# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

| A T | CX         | CARR | A T        | DOG  | CAN  | TTO     | a |
|-----|------------|------|------------|------|------|---------|---|
| ΔI  | $\vdash x$ | CARR | $\Delta I$ | 1)() | NA I | V I ( ) | ` |

BIOGEOQUÍMICA E ESTADO TRÓFICO DE UM ESTUÁRIO-LAGUNAR SUBTROPICAL

#### ALEX CABRAL DOS SANTOS

# BIOGEOQUÍMICA E ESTADO TRÓFICO DE UM ESTUÁRIO-LAGUNAR SUBTROPICAL

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para graduação no curso de bacharelado em Oceanografia da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Larissa D'Oliveira Fonseca

FLORIANÓPOLIS 2017

#### **ALEX CABRAL DOS SANTOS**

## BIOGEOQUÍMICA E ESTADO TRÓFICO DE UM ESTUÁRIO-LAGUNAR SUBTROPICAL

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Oceanografia pela Universidade Federal de Santa Catarina e aprovado em sua forma final.

Florianópolis, 12 de junho de 2017.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Van Der Haagen Custódio Bonetti Coordenadora do Curso de Bacharelado em Oceanografía

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Larissa D'Oliveira Fonseca Orientadora

#### Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felipe Mendonça Pimenta Universidade Federal de Santa Catarina

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado Universidade Federal do Rio Grande

Msc. Claudinei José Rodrigues Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

#### **RESUMO**

Este estudo teve como objetivo investigar a dinâmica biogeoquímica e o estado trófico do estuário-lagunar do Rio da Madre (ELRM) em relação aos impactos antrópicos e às características ambientais. A bacia hidrográfica do ELRM drena uma grande região ocupada pela rizicultura intensiva e, em menor escala, pela urbanização. O estuário foi setorizado em quatro regiões de acordo com o gradiente salino: laguna da Guarda do Embaú, lagoa do Ribeirão, estuário médio e estuário interno. Em cada região, dois pontos amostrais foram selecionados para coleta de água (nutrientes e biomassa fitoplanctônica), sedimento (teor de matéria orgânica) e medidas in situ da profundidade local, zona eufótica, turbidez, pH, salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido. O modelo biogeoquímico LOICZ foi aplicado para quantificar as trocas de água, sal e nutrientes que ocorrem entre a bacia hidrográfica, o estuário e o mar adjacente. O índice trófico TRIX foi utilizado para caracterizar o estado trófico do sistema. Períodos de intensa precipitação "lavaram" o estuário, tornando a coluna de água homogênea e mesotrófica. Já durante a passagem de ventos do quadrante sul foi observado coluna de água estratificada e eutrófica, devido ao aumento do tempo de residência da água no sistema. O estuário interno, adjacente à rizicultura, apresentou condições hipóxicas e/ou anóxicas na água de fundo, além das maiores concentrações de matéria orgânica, ortofosfato e N-amoniacal. Estas águas se caracterizaram como sítio de mineralização da matéria orgânica autóctone e alóctone, principalmente em períodos de estratificação física da coluna de água, aumentando o aporte de nutrientes para o sistema. No entanto, a produção primária, a denitrificação e o tamponamento do fósforo das regiões adjacentes controlaram a concentração dos nutrientes. O ELRM apresentou metabolismo heterotrófico em 72% das amostragens, porém, durante os períodos de autotrofia, a produção algal foi característica de sistema hipertrófico. Os dados deste estudo indicaram que o ELRM está em processo de eutrofização e que a rizicultura e urbanização estão contribuindo diretamente neste processo. O baixo tempo de residência da água e as altas taxas de denitrificação se apresentaram como mecanismos essenciais para a manutenção da qualidade ambiental deste ecossistema, favorecendo a exportação de nutrientes para os compartimentos adjacentes e controlando processo de eutrofização.

Palavras-chave: RIO DA MADRE, EUTROFIZAÇÃO, RIZICULTURA, LOICZ, TRIX.

#### **ABSTRACT**

The main objective of this study was to investigate the biogeochemistry dynamics and the trophic state of Madre's River estuarine system (MR) in relation to the anthropogenic impacts and environmental characteristics. MR's watershed drains a vast area occupied by intensive rice culture and, on a smaller scale, by urbanization. The estuarine system is compounded by four regions: Guarda do Embau lagoon, Ribeirao lagoon, middle estuary and inner estuary. Two sampling stations were selected in each region to collect water (nutrients and phytoplankton biomass), sediments (organic matter) and in situ measurements of local depth, photic zone, turbidity, pH, salinity, temperature and dissolved oxygen. The LOICZ biogeochemical model was used to quantify water, salt and nutrients exchanges between the watershed, MR and adjacent ocean. The trophic index TRIX was used to assess MR's trophic state. The data showed that high rainfall events completely wash out the water from the MR to the ocean, resulting in a homogeneous and mesotrophic water column. It was also observed that southerly winds forced the intrusion of coastal waters into MR, increasing water residence time, water column stratification and the system's trophic state. The closest region to the rice fields, inner estuary, presented hypoxic and anoxic conditions in the bottom waters and the highest concentrations of organic matter, orthophosphate and ammonium. This region was the system's mineralization site of allochthonous and autochthonous organic matter, mainly when water column is stratified, which increase production of regenerate forms of nutrients. However, adjacent regions' primary production, denitrification and phosphorus buffer processes regulated the inputs of nutrients from inner estuary. MR was heterotrophic in 72% of the time, but it showed hypertrophic primary production during autotrophic events. This study indicated that MR is in eutrophication process and anthropogenic activity, such as agriculture and urbanization, are boosting this phenomenon. The low water residence time and high denitrification rates were important mechanisms to improve water quality, both increased exportation of nutrients to the adjacent compartments (atmosphere and ocean) and controlled the eutrophication process.

Keywords: RIO DA MADRE, EUTROPHICATION, AGRICULTURE, LOICZ, TRIX.

# SUMÁRIO

| 1. | INTRODUÇÃO  | 7  |
|----|---|----|
| 2. | OBJETIVOS   |    |
|    | 2.1. GERAL  | 11 |
|    | 2.2. ESPECÍFICOS                                  | 11 |
| 3. | MATERIAIS E MÉTODOS                               |    |
|    | 3.1. ÁREA DE ESTUDO                               | 11 |
|    | 3.2 ATIVIDADES EM CAMPO E ANÁLISES EM LABORATÓRIO | 14 |
|    | 3.3. MODELO BIOGEOQUÍMICO                         | 15 |
|    | 3.4. ÍNDICE TRÓFICO                               | 20 |
|    | 3.5. TRATAMENTO DOS DADOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS | 21 |
| 4. | RESULTADOS  |    |
|    | 4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA                        | 22 |
|    | 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA                       | 25 |
|    | 4.3. CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA                     | 29 |
|    | 4.4. ÍNDICE TRÓFICO                               | 30 |
|    | 4.5. ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS               | 31 |
| 5. | DISCUSSÃO   | 37 |
| 6. | CONCLUSÃO   | 44 |
| 7. | RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS               | 45 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                        | 46 |
| Q  | ANEYOS  | 60 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os ecossistemas costeiros estão sob elevada pressão antrópica devido ao acelerado desenvolvimento humano (REGNIER et al., 2013). A zona costeira ocupa apenas 13% da superfície da Terra, porém sustenta 30% da produção primária e 80% da produção pesqueira global (CROSSLAND et al., 2005; MALONE et al., 2016). Mais da metade da população mundial habita esta região, porém grande parte da ocupação é feita de forma desordenada e sem planejamento, resultando em impactos ambientais e na perda dos bens e serviços ecossistêmicos (HINRICHSEN, 1998; PATERSON et al., 2011). Estima-se que, numa escala global, o valor dos serviços providos à sociedade pelos sistemas estuarinos e costeiros ultrapasse 25 trilhões de dólares anualmente (MALONE et al., 2016).

O aumento da entrada de nutrientes nos ecossistemas aquáticos, devido à agricultura e urbanização, é considerado uns dos maiores problemas ambientais da atualidade (NIXON, 2009; CLOERN, 2001; BRICKER et al., 2008; RABALAIS et al., 2010; PATHAK et al., 2004). A principal fonte antrópica de nitrogênio (N) provém do uso indiscriminado de fertilizantes pela agricultura, já os efluentes domésticos são as principais fontes antrópicas de fósforo (P) para o ambiente natural (GALLOWAY et al., 2002; RABALAIS et al., 2010). Os compostos nitrogenados e fosfatados também podem ser liberados no processo de decomposição e remineralização da matéria orgânica, a reciclagem destes compostos pode ocorrer até serem exportados para a atmosfera ou para o mar adjacente, o que potencializa a eutrofização autóctone (NIXON & FULWEILER, 2009).

Eutrofização é o processo de aumento da entrada ou produção de matéria orgânica, alóctone e autóctone respectivamente, causado pelo aumento da concentração de nutrientes e resultando em mudanças biogeoquímicas e ecológicas em um ecossistema (NIXON, 1995; CLOERN, 2001; NIXON & FULWEILER, 2009). Quando o processo de eutrofização é desencadeado por influência antrópica denomina-se "eutrofização cultural", o qual vem sendo potencializado em sistemas próximos a regiões agrícolas ou regiões urbanizadas (RABALAIS et al., 2009). A massiva reprodução de algas e plantas aquáticas é a principal fonte de matéria orgânica em sistemas eutrofizados, a decomposição deste material pela comunidade bacteriana gera a diminuição do oxigênio dissolvido, principalmente na região da coluna de água abaixo da picnoclina de sistemas estratificados (GLIBERT et al., 2005). Há uma tendência para o aumento

exponencial de eventos de hipoxia e anoxia em uma escala global, tanto em número de ocorrência, frequência, intensidade e duração, devido a atividade antrópica e as mudanças climáticas (RABALAIS et al., 2010).

As águas com concentrações de oxigênio dissolvido menores de 2,8 mg.L<sup>-1</sup> são classificadas como zonas mortas (*dead zones*), devido ao fato de que poucos organismos conseguem sobreviver sob essas condições (DIAZ & ROSENBERG, 2008). Animais com mobilidade, como camarões e peixes, migram destas regiões, já organismos bentônicos sésseis não possuem mobilidade e morrem. Diaz & Rosenberg (2008) reportaram mais de 400 zonas mortas relacionadas ao processo de eutrofização em ecossistemas costeiros, sendo 6 deles no Brasil. Este número é baixo quando comparado com os países da América do Norte e Europa, o que se deve, provavelmente, ao fato dos sistemas brasileiros serem pouco estudados e a base de dados muitas vezes é inexistente ou muito recente (ABREU et al., 2010; CLOERN, 2014; HOWARTH et al, 2011).

As zonas mortas alteram os processos biogeoquímicos que ocorrem em sistemas estuarinos, como a denitrificação e o tamponamento de fósforo. A denitrificação é um importante mecanismo na retirada de N do sistema para a atmosfera, sendo mediado por um grupo diverso de bactérias e a fauna bêntica (CORNWELL et al., 1999). Porém os organismos bentônicos não sobrevivem sob condições hipóxicas, o que afeta o acoplamento entre os processos de nitrificação e denitrificação na interface água-sedimento (DIAZ & ROSENBERG, 2008). O sedimento dos estuários também pode atuar como fonte ou sorvedouro de fósforo, potencializando ou controlando o processo de eutrofização (KNOPPERS et al., 2004; PRATSKA et al., 1998). Nas zonas mortas o fósforo é liberado do sedimento para a coluna de água, devido a dessorção das ligações iônicas (HOWARTH et al., 1995; RABALAIS et al., 2010).

O processo de eutrofização causa mudanças significativas nos mais diversos níveis da cadeia trófica, pois que altera os ciclos biogeoquímicos do CNP e, como consequência, também altera a diversidade e biomassa dos produtores primários (RABALAIS et al., 2010; BREITBURG et al., 2009; VAQUER-SUNYER & DUARTE, 2008). A floração de espécies tóxicas de fitoplâncton e de macroalgas oportunistas são eventos comumente reportados em sistemas eutrofizados (BRICKER et al., 2008). Isto resulta na perda de bens e serviços ecossistêmicos, como a produção de pescados, o sequestro de carbono, a manutenção da qualidade da água e diversos outros processos modelados pela produção primária (MALONE et al., 2016).

As mudanças climáticas estão alterando o ciclo hidrológico e acelerando a degradação da qualidade da água e a estrutura trófica dos sistemas estuarinos (WETZ & YOSKOWITZ, 2013). Séries temporais de volume de chuva dos últimos 100-200 anos mostram que, dependendo da região, o volume de precipitação vem apresentando anomalia positiva ou negativa (IPCC, 2014). Modelos e dados climáticos sugerem que a pluviosidade total anual na zona costeira da região sul do Brasil está aumentando, assim como a frequência de chuvas extremas (fortes e de curta duração) (VANHONI; MENDONÇA, 2012; CAMPOS et al., 2006). A transferência de materiais na interface continente-oceano está diretamente relacionada com a drenagem continental e o regime de pluviosidade, pulsos de chuva exportam materiais (e.g. água, nutrientes e sedimento) para o oceano e diminuem o tempo de residência da água dos estuários, influenciando na dinâmica dos processos biogeoquímicos (LACERDA et al., 2012).

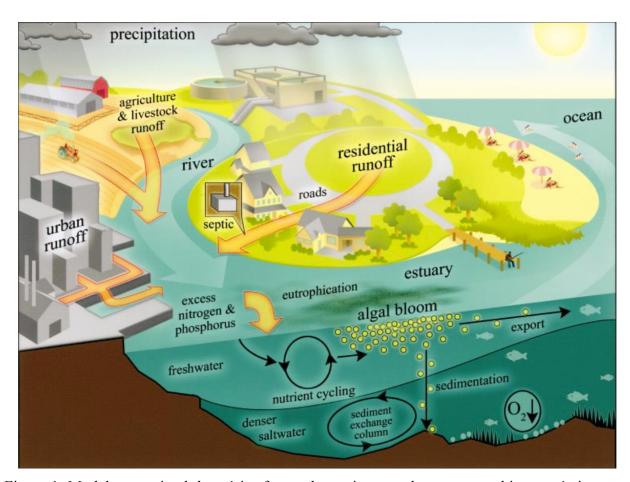


Figura 1. Modelo conceitual das várias fontes de nutrientes e dos processos biogeoquímicos que podem ocorrer em um sistema estuarino, com destaque a eutrofização. Retirado de Paerl et al. (2006).

A eutrofização de ecossistemas costeiros, devido ao uso de fertilizantes pela agricultura, já foi constatada por inúmeros trabalhos em uma escala global (NIXON, 2009; HOWARTH & MARINO, 2006; RABALAIS et al., 2009; SMITH et al., 2006; BOONPHAKDEE & FUJIWARA, 2008; REGNIER et al., 2013; MALONE et al., 2016). Além disso, é esperado um aumento do fluxo antrópico de nutrientes nas próximas décadas em sistemas de regiões tropicais e subtropicais, devido ao aumento populacional e a precariedade do tratamento dos efluentes, evidenciando a necessidade de estudos sobre a relação dos processos biogeoquímicos com o processo de eutrofização em estuários brasileiros (GALLOWAY et al., 2004; CORREDOR et al., 1999; HOWARTH et al., 2011; BRICKER et al. 2008).

A rizicultura é uma importante atividade agrícola na zona costeira do sul do Brasil, 70% do arroz irrigado do país é produzido nesta região (SOSBAI, 2014). Esta atividade é comumente executada nas áreas úmidas das bacias hidrográficas, como as planícies costeiras e no entorno de sistemas estuarinos (CONEJO e SILVA & PEREIRA FILHO, 2010; GASPARINI & VIEIRA, 2010). Porém, os estudos que tratam do impacto ambiental da rizicultura nos estuários de Santa Catarina ainda são escassos e se concentraram, principalmente, na bacia do rio Itajaí-Açu (MOLOZZI et al., 2006; PEREIRA FILHO et al., 2006; TOLEDO et al., 2002). Esta problemática foi observada durante a execução do Projeto Lagoas Costeiras (http://lagoasc.ufsc.br), no qual 20 lagoas ao longo do litoral catarinense foram amostradas para análise de qualidade de água e biodiversidade. A rizicultura estava presente no entorno ou próximo de vários sistemas, dentre eles: Lagoa do Imaruí, Lagoa de Ibiraquera, Lagoa de Garopaba, Lagoa de Urussanga, Lagoa de Camacho e Lagoa do Ribeirão.

O estuário-lagunar do rio da Madre (ELRM) recebe drenagem de uma grande região ocupada pela rizicultura intensiva e, em menor escala, pela urbanização. Quantificar as mudanças da linha de base das variáveis ambientais é de extrema importância para um melhor gerenciamento costeiro e o desenvolvimento de políticas públicas ambientais (VALIELA et al., 2016; MALONE et al., 2016). Contudo, até o momento não foi realizado nenhum monitoramento para avaliar o impacto da atividade antrópica na qualidade da água deste sistema. Neste contexto, este trabalho pretende avaliar, em escala espaço-temporal, se ELRM está em processo de eutrofização cultural, relacionando as variáveis oceanográficas e meteorológicas com a dinâmica biogeoquímica.

#### 2. OBJETIVOS

#### **2.1. GERAL**

Investigar a dinâmica biogeoquímica do estuário-lagunar do Rio da Madre (Santa Catarina, Brasil) frente aos impactos antrópicos e às características ambientais.

#### 2.2 ESPECÍFICOS

- 1) Verificar as variações físicas, químicas e biológicas da coluna de água em relação às condições oceanográficas e meteorológicas.
- 2) Determinar o estado trófico do sistema através de um índice multimétrico.
- 3) Avaliar a capacidade do estuário em metabolizar e exportar nutrientes para o oceano e atmosfera, a partir de modelagem biogeoquímica.

#### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1.ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio da Madre (BHRM) está localizada na zona costeira central do Estado de Santa Catarina, na região subtropical do Brasil (Fig. 2). A bacia de drenagem do Rio da Madre possui uma área de 365 Km², na qual habitam cerca de 14 mil pessoas (IBGE, 2012). A estrutura geomorfológica da BHRM foi formada durante as transgressões e regressões marinhas do quaternário, formação característica da planície costeira do estado de Santa Catarina (PRUDÊNCIO et al., 2014; KNOLL, 2004). O Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (PEST), unidade de conservação de proteção integral criada em 1975 com o objetivo de proteger e estudar a biodiversidade terrestre e aquática da região de mata Atlântica, engloba 65% da área total da BHRM (Decreto Estadual 1.260/75, FATMA-SC). As nascentes dos rios Cachoeira, Cachoeira

Norte, Paulo Lopes, Sulana, Furado e Encantada fazem parte dessa unidade de conservação e drenam para o ELRM. As águas do oceano adjacente à BHRM pertencem a Área de Proteção Ambiental (APA) da Baleia Franca, a qual foi estabelecida no ano 2000, com o objetivo de proteger a diversidade biológica, disciplinar o processo de ocupação e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais (Decreto Federal 14/09/2000, ICMBio).

O ELRM se conecta ao oceano através de um estreito canal localizado na praia da Guarda do Embaú, região que apresenta população anual flutuante devido ao turismo em massa do verão (PRUDÊNCIO, 2012). Não há coleta e tratamento do esgoto na região da BHRM, os efluentes são direcionados para o estuário e rios adjacentes ou depositados em fossas sépticas (PRUDÊNCIO, 2012). A laguna da Guarda do Embaú, região 1 deste estudo, é separada do oceano por um cordão arenoso holocênico e conectada por canais estuarinos à lagoa do Ribeirão (região 2). Esta lagoa é uma depressão paleolagunar quase totalmente preenchida por sedimentos areno-lamosos, ricos em matéria orgânica, além de ser um berçário natural para espécies de crustáceos e peixes e apresentar vegetação de mangue no seu entorno (PRUDÊNCIO, 2012).

O estuário médio (região 3) é composto de canais estuarinos meandrantes, devido às baixas declividades do relevo da planície costeira. Parte dos canais fluviais que drenam para o estuário foram modificados (retilinizados) e/ou drenados na década de 1970 para implantação e irrigação da rizicultura na região, o que alterou o fluxo de água e sedimentos da bacia hidrográfica (KNOLL, 2004; PRUDÊNCIO, 2012). O estuário médio conecta a laguna da Guarda do Embaú à região mais interna do estuário (região 4), a qual é caracterizada pelo predomínio da rizicultura intensiva no seu entorno. A agricultura, principalmente via rizicultura convencional irrigada entre os municípios de Palhoça e Paulo Lopes, ocupa aproximadamente 18 Km² da área da BHRM.

Existem poucos estudos que tratam da qualidade das águas do ELRM, porém alguns trabalhos já indicam impactos ambientais no sistema. Prudêncio et al. (2014) observaram que o potencial pesqueiro do ELRM vem diminuindo desde da década de 1970, em termos de biomassa e biodiversidade, sendo que 56% das espécies desapareceram no interior do estuário, 35% nas áreas mais próximas ao oceano e 10% das espécies de costão rochoso e de águas costeiras. Os autores indicaram que a redução do potencial pesqueiro pode estar conectada ao processo de eutrofização, assim como observado em outros sistemas (YAMAMOTO, 2008; NIXON, 1982; CLOERN, 2001; DUGDALE et al., 2013). Baptista & Soares (2011) observaram toxicidade por

pesticidas e agrotóxicos no estuário interno, indicando mortalidade de produtores primários e secundários e associando este efeito a rizicultura. Knoll (2004) encontrou alta concentração de matéria orgânica no sedimento nas regiões mais internas e próximas a atividade agrícola, associando a variabilidade natural do estuário e a entrada de matéria orgânica devido a atividade humana. Também já foram reportadas concentrações de oxigênio dissolvido abaixo do permitido pela resolução CONAMA N° 357/2005 para águas salobras, além de concentrações de sólidos dissolvidos totais, turbidez, N-amoniacal, nitrato, fósforo total, coliforme fecais termotolerantes e clorofila-*a* acima do permitido na coluna de água do estuário (PORTO BALEIA, 2014).

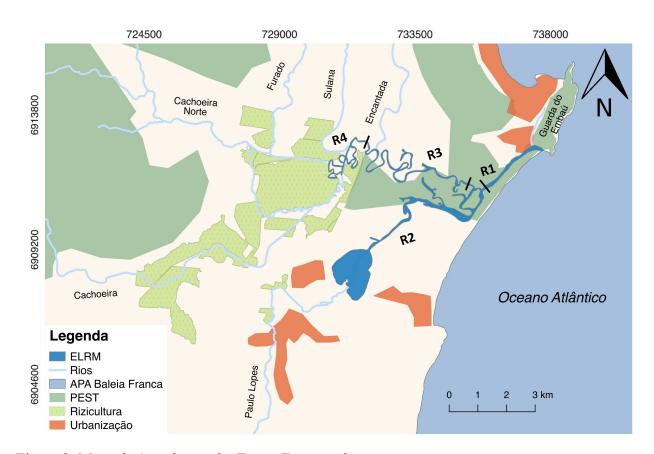


Figura 2. Mapa da área de estudo. Fonte: Este estudo.

## 3.2. ATIVIDADES DE CAMPO E ANÁLISES EM LABORTÓRIO

Foram realizadas sete amostragens ao longo do ELRM, as quais ocorreram em dezembro de 2010; janeiro, fevereiro, maio, setembro e dezembro de 2011 e agosto de 2012. Foram delimitadas quatro regiões de estudo, de acordo com as características do estuário, como descrito anteriormente. Em cada região, dois pontos amostrais foram selecionados aletoriamente para a coleta de água e sedimento, com o auxílio de uma embarcação motorizada. A profundidade local (metros) foi medida por um sensor ecobatímetro portátil (marca "Fish Finder", modelo Venterior). A zona eufótica (metros) foi calculada a partir da profundidade de desaparecimento do disco de Secchi, conforme descrito por Margalef (1983). A temperatura (°C) e salinidade (PSU) foram medidos *in situ* com um termosalinômetro YSI (modelo EC 300) e o oxigênio dissolvido (% saturação, mg.L<sup>-1</sup>) com um oxímetro YSI (modelo 55 – 50FT), estas 3 variáveis foram mensuradas a cada 0,5 metros ao longo da coluna de água. O Uso Aparente do Oxigênio (UAO) foi calculado conforme recomendações de Ito et al. (2004).

As águas de sub-superfície e fundo foram amostradas com garrafa de Van Dorn, provida de fechamento horizontal. O pH (pHmetro SCHOTT, modelo HANDYLAB 1) e a turbidez (NTU; turbidímetro portátil HACH COMPANY, modelo 2100P) foram registrados em campo por sensores pré-calibrados. As amostras de água foram acondicionadas em frascos de polietileno previamente lavados, sendo resfriados em caixa térmica com gelo e mantidos no escuro até o processamento das amostras em laboratório. Em cada ponto amostral, coletou-se uma alíquota do sedimento com auxílio de uma draga de Van Veen. A amostra foi estocada em saco plástico e mantida em caixa térmica até a chegada no laboratório, quando foi congelada até o momento da análise do teor de matéria orgânica (MOS), conforme descrito em Berner (1981).

Em laboratório, as amostras de água foram filtradas em microfiltros de fibra de vidro de 47mm (Whatman GF/F). Os filtros e as amostras de água foram estocados e congelados a -8°C até o momento da análise. O filtrado foi utilizado para a análise dos nutrientes inorgânicos dissolvido (nitrato+nitrito, N-amoniacal, ortofosfato e silicato), pelos métodos descritos em Grasshoff et al. (1999). Os filtros foram usados para a determinação da concentração de clorofila-a e feofitina-a de acordo com Strickland & Parsons (1972). As absorbâncias das amostras foram lidas em espectrofotômetro (modelo Hitachi U-2900, com sistema sipper). O Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) foi calculado pela soma das concentrações de nitrato+nitrito e N-

amoniacal. Foi assumido que a concentração total de ortofosfato é igual a concentração do Fosfato Inorgânico Dissolvido (PID). O índice vertical de estratificação para cada uma das variáveis foi estimado pela diferença entre os valores absolutos encontrados nas águas de fundo e de superfície.

## 3.3. MODELO BIOGEOQUÍMICO

Os dados deste estudo foram aplicados ao modelo biogeoquímico compilado por Gordon et al. (1996) para o projeto LOICZ (*Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone*) do IGBP (*The International Geosphere-Biosphere Programme*). O projeto LOICZ tem como objetivo avaliar a resposta dos ecossistemas costeiros às mudanças ambientais naturais e antrópicas. O modelo estima a capacidade do sistema em metabolizar e exportar nutrientes para a atmosfera e o oceano, com o objetivo de entender os fluxos biogeoquímicos do carbono, nitrogênio e fósforo (CNP) que ocorrem na interface continente-oceano (SMITH et al., 2003). A partir do balanço de massa também foi possível calcular as taxas de produção primária e mineralização líquida fitoplanctônica pelas relações estequiométricas do CNP (GORDON et al., 1996). A modelagem pode ser feita com séries de dados relativamente pequenas, o que facilitou a aplicação no presente estudo. O modelo tem como base a determinação matemática do balanço de massa de uma variável específica (e.g. PID e NID) em uma determinada área geográfica e período de tempo. Para isto, deve-se quantificar as entradas e saídas dos materiais (e.g. água, sal, nutrientes) no sistema em estudo.

Cada região do ELRM foi definida como uma caixa de uma camada (*one layer model*) para o modelo (Fig. 3), totalizando quatro caixas para o sistema. As médias aritméticas da salinidade (PSU) e das concentrações de nutrientes (mmol.m<sup>-3</sup>) das águas de superfície e fundo foram utilizadas para a construção do modelo de caixa (*budget model*). O estuário foi considerado como fisicamente homogêneo, mesmo apresentando estratificação física da coluna de água em algumas regiões e períodos do ano. Este procedimento é geralmente adotado em sistemas estuarinos rasos e que não apresentam um padrão definido quanto a estrutura física da coluna de água (BRANDINI, 2008). Para cada dia de coleta foi gerado um modelo de balanço de massa. A média aritmética de todas as coletas foi utilizada para avaliar o balanço total do estuário.

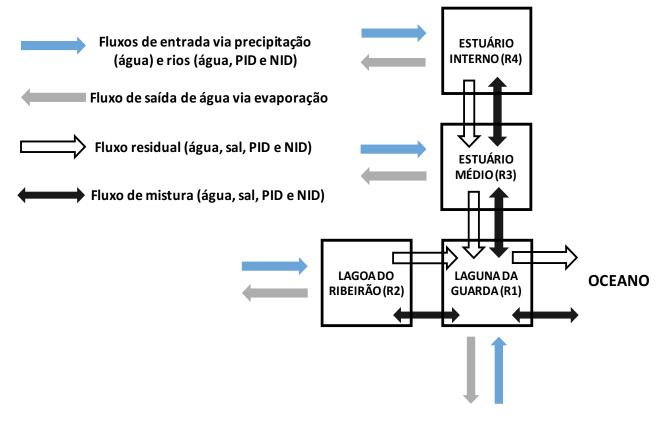


Figura 3. Diagrama do modelo de balanço de massa proposto por Gordon et al. (1996), adaptado para o ELRM. Fonte: Este estudo.

As concentrações de nutrientes proveniente das águas das quadras de arroz e dos principais rios (Guarda do Embaú, Paulo Lopes, Encantada, Sulana e Furado) que drenam para o ELRM foram mensuradas em duas coletas realizadas em janeiro e fevereiro de 2011. As águas dos rios Cachoeira e Cachoeira Norte foram amostradas em todas as campanhas. Os dados de salinidade, NID e PID do oceano adjacente foram cedidos de Fonseca et al. (em prep.), que trabalhou em área próxima. A área (m²) do espelho d'água de cada região do estuário, utilizadas para delimitar o tamanho das caixas do modelo, e das bacias de drenagem foram adquiridas pelo software ArcGIS 10.4.

Os dados de pluviosidade (mm.mês<sup>-1</sup>) e temperatura atmosférica (°C) foram calculados pela média aritmética das estações meteorológicas número 1500 e 1501, as quais se localizam próximas à região de estudo. Estes dados foram cedidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e pelo Centro de Informações Ambientais e Hidrometeorologia de Santa Catarina (CIRAM/EPAGRI). A evaporação (mm.mês<sup>-1</sup>) foi calculada a partir da temperatura atmosférica

(equação 1), conforme descrito por Miranda et al. (2002). Onde T é a média aritmética da temperatura do ar do mês analisado, expressa em graus Kelvin.

Evaporação = 
$$\left\{ (1, 0 \times 10^9) * \left[ exp\left(\frac{-4620}{T}\right) \right] \right\}$$
 (Eq. 1)

O escoamento superficial ( $V_Q$ ) da bacia hidrográfica foi calculado em m³.ano⁻¹, seguindo as recomendações de Schreiber (1904 apud DUPRA et al., 2000, Appendix III), exemplificada na equação 2.

$$\mathbf{V}_{\mathbf{Q}} = \left\{ \mathbf{A} * \left[ \exp\left(\frac{-\mathbf{E}\mathbf{v}}{\mathbf{P}}\right) \right] * \left[\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{D} * (2.74 * 10^{-6})} \right] \right\}$$
 (Eq. 2)

Onde **A** representa a área das bacias de drenagem em Km<sup>2</sup>, **Ev** é a evaporação acumulada mensal em milímetros, **P** é a precipitação acumulada mensal em milímetros e **D** é o número de dias do mês analisado. Por conversão simples é possível determinar a descarga fluvial em m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (MIRANDA et al., 2002). O ELRM foi modelado considerando que o mesmo se encontra na condição de equilíbrio dinâmico (*steady state*), para a estimativa do balanço dos materiais conservativos (água e sal) e não-conservativos (nutrientes).

No balanço de massa da água, as entradas via precipitação ( $V_P$ ) e escoamento dos rios ( $V_Q$ ) e a saída via evaporação ( $V_E$ ) foram consideradas a partir dos dados indicados acima. A diferença entre as entradas e saídas de água do sistema gera o volume residual ( $V_R$ ), o qual é negativo se o sistema ( $S_1$ ) exporta água para o sistema adjacente ( $S_2$ ). O termo  $\left(-\frac{V_1}{V_R}\right)$  é definido como o tempo residência hidráulico do sistema em dias, sendo  $V_1$  o volume ( $m^3$ ) do sistema em análise. Assim, o balanço de água pode ser descrito pela equação 3, onde o termo  $\left(\frac{dV_1}{dt}\right)$  representa a derivada temporal do volume de controle  $V_1$ , o qual foi considerado igual a zero, visto que o sistema se encontra na condição de equilíbrio dinâmico.  $V_{ENTRA}$  representa o volume total de água que entra no sistema e  $V_{SAI}$  representa o volume total de água que sai do sistema.

$$\frac{dV_1}{dt} = V_Q + V_P + V_{ENTRA} - V_E - V_{SAI}$$

$$V_{ENTRA} - V_{SAI} = -V_Q - V_P + V_E = V_R$$
 (Eq. 3)

No balanço de massa da água, o fluxo de entrada e saída de água causado pela maré não foi considerado, pois tende a ser nulo na escala diária, a qual é utilizada no modelo (GORDON et al., 1996). Porém, os fluxos de sal causados pela maré precisam ser quantificados, os quais foram calculados pela equação 4. Onde **SAL<sub>1</sub>** representa a salinidade do sistema de análise e **SAL<sub>2</sub>** a salinidade do sistema adjacente.

$$\left[\frac{d(V_1*S_1)}{dt}\right] = V_{ENTRA}*SAL_2 - V_{SAI}*SAL_1$$
 (Eq. 4)

A salinidade residual ( $S_R$ ) foi calculada pela média aritmética entre  $SAL_1$  e  $SAL_2$ . Já o fluxo residual salino entre os dois sistemas foi calculado por  $V_R*S_R$ , dado em  $Kg.dia^{-1}$ . O fluxo de mistura ( $V_X$ ) entre o sistema em análise e o adjacente foi calculado por  $\frac{(V_R*S_R)}{(SAL_2-SAL_1)}$ . As variáveis geradas no balanço de massa da água e do sal estão em unidade de volume por tempo ( $m^3.d^{-1}$ ). O tempo de residência total da água, em dias, é dado por  $\frac{V_1}{|V_R|+|V_X|}$ . Também é possível calcular o volume residual de um material dissolvido ( $V_RY_R$ ) em mol. $d^{-1}$ . O  $V_RY_R$  é dado por  $\frac{(V_R*Y_R)}{1000}$ , onde  $Y_R$  é a média aritmética da concentração do composto (e.g. PID e NID) nos sistemas  $S_1$  e  $S_2$ . O fluxo de mistura de ( $V_XY_R$ ) entre os sistemas é dado por  $\frac{(|V_X|*(Y_2-Y_1))}{1000}$ , em mol. $d^{-1}$ .

O balanço de massa do material não-conservativo (PID e NID) ou ΔY foi calculado pela equação 5, onde ΣV<sub>ENTRA</sub>Y<sub>ENTRA</sub> representa o somatório de todas as entradas de um material Y e ΣV<sub>SAI</sub>Y<sub>SAI</sub> representa o somatório de todas as saídas deste material Y em uma determinada caixa do modelo. O balanço de PID e NID foi considerado como não-conservativo pois, além das alterações devido aos processos físicos, estes compostos podem ser consumidos ou regenerados por processos biogeoquímicos de produção e mineralização da matéria orgânica, além das perdas e/ou ganhos pelos filtros geoquímicos (e.g. sorção, floculação e sedimentação) e influência antrópica (e.g. entradas via esgoto doméstico e agricultura). Todos estes processos podem alterar significativamente a concentração destes elementos dentro do sistema.

$$\Delta Y = -\Sigma V_{ENTRA} Y_{ENTRA} + \Sigma V_{SAI} Y_{SAI}$$
 (Eq. 5)

O  $\Delta Y$  foi estimado considerando as entradas e saídas de nutrientes causadas pela drenagem continental e pelos fluxos residuais e de mistura entre as regiões do estuário e o oceano adjacente. O  $\Delta Y$  positivo indica que o sistema é fonte de nutrientes. Já um valor negativo de  $\Delta Y$  identifica o sistema como sumidouro. O  $\Delta Y$  é medido em unidade de matéria por tempo (mol.d<sup>-1</sup>) e também pode ser expresso em unidade de área (mol.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>).

Para estimar o metabolismo líquido do ecossistema foi utilizada a razão estequiométrica de Redfield (1934), caracterizada para o fitoplâncton marinho. Este autor demostrou que a relação molar do CNP, no processo de formação da matéria orgânica, é similar nos ecossistemas costeiros. Considerando que a base da produção primária do estuário é a fitoplanctônica, a relação de Redfield (1934) pode ser descrita pela equação 6. Onde da esquerda para a direita está definida a produção (**p**) da matéria orgânica e, no sentido inverso, a mineralização (**r**).

$$106CO_2 + 16H^+ + 16NO_3^- + H_3PO_4 + 122H_2O \Leftrightarrow (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2$$
 (Eq. 6)

O balanço não conservativo do PID é o que melhor estima o metabolismo líquido (**p-r**) do ecossistema via relação estequiométrica de Redfield (1934), visto que o ciclo do fósforo não possui fase gasosa e é menos complexo que o do nitrogênio. Por este motivo, o resultado do balanço de massa do PID é utilizado no cálculo das taxas de produção e respiração fitoplanctônica. Ou seja, com base no balanço deste composto é possível inferir, teoricamente, o restante da equação 6. Para estimar o metabolismo líquido (**p-r**) foi utilizado a equação 7.

$$\Delta CID = (p - r) = -\Delta Y(PID)*(C:P)_{part}$$
 (Eq. 7)

Onde **ΔCID** (variação do carbono inorgânico dissolvido) é interpretado como uma medida teórica do metabolismo líquido do estuário, o qual é determinado pelo produto entre **-ΔY(PID)** e a razão estequiométrica de Redfield (**106C:1P**). Um sistema autotrófico terá um valor positivo para o **ΔCID**, caracterizando-se como produtor primário da matéria orgânica e sorvedouro de CO<sub>2</sub>. Já um valor negativo representa um sistema predominantemente heterotrófico e é interpretado como um sistema produtor de CO<sub>2</sub> via respiração fitoplanctônica. O LOICZ

considera que todo o PID disponível no sistema é consumido pela produção primária, o que pode gerar uma subestimação ou superestimação do metabolismo, caso processos biogeoquímicos, como adsorção/dessorção de PID ao sedimento, ocorram significativamente (XU et al., 2013; 2015). Os valores do metabolismo foram gerados em molC.d<sup>-1</sup> e molC.m<sup>2</sup>.d<sup>-1</sup>. Para estimar o metabolismo líquido da macrófita *Eichhornia crassipes*, o modelo foi ajustado pela razão estequiométrica de 288C:10N:1P, retirada de Esteves (1982).

A partir da relação estequiométrica de Redfield também é possível determinar o balanço de NID esperado (ΔN<sub>ESP</sub>) no sistema, ou seja, o quanto de NID é necessário para atender a demanda da produção primária fitoplanctônica ou o quanto é liberado pela mineralização desta matéria orgânica. ΔN<sub>ESP</sub> é calculado por ΔY(PID)\*(N:P)<sub>part</sub>, onde (N:P)<sub>part</sub> é 16N:1P. Também é possível ter uma estimativa dos processos de fixação líquida e denitrificação de N<sub>2</sub> (N<sub>FIX</sub>-N<sub>DENIT</sub>) a partir do valor de ΔN<sub>ESP</sub> e do ΔN<sub>OBS</sub> (balanço de massa do NID observado no sistema, calculado pela equação 5). Assim ao subtrair ΔN<sub>OBS</sub> - ΔN<sub>ESP</sub>, é possível encontrar o valor de N<sub>FIX</sub>-N<sub>DENIT</sub>. Valores positivos caracterizam o sistema como potencial fixador N<sub>2</sub>, já valores negativos caracterizam o sistema como sumidouro de N<sub>2</sub> para a atmosfera via denitrificação.

## 3.4. ÍNDICE TRÓFICO

O TRIX (*trophic index*) é um índice multimétrico usado para caracterizar o estado trófico de ecossistemas costeiros (KITSIOU; KARYDIS, 2011). Este índice foi elaborado por Vollenweider et al. (1998) e trata de uma combinação linear de quatro variáveis associadas ao estado trófico do sistema: clorofila-a (mg.m<sup>-3</sup>), NID (mg.m<sup>-3</sup>), PID (mg.m<sup>-3</sup>) e oxigênio dissolvido (%). O valor usado para o oxigênio deriva da seguinte fórmula: **aD%OD** = |**100%** - (**saturação de oxigênio medida em campo**)|, ou seja, o módulo do desvio de 100% da saturação do oxigênio. O índice varia de 0 a 10, cobrindo um espectro de condições ultra-oligotróficas (0-2), oligotróficas (2-4), mesotróficas (4-6), eutróficas (6-8) e hipertróficas (8-10). O TRIX foi calculado pela equação 8.

$$TRIX = \left[\frac{Log10 (Clorofila*NID*PID*aD\%0D) - (k)}{m}\right]$$
 (Eq. 8)

Onde, o termo " $\mathbf{k}$ " é o somatório do limite mínimo do Log10 de todas as variáveis, ou seja, esta variável determina a correção logarítmica dos limites inferiores ( $\Sigma$ Log10Min). E o termo " $\mathbf{m}$ " é o fator escalar derivado da padronização das 4 variáveis, fixando um número de 10 classes na escala do TRIX através da diferença entre os limites superiores e inferiores de cada parâmetro, ou seja,  $\mathbf{m} = [\Sigma \text{Log10Max} - \Sigma \text{Log10Min})*(0,1)]$ .

## 3.5. TRATAMENTO DOS DADOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Aplicou-se a análise de variância (ANOVA) *one-way* e o teste *pos-hoc* de Tukey HSD, gerado pelo software Statistica 8.0, para averiguar se há diferenças significativas (*p*<0,05 ou 5%) de uma variável entre as regiões (1,2,3,4) e profundidades (superfície e fundo) do ELRM. Os testes de Cochran C, de Hartley e de Bartlett foram aplicados para testar o princípio da homocedasticidade das variâncias (CLARKE & WARWICK, 2001). A análise de correlação simples de Pearson foi utilizada para verificar se há correlação significativa (*p*<0,05 ou 5%) entre as variáveis analisadas neste estudo em escala temporal (entre os dias de coleta) e espacial (regiões e profundidades da coluna de água). A análise multivariada dos componentes principais (PCA) foi utilizada para avaliar as tendências do ELRM e seus principais descritores ambientais, utilizando o software MVSP (*Multivariate Statistical Package*) 3.2. A análise de escalonamento multidimensional (MDS), gerada pelo pacote estatístico do software PRIMER (*Plymouth Routine in Multivariate Ecological Research*) 6, foi utilizada para investigar as distribuição e agrupamentos das regiões e profundidades do sistema. A análise de similaridade (ANOSIM) unifatorial foi utilizada para averiguar se há diferenças significativas (*p*<0,05 ou 5%) entre os agrupamentos.

#### 4. RESULTADOS

## 4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os dados meteorológicos apresentaram características esperadas para a região subtropical do sul do Brasil (Tab. 1). Os maiores volumes de chuvas foram observados nas coletas de janeiro, fevereiro, setembro e dezembro de 2011, caracterizando um "período chuvoso". Nestes meses o volume de pluviosidade foi maior que a normal climatológica (1961-1990) (anexo 3), já nas demais coletas o volume de chuvas foi menor ou próximo a normal climatológica, caracterizando um "período seco". Os ventos do quadrante norte predominaram nos dias de coleta, embora a maior velocidade (5,8 m.s<sup>-1</sup>) ocorreu em maio sob ventos do quadrante sul. O tempo de residência hidráulico do estuário foi de 30±10 dias, porém as trocas com a maré reduziram o tempo de troca da água para 11±5 dias. O tempo de residência da região 2 foi o maior (p=0,0001) do sistema, podendo chegar a 16 dias. Já a região 1 apresentou os menores valores, sendo a única região a apresentar o tempo de residência na escala horária (8±3 horas).

Tabela 1. Dados meteorológicos. Fonte: EPAGRI-Florianópolis/SC.

| Coletas    | Precipitação<br>no Dia (mm) | Precipitação<br>Acumulada 30<br>dias (mm) | Evaporação<br>Média 30<br>Dias (mm) | Temperatura Atmosférica Média 30 Dias (°C) | Velocidade<br>(m.s <sup>-1</sup> ) e<br>Direção do<br>Vento no Dia |
|------------|-----------------------------|---|-------------------------------------|--|--|
| 11.12.2010 | 0.1                         | 150.7                                     | 53.1                                | 21.6                                       | 4.2 SE   |
| 29.01.2011 | 0.9                         | 204.6                                     | 66.4                                | 24.7                                       | 3.0 N  |
| 23.02.2011 | 14.1                        | 128.3                                     | 64.7                                | 25.0                                       | 1.5 N  |
| 26.05.2011 | 0.0                         | 114.6                                     | 31.7                                | 19.5                                       | 5.8 S  |
| 23.09.2011 | 0.0                         | 282.0                                     | 18.9                                | 16.4                                       | 3.1 N  |
| 16.12.2011 | 0.6                         | 152.2                                     | 48.8                                | 21.0                                       | 3.0 SE   |
| 07.08.2012 | 0.0                         | 160.4                                     | 34.0                                | 15.7                                       | 2.1 N  |

O estuário apresenta maiores profundidades à medida que se afasta do oceano (Tab. 2). A região 4 (5,8±2,5 metros) é a mais profunda e difere (p=0,05) das demais. A estratificação térmica da coluna de água foi associada (p=0,05; r 0,44) com a profundidade local, com temperaturas decrescendo da superfície para a água de fundo. A estratificação térmica da região 4 foi a maior do sistema e diferiu (p=0,001) das demais. No entanto, não foi observado diferenças significativas da temperatura absoluta entre as profundidades e regiões amostradas. A temperatura média do estuário foi de 21,1±3,4 °C, apresentando uma variação de 15,6 °C a 29,7 °C. A profundidade da zona eufótica alcançou o sedimento de todas as regiões, com exceção da região 4, na qual a zona eufótica (3,0±2,4 metros) penetrou até aproximadamente metade da coluna de água (5,8±2,5 metros). A zona eufótica apresentou (p=0,05) valores máximos em períodos de alta salinidade (r 0,46) e velocidade dos ventos (r 0,34) e se correlacionou inversamente com o volume de chuva (r -0,31), temperatura (r -0,31) e turbidez (r -0,69).

Tabela 2. Área, profundidade local e da zona eufótica, volume e tempo de residência das águas. Fonte: Este estudo.

|          | Área do Espelho<br>de Água (Km²) | Profundidade<br>(metros) | Profundidade da Zona<br>Eufótica (metros) | Volume<br>(Km³) | Tempo de<br>Residência<br>da Água (dias) |
|----------|----------------------------------|--------------------------|---|-----------------|--|
| Região 1 | 0,3                              | 2,7±1,2                  | 3,4±1,0                                   | 0,9±0,4         | 0,3±0,1                                  |
| Região 2 | 2,7                              | 1,8±0,7                  | 1,7±1,1                                   | 4,8±0,8         | 7,4±4,5                                  |
| Região 3 | 0,4                              | 4,3±1,1                  | 3,8±1,5                                   | 1,9±0,3         | 1,3±0,7                                  |
| Região 4 | 0,7                              | 5,8±2,5                  | 3,0±1,3                                   | 4,1±0,9         | 2,3±1,3                                  |
| ELRM     | 4,2                              | 3,4±2,1                  | 2,8±1,4                                   | 11,8±2,4        | 11,3±5,4                                 |

O estuário caracterizou-se por um balanço de água positivo, onde a entrada de água doce superou a perda pela evaporação. Os rios determinaram as entradas de água doce para o estuário, sendo o rio Cachoeira Norte (4,8±2,4 m³.s¹) o principal tributário (p=0,05), seguido do rio Paulo Lopes (2,9±1,4 m³.s¹). A região 4 foi a que recebeu (p=0,0001) o maior aporte fluvial (Fig. 4b), cerca de 71% do volume da drenagem continental. Esta região possui 5 tributários, já as demais regiões possuem apenas 1 afluente majoritário cada. A salinidade variou de 0 a 35 PSU, de

acordo (p=0,05) com a vazão dos rios (r -0,38), o volume de chuvas (r -0,43) e a velocidade do vento (r 0,50). O estuário apresentou forte estratificação salina (>10) em 43% das amostragens e as águas de superfície e fundo do estuário diferiram (p=0,0001), em média, quanto a salinidade. A estratificação salina foi mínima (p=0,05) durante alta precipitação (r -0,42) e máxima durante maiores velocidades do vento (r 0,39). O pH das regiões mais internas (3 e 4) foi menor (p=0,01) que o das mais externas (1 e 2) durante todo o período amostrado. O pH se correlacionou (p=0,05) com a temperatura (r -0,30), salinidade (r 0,42), velocidade do vento (r 0,22) e volume de chuva (r -0,30).

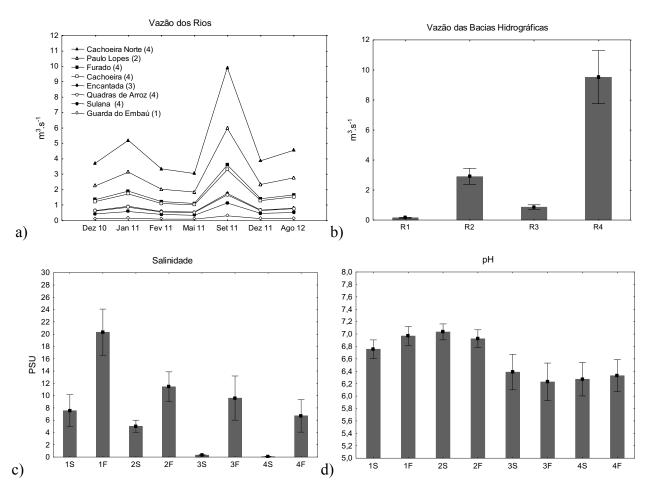
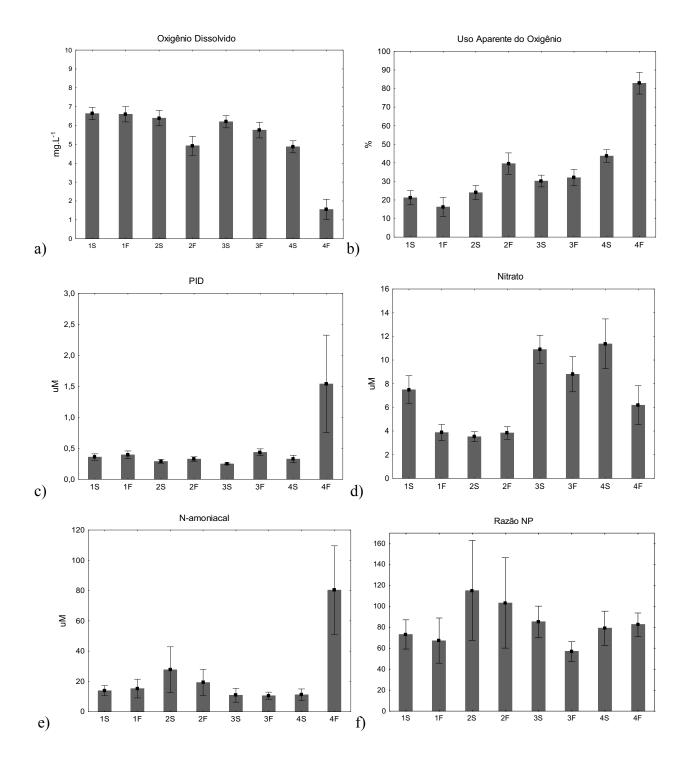
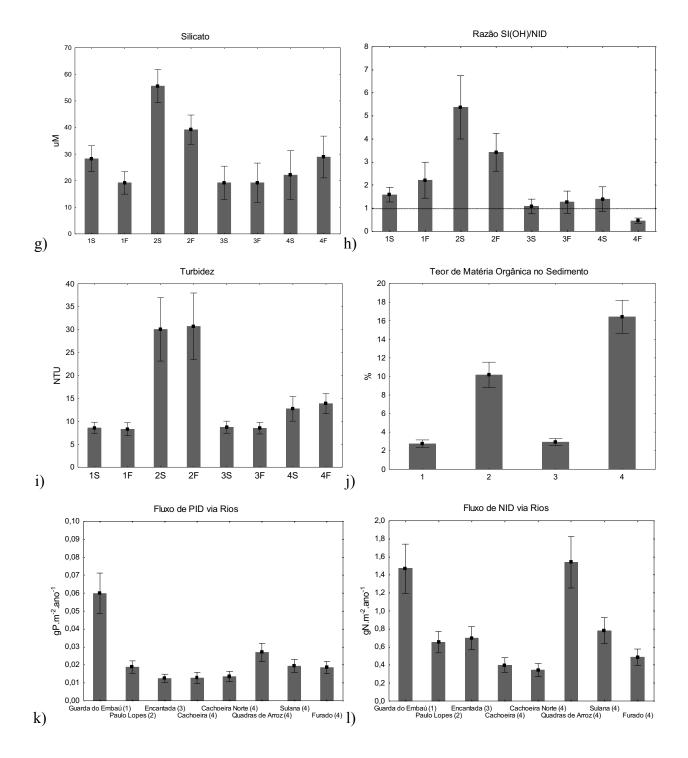


Figura 4. Média e erro padrão da a) Vazão dos rios e das quadras de arroz; b) Vazão para cada região do estuário; c) Salinidade e d) pH. Águas de Superfície e Fundo e regiões (1,2,3,4) durante todo o período amostrado.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

O ELRM se apresentou óxico (5,0±2,2 mg.L<sup>-1</sup>) e com baixas concentrações nutrientes em quase todo o sistema ao longo das amostragens. Condições de hipoxia e anoxia foram observadas a partir de 2,0±1,1 metros de profundidade da região 4, a qual diferiu das demais (p=0,0001) quanto ao oxigênio dissolvido. O UAO também indicou que esta região difere (p=0,00001) das demais e se correlacionou (p=0,05) com a salinidade (r -0,67). A maior porcentagem de MOS foi encontrada na região 4 (16,4±1,0%), a qual diferiu (p=0,05) da região 2 (7,7±1,8%) e 1 e 3 (2,8±0,8%). O PID apresentou concentrações máximas no fundo da região 4 (1,5±2,9 μM) sob condições (p=0,05) de estratificação óxica (r 0,58), de pH (r 0,53), alto tempo de residência da água (r 0,86) e alto teor MOS (r 0,42). O NID foi composto predominantemente por N-amoniacal (61±25%). A água de fundo da região 4 também foi a grande fonte de N-amoniacal (80±109 μΜ) para o sistema, diferindo (p=0,05) das demais, com exceção das águas de superfície da região 2 (28±57 μM). As maiores concentrações de nitrato foram encontradas nas águas de superfície  $(8,3\pm4,6 \mu\text{M})$  do estuário, as quais diferiram (p=0,01) das águas de fundo  $(5,7\pm4,1 \mu\text{M})$ . As altas concentrações de NID refletiram na razão NP (83±66), indicando que a produção primária do sistema é limitada pelo fósforo. A região 4 recebeu o maior fluxo de PID (p=0,01) e NID (p=0,05) via drenagem continental, também diferindo das demais. O rio da Guarda do Embaú apresentou a maior (p=0,01) contribuição de PID (0,06±0,03 gP.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup>) dentre os tributários da BHRM. Os maiores (p=0,05) valores de NID (1,54±0,76 gN.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup>), provenientes da drenagem continental, foram observados nas quadras de arroz, com exceção do rio da Guarda do Embaú (1,47±0,72 gN.m<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup>). O ELRM se comportou como fonte de PID e NID, exportando nutrientes para o oceano a uma taxa de 5±3 tonP.ano<sup>-1</sup> e 62±37 tonN.ano<sup>-1</sup>, respectivamente. O silicato apresentou máximos (p=0,05) na região 2 (48±23 μM) e se correlacionou (p=0,05) com o tempo de residência da água (r 0,52) e a salinidade (r 0,30). A turbidez apresentou um padrão semelhante ao do silicato, com máximos (p=0,05) na região 2 (30±26 NTU) e se correlacionando (p=0,05) e a salinidade (r -0,30) e volume de precipitação (r 0,28). A razão silicato/NID foi próxima a 1 (1,8±1,5).





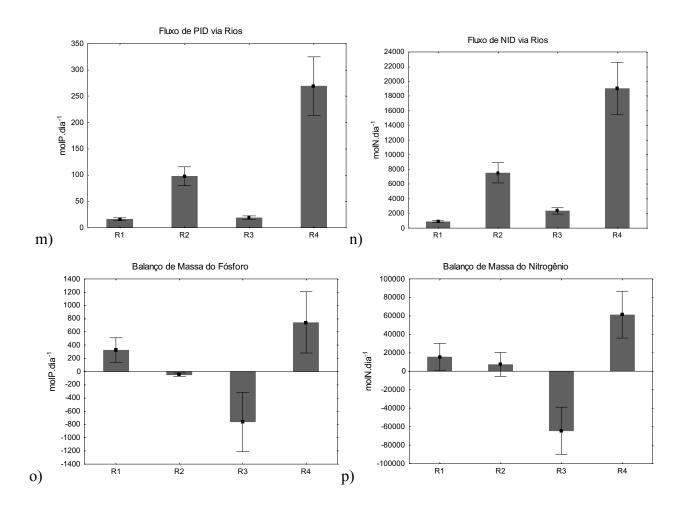
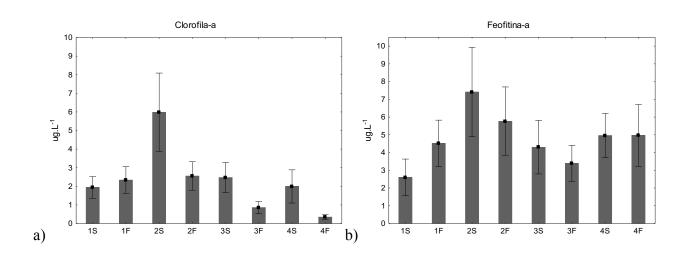


Figura 5. Média e erro padrão do a) Oxigênio Dissolvido; b) Uso Aparente do Oxigênio; c) PID; d) Nitrato; e) N-amoniacal; f) Razão NP; g) Silicato; h) Razão Silicato/NID; i) Turbidez; j) Teor de MOS; k) Fluxo de PID via Rios; l) Fluxo de NID via Rios; m) Fluxo de PID via Rios por Região; n) Fluxo de NID via Rios por Região; o) Balanço de Massa do Fósforo e p) Balanço de Massa do Nitrogênio. Águas de Superfície e Fundo e regiões (1,2,3,4) durante todo o período amostrado.

# 4.4. CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA

A clorofila-*a* (6,0±7,9 μg.L<sup>-1</sup>) e a feofitina-*a* (7,4±9,4 μg.L<sup>-1</sup>) apresentaram valores máximos nas águas de superfície da região 2. O metabolismo líquido do estuário variou de heterotrófico (-248 mmolC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>) a autotrófico (279 mmolC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>), com média de -32±166 mmolC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>. A produção primária fitoplanctônica foi maior do que a mineralização na região 2 e 3, já nas regiões 1 e 4 a respiração foi maior, em média. Sendo que a região 3 diferiu (p=0,05) da região 4. O fluxo autóctone de PID foi a variável que melhor se correlacionou (p=0,05) com as variações das taxas metabólicas (r 0,73) do ELRM e apresentou valores máximos (p=0,05) durante alto tempo de residência da água (r 0,40) e baixa descarga fluvial (r 0,77). Demais correlações entre as variáveis ambientais e o metabolismo do ELRM estão apresentadas na figura 11. Os processos de denitrificação se sobrepuseram aos de fixação de N a uma taxa de -14±130 mmolN.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>. Foi observado (p=0,05) que quanto maior o tempo de residência da água, maiores as taxas de fixação de N (r 0,96). A região 3, que apresentou as maiores taxas de denitrificação (-117±100 mmolN.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>), diferiu (p=0,005) da região 4, onde foi observado as maiores taxas de fixação de N (69±62 mmolN.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>).



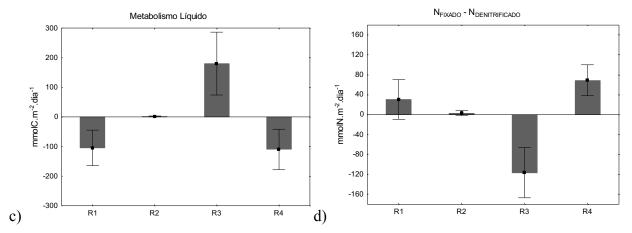


Figura 6. Média e erro padrão da a) Clorofila-*a*; b) Feofitina-*a*; c) Metabolismo Líquido, valores positivos representam produção maior que a respiração, já valores negativos representam o oposto e d) Taxas de N fixado e denitrificado, valores positivos indicam fixação de N<sub>2</sub>, já valores negativos representam denitrificação de N<sub>2</sub> para a atmosfera. Águas de Superfície e Fundo e regiões (1,2,3,4) durante todo o período amostrado.

## 4.5. ÍNDICE TRÓFICO

O estado trófico do ELRM variou de mesotrófico a eutrófico em 86% das amostragens (Tab. 3). O volume de chuva (r -0,96) e teor de MOS (r 0,83) foram as variáveis que melhor se associaram (p=0,05) com o TRIX. O maior grau de trofia foi observado (p=0,05) nas regiões de menor salinidade (r -0,30) e zona eufótica (r -0,32). Em fevereiro de 2011 foram obtidos valores oligotróficos devido aos altos volumes de precipitação que ocorreram no dia da coleta (14 mm). O maior estado trófico foi o da região 4 (6,7±2,1) e também foi observado correlação (p=0,05; r 0,78) entre a estratificação salina desta região e o TRIX, ou seja, quanto mais estratificada é a coluna de água, maior é o estado trófico. O segundo maior valor foi observado na região 2 (6,3±1,0). Esta região e a 4 foram as únicas a apresentar condições eutróficas em algum momento deste estudo. Já as regiões 1 e 3 apresentaram valores predominantemente mesotróficos. Dentre as 4 variáveis utilizadas no cálculo do TRIX, o UAO (r 0,51) foi o que melhor (p=0,05) explicou a distribuição dos dados, seguindo do NID (r 0,47), PID (r 0,36) e clorofila-*a* (r 0,35). Demais correlações de outros parâmetros diretamente e indiretamente relacionados ao estado trófico do sistema estão apresentados na figura 11.

Tabela 3. Dados do TRIX por dia de coleta (n=16) e total (n=112). Fonte: Este estudo.

|      | Dez-10 | Jan-11 | Fev-11 | Maio-11 | Set-11 | Dez-11 | Ago-12 | TOTAL |
|------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|-------|
| R1   | 3,6    | 5,3    | 2,8    | 3,3     | 3,7    | 4,4    | 4,4    | 5,7   |
| R2   | 3,7    | 6,4    | 3,5    | 4,9     | 5,6    | 4,8    | 5,0    | 6,3   |
| R3   | 4,6    | 2,8    | 0,3    | 4,8     | 4,0    | 4,5    | 5,5    | 5,7   |
| R4   | 7,3    | 3,7    | 1,4    | 6,5     | 4,3    | 6,1    | 6,3    | 6,7   |
| ELRM | 5,4    | 5,2    | 3,2    | 5,8     | 5,4    | 5,5    | 6,1    | 6,3   |

## Legenda:

| Ultra-oligotrófico (0-2) | Oligotrófico (2-4) | Mesotrófico (4-6) | Eutrófico (6-8) |
|--------------------------|--------------------|-------------------|-----------------|

## 4.6. ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

A análise multivariada das componentes principais (PCA) foi aplicada para averiguar as tendências espaciais e temporais das amostras. Na figura 7 é possível observar dois agrupamentos distintos ao longo do eixo 1, o qual explica 30% da variabilidade dos dados. Na parte negativa deste eixo estão as amostras das regiões 1 e 3, que se correlacionaram positivamente com o oxigênio dissolvido (r 0,41). Já na parte positiva do eixo 2 estão as amostras das regiões 2 e 4, que se correlacionaram positivamente com o tempo de residência da água, turbidez, PID, N-amoniacal, clorofila-a, feofitina-a, TRIX e teor de MOS. Sendo que a MOS (r 0,51), o N-amoniacal (r 0,40) e o tempo de residência da água (r 0,32) foram as variáveis que melhor explicaram a distribuição das variáveis na parte positiva do eixo 1. A ANOSIM confirma as diferenças (R=0,53; p=0,001) entre todas as regiões do estuário durante todo o período amostrado, exceto entre as regiões 1 e 3.

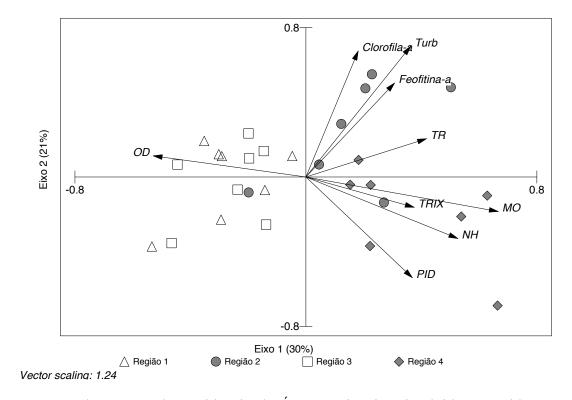


Figura 7. PCA do Tempo de Residência da Água, Oxigênio Dissolvido, Turbidez, PID, Namoniacal (NH), Clorofila-a, Feofitina-a, Teor de Matéria Orgânica no Sedimento e do Índice Trófico (TRIX) durante todo o período amostrado (n=28). Detalhe para a separação entre as regiões com condições eutróficas (2,4) e mesotróficas (1,3).

A região 4 apresentou estratificação física, química e biológica. O eixo 1 é o que melhor explica separação entre as amostras de superfície e de fundo (Fig. 8). As amostras de superfície se correlacionaram (p=0,05) com os maiores valores de oxigênio dissolvido (r 0,39), temperatura (r 0,26), nitrato (r 0,24) e clorofila-*a* (r 0,24). Já as amostras de fundo se correlacionaram com os maiores valores de salinidade (r 0,42), silicato (r 0,37), PID (r 0,39) e N-amoniacal (r 0,45). As amostras de fundo que estão na parte negativa do eixo 1 são de períodos de maior pluviosidade e coluna de água homogênea (0 PSU). A ANOSIM confirma (p = 0,001; R = 0,36) as diferenças das amostras de superfície e fundo na região 4.

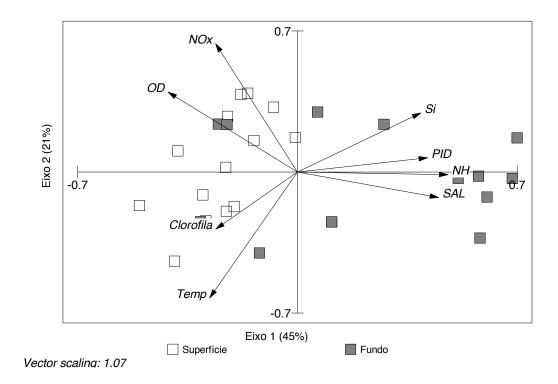


Figura 8. PCA das variáveis físicas (Salinidade e Temperatura), físico-químicas (Oxigênio Dissolvido), químicas (PID, Silicato, N-amoniacal (NH) e nitrato (NOx)) e biológicas (Clorofila) da região 4 durante todo o período amostrado. Detalhe para o agrupamento das águas de superfície e de fundo.

O PCA dos principais tributários que drenam para a BHRM apresentou uma porcentagem de variância total de 72%, sendo 47% para o eixo 1 e 25% para o eixo 2 (Fig. 9). A vazão dos rios foi a variável que melhor se correlacionou (r 0,51) com eixo 1, sendo que os rios com os menores valores de vazão (parte negativa do eixo 1) se correlacionaram com os maiores valores de silicato (r 0,42), N-amoniacal (r 0,50), PID (r 0,45) e feofitina-*a* (r 0,16). Já na parte positiva do eixo 1, a clorofila-*a* se correlacionou com a vazão (r 0,51). No eixo 2, o nitrato foi a variável que melhor separou os dados (r 0,68).

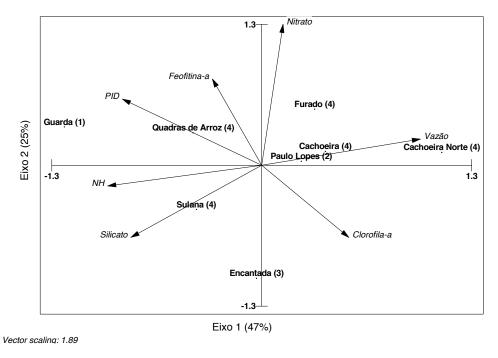


Figura 9. PCA das variáveis físicas (Vazão), químicas (PID, N-amoniacal (NH), Nitrato e Silicato) e biológicas (Clorofila-a e Feofitina-a) dos principais tributários da BHRM. Entre parênteses está indicado a região do estuário para qual o rio é drenado.

Ao avaliar a tendência temporal dos dados deste estudo (Fig. 10), foi possível distinguir dois agrupamentos de acordo com o regime de chuvas (r -0,30) e velocidade dos ventos (r 0,31). Na parte negativa do eixo 1 encontram-se as amostras do período de maior pluviosidade e menor atuação de ventos. Os vetores correspondentes as variáveis de temperatura, turbidez, clorofila-*a*, feofitina-*a* e nitrato se correlacionaram positivamente com as amostras desse agrupamento. Já na parte positiva do eixo 1 encontram-se as amostras que receberam menor aporte de chuvas e maior atuação de ventos do quadrante sul, as quais se caracterizaram pela alta concentração de PID, N-amoniacal, pH e salinidade. O PCA da figura 10 explicou apenas 39% da variabilidade dos dados (n=112), indicando que o ELRM é um ambiente altamente dinâmico e que o número de amostragens deste estudo pode ter sido baixo para explicar detalhadamente as variações espaçotemporais que ocorrem neste sistema. No entanto, a ANOSIM diferiu (p=0,001; R = 0,25) os períodos seco e chuvoso.

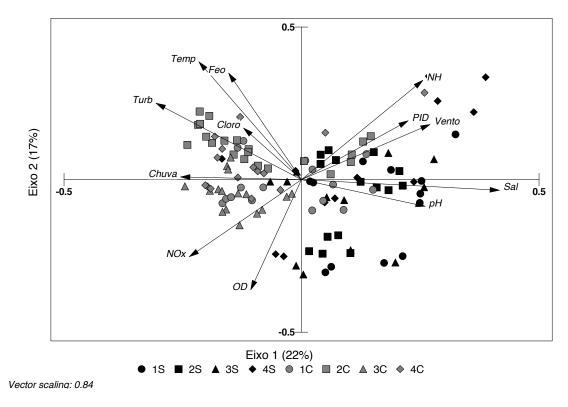


Figura 10. PCA das variáveis físicas (**Sal**inidade, **Temp**eratura, **Chuva**, **Vento**), químicas (**O**xigênio **D**issolvido, **pH**, **Turb**idez, **PID**, nitrato (**NOx**), N-amoniacal (**NH**)) e biológicas (**Cloro**fila-*a* e **Feo**fitina-*a*) de todas as regiões (**1**,**2**,**3**,**4**) e períodos (**S**eco e **C**huvoso) amostrados.

A partir das correlações entre as variáveis deste estudo, foi construído um diagrama que ilustra o efeito dos parâmetros físicos e químicos no estado trófico e o metabolismo líquido do sistema (Fig. 11). Além destas, o teor de MOS também se correlacionou (p=0,05) com o volume de precipitação (r -0,88), UAO (r 0,69), PID (r 0,42), N-amoniacal (r 0,43), profundidade local (r 0,53) e fluxo de PID (r 0,80) e NID (r 0,82) via rios. A profundidade se correlacionou (p=0,05) com o UAO (r 0,52). O vento com a estratificação óxica (p=0,05; r 0,52). Já o silicato se correlacionou (p=0,05) com o TRIX (r -0,47) e o metabolismo (r -0,90).

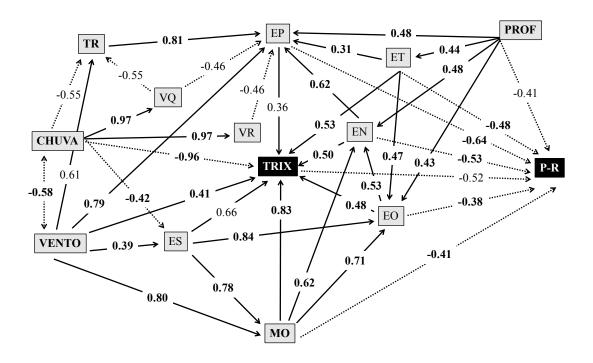


Figura 11. Diagrama de correlação de Pearson dos parâmetros diretamente e indiretamente relacionados ao estado trófico e o metabolismo líquido do ELRM. Correlações significativas (p<0,05) estão em negrito. Linha cheia representa correlações positivas e linha pontilhada as correlações negativas. CHUVA volume acumulação de precipitação, VENTO velocidade do vento, TR tempo de residência da água, VQ vazão dos rios, VR vazão do estuário, PROF profundidade local, ES estratificação salina, ET estratificação térmica, EO estratificação óxica, EN estratificação de N-amoniacal, EP estratificação de PID, MO matéria orgânica no sedimento, TRIX índice trófico, P-R metabolismo líquido (produção-respiração). Adaptado de Tonetta et al. (2017).

#### 5. DISCUSSÃO

O ELRM está localizado em uma região de convergência de massas de ar e correntes oceânicas (PIOLA et al., 2000; KLEIN, 1997). As chuvas são bem distribuídas ao longo do ano, porém são mais frequentes durante o outono-inverno e mais intensas durante a primavera-verão (KLEIN, 1997). Os ventos do quadrante norte predominam na região, já os do quadrante sul são os mais intensos e estão associados aos eventos de maré meteorológica no sul do Brasil (PARISE et al., 2009). Abreu et al. (2010) observaram aumento da estratificação salina e do tempo de residência das águas do estuário da Lagoa dos Patos (Rio Grande, Brasil) durante a passagem de frentes frias. Este mesmo padrão foi observado no ELRM, sendo que a entrada de água costeira induziu a estratificação física e química da coluna da água, favorecendo eventos de anoxia na água de fundo e elevando o estado trófico do sistema. Por outro lado, chuvas intensas favoreceram a homogeneização da coluna da água, com elevado transporte de nutrientes e matéria orgânica para o oceano adjacente, diminuindo o estado trófico do ELRM.

Bacias hidrográficas eutrofizadas são as principais fontes de NID para os oceanos (MALONE et al., 2016), sendo que na plataforma central rasa de Santa Catarina (PCR-SC) a produção primária é limitada por NID (SIMONASSI et al., 2010). O ELRM, caracterizado como eutrofizado, exportou 0,22±0,12 tonN.dia<sup>-1</sup> sob alta pluviosidade para a PCR-SC, o que pode favorecer a proliferação de algas tóxicas (e.g. maré vermelha) na região, como já indicado por diversos autores (FERNANDES & BRANDINI, 2010; PROENÇA, 2004; OMACHI et al., 2007). O volume de precipitação anual médio no litoral do sul do Brasil vem aumentando ao longo dos últimos 50 anos (VANHONI; MENDONÇA, 2012; CAMPOS et al., 2006), o que vai influenciar no pulso de exportação de materiais na interface continente-oceano, diminuindo a eutrofização dos estuários, porém aumentando a carga de nutrientes para o mar adjacente e a ocorrência de floração de algas tóxicas, assim como observado em outros sistemas (LACERDA et al., 2012; BRICKER at al., 2008; STRUYF et al., 2004; ANDERSON et al., 2008).

Estuários eutrofizados produzem e retêm alta carga de matéria orgânica, o que aumenta os processos de decomposição bacteriana e formação regiões hipóxicas e/ou anóxicas (WETZ et al., 2016; DIAZ & ROSENBERG, 2008). A geomorfologia e a proximidade com as áreas agrícolas e urbanizadas foram determinantes para o estado trófico do ELRM. O estuário interno, adjacente a rizicultura, e a lagoa do Ribeirão, a jusante da cidade de Paulo Lopes (SC), receberam a maior

carga de nutrientes via drenagem continental e apresentaram a maior concentração de MOS. O fundo do estuário interno se caracterizou como sítio deposicional da matéria autóctone e alóctone, a qual é mineralizada e convertida em formas regeneradas de nutrientes. As altas profundidades (acima de 6 metros) potencializaram o desenvolvimento de estratificação física, química e biológica, resultando na hipereutrofização. A estratificação térmica e óxica desta região não foi rompida durante todo o período amostrado, já a estratificação salina foi quebrada em períodos de alta pluviosidade. Estas características favorecem a formação de zonas mortas em ecossistemas costeiros, visto que o oxigênio dissolvido é utilizado como principal aceptor de elétrons no processo de decomposição da matéria orgânica, seguido do nitrato (RABALAIS et al., 2009; GLIBERT et al., 2005; CAFFREY & MURRELL, 2016).

A zona morta do ELRM apresentou um volume médio de 2,5 Km³, ou seja, 63% do volume de água do estuário interno (região 4) ou 21% do volume total do estuário estavam sob condições hipóxicas e/ou anóxicas. O processo de eutrofização tende a aumentar o tamanho e duração das zonas mortas, principalmente em regiões onde não há legislação e fiscalização ambiental eficientes (RABALAIS et al., 2014), como é o caso do ELRM, apesar deste sistema estar inserido em unidade de conservação devido a sua importância ecológica. Sistemas extensamente monitorados, como o Golfo do México e a Baía de Chesapeake (EUA), tiveram seus primeiros eventos de hipoxia nas águas de fundo detectados em 1920 e 1972, respectivamente (RABALAIS et al., 2010). Atualmente o Golfo do México possui a segunda maior zona morta do mundo, de 56,5 Km³, atrás apenas do Mar Báltico, visto que ainda recebe alta carga de nutrientes provenientes de regiões agrícolas da bacia hidrográfica do rio Mississipi e os programas de manejo e restauração são escassos (RABALAIS et al., 2010).

Sistemas estuarinos rasos possuem forte acoplamento entre o sedimento e a coluna de água, onde processos biogeoquímicos importantes, como a denitrificação e o tamponamento de fósforo, regulam a concentração dos nutrientes e a produção primária do ecossistema (CORNWELL et al., 1999; RABALAIS et al., 2010; CLOERN, 2001). O tempo de residência da água é determinante para caracterizar o potencial do ecossistema em produzir, sorver ou conservar os nutrientes na coluna d'água (BOONPHAKDEE & FUJIWARA, 2008; ENGLE et al., 2007). O alto tempo de residência potencializa a transformação da matéria orgânica para formas inorgânicas, incrementando o aporte de nutrientes para o sistema (BRICKER et al., 2008; SCHWICHTENBERG et al., 2016). As maiores concentrações de PID e N-amoniacal foram

encontradas no estuário interno durante períodos de hipoxia e alto tempo de residência das águas, indicando dessorção do sedimento, no caso do fósforo, e processos de mineralização da matéria orgânica. Eventos de hipoxia e anoxia diminuem a capacidade de remoção de N e P pela comunidade biológica e filtro geoquímico, assim como observado em outros sistemas eutrofizados (CORNWELL et al., 1999; KEMP et al., 1990; FONSECA, 2004).

Nos demais setores do ELRM as concentrações de PID e N-amoniacal foram relativamente menores, indicando que o sistema está compensando a entrada destes compostos à medida que as águas estuarinas se aproximam do oceano, seja por processos físicos, geoquímicos ou biológicos. Cerca de 68±19% do PID e 38±18% do NID que entrou no ELRM foi exportado para o oceano adjacente. O fósforo foi retirado com mais eficiência do que o nitrogênio, o que refletiu na razão NP e limitou a produção primária do sistema. No entanto, a produção primária e a denitrificação do estuário médio foram importantes mecanismos de remoção de nutrientes reativos da coluna de água, exportando 35±62% do N que recebeu para a atmosfera e consumindo 22±62% do P via produção primária. As taxas de denitrificação em um sistema estuarino estão diretamente relacionadas com o tempo de residência das águas e teor de MOS, o que explica a grande variação (2-74%) das taxas de remoção de NID via denitrificação em estuários ao redor do mundo (DONG et al., 2000; SOETAERT & HERMAN, 1995; SEITZINGER, 1988; CORNWELL et al., 1999). A variabilidade destes processos também foi controlada pela dinâmica meteo-oceanográfica, sendo que as maiores taxas de denitrificação e menores concentrações de PID ocorreram durante períodos de maior pluviosidade e menor tempo de residência das águas.

A variação do metabolismo líquido entre autotrófico e heterotrófico é característico de ecossistemas costeiros tropicais e subtropicais do Brasil (KNOPPERS & KJREFVE, 1999). O metabolismo do ELRM apresentou-se heterotrófico em 72% das amostragens e foi determinado pelo fluxo autóctone de PID do estuário interno. Períodos de maior tempo de residência da água e baixa descarga fluvial levaram o sistema a autotrofia devido ao aumento do aporte autóctone de PID. A laguna da Guarda do Embaú, apesar de receber grande fluxo de nutrientes, apresentou estado mesotrófico devido ao baixo tempo de residência da água. A conexão com o mar adjacente desta laguna favoreceu a exportação de materiais, porém durante o aumento do tempo de residência da água foi observado produção primária característica de sistema eutrófico nesta região e de sistema hipertrófico no estuário médio, segundo a classificação de Nixon (1995). O

metabolismo médio do estuário foi de -0,38 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>, valor similar à de outros sistemas que recebem fluxo de nutrientes de origem antrópica e estão em processo de eutrofização, como o estuário do rio Caloosahatchee (-0,54 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>), o estuário de Bangakong (-0,39 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>) e o Fiorde de Randers (-0,32 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>) (BUZELLI et al., 2013; BOONPHAKDEE et al., 2008; GAZEAU et al., 2005). A proliferação intensa de macrófitas da espécie *Eichhornia crassipes* (aguapé) foi observada no estuário interno e médio, onde domina o espelho da água e afeta a disponibilidade de luz para o fitoplâncton. A *E. crassipes* possui altas taxas de crescimento e reprodução, caracteriza-se como oportunista e tende a interferir na cadeia alimentar local (GREENFIELD et al., 2007), o que pode estar acontecendo com o ELRM.

A produção primária de ecossistemas costeiros rasos e eutrofizados é dominada por macrófitas e macroalgas, apresentando baixos estoques de biomassa fitoplanctônica (BRICKER et al., 2008; SMITH et al., 2005). O metabolismo líquido do ELRM permaneceu heterotrófico quando considerado a E. crassipes como o principal produtor do sistema, sendo que as taxas de mineralização aumentaram para -1,04 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>, cerca de 3 vezes maior do que a estimada a partir da razão NP fitoplanctônica. Já as taxas de mineralização do estuário interno aumentaram de -1,32 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup> para -3,58 gC.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>, confirmando esta região como o grande sítio de mineralização da matéria orgânica do sistema. A razão clorofila-a/feofitina-a próxima a zero (0,4±0,4), os baixos valores de oxigênio dissolvido e a zona eufótica penetrando apenas metade da coluna de água evidenciam a heterotrofia. A alta concentração de N-amoniacal também pode ter contribuído nas taxas de heterotrofía, visto que inibe a absorção de nitrato pelos produtores primários, como já observado em outros estudos (ABREU et al., 2010; DUGDALE et al., 2013). A amônia livre ou não ionizada (NH<sub>3</sub>) também é tóxica para diversas espécies de organismos (REIS & MENDONÇA, 2009). Foi observado baixa concentração (1,0±1,9 µg.L<sup>-1</sup>) de amônia neste estudo, porém 13% das amostras (n=112) apresentaram concentrações entre 3,2 e 10,8 μg.L<sup>-1</sup>, as quais causam efeito tóxico crônico em espécies estuarinas de macroalga (BATLEY & SIMPSON, 2009).

A dinâmica do silicato foi associada à do N e do P, ao metabolismo líquido e ao estado trófico do ELRM, assim como observado em outros sistemas (STRUYF et el., 2004; HOWARTH et al., 2011; HOWARTH & MARINO, 2006; PAN et al., 2016). Este é um dado interessante pois o silicato não é considerado no cálculo do TRIX e do LOICZ, visto que é um composto abundante em estuários devido a sua origem terrígena. Foi observado *bloom* algal da diatomácea

Coscinodiscus gigas em diversas amostragens, a qual é comumente encontrada em estuários eutrofizados com altos valores de turbidez e na plataforma continental do sul do Brasil (CLOERN & DUFFORD, 2005; SMAYDA, 1997; GOLDMAN & MCGILLICUDDY, 2003 FERNANDEZ & BRANDINI, 2004). C. gigas pode ter sido transportado para o ELRM, onde foi favorecido sobre as outras espécies de fitoplâncton, visto que a razão Silicato/NID do estuário foi próxima a 1, ideal para a reprodução e crescimento de diatomáceas (CLOERN, 2001; GODINHO et al., 2015).

Os maiores valores de silicato, turbidez e biomassa fitoplanctônica foram encontrados na lagoa do Ribeirão, associados a tendência desta região em acumular materiais devido ao maior tempo de residência da água, como observado em outros sistemas estuarinos (ODEBRECHT et al., 2015; ABREU et al., 2010; CLOERN et al., 2014), o que potencializa o processo de eutrofização. Outro fator que pode ter contribuído para o aumento da clorofila-a é a ressuspensão do microfitobentos, visto que esta área é a mais rasa do sistema e a zona eufótica alcançou o sedimento durante todo o período amostrado, o que favorece a produção primária microfitobêntica em regiões estuarinas (FONSECA et al., 2013; HOWARTH et al., 2011; ODEBRECHT et al., 2015; WETZ et al., 2016; CAFFREY & MURRELL, 2016). A decomposição de materiais ricos em sílica, como frústulas de diatomáceas, pode ter sido uma importante fonte de silicato para a lagoa do Ribeirão, visto que não foi observado correlação desde composto com a drenagem continental e sim com o tempo de residência da água, corroborando a hipótese de produção/acumulação interna (autóctone). Um aumento do fluxo de nutrientes impactaria significativamente esta lagoa, visto que já apresenta um estado trófico alto (eutrófico).

O ELRM está localizado na Bacia Hidrográfica do Atlântico Sul (BHAS), onde predominam rios de pequeno porte que drenam para o oceano (MMA, 2006). Há pelo menos 32 pequenos estuários nesta região, similares ao ELRM, que estão sofrendo com o aumento da urbanização e a rizicultura mecanizada (SORIANO-SIERRA et al., 2014; NETTO et al., em prep.). Assim, espera-se que mais sistemas estejam em condições semelhantes de eutrofização, porém os estudos nestas regiões, como em grande parte do hemisfério sul, ainda são escassos (CLOERN et al., 2014). As águas do rio Cachoeira e Cachoeira Norte apresentaram a melhor qualidade ambiental dentre os tributários que drenam para o ELRM. As amostragens nestes rios ocorreram entre 5 e 10 quilômetros à montante da rizicultura, com pouca ou nenhuma influência

antrópica. As águas apresentaram condições superóxicas (8,5±1,2 mg.L<sup>-1</sup>) e de água doce (0 PSU), sendo o nitrato (10,5±3,9 μM) o nutriente dominante. Já o rio da Guarda do Embaú, que drena dois bairros urbanizados (±6000 habitantes), apresentou alta concentração de PID (1,3±0,1 μM) e NID (67,3±5,1 μM), evidenciando o impacto de efluentes não tratados, como tem sido reportado em outros sistemas da BHAS com precário tratamento de efluentes (PAGLIOSA et al., 2006; SILVA et al., 2016; FONSECA, 2006). Além disso, é esperado um aumento populacional e do fluxo de efluentes antrópicos para os ecossistemas costeiros do sul do Estado de Santa Catarina, devido à duplicação da rodovia BR-101, à reformulação do código florestal brasileiro (que permite maior uso das áreas úmidas costeiras) e dos planos diretores municipais de SC (PRUDÊNCIO, 2012), já que nessa região apenas 24% do esgoto doméstico é coletado e tratado (TRATA BRASIL, 2017).

O uso da terra pela agricultura em bacias hidrográficas está diretamente relacionado com o aumento do fluxo de nutrientes e matéria orgânica, da turbidez e de eventos de hipoxia em sistemas estuarinos (FISHER et al., 2006; KAUPPILA et al., 2003; CAO et al., 2004; YOON et al., 2003; ANDRADE et al., 2010; TOLEDO et al., 2012; PATHAK et al., 2004; MOLOZZI et al., 2006; ARAUJO et al., 2011; QUADROS & REBOLLAR, 2009). As guadras de arroz apresentaram altas concentrações de nutrientes e turbidez, e como não há barreira física entre rizicultura e os canais estuarinos, a transferência de materiais entre esses sistemas ocorre de maneira contínua. A área agrícola possui uma extensão 4 vezes maior que a área do ELRM, porém está concentrada no entorno do estuário interno, onde foi detectado o maior estado trófico. A concentração de turbidez encontrada nas águas das quadras de arroz (107±51 NTU) foi cerca de 7 vezes maior do que a observada no estuário (15±8 NTU) e 52 vezes maior do que nos rios à montante da atividade agrícola (2±2 NTU), corroborando essa hipótese. A retirada da mata ciliar, a extração de areia e a erosão das margens são processos que foram observados no ELRM e também contribuem para o aumento da turbidez (YEN & ROHASLINEY, 2013). Pan et al. (2016) estabeleceram um limite de 12 NTU para regiões estuarinas tropicais de Taiwan, acima deste as concentrações de clorofila-a foram próximas a zero. A produção primária fitoplanctônica do ELRM também pode ter sido inibida devido aos altos valores de turbidez, devido, por exemplo, a diminuição da radiação fotossinteticamente ativa na coluna de água e adsorção de PID ao material particulado em suspensão, assim como observado por CLOERN et al. (1999), CIOTTI et al. (1995) e XU et al. (2013) em estuários ao redor do planeta.

A redução do fluxo de nutrientes e o tratamento eficiente dos resíduos agrícolas e urbanos é primeiro passo para evitar o agravamento da degradação ambiental das águas do ELRM. As concentrações de OD estiveram abaixo do permitido (5 mg.L<sup>-1</sup>) em 71% das amostragens no estuário interno, 21% no estuário médio, 25% na lagoa do Ribeirão e 18% na laguna da Guarda do Embaú, de acordo com a legislação ambiental brasileira para águas salobras (CONAMA N° 357/2005). Já as concentrações de N-amoniacal estiveram acima do permitido (0,4 mgN.L<sup>-1</sup>) em 39% das amostragens no estuário interno, 11% no estuário médio, 14% na lagoa do Ribeirão e 18% na laguna da Guarda do Embaú. Também foi observada, durante os trabalhos de campo, a presença de substâncias que produzem coloração branca e turbidez nas águas do estuário, as quais deveriam ser ausentes segundo a referida legislação. PRUDÊNCIO (2012) indica que estas substâncias são provenientes da rizicultura. A clorofila-*a* também estava acima do limite (10 μg.L<sup>-1</sup>) em 11% das amostragens na lagoa do Ribeirão.

Sistemas estuarinos dos EUA e Europa, com características de poluição semelhantes, tiveram melhorias significativas na qualidade de água após a implementação de legislações eficientes, que regularam o tratamento dos efluentes agrícolas e urbanos, como a *US Federal Clean Water Act* de 1972 nos Estados Unidos e o *Danish Action Plan for the Aquatic Environment* de 1987 na Dinamarca (PUCKETT, 1995; CLOERN, 2001; KRONVANG et al., 1993). Além disto, o monitoramento contínuo das propriedades físicas, químicas e biológicas também é necessário para um melhor gerenciamento do sistema. Os dados deste estudo mostraram que a região do estuário interno e a lagoa do Ribeirão são as áreas mais impactadas do sistema. A negligência dos órgãos de fiscalização e gestão ambiental, em relação aos usos do espaço para prover a melhoria da qualidade da água, pode agravar o processo de eutrofização para toda a bacia hidrográfica, comprometendo ainda mais a qualidade dos bens e serviços que este ecossistema proporciona e a qualidade da água do mar adjacente.

#### 6. CONCLUSÃO

A variabilidade dos processos biogeoquímicos foi controlada pela dinâmica meteooceanográfica, geomorfologia e a atividade antrópica no ELRM. Períodos de intensa precipitação
aumentaram a exportação de matéria orgânica e nutrientes para o oceano, homogenizando a
coluna de água e diminuindo o estado trófico do estuário. Porém, durante a passagem de ventos
do quadrante sul foi observado aumento da estratificação da coluna de água e do estado trófico do
sistema. A alta carga de nutrientes proveniente da rizicultura e urbanização, a floração massiva de *E. crassipes* e a zona morta do estuário interno indicaram uma tendência deste sistema à
eutrofização. No entanto, o baixo tempo de residência da água e as altas taxas de denitrificação se
apresentaram como mecanismos essenciais para a manutenção da qualidade ambiental,
favorecendo a exportação de nutrientes para os compartimentos adjacentes.

## 7. RECOMENDAÇÕES PARA PRÓXIMOS ESTUDOS

O modelo LOICZ aplicado neste estudo considerou que o estuário apresenta coluna de água homogênea, porém foi observado forte estratificação salina (>10) em 43% das amostragens, o que pode ter resultado em erros nos produtos gerados da modelagem (GORDON et al., 1996; WEBSTER et al., 2000). Além de separar o sistema em camadas, a quantificação das entradas e saídas de nutrientes via sedimento, deposição atmosférica e água subterrânea também são fatores que tornariam o modelo mais robusto. A produção primária foi estimada via modelagem, porém é recomendado a realização de experimentos in situ, tanto da produção fitoplanctônica, como das macroalgas e macrófitas, para validar os dados calculados neste trabalho. Quantificar as taxas de fixação-denitrificação de N e adsorção-dessorção de P in situ também é recomendável. Da mesma forma, recomenda-se a determinação de metais, pesticidas e compostos orgânicos na água e sedimento. Os processos biogeoquímicos responderam ao regime de chuvas e ventos da região, indicando que o ELRM possui uma variabilidade anual e, provavelmente, interanual. Esta hipótese poderá ser confirmada a partir de monitoramento, como amostragens periódicas e a instalação de uma boia meteo-oceanográfica no estuário. A instalação de um marégrafo, sobretudo para observação de marés meteorológicas e variações de nível devido a descarga fluvial, além da aplicação de modelos hidrodinâmicos (e.g. Delfth3D) são essenciais para melhor entender a circulação e o tempo de residência das águas do ELRM e sua relação com a dinâmica biogeoquímica.

### 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P. C.; BERGESCH, M.; PROENÇA, L. A.; GARCIA, C. A. E.; ODEBRECHT, C. 2010. Short- and Long-Term Chlorophyll a Variability in the Shallow Microtidal Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. Estuaries and Coasts. 33(2): 554–569.

ANDRADE, M.H.; SOUZA, C.F.; VARALLO, A.C.T.; PERES, J.G. 2010. Impactos da produção do arroz inundado na qualidade da água do rio Paraíba do Sul - trecho Taubaté, SP, Brasil. Ambi-Agua, Taubaté. 5(1): 114-133.

ANDERSON, D.M.; BURKHOLDER, J.M.; COCHLAN, W.P.; GLIBERT, P.M.; GOBLER, C.J.; HEIL, C.A.; ... VARGO, G.A. 2008. **Harmful algal blooms and eutrophication: Examining linkages from selected coastal regions of the United States**. Harmful Algae. 8(1): 39-53.

ARAUJO, I.S.; DORTZBACH, D.; BLAINSKI, E.; BACIC, I.L.Z.; ROCHENBACH, G.C.; DESCHAMPS, F.C. 2011. Impactos da precipitação e do manejo do arroz irrigado na qualidade da água em uma microbacia do Estado de Santa Catarina, Brasil. Congreso Iberoamericano de Fisica y Quimica Ambiental. Anais da Sociedad Iberoamericana de Fisica y Quimica Ambiental, Cancun, México.

BAPTISTA, I. E.; SOARES, C.H.L. 2011 Assessement of contamination of watershed for waste produced by the rice fields. SETAC Europe 21st Annual Meeting, Milan.

BARRIGOSSI, J.A.F.; LANNA, A.C; FERREIRA, E. 2004. **Agrotóxicos no cultivo de arroz no Brasil: análise do consumo e medidas para reduzir o impacto ambiental negativo**. Circular Técnica 67, EMBRAPA. 8p.

BATLEY, G.E.; SIMPSON, S.L. 2009. **Development of guidelines for ammonia in estuarine and marine water systems**. Marine Pollution Bulletin. 58(10): 1472-1476.

BERNER, R.A. 1981. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. Fortschritte der Mineralogie. 59: 117-135.

BOONPHAKDEE, T.; FUJIWARA, T. 2008 Temporal variability of nutrient budgets in a tropical river estuary: The Bangpakong River Estuary, Thailand. Environment Asia. 1: 7-21.

BRANDINI, N. 2008. Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil: origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica. Tese de Doutorado, Pósgraduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, RJ. 250p

BREITBURG, D. L.; HONDORP, D. W.; DAVIAS, L. W.; DIAZ, R. J. 2009. **Hypoxia**, **nitrogen and fisheries Integrating effects across local and global landscapes**. Annual Review Marine Science. 1: 329–350.

BRICKER, S.B.; LONGSTAFF, B.; DENNISON, W.; JONES, A.; BOICOURT, K.; WICKS, C.; WOERNER, J. 2008. **Effects of nutrient enrichment in the nation's estuaries:** A decade of change. Harmful Algae. 8(1): 21-32.

BUZZELLI, C.; WAN, Y.; DOERING, P.H.; BOYER, J.N. 2013. Seasonal dissolved inorganic nitrogen and phosphorus budgets for two sub-tropical estuaries in south Florida, USA. Biogeosciences. 10: 6721-6736.

CAFFREY, J.M.; MURRELL, M.C. 2016. A Historical Perspective on Eutrophication in the Pensacola Bay Estuary, FL, USA. Aquatic Microbial Ecology and Biogeochemistry: A Dual Perspective. 199-213.

CAMPOS, C.G.C.; BRAGA, H.J.; ALVES, R. 2006. **Mudanças climáticas atuais e seus impactos no estado de Santa Catarina.** Revista Agropecuária Catarinense. 19(3). 11p.

CAO, W.; HONG, H.; YUE, S. 2005. Modelling agricultural nitrogen contributions to the Jiulong River estuary and coastal water. Global and Planetary Change. 47(2-4): 111–121.

CIOTTI, A.M.; ODEBRECHT, C.; FILLMANN, G.; MOLLER, O.O. 1995. Fresh-water outflow and subtropical convergence influence on phytoplankton biomass on the southern Brazilian continental-shelf. Continental Shelf Research. 15: 1737-1756.

CLARKE, K.; WARWICK, R. 2001. Change in marine communities: an approach to

statistical analysis and interpretation, 2nd edition. PRIMER-E: Plymouth, UK.

CLOERN, J.E. 1999. The relative importance of light and nutrient limitation of phytoplankton growth: a simple index of coastal ecosystem sensitivity to nutrient enrichment. Aquatic Ecology. 33: 3-16.

CLOERN, J.E. 2001. Review Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. Marine Ecology Progress Series. 210: 223–253.

CLOERN, J.E.; DUFFORD, R. 2005. Phytoplankton community ecology: principles applied in San Francisco Bay. Marine Ecology Progress Series. 285: 11-28.

CLOERN, J.E.; FOSTER, S.Q.; KLECKNER, A.E. 2014. Phytoplankton primary production in the world's estuarine-coastal ecosystems. Biogeosciences. 11: 2477-2501.

CONEJO e SILVA, D.D.; PEREIRA FILHO, J. 2010. Qualidade química da água em função de seu uso na rizicultura irrigada na região do baixo estuário do rio Itajaí. Revista de Estudos Ambientais. 12(2): 26-37.

CORNWELL, J.C.; KEMP, W.M; KANA, T.M. 1999. **Denitrification in coastal ecosystems:** methods, environmental controls, and ecosystem level controls, a review. Aquatic Ecology. 33: 41-54.

CORREDOR, J.E.; HOWARTH, R.W.; TWILLEY, R.R.; MORELL, J.M. 1999. Nitrogen cycling and anthropogenic impact in the tropical inter-American seas. Biogeochemistry. 46: 163-78.

CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL, J.I.; CROSSLAND, M.D.A.; TISSIER, L.E. 2005. Coastal Fluxes in the Anthropocene: The Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International Geosphere-Biosphere Programme. New York: Springer. 253p.

DIAZ, R.J.; ROSENBERG, R. 2008. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. Science. 321(5891): 926–929.

DONG, L.F.; THORNTON, D.C.O.; NEDWELL, D.B.; UNDERWOOD, G.J.C. 2000. **Denitrification in sediments of the River Colne estuary, England**. Marine Ecology Progress Series. 203: 109-122.

DUGDALE, R.C.; WILKERSON, F.P.; PARKER, A.E. 2013. A biogeochemical model of phytoplankton productivity in an urban estuary: The importance of ammonium and freshwater flow. Ecological Modelling. 263: 291-307.

DUPRA, V.; SMITH, S.V.; MARSHALL CROSSLAND, J.I.; CROSSLAND, C.J. 2000. Estuarine systems of the South China Sea region: carbon, nitrogen and phosphorus fluxes. LOICZ Reports & Studies No. 14. LOICZ IPO, Texel, The Netherlands. 161p.

ENGLE, V.D.; KURTZ, J.C.; SMITH, L.M.; CHANCY, C.; BOURGEOIS, P. 2007. A Classification of U.S. Estuaries Based on Physical and Hydrologic Attributes. Environmental Monitoring and Assessment. 129(1-3): 397-412.

ESTEVES, F.A. 1982. Biomass and analysis of the major inorganic components of floating aquatic macrophyte (Eichhornia crassipes) (Mart). Solms) in six reservoirs of São Paulo State (Brasil). Ciência e Cultura. 34(9): 1196-1200.

FERNANDES, F.F.; BRANDINI, F.B. 2004. Diatom associations in shelf waters off Paraná state, southern Brazil: annual variation in relation to environmental factors. Brazilian Journal of Oceanography. 52(1): 19-34.

FERNANDES, F.F.; BRANDINI, F.B. 2010. The potentially toxic diatom *Pseudo-nitzschia* H. Peragallo in the Paraná and Santa Catarina States, Southern Brazil. IHERINGIA, Série Botânica, Porto Alegre. 65(1): 47-62.

FISHER, T.R.; HAGY, J.I.D.; BOYNTON, W.R.; WILLIAMS, M.R. 2006. Cultural eutrophication in the Choptank and Patuxent estuaries of Chesapeake Bay. Limnology and Oceanography. 51(1part2): 435–447.

FONSECA, A. L. 2004. Variação Sazonal e Espacial das Características Hidroquímicas, dos Fluxos de Nutrientes e do Metabolismo na Interface Água-Sedimento da Lagoa da Conceição (SC, Brasil). Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil. 180p.

FONSECA, AL. 2006. Efeito da drenagem urbana nas características físico-químicas e biológicas da água superficial na Lagoa da Conceição (Florianópolis, SC, Brasil). Biotemas. 19(2): 7-16.

FONSECA, A. 2008. Uma Estimativa Do Balanço De Fósforo E Nitrogênio Na Baía Da Ilha De Santa Catarina E Suas Implicações No Metabolismo E No Processo De Eutrofização Do Ecossistema. Trabalho Apresentado Como Requisito Para O Concurso Público - Professor Adjunto - Da Universidade Federal De Santa Catarina. 33p.

FONSECA, A.L.O.; MACHADO, E.C.; BRANDINI, F.P.; BRANDINI, N. 2013. Microphytobenthic biomass on a subtropical intertidal flat of Paranaguá bay (Southern Brazil): spatio-temporal distribution and the influence of environmental conditions. Brazilian Journal of Oceanography. 61(2): 83-92.

GALLOWAY, J.; COWLING, E.; SEITZINGER, S.; SOCOLOW, R. 2002. Reactive nitrogen: too much of a good thing. Ambio. 31: 60-63.

GALLOWAY, J.N.; DENTENER, F.J.; CAPONE, D.G. et al. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. Biogeochemistry. 70: 153-226.

GASPARINI, M.F.; VIEIRA, P.F. 2010. A (in)visibilidade social da poluição por agrotóxicos nas práticas de rizicultura irrigada: síntese de um estudo de percepção de risco em comunidades sediadas na zona costeira de Santa Catarina. Desenvolvimento e Meio ambiente. 21: 115-127.

GAZEAU, F.; BORGES, A.V.; BARRON, C.; DUARTE, C.M.; IVERSEN, N.; MIDDLEBURG, J.J.; DELILLE, B.; PIZAY, M.-D.; FRANKINGNOULLE, M.; GATTUSO, J.-P. 2005. Net ecosystem metabolism in micro-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark): evaluation of methods; Marine Ecology Progress Series. 301: 23-41.

GODINHO, R.M.; CABRITA, T.; ALVES, L.; PINHEIRO, T. 2015. **Distribution and partitioning of trace element in the cellular compartments of marine phytoplankton exposed to metals**. Microscopy and Microanalysis. 21(S6): 20-21.

GOLDMAN, J.C.; MCGILLICUDDY JR., D. 2003. Effect of large marine diatoms growing at low light on episodic new production. Limnology and Oceanography. 48: 1176-1182.

GORDON JR., D.C.; BOUDREAU, P.R.; MANN, K.H.; ONG, J.-E.; SILVERT, W.L.; SMITH, S.V.; WATTAYAKORN, G.; WULFF, F.; YANAGI, T. 1996. **LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines.** LOICZ Reports & Studies. 5: 1-96.

GLIBERT, P.M.; SEITZINGER, S.; HEIL, C.A.; BURKHOLDER, J.M.; PARROW, M.W.; CODISPOTI, L.A.; KELLY, V. 2005. The role of eutrophication in the global proliferation of harmful algal blooms. Oceanography. 18: 198–209.

GRASSHOF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. 1999. **Methods of seawater analysis**. 3<sup>a</sup> completely revised and extended edition Grassholf, K. Weinheim, Wiley-VCH. 599 p.

GREENFIELD, B.K.; SIEMERING, G.S.; ANDREWS, J.C.; RAJAN, M.; ANDREWS, S.P.; SPENCER, D.F. 2007. **Mechanical shredding of water hyacinth (Eichhornia crassipes): Effects on water quality in the Sacramento-San Joaquin River Delta, California**. Estuaries and Coasts. 30(4): 627-640.

HINRICHSEN, D. 1998. Coastal Waters of the World: Trends, Threats, and Strategies. Washington D.C. Island Press. The Next 25 Years: Global Issues: 27-29.

HOWARTH, R.W.; JENSEN, R.M.; POSTMA, H. 1995. Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. In: TIESSEN, H. Phosporus in the global environment. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. 323-345.

HOWARTH, R.W.; MARINO, R. 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. Limnology and Oceanography. 51: 364–376.

HOWARTH, R.; CHAN, F.; CONLEY, D.J.; GARNIER, J.; DONEY, S.C.; MARINO, R.; BILLEN, G. 2011. Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems. Frontiers in Ecology and the Environment. 9(1): 18-26.

ITO, T.; FOLLOWS, M.J.; BOYLE, E.A. 2004. Is AOU a good measure of respiration in the oceans? Geophysical Research Letters. 31(17).

KAUPPILA, P.; MEEUWIG, J.J.; PITKÄNEN, H. 2003. Predicting oxygen in small estuaries of the Baltic Sea: a comparative approach. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 57(5-6): 1115–1126.

KEMP, W.M.; SAMPOU, P.; CAFFREY, J.; MAYER, M.; HENRIKSEN, K.; BOYNTON, W.R. 1990. Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. Limnology and Oceanography. 35(7): 1545-1563.

KITSIOU, D.; KARYDIS, M. 2011. Coastal marine eutrophication assessment: A review on data analysis. Environment International. 37(4): 778–801.

KLEIN, A.H.F. 1997. Regional climate. In: Subtropical convergence environment. The coast and sea in the Southwestern Atlantic. SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO J.P. New York: Springer. 5-7.

KNOLL, P. 2004. O estuário do Rio da Madre nos municípios de Palhoça e Paulo Lopes, Santa Catarina. Trabalho de conclusão de Curso em Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina.

KNOPPERS, B.A.; KJERFVE, B. 1999. Coastal Lagoons Of Southeastern Brazil: Physical And Biogeochemical Characteristics. In: PERILLO, G.; PICCOLO, C.; PINO-QUIVIRA, M. Estuaries of South America (1 ed.). Berlim: Springer Verlag. 223p.

KNOPPERS, B; MACHADO, E.C.; BRANDINI, N.; SOUZA, W.L. 2004. Sediment, oxygen and nutrient fluxes in three estuarine systems of SE Brazil. In: LACERDA, L.D.;

SANTELLI, R.E.; DUURSMA, E.; ABRÃO, J.J. Facets of environmental geochemistry in tropical and subtropical environments. Springer Verlag, Berlin. 20: 1-22.

KRONVANG, G.; ÆRTEBJERG, G.; GRANT, R.; KRISTENSEN, P.; HOVMAND, M.; KIRKEGAARD, J. 1993. Nationwide monitoring of nutrients and their ecological effects: state of the Danish aquatic environment. Ambio. 22: 176-187.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; DIAS, F.J.S.; SOARES, T.M. 2012. Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. Revista Virtual de Química. 4(4): 456-463.

MARGALEF, R. 1983. Limnología. Barcelona, Ediciones Omega. 1010p.

MALONE et al. 2016. Chapter 6. Primary Production, Cycling of Nutrients, Surface Layer and Plankton. 66p. IN: The First Global Integrated Marine Assessment - World Ocean Assessment I. United Nations. 1752p.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M. DE; KJERFVE, B. 2002. **Princípios de oceanografia física de estuários**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo. 411p.

MMA. 2006 Caderno da região hidrográfica Atlântico Sul. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos, Brasília. 128 p.

MOLOZZI, J.; PINHEIRO, A.; SILVA, M.R. 2006. Qualidade da água em diferentes estágios de desenvolvimento do arroz irrigado. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 41(9): 1393-1398.

NETTO, S.A.; PAGLIOSA, P.R.; COLLING, A.; FONSECA, A; BRAUKO, K.M. 2017. Estuaries of Southern Ecoregion.

NIXON, S.W. 1995. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. Ophelia. 41: 199-219.

NIXON, S.W.; AMMERMAN, J.W.; ATKINSON, L.P.; BEROUNSKY, V.M.; BILLEN, G.; BOICOURT, W.C.; BOYNTON, W.R.; CHURCH, T.M.; DITORO, D.M.; ELMGREN, R.;

GARBER, J.H.; GIBLIN, A.E.; JAHNKE, R.A.; OWENS, N.J.P.; PILSON, M.E.Q.; SEITZINGER, S.P. 1996. The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. Biogeochemistry. 35:141-180.

NIXON, S.W. 2009. **Eutrophication and the macroscope**. Eutrophication in Coastal Ecosystems. 5–19.

NIXON, S.W.; FULWEILER W. 2009. **Nutrient pollution, eutrophication, and the degradation of coastal marine ecosystems**. In: DUARTE, C. Global loss of coastal habitats: rates, causes and consequences. Fundacion BBVA. 38p.

ODEBRECHT, C.; ABREU, P.C.; CARSTENSEN, J. 2015. Retention time generates short-term phytoplankton blooms in a shallow microtidal subtropical estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 162: 35-44.

OMACHI, C.Y.; TAMANAHA, M.S.; PROENÇA, L.A.O. 2007. **Bloom of** *Alexandrium fraterculus* in coastal waters off Itajaí, SC, Southern Brazil. Brazilian Journal of Oceanography. 55(1): 57–61.

PAERL, H.W.; VALDES, L.M.; PEIERLS, B.L.; ADOLF, J.E.; HARDING, L.J.W. 2006. Anthropogenic and climatic influences on the eutrophication of large estuarine ecosystems. Limnology and Oceanography. 51(1part2): 448–462.

PAGLIOSA, P.R.; FONSECA, A.; BARBOSA, F.A.R.; BRAGA, E.S. 2006. Urbanization Impact on Subtropical Estuaries: a Comparative Study of Water Properties in Urban Areas and in Protected Areas. Journal of Coastal Research. SI (39): 731-735.

PAN, C.-W.; CHUANG, Y.-L.; CHOU, L.-S.; CHEN, M.-H.; LIN, H.-J. 2016. Factors governing phytoplankton biomass and production in tropical estuaries of western Taiwan. Continental Shelf Research. 118: 88-99.

PARISE, C.K.; CALLIARI, L.J.; KRUSCHE, N. 2009. Extreme storm surges in the south of Brazil: atmospheric conditions and shore erosion. Brazilian Journal of Oceanography. 57(3): 175-188.

PATERSON, D.; HANLEY, N.; BLACK, K.; DEFEW, E.; SOLAN, M. 2011. **Biodiversity, ecosystems and coastal zone management: linking science and policy.** Marine Ecology Progress Series. 434: 201–202.

PATHAK, B.K.; KAZAMA, F.; IIDA, T. 2004. **Monitoring of Nitrogen Leaching from a Tropical Paddy Field in Thailand**. Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Manuscript LW 04 015. Vol. VI.

PEREIRA FILHO, J.; SPILLERE, L.C.; SCHETTINI, C.A.F. 2006. Itajaí-Açu River Estuary (Santa Catarina, Brazil): Preliminary Budget for Dissolved Inorganic Nutrients. Journal of Coastal Research, Special Issue. 39: 702-706.

PIOLA, A.R.; CAMPOS, E.J.D.; MÖLLER Jr., O.O.; CHARO, M.; MARTINEZ, C. 2000. **Subtropical shelf front of eastern South America**. Journal of Geophysical Research. 105: 6565-6578.

PRASTKA, K.; SANDERS, R.; JICKELLS, T. 1998. Has the role of estuaries as sources or sinks of dissolved inorganic phosphous changed over time? Results of Kd study. Marine Pollution Bulletin. 36: 718-728.

PROENÇA, L.A.O. 2004. A red water caused by *Mesodinium Rubrum* on the coast of Santa Catarina, Southern Brazil. Brazilian Journal of Oceanography. 52(2): 153-161.

PRUDÊNCIO, J.M. 2012. **Mapeamento participativo de transformações da paisagem na Bacia do Rio da Madre, municípios de Palhoça e Paulo Lopes, no período de 1950 a 2010.** Trabalho de Conclusão em Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina. 328p.

PRUDÊNCIO, J.M.; VIEIRA, P.F.; FONSECA, A.L.O. 2014. Etnoconservação de recursos hídricos na zona costeira catarinense: síntese de um estudo de caso realizado na bacia do Rio da Madre, à luz do enfoque de ecodesenvolvimento territorial. Desenvolvimento e Meio ambiente (UFPR). 32: 41-60.

PORTO BALEIA. 2014. Capítulo 4: Qualidade da Água. Estudo de Impacto Ambiental:

Diagnóstico do Meio Físico. Tomo II (Volume II – Águas): 29-84.

PUCKETT, L.J. 1995. **Identifying the major sources of nutrient water pollution**. Environmental Science Technology. 29: 408A-414A.

QUADROS, C.; REBOLLAR, P.M. 2009. Avaliação ambiental de atividades agrícolas em bacias hidrográficas no munícipio de Paulo Lopes – SC. Revista de Estudos Ambientais. 11(2): 6-18.

RABALAIS, N.N.; TURNER, R.E.; DIAZ, R.J.; JUSTIC, D. 2009. **Global change and eutrophication of coastal waters.** ICES Journal of Marine Science. 66(7): 1528–1537.

RABALAIS, N.N.; DÍAZ, R.J.; LEVIN, L.A.; TURNER, R.E.; GILBERT, D.; ZHANG, J. 2010. **Dynamics and distribution of natural and human-caused coastal hypoxia**. Biogeosciences. 7:585–619.

RABALAIS, N.N.; CAI, W.-J.; CARSTENSEN, J.; CONLEY, D.J.; FRY, B.; HU, X.; QUIÑONES-RIVERA, Z.; ROSENBERG, R.; SLOMP, C.P.; TURNER, R.E.; VOSS, M.; WISSEL, B.; ZHANG, J. 2014. **Eutrophication-driven deoxygenation in the coastal ocean**. Oceanography. 27(1): 172–183.

REDFIELD, A.C. 1934. On the proportions of organic derivations in sea water and their relation to the composition of plankton. In: DANIEL, R.J. James Johnstone Memorial Volume. University Press of Liverpool. 176–192.

REGNIER, P.; ARNDT, S.; GOOSSENS, N.; VOLTA, C.; LARUELLE, G.G.; LAUERWALD, R.; HARTMANN, J. 2013. **Modelling Estuarine Biogeochemical Dynamics: From the Local to the Global Scale**. Aquatic Geochemistry. 19(5-6): 591-626.

REIS, J.A.T.; MENDONÇA, A.S.F. 2009. Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água. Engenharia Sanitária e Ambiental. 14(3): 353-362.

SEITZINGER, S.P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. Limnology and Oceanography. 33: 702-724.

SIMONASSI, J.C.; HENNEMANN, M.C.; TALGATTI, D.; MARQUES JR., A.N. 2011. **Nutrient variations and coastal water quality of Santa Catarina Island, Brazil**. Biotemas. 23(1): 211-223.

SILVA, A.R.; FONSECA, A.L.D.; RODRIGUES, C.J.; BELTRAME, Â.V. 2016. Application of ecological indicators in coastal watershed under high pressure during summer period. RBRH. 21(3): 537–548.

SOETAERT, K.; HERMAN, P.M.J. 1995. Nitrogen dynamics in the Westerschelde estuary (SW Netherlands) estimated by means of the ecosystem model MOSES. Hydrobiologia. 311: 225-246.

SORIANO-SIERRA, E.J.; RIBEIRO, G.C.; FONSECA, A.L.O. 2014. **Guia de campo:** vegetação e peixes das lagoas costeiras de Santa Catarina. Florianópolis: Insular. 120p.

SOSBAI. 2014. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil.** XXX Reunião Técnica da Cultura do Arroz Irrigado, Bento Gonçalves, RS, Brasil. Sociedade Sul-Brasileira de Arroz Irrigado, Santa Maria. 192p.

SCHREIBER, P. 1904. Über die Beziehungen zwischen dem Niederschlag und der Wasserführung der Flüsse in Mitteleuropa. Meteorologische Zeitschrift. 21: 441-452.

SCHWICHTENBERG, F.; CALLIES, U.; VAN BEUSEKOM, J.E. 2016. Residence times in shallow waters help explain regional differences in Wadden Sea eutrophication. Geo-Marine Letters. 1-7.

SMAYDA, T.J. 1997. Harmful algal blooms: their ecophysiology and general relevance to phytoplankton blooms in the sea. Limnology Oceanography. 42: 1137-1153.

SMITH, S.V.; BUDDEMEIER, R.W.; WULFF, F.; SWANEY, D.P. C,N,P fluxes in the coastal zone. In CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL, J.I.; CROSSLAND, M.D.A.; TISSIER, L.E. Coastal Fluxes in the Anthropocene: The Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone Project of the International Geosphere-Biosphere Programme. New York: Springer, 2005. p. 95-143

SMITH, V.H.; JOYE, S.B.; HOWARTH, R.W. 2006. Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. Limnology and Oceanography. 51: 351–355.

STRICKLAND, J.D.H.; PARSON, T. 1972. A pratical handbook of seawater analysis (Bulletin, 122). Ottawa, Fisheries Research, Board of Can. 172p.

STRUYF, E.; VAN DAMME, S.; MEIRE, P. 2004. Possible effects of climate change on estuarine nutrient fluxes: a case study in the highly nutrified Schelde estuary (Belgium, The Netherlands). Estuarine, Coastal and Shelf Science. 60(4): 649-661.

TOLEDO, L.G.; DESCHAMPS, F.C.; NICOLELLA, G.; NOLDIN, J.A.; EBERHARDT, D.S. 2002. Impacto ambiental da cultura do arroz irrigado com uso de índice de qualidade de água (IQA). Embrapa Meio Ambiente – Comunicado Técnico 8. ISSN 1516-8638.

TONETTA, D.; STAEHR, P.A.; PETRUCIO, M.M. 2017. Changes in CO<sub>2</sub> dynamics related to rainfall and water level variations in a subtropical lake. Hydrobiologia. 1-15.

VALIELA, I.; OWENS, C.; ELMSTROM, E.; LLORET, J. 2016. Eutrophication of Cape Cod estuaries: Effect of decadal changes in global-driven atmospheric and local-scale wastewater nutrient loads. Marine Pollution Bulletin. 110(1): 309-315.

VANHONI, F.; MENDONÇA, F. 2012. Fachada atlântica sul do brasil: dinâmica e tendência pluviométrica. Revista Geonorte. Edição especial 2. 1(5): 1036-1049.

VAQUER-SUNYER, R.; DUARTE, C.M. 2008. **Thresholds of hypoxia for marine biodiversity.** Proceedings of the National Academy of Sciences. 105(40): 15452–15457.

VOLLENWEIDER, R.A.; GIOVANARDI, F.; MONTANARI, G.; RINALDI, A. 1998. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic Sea: proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index. Environmetrics. 9:329-357.

WEBSTER, I.T.; SMITH, S.V.; PARSLOW, J.S. 2000. Implications of spatial and temporal variation for biogeochemical budgets of estuaries. Estuaries. 23: 341-350.

WETZ, M.S.; HAYES, K.C.; FISHER, K.V.B.; PRICE, L.; STERBA-BOATWRIGHT, B. 2016. Water quality dynamics in an urbanizing subtropical estuary (Oso Bay, Texas). Marine Pollution Bulletin. 104(1-2): 44-53.

WETZ, M.S.; YOSKOWITZ, D.A. 2013. An extreme future for estuaries? Effects of extreme climatic events on estuarine water quality and ecosystem dynamics. Marine Pollution Bulletin. 69: 7-18.

XU, H.; WOLANSKI, E.; CHEN, Z. 2013. Suspended particulate matter affects the nutrient budget of turbid estuaries: Modification of the LOICZ model and application to the Yangtze Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 127: 59-62.

XU, H.; NEWTON, A.; WOLANSKI, E.; CHEN, Z. 2015. The fate of phosphorus in the Yangtze (Changjiang) Estuary, China, under multi-stressors: Hindsight and forecast. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 163: 1-6.

YAMAMOTO, T; HIRAGA, N.; TAKESHITA, K.; HASHIMOTO, T. 2008. An estimation of net ecosystem metabolism and net denitrification in the Seto Inland Sea, Japan. Ecological Modelling. 215: 55-68.

YEN, T.P.; ROHASLINEY, H. 2013. Status of water quality subject to sand mining in the Kelantan River, Kelantan. Tropical life sciences research. 24(1): 19-34.

YOON, C.G.; HAM, J.-H.; JEON, J.-H. 2003. Mass balance analysis in Korean paddy rice culture. Paddy and Water Environment. 1(2): 99-106.

# 9. ANEXOS

Anexo 1. Média, desvio-padrão, mínimos e máximos das variáveis físicas, químicas, geológicas e biológicas da coluna de água e sedimento do ELRM.

| Variáveis                                    | REGIÃO 1    |           | REGIÃO 2      |           | REGIÃO 3    |           | REGIÃO 4       |                |
|--|-------------|-----------|---------------|-----------|-------------|-----------|----------------|----------------|
|  | Média (±DP) | Variação  | Média (±DP)   | Variação  | Média (±DP) | Variação  | Média<br>(±DP) | Variação       |
| Oxigênio (mg.L <sup>-1</sup> )               | 6,6 (1,4)   | 3,6-8,5   | 5,8 (1,8)     | 0,9-8,9   | 6,0 (1,4)   | 3,3-8,6   | 3,3 (2,3)      | 0,0-7,5        |
| Temperatura (°C)                             | 21,4 (3,2)  | 15,6-26,2 | 22,8 (3,7)    | 16,5-29,7 | 21,3 (3,1)  | 16,0-28,5 | 21,5 (3,6)     | 16,0-28,6      |
| Salinidade (PSU)                             | 13,9 (13,5) | 0,2-34,8  | 7,8 (7,4)     | 0,1-28,1  | 5,2 (10,4)  | 0,0-33,1  | 3,5 (7,8)      | 0,0-27,5       |
| рН   | 6,9 (0,6)   | 5,5-8,1   | 7,0 (0,5)     | 6,0-8,2   | 6,3 (1,1)   | 3,9-8,2   | 6,3 (1,0)      | 3,9-7,4        |
| Turbidez (NTU)                               | 8,4 (4,9)   | 1,8-18,9  | 29,9 (25,7)   | 3,3-83,0  | 9,4 (6,9)   | 1,4-35,3  | 13,3 (9,2)     | 1,9-33,9       |
| PID (μM)                                     | 0,4 (0,2)   | 0,1-0,8   | 0,3 (0,1)     | 0,1-0,5   | 0,3(0,2)    | 0,1-0,9   | 1,0 (2,2)      | 0,1-11,5       |
| Silicato (µM)                                | 23,7 (17,4) | 3,6-63,1  | 47,9 (23,3)   | 10,4-94,4 | 20,4 (25,1) | 2,0-99,3  | 26,2 (31,9)    | 1,2-122,0      |
| Nitrato (μM)                                 | 5,7 (4,0)   | 0,4-15,5  | 3,7 (2,1)     | 0,2-10,0  | 9,5 (5,2)   | 1,6-22,6  | 9,1 (7,4)      | 0,6-25,4       |
| N-amoniacal (μM)                             | 14,6 (18,3) | 1,7-91,0  | 25,9 (61,0)   | 1,8-349,5 | 10,9 (13,3) | 1,6-69,2  | 45,9 (85,8)    | 2,5-383,9      |
| NID (μM)                                     | 20,3 (18,3) | 2,6-93,7  | 29,6 (61,2)   | 2,1-352,6 | 20,4 (14,0) | 3,6-82,8  | 54,9 (83,7)    | 4,0-385,9      |
| Razão NP                                     | 70,3 (67,3) | 3,2-323,1 | 113,4 (194,2) | 8,6-979,4 | 70,4 (48,8) | 4,7-267,1 | 80,4 (52,4)    | 11,2-<br>240,7 |
| Clorofila-a (μg.L <sup>-1</sup> )            | 2,1 (2,4)   | 0,0-9,7   | 4,6 (6,5)     | 0,0-24,6  | 2,0 (2,8)   | 0,0-10,1  | 1,2 (2,5)      | 0,0-12,2       |
| Feofitina-a (μg.L <sup>-1</sup> )            | 3,6 (4,4)   | 0,0-18,9  | 6,5 (7,9)     | 0,0-31,1  | 3,9 (4,7)   | 0,0-20,9  | 5,0 (5,7)      | 0,0-24,0       |
| Teor de Matéria Orgânica no<br>Sedimento (%) | 2,7 (2.1)   | 0,1-5,9   | 7.7 (6,7)     | 0.1-18.8  | 2,9 (1,8)   | 0,2-5,5   | 16,4 (8,2)     | 4,4-31,3       |

Anexo 2. Média e desvio-padrão dos nutrientes ( $\mu$ M) e biomassa fitoplanctônica ( $\mu$ g.L<sup>-1</sup>) dos principais tributários que drenam para o ELRM.

|                     | Clorofila-a | Feofitina-a | PID       | Silicato    | Nitrato    | N-amoniacal | NID         |
|---------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|-------------|
| Rio Cachoeira       | 1.6 (2.7)   | 1.2 (1.4)   | 0.3 (0.1) | 8.6 (7.8)   | 9.4 (3.3)  | 9.4 (11.6)  | 17.2 (8.3)  |
| Rio Cachoeira Norte | 0.8 (1.2)   | 0.9 (1.0)   | 0.3 (0.1) | 8.2 (8.9)   | 11.3 (4.4) | 4.3 (1.3)   | 15.6 (5.4)  |
| Quadras de Arroz    | 1.1 (1.0)   | 14.6 (18.7) | 0.6 (0.3) | 14.6 (9.8)  | 7.1 (7.5)  | 63.4 (80.4) | 70.5 (87.9) |
| Rio Furado          | 0.0(0.0)    | 2.0 (0.0)   | 0.4(0.0)  | 3.0 (2.5)   | 9.1 (2.1)  | 13.2 (4.8)  | 22.4 (7.0)  |
| Rio Sulana          | 0.2 (0.3)   | 2.0 (0.4)   | 0.4(0.0)  | 27.0 (36.0) | 1.7 (1.1)  | 34.0 (12.5) | 35.7 (11.4) |
| Rio Paulo Lopes     | 0.8 (0.0)   | 3.6 (0.0)   | 0.4(0.0)  | 11.9 (6.8)  | 4.8 (1.4)  | 25.1 (9.2)  | 29.9 (10.6) |
| Rio Encantada       | 1.5 (1.0)   | 0.0 (0.0)   | 0.3 (0.0) | 46.3 (26.0) | 1.3 (0.3)  | 30.7 (4.4)  | 32.0 (4.7)  |
| Rio Guarda do Embaú | 0.0 (0.0)   | 1.7 (1.2)   | 1.2 (0.0) | 90.6 (22.0) | 12.4 (1.4) | 54.9 (6.5)  | 67.3 (5.1)  |

Anexo 3. Gráficos de precipitação acumulada mensal em comparação a normal climatológica (1961-1990). Setas indicam os meses de coleta. Fonte: INMET.

