómica sem chama-vapor frio descrito em VINHAS *et al* (1987).

### **2.3 - Processamento dos dados**

Os dados foram tratados através de métodos estatísticos básicos, de acordo com GRAIS (1978).

A representação do azoto inorgânico em função da salinidade foi obtida através das rectas de regressão, cujos parâmetros se apresentam no Quadro 1. Todas estas rectas apresentam uma significância superior a 99%, com excepção das rectas referentes aos teores de nitrato em 1978 e as rectas referentes aos teores de azoto inorgânico total em 1985 e 1988, cuja significância é superior a 95%.

**QUADRO 1**  
Parâmetros da análise de regressão dos  
nitratos e do azoto inorgânico total (1978 a 1988)

	1978	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1983-88
<b>NITRATOS</b>								
Salinidade nula	406	1116	1892	1598	1697	2281	1805	1749
Declive	-7.90	-27.33	-51.49	-40.83	-44.86	-65.65	-51.42	-47.15
Coef. correlação	-0.21	-0.97	-0.99	-0.87	-0.92	-0.89	-0.83	-0.86
<b>AZOTO INORGÂNICO TOTAL</b>								
Salinidade nula	1225	1526	2852	2527	2469	3885	2867	2732
Declive	-27.05	-36.80	-77.58	-63.30	-64.22	-112.50	-80.38	-73.12
Coef. correlação	-0.25	-0.94	-0.99	-0.77	-0.85	-0.88	-0.78	-0.81

As rectas correspondentes a cada ano foram obtidas a partir dos dados das estações referidas (Fig. 1). A recta relativa a 1983/88 foi obtida a partir do conjunto dos dados de todas as estações. A recta referente a 1978 obteve-se recorrendo a dados de 13 estações (132 observações), cobrindo a quase totalidade da Ria.

### 3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 3.1 - Azoto inorgânico

A análise dos resultados obtidos durante o período de 1983 a 1988 permite estabelecer esquemas de diluição característicos do período de Inverno. Nas Figuras 2 e 3 apresentam-se as rectas de regressão dos diferentes anos.

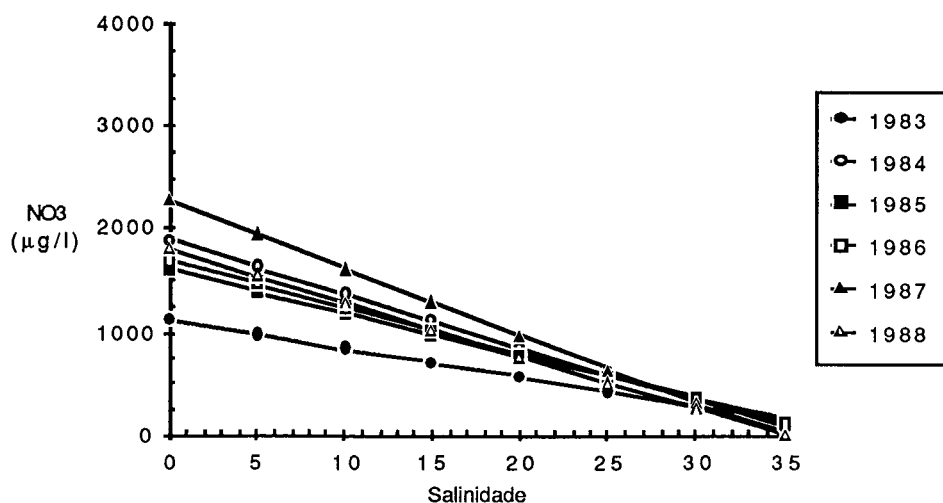


Fig.2 - Nitrato vs salinidade (1983/88)

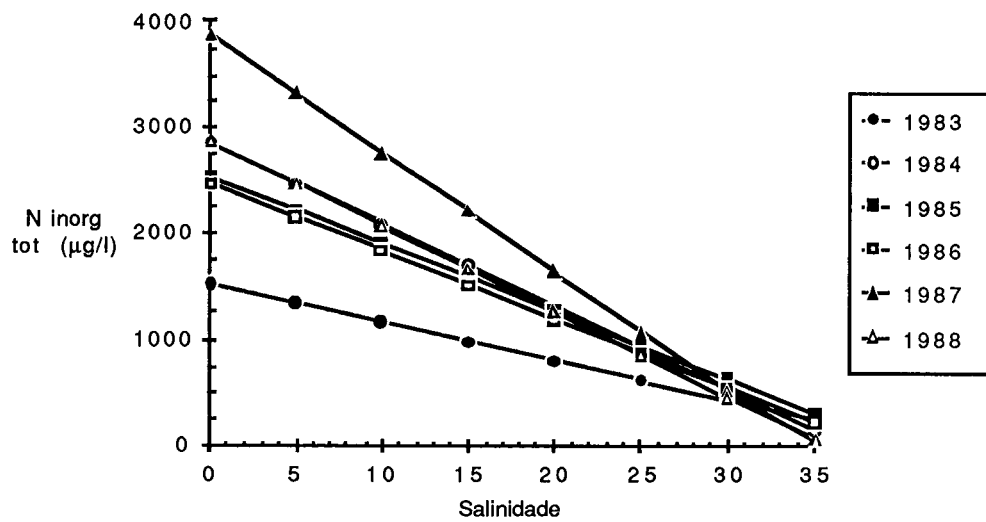


Fig.3 - Azoto inorgânico total vs salinidade (1983/88)

Os gráficos apresentados sugerem a inexistência de tendência positiva ou negativa na evolução, tanto dos nitratos como do azoto inorgânico total, pois os declives das rectas não aumentam nem diminuem cronologicamente. Assim, considerou-se a "recta de regressão média" dos anos em estudo, tanto para o caso dos nitratos (Fig. 4) como para o azoto inorgânico total (Fig. 5).

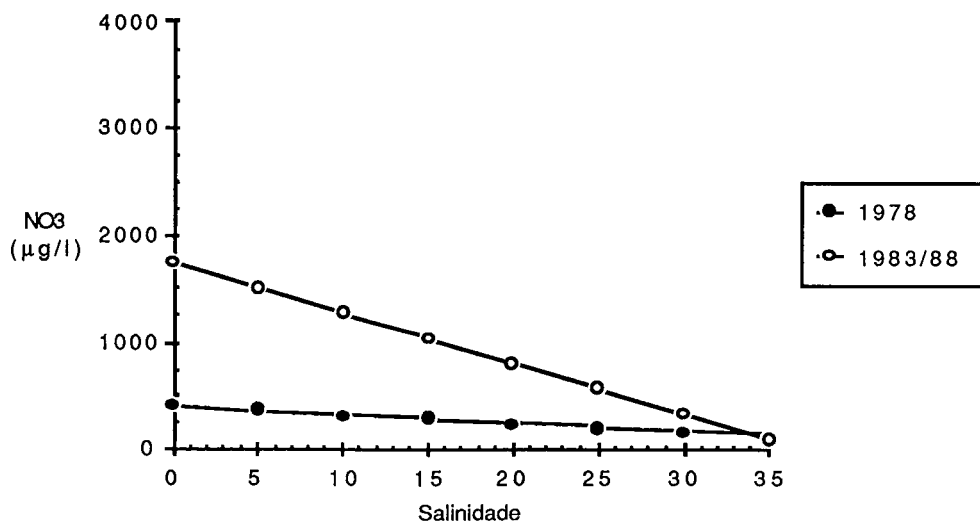


Fig.4 - Nitrato vs salinidade (1978; 1983/88)

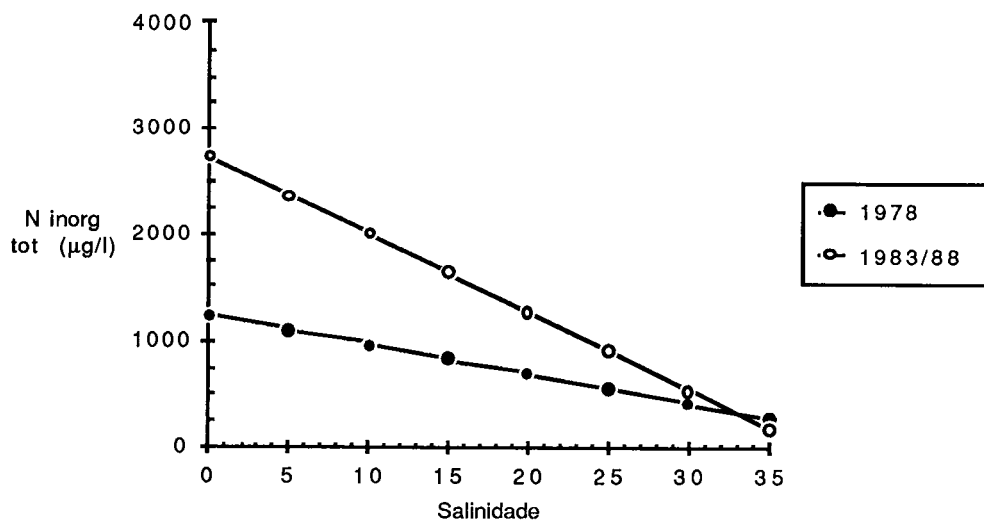


Fig.5 - Azoto inorgânico total vs salinidade (1978; 1983/88)

Numa tentativa de comparação das concentrações de azoto encontradas no período 1983/88 com valores de referência, fez-se a representação dos nitratos e do azoto inorgânico total em função da salinidade, com dados de 1978 (Fig. 4, 5). Embora não exista coincidência de todas as estações, nem uma intercalibração dos métodos analíticos utilizados em 1978 e no presente, estes valores poderão ser considerados como "valores de referência".

Os valores da regressão correspondentes a salinidades nulas e os declives das rectas de nitrato e de azoto inorgânico total ( 1978 e 1983/88) sugerem que o aumento de azoto inorgânico total é essencialmente devido ao aumento de nitrato. Na Fig. 6 apresentam-se as rectas de regressão correspondentes à soma dos valores de nitrito e amónia em função da salinidade, para os mesmos períodos.

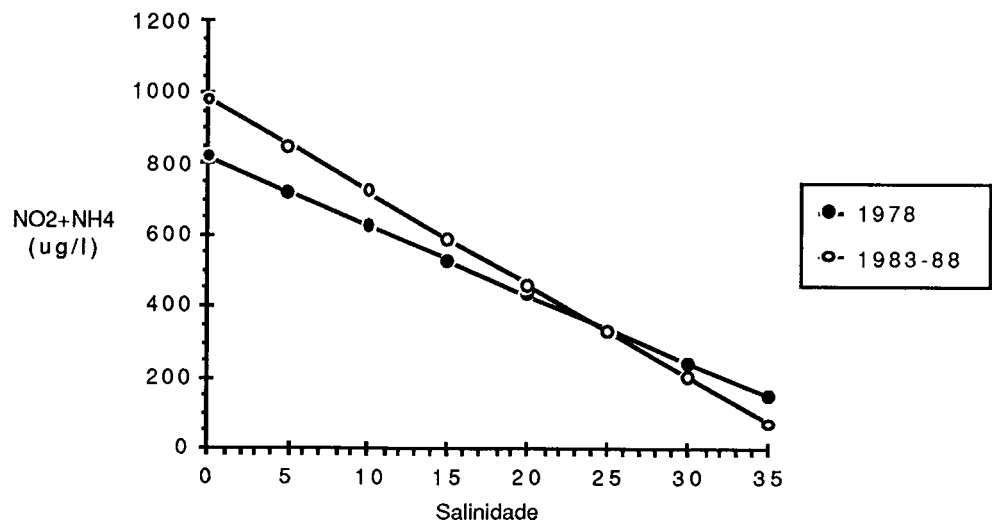


Fig.6 - Nitrito+amónia vs salinidade (1978; 1983/88)

Nas Fig. 7 e 8 apresenta-se a variação temporal de nitratos e azoto inorgânico total em função da salinidade. Da observação destas figuras, verifica-se que não existe aumento perceptível daqueles parâmetros ao longo do período em estudo, para valores de salinidade > 20, notando-se no entanto, uma ligeira tendência positiva para salinidades ≤ 20. No primeiro caso, as estações que mais contribuem (estações 9 e 10) encontram-se situadas na zona da barra da Ria.

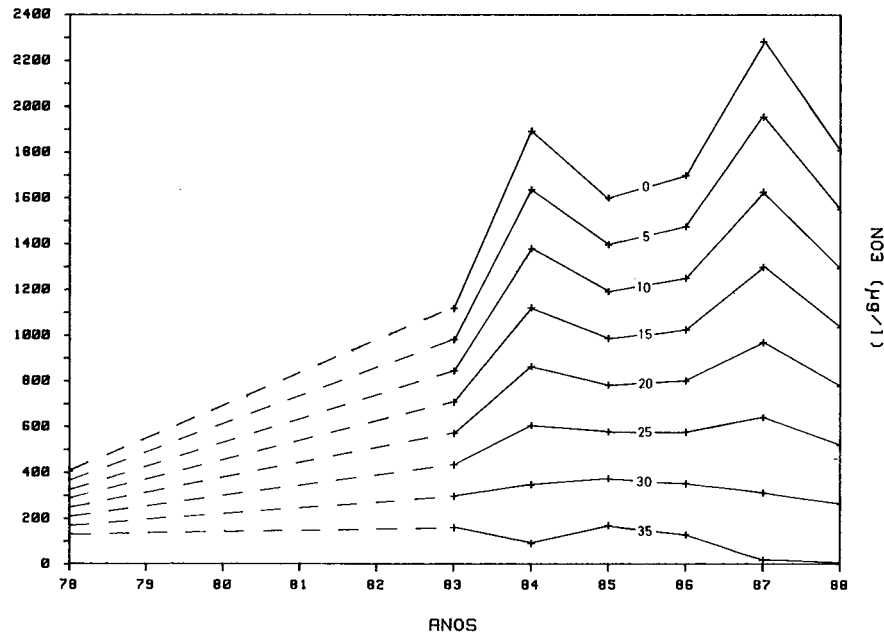


Fig. 7 - Variação temporal de NO<sub>3</sub> em função da salinidade

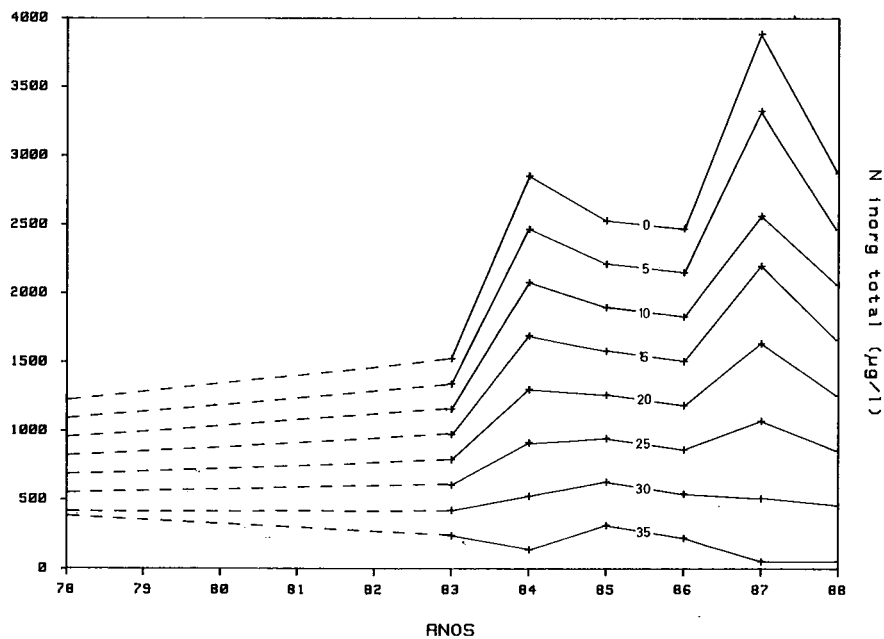


Fig. 8 - Variação temporal de azoto inorgânico total em função da salinidade

### 3.2 - Mercúrio

No Quadro 2 apresentam-se as médias, os desvios padrões e os valores mínimos e máximos das concentrações de mercúrio total em cada estação e durante o período em estudo.

QUADRO 2  
Estatísticas do mercúrio total (1983/88)

Estações	A N O S					
	1983	1984	1985	1986	1987	1988
2	0.37 (1)	0.25	0.16	0.19	0.28	0.30
	0.37 (2)	0.17	0.09	0.11	0.30	0.21
	0.09-1.34 (3)	0.09-0.46	<0.01-0.25	0.04-0.36	0.03-0.73	0.08-0.71
9	0.07	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
	0.05	0.01	0.02	0.004	0.02	0.01
	<0.01-0.14	<0.01-0.02	<0.01-0.05	<0.01-0.02	<0.01-0.08	<0.01-0.03
10	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01
	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.005
	<0.01-0.12	<0.01-0.04	<0.01-0.05	<0.01-0.05	<0.01-0.05	<0.01-0.02
11	0.06	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
	0.07	0.03	0.01	0.01	0.01	0.004
	<0.01-0.23	<0.01-0.07	<0.01-0.04	<0.01-0.03	<0.01-0.03	<0.01-0.02
15	-	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02
	-	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
	-	<0.01-0.02	<0.01-0.05	0.01-0.07	<0.01-0.06	0.01-0.03

(1) Média (2) Desvio padrão (3) Min.-máx.

Nas Figuras 9 a 13 apresenta-se a evolução temporal das médias anuais do mercúrio total (estações 2, 9, 10, 11 e 15). Em todas as estações a média anual apresenta flutuações ao longo do período em estudo mantendo-se, no entanto, dentro da mesma ordem de grandeza.

Nas estações 9,10, 11 e 15 as médias anuais são sempre inferiores a  $0.5\mu\text{g Hg/l}$ . Na estação 2, as médias anuais variam de  $0.16$  a  $0.37\mu\text{g Hg/l}$ . Esta estação está localizada no Largo do Laranjo, para onde são descarregados efluentes industriais que contêm mercúrio.

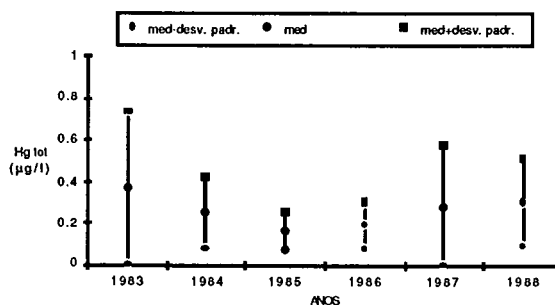


Fig. 9 - Evolução temporal das médias anuais de Hg tot (estação 2)



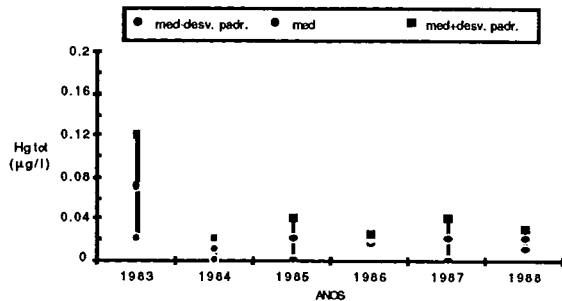


Fig. 10 - Evolução temporal das médias anuais de Hg tot (estação 9)

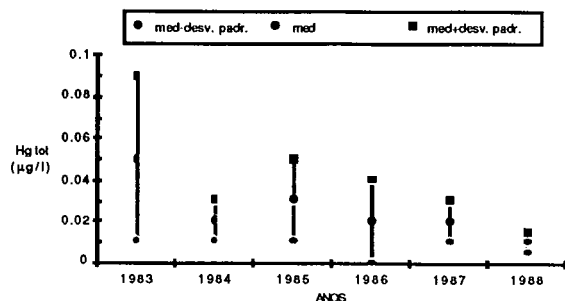


Fig. 11 - Evolução temporal das médias anuais de Hg tot (estação 10)

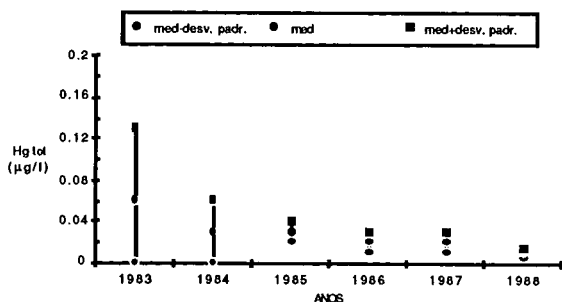


Fig. 12 - Evolução temporal das médias anuais de Hg tot (estação 11)

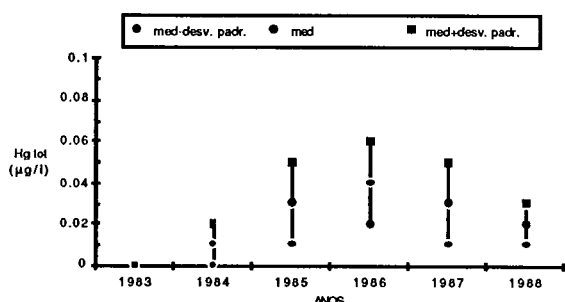


Fig. 13 - Evolução temporal das médias anuais de Hg tot (estação 15)

#### 4 - CONCLUSÕES

Verifica-se que os valores de azoto inorgânico total apresentam uma ligeira tendência de subida para salinidades  $\leq 20$ . Nas estações 9 e 10, em que o efeito diluidor das águas marinhas se faz sentir com maior intensidade, esse aumento não é perceptível. Contudo, o aumento verificado a salinidades mais baixas deve-se essencialmente ao contributo dos nitratos, uma vez que os nitritos e a amónia mantêm níveis próximos dos valores considerados como "referência".

Em relação aos níveis de mercúrio, embora não seja possível prever qualquer tendência de evolução temporal, é notória a disparidade observada entre os valores encontrados nas estações 9, 10, 11 e 15 e os valores encontrados na estação 2, afectada pela descarga de efluentes industriais e urbanos. Verifica-se, no entanto, que mesmo nesta estação as médias anuais nunca ultrapassam  $0.5 \mu\text{g/l}$  (valor limite estabelecido pelas normas de qualidade da CEE para zonas estuarinas sujeitas a descargas).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a incansável colaboração prestada pelo Cap. Ten. engenheiro hidrógrafo Joaquim Gaspar e pela Divisão de Cartografia Náutica, na elaboração deste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA

CEE - "Directiva do Conselho de 8/3/1984", *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L 74/49, 1984.

CRUCES, M. - *Métodos de Análise, I*, Lisboa (Portugal), Instituto Hidrográfico, 1984.

GRAIS, B. - "Régression et corrélation", in *Méthodes Statistiques*, Paris (França), Bordas, 1978, pp. 149-198.

PARCOM - "Parcom Decision 85/1", *Rapport Annuel de la Septième Réunion de la Commission de Paris*, 1985.

STUTTERHEIM, E.; ZEVENBOOM, W. - "1987 National Comment of the Netherlands on the JMP Data Submitted", in *Fourteenth Meeting of the Joint Monitoring Group*, Vigo (Espanha), 24-27 Janeiro 1989, JMG 14/3/8.

VINHAS, T.; VALENÇA, M.; CARVALHO, A. - "Determinação de Mercúrio em Agua do Mar por Absorção Atómica sem Chama - Vapor Frio". *Anais do Instituto Hidrográfico*, 8, 1987, pp 103-104.