

# Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP#

Concentrations of ammoniac nitrogen, nitrite and nitrate in areas of oyster culture in Cananeia-SP, Brazil

Edison Barbieri\*

Helcio Luis de Almeida Marques\*

Ana Cristina Vigliar Bondioli\*\*

Marcos Buhner Campolim\*\*\*

Alessandra Tegon Ferrarini\*\*\*\*

105

Artigo Original • Original Paper  
O Mundo da Saúde, São Paulo - 2014;38(1):105-115

## Resumo

O nitrogênio possui um papel-chave em sistemas aquáticos, especialmente nos ambientes de transição entre águas marinhas e doces como os estuários. Assim sendo, muitos organismos, como as ostras, podem ser afetados pelo aumento da concentração em determinadas épocas, limitando assim seu cultivo. O objetivo deste estudo foi avaliar aspectos da qualidade da água das áreas utilizadas para o cultivo da ostra do mangue *Crassostrea spp.* em Cananeia (SP, Brasil) e de sua adequabilidade para o cultivo dos moluscos com relação às concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato. O nitrogênio amoniacal variou de 0,8 a 3,2  $\mu\text{mol/L}$ , o nitrito, de 0,1 a 3,2  $\mu\text{mol/L}$ , e o nitrato, de 0,1 a 1,9  $\mu\text{mol/L}$ . Ao analisar esses dados em todas as estações, verificou-se que o nitrogênio amoniacal, o nitrito e o nitrato foram estatisticamente diferentes entre as marés de quadratura e alta de sizígia. Como não houve diferença entre as estações que fazem a engorda das ostras e a estação Agrossolar (controle), concluiu-se que a atividade no estuário de Cananeia não causa incremento significativo nas concentrações de amônia, nitrito e nitrato. As concentrações registradas em Cananeia são similares às observadas para outras regiões tropicais e subtropicais estuarinas do mundo.

**Palavras-chave:** Amônia. Nitrito Redutases. Nitratos. *Crassostrea*.

## Abstract

Nitrogen plays a key role in aquatic systems, especially in environments which are influenced both by marine and freshwater, such as estuaries. The aim of this study was to evaluate aspects of water quality of *Crassostrea spp.* aquaculture sites in Cananeia (SP, Brazil) and adequacy thereof for the cultivation of mollusks in relation to concentrations of total ammoniacal nitrogen, nitrite and nitrate. Variations in concentrations of total ammoniacal nitrogen were 0.8 to 3.2  $\mu\text{mol/L}$ , nitrite 0.1 to 3.2  $\mu\text{mol/L}$ , and nitrate from 0.1 to 1.9  $\mu\text{mol/L}$ . Analyzing these data in all seasons together, we found that average total ammoniacal nitrogen and nitrite levels were significantly different for the tides and neap tide. These concentrations recorded at Cananeia are similar to those observed for other estuarine tropical and subtropical regions of the world.

**Keywords:** Ammonia. Nitrite Redutases. Nitrates. *Crassostrea*.

DOI: 10.15343/0104-7809.20143801105115

# Pesquisa financiada pela Agência FAPESP; n. do processo: 2012/50184-8, e pelo CNPQ; n. do processo: 308700/2010-4.

\* Instituto de Pesca. Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. E-mail: edisonbarbieri@yahoo.com.br

\*\* Bolsista de pós-doutorado da FAPESP (Processo n. 2012/18042-9). Instituto de Pesca – APTA – SAA/SP, Cananeia-SP, Brasil.

\*\*\* Instituto Florestal – Secretaria de Meio Ambiente – Governo do Estado de São Paulo. E-mail: marcoscampolim@yahoo.com.br

\*\*\*\* Mestranda do Programa de pós-graduação em Aquicultura e Pesca do Instituto de Pesca – SAA/SP, Cananeia-SP, Brasil – Governo do Estado de São Paulo.

Os autores declaram não haver conflitos de interesse.

## INTRODUÇÃO

Nos ambientes aquáticos naturais, o nitrogênio total amoniacal (representado por  $\text{NH}_x$ ) compreende as formas do íon amônio [ $\text{NH}_4^+$ ] e amônia [ $\text{NH}_3$ ] dissolvidos, e a proporção entre elas depende de temperatura, salinidade e, principalmente, pH. Por convenção, diversos autores têm concordado em chamar o  $\text{NH}_4^+$  de amônia ionizada e o  $\text{NH}_3$  de amônia não ionizada. Por outro lado, a soma de  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  é chamada simplesmente de amônia ou amônia total.

A amônia pode atingir níveis letais ou subletais em sistemas de cultivo estáticos, de recirculação ou em ambientes naturais<sup>1</sup>. Devido a isso, torna-se importante determinar a tolerância dos organismos aquáticos a esse produto. Igualmente, altas concentrações de amônia podem estar presentes em águas de ambientes naturais que recebem águas usadas, dejetos industriais e agrotóxicos<sup>2,3</sup>.

Na água do mar, as concentrações de  $\text{NH}_x$  encontram-se na faixa de nanomolar (1 nmol/L = 10<sup>-9</sup> mol/L), normalmente menores que 100 nmol/L. As concentrações mais elevadas ocorrem após as florações de fitoplâncton e nas regiões costeiras, onde as concentrações encontram-se normalmente na faixa de 100 a 1.000 nmol/L, mas podem atingir até 5000 nmol/L (5  $\mu\text{mol/L}$ )<sup>4</sup>.

O nitrito é um composto intermediário do processo de nitrificação, em que a amônia é transformada (oxidada) por bactérias para nitrito e a seguir para nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sendo tóxico para muitos organismos dependendo da concentração<sup>5</sup>.

A boa qualidade da água é fator imprescindível para o bom desenvolvimento de organismos aquáticos cultivados<sup>6</sup>. Por esse motivo, o objetivo geral do trabalho foi avaliar aspectos da qualidade da água de sete áreas aquícolas do estuário de Cananeia e a adequabilidade das mesmas para o cultivo de moluscos bivalves, principalmente a ostra *Crassostrea spp.* em relação às concentrações de amônia total, nitrito e nitrato.

## MÉTODO

### Área de estudo

O estudo foi conduzido no município de Cananeia, Estado de São Paulo, em 7 (sete) áreas aquícolas previamente demarcadas com aparelho GPS (*Global System Position*) por meio do Plano Local de Desenvolvimento da Maricultura do Estado de São Paulo (PLDM-SP), que são: Cooperostra, Ilha da Casca, Retiro, Pontal, Mandira 1, Mandira 2 e Itapitanguí (Figura 1).

## Amostragem

As coletas de água foram realizadas quinzenalmente durante, no mínimo, doze meses consecutivos, sempre nas marés de sizígia e quadratura, e nos mesmos pontos de coleta, previamente demarcados com aparelho GPS, utilizando-se uma embarcação de alumínio de 6 metros equipada com motor de popa de 25 HP. As amostras foram coletadas na sub-superfície, por serem áreas de pequena profundidade (em torno de 1 m), onde são cultivadas ostras (*Crassostrea spp.*). Na estação Pontal, apesar de não haver cultivo de ostras, são áreas mais profundas e favoráveis ao cultivo de mexilhões (*Perna perna*). Nessa estação, as amostras foram coletadas a uma profundidade de 1 m.

O número de pontos que foram amostrados em cada estação de coleta dependeu de uma análise prévia do ambiente aquático circunscrito na mesma (Figura 1). Para tal, foram realizadas 6 campanhas de amostragens preliminares em cada área, durante os 3 meses que antecederam o início efetivo das coletas, sempre durante as marés alta de sizígia e de quadratura, determinando-se os valores de pH, temperatura, transparência, salinidade e condutividade em pontos diversos de cada estação para determinar a existência de homogeneidade da massa d'água local. Feita essa avaliação, foram determinados os pontos de amostragem (um único ponto em cada área, com exceção da área Mandira, que pela sua extensão teve dois pontos de amostragem). Esses pontos foram demarcados com aparelho GPS para assegurar a exatidão do ponto de coleta durante o período amostral.

**Figura 1.** Mapa com a localização das estações que foram coletadas as amostras



## Procedimentos Analíticos

As amostras para análise do nitrogênio amoniacal total (amônia total) foram coletadas e acondicionadas em frascos de vidro, onde foi feita a adição imediata de reagentes. O procedimento de análise encontra-se descrito em APHA<sup>7</sup> e oferece uma precisão de 0,05 µmol/L de N-NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, sem necessidade de correção para equilibrar o efeito salino.

A avaliação do teor de nitrito nas amostras foi feita também pelo método descrito em APHA<sup>7</sup>, utilizando-se para as medidas o equipamento Bran-Luebbe Auto Analyzer II. A precisão oferecida pelo método é de 0,02 µmol/L de N-NO<sub>2</sub>.

Para a determinação do nitrato utilizou-se igualmente o método descrito em APHA<sup>7</sup>, utilizando-se o equipamento automático Bran-Luebbe – Auto Analyzer II, servindo-se de coluna de cádmio cuperizado para a redução de nitrato a nitrito, tal qual o princípio foi descrito por Wood, et al<sup>8</sup>. Por diferenças no valor obtido na análise de nitrito, feita simultaneamente e a partir da mesma amostra, temos o valor real da concentração de nitrato. A precisão oferecida pelo método é de aproximadamente 0,02 µmol/L de N-NO<sub>3</sub>.

O processamento e tabelamento dos dados foram realizados com auxílio de planilhas eletrônicas, adaptadas para o trabalho. Os dados

dos experimentos com comparações múltiplas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey, com nível de significância de 0,05.

## RESULTADOS

### Ilha da Casca

Na Estação Ilha da Casca as concentrações de nitrito apresentaram comportamentos diferentes entre as etapas de quadratura e alta de sizígia. Desse modo, a concentração de nitrito aumentou na maré de quadratura, até um máximo de 3,15 µmol/L no mês de junho, sendo que o menor valor foi de 0,12 µmol/L no mês de março, na etapa de sizígia. Já o nitrato apresentou diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, pois os valores máximos foram de 1,2 µmol/L em março durante a maré de quadratura e 0,8 µmol/L em março e dezembro para sizígia. As menores concentrações foram de 0,13 µmol/L (quadratura) e 0,19 µmol/L (sizígia). As concentrações de amônia registradas não apresentaram diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, sendo que os maiores valores variaram entre 3,2 µmol/L durante a quadratura e sizígia, devido provavelmente ao aumento nas concentrações de nitrato. Já os valores mínimos observados foram de 0,9 µmol/L na quadratura e 0,8 µmol/L na sizígia (Tabela 1).

**Tabela 1.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia (µmol/L) na estação Ilha da Casca, nas marés de quadratura e sizígia

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	0,50	0,50	0,30	0,31	0,25	3,15	2,60	1,50	2,30	0,45	1,50	1,80
Nitrato	0,50	0,50	1,20	0,40	0,13	0,22	0,15	0,20	0,18	0,90	0,20	0,34
Amônia	0,50	0,50	1,90	0,90	1,60	1,80	2,90	3,20	2,00	2,00	1,90	1,87

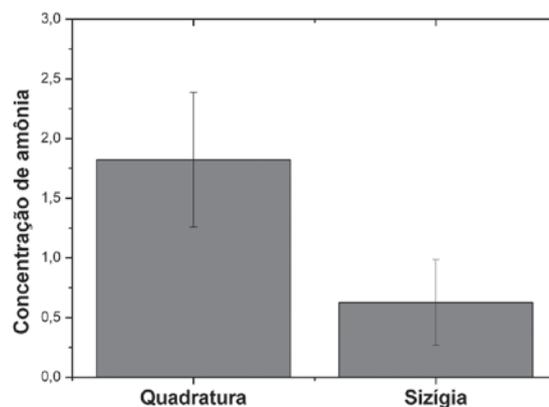
SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	1,15	0,60	0,12	0,15	0,24	0,37	0,81	2,30	2,10	2,30	0,12	2,30
Nitrato	0,70	0,15	0,80	0,60	0,15	0,35	0,31	0,21	0,19	0,21	0,80	0,78
Amônia	0,76	0,90	1,20	0,89	1,30	1,20	2,50	2,00	2,20	1,10	1,20	3,20

## Retiro

Para a Estação Retiro, as concentrações de nitrito variaram entre 2,5  $\mu\text{mol/L}$  nos meses de janeiro e abril e 0,8 em julho durante a maré de quadratura. Os valores na etapa de sizígia variaram entre 2,5  $\mu\text{mol/L}$  a 0,4  $\mu\text{mol/L}$ . Os resultados para o nitrato foram similares nas duas marés, observando-se valores máximos de 0,3 e 0,26  $\mu\text{mol/L}$  nas marés de quadratura e sizígia, respectivamente. O menor valor encontrado para o nitrato foi 0,1  $\mu\text{mol/L}$  no mês de julho para a maré de quadratura e 0,11 para sizígia nos meses de abril a junho. A concentração máxima de amônia ocorreu no mês de janeiro, com 2,8 (quadratura) e 2,9  $\mu\text{mol/L}$  em outubro na maré de sizígia (Figura 2). A menor concentração foi de 1,0  $\mu\text{mol/L}$  nos meses de maio, durante a maré

de sizígia, e 1,9  $\mu\text{mol/L}$  em junho e novembro na maré de quadratura (Tabela 2).

**Figura 2.** Variação da concentração de nitrito ( $\mu\text{g/L}$ ) em relação às mares de sizígia e quadratura



**Tabela 2.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação do Retiro, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,50	2,24	2,40	2,50	2,20	0,90	0,80	2,00	2,25	1,80	1,50	1,60
Nitrato	0,20	0,30	0,20	0,21	0,20	0,15	0,10	0,22	0,22	0,20	0,21	0,20
Amônia	2,80	2,00	2,30	2,50	2,00	1,90	2,20	2,50	2,20	2,14	1,90	1,50

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	1,15	0,85	1,20	0,40	1,10	0,80	2,30	2,10	1,10	2,10	2,30	2,50
Nitrato	0,24	0,15	0,14	0,11	0,20	0,11	0,20	0,23	0,18	0,20	0,20	0,26
Amônia	1,50	1,35	1,14	1,80	1,00	1,30	2,50	2,50	2,00	2,90	2,45	2,34

## Cooperostra

Na Estação Cooperostra, a concentração de nitrito na água foi maior na maré de quadratura (3,2  $\mu\text{mol/L}$ ) em fevereiro. Na maré de sizígia a concentração apresentou valor máximo de 2,8  $\mu\text{g/L}$  no mês de setembro. Para as duas etapas de maré os menores valores registrados foram 1,8 e 0,9  $\mu\text{mol/L}$ , para quadratura e sizígia, respectivamente. As variações observadas quanto ao nitrato não apresentaram di-

ferenças aparentes entre os valores máximos e mínimos. Os valores máximos foram de 0,38  $\mu\text{mol/L}$  (quadratura) e 0,35  $\mu\text{mol/L}$  (sizígia), e os menores valores obtidos para ambas as marés foram 0,1  $\mu\text{g/L}$  e 0,18  $\mu\text{mol/L}$ . Para a amônia total os valores máximos registrados foram de 3,4  $\mu\text{mol/L}$ , tanto na maré de sizígia quanto em quadratura, sendo que os mínimos foram de 0,9  $\mu\text{mol/L}$  na maré de quadratura e 1,4  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia (Tabela 3).

**Tabela 3.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação Cooperostra, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,30	3,20	2,20	2,20	2,40	2,80	1,90	1,80	2,30	2,40	2,70	2,40
Nitrato	0,25	0,10	0,22	0,23	0,21	0,18	0,38	0,28	0,25	0,25	0,29	0,35
Amônia	3,20	0,90	2,10	2,30	2,50	1,40	2,80	2,60	3,20	3,40	3,40	3,00

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,30	0,90	1,40	2,30	1,30	2,00	1,80	2,70	2,80	1,80	1,70	1,20
Nitrato	0,25	0,20	0,23	0,22	0,21	0,35	0,28	0,28	0,29	0,18	0,28	0,30
Amônia	3,40	2,20	1,49	2,20	2,50	3,00	1,45	2,60	3,40	1,40	2,60	2,80

### Pontal

Na Estação Pontal os maiores valores das concentrações de nitrito durante a maré de quadratura ocorreram de fevereiro a abril. Já os menores valores ocorreram em dezembro e janeiro, épocas de maiores valores na sizígia. Os valores das concentrações de nitrito na maré de sizígia foram maiores de outubro a janeiro, em relação à quadratura. Assim, para a quadratura a maior concentração foi de  $0,65 \mu\text{mol/L}$  nos meses de março e de  $0,2 \mu\text{mol/L}$  (janeiro), sendo que na sizígia a variação foi de  $2,3 \mu\text{mol/L}$  (outubro, dezembro e janeiro), a  $0,1 \mu\text{mol/L}$  nos meses de fevereiro e julho. A concentração de nitrato apresentou diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura,

pois os valores máximos foram de  $0,9 \mu\text{mol/L}$  em dezembro, agosto e setembro durante a maré de quadratura e  $0,8 \mu\text{mol/L}$  em outubro e janeiro para sizígia. As menores concentrações foram de  $0,25 \mu\text{mol/L}$  em abril e junho (quadratura) e  $0,2 \mu\text{mol/L}$  em maio e julho (sizígia).

As concentrações de amônia registradas não apresentaram diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, sendo que os maiores valores variaram entre  $2,3 \mu\text{mol/L}$  na quadratura (abril) e  $3,2 \mu\text{mol/L}$  na sizígia (dezembro), devido, provavelmente, ao aumento nas concentrações de nitrato. Já os valores mínimos observados foram de  $0,0 \mu\text{mol/L}$  na quadratura (setembro) e  $0,0 \mu\text{mol/L}$  na sizígia (agosto) (Tabela 4).

**Tabela 4.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação do Pontal, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abril	Maio	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	0,20	0,60	0,65	0,50	0,30	0,50	0,40	0,50	0,90	0,40	0,35	0,30
Nitrato	0,70	0,30	0,35	0,25	0,28	0,25	0,58	0,90	0,40	0,60	0,80	0,90
Amônia	1,40	1,50	2,10	2,30	1,40	2,20	1,90	1,40	1,00	1,34	1,89	1,35

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,30	0,10	0,20	0,20	0,40	0,80	0,10	0,20	0,30	2,30	2,10	2,30
Nitrato	0,80	0,60	0,50	0,40	0,20	0,30	0,20	0,40	0,30	0,80	0,60	0,70
Amônia	2,20	2,10	2,00	2,20	1,10	1,20	0,80	0,70	0,90	2,20	2,10	3,20

## Mandira 1

Na Estação Mandira 1, as concentrações de nitrito também foram superiores durante a maré de quadratura frente à sizígia. Os valores na etapa de quadratura variaram entre 6,4  $\mu\text{mol/L}$  e 2,0  $\mu\text{mol/L}$ , e na etapa de sizígia entre 4,99  $\mu\text{mol/L}$  e 1,6  $\mu\text{mol/L}$ . Os resultados para o nitrato foram similares nas duas marés, observando-se valores máximos de 0,22  $\mu\text{mol/L}$  na maré de quadratura e 0,23  $\mu\text{mol/L}$  na maré

de sizígia. Em ambas as marés, no mês de outubro o menor valor encontrado foi zero.

A concentração máxima de amônia ocorreu no mês de setembro, com 2,60  $\mu\text{mol/L}$  na maré de quadratura, sendo que a menor concentração foi de 0,97  $\mu\text{mol/L}$  no mês de fevereiro. Para a maré de sizígia a maior concentração de amônia ocorreu no mês de outubro (3,27  $\mu\text{mol/L}$ ) e a menor no mês de março (1,16  $\mu\text{mol/L}$ ) (Tabela 5).

**Tabela 5.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação Mandira 1, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	6,40	3,50	2,00	2,20	2,50	2,60	2,50	2,40	2,50	3,58	3,00	2,44
Nitrato	0,06	0,16	0,21	0,22	0,22	0,22	0,20	0,21	0,22	0,00	0,07	0,05
Amônia	1,32	0,97	1,16	2,10	2,00	2,50	2,50	2,50	2,60	1,55	1,70	1,90

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,44	4,99	2,0	2,40	2,30	2,50	2,40	2,50	2,60	1,60	2,56	3,29
Nitrato	0,06	0,07	0,21	0,20	0,22	0,21	0,20	0,22	0,22	0,00	0,07	0,07
Amônia	3,10	2,11	1,16	2,30	2,20	2,50	2,50	2,50	2,60	3,27	2,10	2,43

## Mandira 2

Na Estação Mandira 2 a concentração de nitrito na água foi maior na maré de quadratura (6,68  $\mu\text{mol/L}$ ) no mês de janeiro. Na maré de sizígia a concentração apresentou valor máximo de 5,55  $\mu\text{mol/L}$  no mês de fevereiro. Para as duas etapas de maré o menor valor registrado foi zero, ambos no mês de outubro. Já para o nitrato, as variações observadas

não apresentaram diferenças aparentes entre os valores máximos e mínimos. Os valores máximos foram de 0,24  $\mu\text{mol/L}$  (quadratura) e 0,25  $\mu\text{mol/L}$  (sizígia), e os menores valores obtidos para ambas as marés foi zero, ambos no mês de outubro. Os valores máximos de amônia total foram de 2,6  $\mu\text{mol/L}$ , na maré de quadratura, e 4,8 na sizígia no mês de janeiro, sendo que os mínimos foram de 0,71  $\mu\text{mol/L}$  na maré de quadratura e 1,32  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia (Tabela 6).

**Tabela 6.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação do Mandira 2, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	6,68	2,00	1,20	1,40	1,60	1,80	1,90	2,00	2,20	0,00	2,20	2,00
Nitrato	0,06	0,17	0,23	0,23	0,23	0,24	0,22	0,22	0,24	0,00	0,07	0,05
Amônia	1,70	1,59	0,71	2,40	2,20	2,60	2,40	2,50	2,50	2,14	2,44	1,50

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	2,16	5,55	2,00	1,60	1,70	1,90	1,90	2,10	2,10	0,00	1,96	3,86
Nitrato	0,07	0,07	0,25	0,22	0,24	0,24	0,22	0,23	0,24	0,00	0,05	0,07
Amônia	4,82	2,30	2,32	2,50	2,30	2,50	2,50	2,50	2,60	1,32	1,65	2,46

## Itapitangui

Na Estação Itapitangui as concentrações de nitrito apresentaram comportamentos diferentes entre as etapas de quadratura e sizígia. Assim a concentração de nitrito aumentou na maré de sizígia, até um máximo de 4,99  $\mu\text{mol/L}$  no mês de dezembro, sendo que o menor valor foi de 0,3  $\mu\text{mol/L}$  no mês de março, na etapa de quadratura. O nitrato não apresentou diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, pois os valores máximos foram de 0,18  $\mu\text{mol/L}$  em julho durante a maré de quadratura, sendo registrado o mesmo valor em setembro na etapa

de sizígia. No mês de outubro a concentração desse nutriente foi 0,0 na etapa de quadratura e foram registrados apenas 0,01  $\mu\text{mol/L}$ , na etapa de sizígia. As concentrações de amônia registradas não apresentaram diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, sendo que os maiores valores variaram entre 2,1  $\mu\text{mol/L}$  durante a quadratura e 3,65  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia, devido provavelmente ao aumento nas concentrações de nitrato. Já os valores mínimos observados foram de 0,6  $\mu\text{mol/L}$  na quadratura e 0,5  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia, ambos no mês de março (Tabela 7).

**Tabela 7.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na Estação Itapitangui, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	4,99	1,20	0,30	0,40	0,70	0,90	1,00	0,90	1,00	0,75	1,10	1,54
Nitrato	0,08	0,14	0,09	0,11	0,15	0,15	0,18	0,17	0,16	0,00	0,07	0,04
Amônia	0,58	1,14	0,60	1,80	1,90	1,90	1,90	2,00	2,10	1,28	1,45	1,05

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	1,88	4,99	0,90	0,70	0,60	0,80	0,90	1,00	1,10	2,45	1,67	4,99
Nitrato	0,07	0,08	0,11	0,12	0,14	0,16	0,17	0,17	0,18	0,01	0,06	0,06
Amônia	3,65	2,62	0,50	1,90	1,90	2,00	2,00	2,00	2,00	0,87	1,12	1,68

## Agrossolar

Na Estação Agrossolar as concentrações de nitrito também apresentaram comportamentos diferentes entre as etapas de quadratura e sizígia. Assim a concentração de nitrito aumentou na maré de sizígia, até um máximo de 4,44  $\mu\text{mol/L}$  em janeiro, sendo que o menor valor foi de 0,31  $\mu\text{mol/L}$  em março, na etapa de quadratura. O nitrato não apresentou diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, pois os valores máximos fo-

ram de 0,15  $\mu\text{mol/L}$  em abril e maio durante a maré de quadratura. As concentrações de amônia registradas não apresentaram diferença aparente entre as etapas de sizígia e quadratura, sendo que os maiores valores variaram entre 2,0  $\mu\text{mol/L}$  durante a quadratura e 3,60  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia, devido provavelmente ao aumento nas concentrações de nitrato. Já os valores mínimos observados foram de 0,61  $\mu\text{mol/L}$  na quadratura e 0,52  $\mu\text{mol/L}$  na sizígia, ambos no mês de março (Tabela 8).

**Tabela 8.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação do Agrossolar, nas marés de sizígia e quadratura

QUADRATURA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	4,44	1,22	0,31	0,42	0,70	0,98	1,10	0,92	1,10	0,70	1,00	1,50
Nitrato	0,06	0,10	0,07	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,05
Amônia	0,50	1,10	0,61	1,88	1,92	1,90	1,40	1,90	2,00	1,20	1,30	1,00

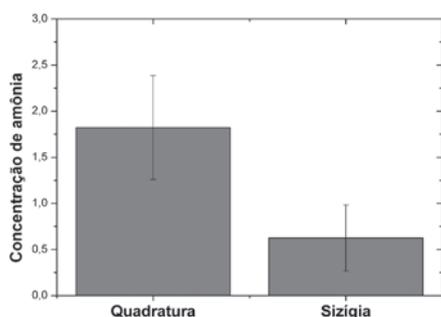
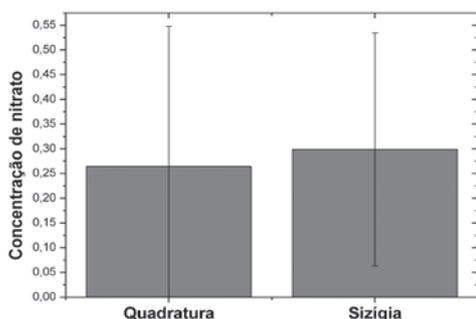
**Tabela 8.** Variação da concentração de nitrito, nitrato e da amônia ( $\mu\text{mol/L}$ ) na estação do Agrossolar, nas marés de sizígia e quadratura (continuação)

SIZÍGIA	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Nitrito	1,80	4,90	0,92	0,75	0,64	0,83	0,92	1,10	1,10	2,00	1,60	4,10
Nitrato	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,01	0,06	0,07
Amônia	3,60	2,63	0,52	1,30	1,50	1,80	1,72	1,90	1,95	0,80	1,12	1,60

Comparando-se a estação Agrossolar, onde não há estruturas de engorda de ostras, com as estações que ocorrem esse procedimento, constatou-se que as médias das concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato não foram significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) entre as marés de quadratura e sizígia.

### Relação com a maré

Analisando-se os dados de nitrito, amônia total e nitrato em todas as estações de maneira conjunta (Figuras 2, 3 e 4), constatou-se que as médias das concentrações de nitrogênio amoniacal e nitrito foram significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) entre as marés de quadratura e sizígia. Já para as médias de concentrações de nitrato não foram encontradas diferenças significativas.

**Figura 3.** Variação da concentração da amônia total ( $\mu\text{mol/L}$ ) em relação às marés de sizígia e quadratura**Figura 4.** Variação da concentração de nitrato ( $\mu\text{g/L}$ ) em relação às marés de sizígia e quadratura

## DISCUSSÃO

O Nitrogênio exibiu neste estudo uma dinâmica relacionada ao ciclo biogeoquímico desse elemento com as implicações hidrológicas relativas aos períodos sazonais bem marcados entre as estações estudadas, como registrado por Chiozzini, et al<sup>4</sup> no mesmo estuário. Ficou evidente a disponibilidade de material nitrogenado orgânico, para ação de bactérias, bem como a forte dinâmica entre as formas inorgânicas sob forte influência de processos de produção primária.

As três principais rotas pelas quais os peixes e crustáceos eliminam a amônia metabólica são: difusão do  $\text{NH}_3$  do sangue para água, intercâmbio de  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{Na}^+$  e transformação para compostos não tóxicos, sendo que a difusão do  $\text{NH}_3$  é a principal rota de excreção, devido ao fato de os níveis sanguíneos serem normalmente muito maiores que as concentrações do meio ambiente<sup>9</sup>. Tem-se reportado que a amônia no sangue da truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) é de teor 9 a 40 vezes maior que no ambiente aquático<sup>10</sup>.

O crescimento de juvenis de *Penaeus monodon*, expostos às concentrações de 4 a 8 mg/L de amônia total foi afetado significativamente, segundo Chen e Lin<sup>11</sup>. Segundo esses autores<sup>11</sup>, a concentração máxima aceitável para essa espécie seria de 2 mg/L de amônia total e 0,11 mg/L de amônia não ionizada.

Segundo Russo<sup>2</sup>, as membranas branquiais dos peixes são relativamente permeáveis ao  $\text{NH}_3$ , mas não ao  $\text{NH}_4^+$ . A amônia não ionizada é de natureza lipofílica, ou seja, possui afinidade pelas gorduras e, por isso, difunde-se facilmente por meio das membranas respiratórias<sup>12</sup>. Por outro lado, a amônia ionizada tem características hipofóbicas, penetrando menos rapidamente as membranas, as quais são de natureza lipoproteica<sup>13</sup>.

Wasielky<sup>14</sup> observou que, após 30 dias de exposição à amônia, a sobrevivência de *Farfante*

*penaeus paulensis* no nível de segurança utilizado por esse autor não apresentou diferença significativa em relação ao controle. No entanto, os resultados, em termos de crescimento em peso úmido e biomassa final, mostraram que até mesmo uma concentração baixa de amônia (0,91 mg/L), ou seja, 1/4 do nível de segurança determinado por Ostrensky e Wasielesky<sup>15</sup> para *F. paulensis*, causou retardo em seus níveis de crescimento.

O efeito mais importante do nitrito em organismos aquáticos refere-se à capacidade que esse composto tem de oxidar o átomo de ferro da molécula da hemoglobina, que passa do estado ferroso ( $Fe^{+2}$ ) para o estado férrico ( $Fe^{+3}$ ), com a consequente formação de meta-hemoglobina, incapaz de transportar oxigênio aos tecidos, estabelecendo-se um quadro de hipoxia e cianose<sup>16,17</sup>. O nitrito confere ao sangue uma inconfundível cor marrom, indicando a oxidação do pigmento respiratório<sup>18</sup>. Acredita-se que o mesmo fenômeno possa ocorrer com o átomo de cobre da molécula de hemocianina dos crustáceos<sup>5,19</sup>, mas isso merece mais investigação devido aos poucos trabalhos a respeito.

Os peixes são capazes de absorver tanto o ácido nitroso como o nitrito, pois ambos são ativamente transportados por meio das brânquias, pelas células lamelares do cloro. Conforme Smith e Williams<sup>20</sup>, a truta (*Salmo gairdneri*) e o salmão (*Oncorhynchus tshawytscha*) respondem fisiologicamente ao nitrito, produzindo meta-hemoglobina. Os autores verificaram ainda que existe uma acentuada diminuição na toxidez do nitrito em água salgada (32,5 ppt) e explicam que a toxidez do nitrito em água doce pode ser decorrente de um fator independente da meta-hemoglobina. Mencionam, ainda, que o cálcio presente na água do mar poderia ser o responsável pelo aumento da resistência dos peixes marinhos ao nitrito.

Huey, et al<sup>18</sup> avaliaram os efeitos subletais do nitrito em juvenis de *Ictalurus punctatus* (catfish ou bagre do canal). Nenhum dos peixes desse experimento sobreviveu por mais de 24 horas, não havendo redução significativa dos níveis de meta-hemoglobina durante as primeiras 6 horas após a transferência dos peixes para águas livres de nitrito, porém a recuperação subsequente foi rápida e os níveis de meta-hemoglobina retornaram a níveis normais em 24 horas. Esses au-

tores também demonstraram que o pH tem uma relação direta com a formação de meta-hemoglobina; quer dizer que, quanto maior o pH do meio maior é a toxidez do nitrito, devido provavelmente ao incremento da forma ionizada ( $NO_2^-$ ). Por outro lado, foi verificado que a presença de alguns íons comuns no meio aquático (cloreto de potássio, cloreto de cálcio, bicarbonato de sódio e cloreto de sódio) tiveram forte efeito na diminuição da toxidez do nitrito, atuando de maneira antagônica à formação de meta-hemoglobina.

Para o caso dos camarões marinhos, Jayasankar e Muthu<sup>21</sup>, constataram um incremento progressivo na tolerância ao nitrito dos estágios larvais de *Penaeus indicus*. Por outro lado, recomendam como concentração segura de nitrito durante os cultivos, um nível de 0,33 mg/L, sendo que concentrações superiores a 2,0 mg/L tiveram efeito adverso sobre a taxa de metamorfose.

Por meio de bioensaios estáticos, Armstrong, et al<sup>22</sup> constataram que, para a espécie *Macrobrachium rosenbergii*, as mais altas concentrações de nitrito que não ocasionaram mortalidade foram de 9,7 e 1,4 mg/L para períodos de 24 e 168 horas, cabendo, ainda destacar que em baixas concentrações (1,8 mg/L), efeitos subletais desse composto podem manifestar-se sob a forma de crescimento pobre. Por outro lado, os autores constataram que as maiores mortalidades das larvas submetidas a diferentes concentrações de nitrito, coincidem com os processos de muda, já que muitas das larvas mortas analisadas tinham mudado o exoesqueleto parcial ou totalmente, acrescentando que esse fato poderia estar relacionado à interferência que o nitrito exerce sobre o transporte de oxigênio, tendo em vista que o consumo de oxigênio por parte dos crustáceos é muito maior durante o processo de ecdise (muda).

Do que foi revisto na literatura consultada pode-se concluir que as concentrações de nitrito encontradas no presente trabalho foram muito baixas, não devendo causar problemas aos organismos cultivados nos locais estudados.

O nitrato ( $NO_3^-$ ) é o produto final da oxidação da amônia e não é um composto muito importante em termos de toxidez. Conforme Colt e Armstrong<sup>5</sup>, a  $LC_{50}$  (96 h) de nitrato para a maioria dos animais aquáticos varia entre 1.000 e 3.000 mg/L. O nitrato também tem a capacidade de oxi-

dar a hemoglobina. Gradba, et al<sup>23</sup> constataram que baixos níveis de nitrato (5-6 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) provocam um incremento significativo no conteúdo de ferrihemoglobina do sangue de trutas. Foi verificado, também, um sério dano nos centros hematopoéticos e no tecido renal.

Para o camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii*. Wickins<sup>24</sup> constatou que concentrações de 180 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reduzem o crescimento de juvenis em 50 por cento. Porém, níveis de 90 e 200 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> não tiveram efeito sobre o crescimento do bagre do canal *Ictalurus punctatus*<sup>5</sup>.

Com relação à toxicidade em moluscos bivalves, poucas referências são encontradas na literatura. Epifanio e Srna<sup>25</sup> estudaram efeitos letais e subletais de amônia total, nitrito e nitrato sobre *Crassostrea virginica*, informando que esses organismos são extremamente mais tolerantes a esses ions quando comparados às demais espécies aquáticas. Keppler<sup>26</sup> verificou a existência de efeitos sub-letais da amônia não ionizada em *Crassostrea virginica* a partir de danos em tecidos celulares e acúmulo de glutathione, apenas

quando em concentrações muito maiores do que as permitidas pela legislação<sup>27,28</sup>.

## CONCLUSÃO

A resolução CONAMA n. 357, de 2005<sup>29</sup>, estabelece valores máximos permissíveis para as concentrações de amônia total, nitrito e nitrato, respectivamente, de 0,4 mg/L (11,43 µmol/L), 0,07 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente, quando se considera águas salobras da classe 1, destinadas ao cultivo de organismos aquáticos. Os resultados obtidos no presente trabalho encontram-se muito abaixo desses valores, pelo que se conclui que as estações amostradas encontram-se aptas ao cultivo de moluscos, do ponto de vista dos ions aqui estudados.

Como não houve diferença entre as estações que fazem a engorda das ostras e a estação Agrossolar (controle), conclui-se que a atividade no estuário de Cananeia não causa incremento significativo nas concentrações de amônia, nitrito e nitrato.

## REFERÊNCIAS

1. Barbieri E. Acute toxicity of ammonia in white shrimp (*Litopenaeus schmitti*) (Burkenroad, 1936, Crustacea) at different salinity levels. *Aquaculture*. 2010;306(1-4):329-33. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaculture.2010.06.009>
2. Russo RC. Ammonia, nitrite and nitrate. In: Rand G, Petrocelli S, editors. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Washington (DC): Hemisphere Publishing Corporation; 1985. p. 455-71.
3. Doi AS, Collaço FL, Sturaro LGR, Barbieri E. Efeito do chumbo em nível de oxigênio e amônia no camarão rosa (*Farfantepenaeus paulensis*) em relação à salinidade. *Mundo Saúde*. 2012;36(4):594-601.
4. Chiozzini VG, Maluf JCC, Torres JLR, Braga ES. Variabilidade sazonal (inverno-verão) das especiações químicas de nitrogênio no complexo estuarino lagunar de Cananeia-SP. In: Braga ES, organizador. *Oceanografia e Mudanças Climáticas*. São Paulo: Instituto Oceanográfico da USP; 2006.
5. Colt JE, Armstrong DA. Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and mollusks. In: Allen LJ, Kinney EC, editors. *Proceedings of the Bioengineering Symposium for fish Culture*. Bethesda (MA): Fish Culture Section of the American Fisheries Society; 1981. p. 34-47.
6. Barbieri E. Use of oxygen consumption and ammonium excretion to evaluate the sublethal toxicity of Cadmium and Zinc on *Litopenaeus schmitti* (Burkenroad, 1936, Crustacea). *Water Environ Res*. 2007;79(6):641-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.2175/106143006x136775>
7. APHA. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington (DC): American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation; 2005.
8. Wood ED, Armstrong FAJ, Richard FA. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *J Mar Biol Assoc U.K.* 1967;47(1):23-31. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/s002531540003352x>
9. Damato M, Barbieri E. Determinação da toxicidade aguda de cloreto de amônia para uma espécie de peixe (*Hyphessobrycon callistus*) indicadora regional. *Mundo Saúde*. 2011;35(4):401-7.
10. Chen JC, Kou YZ. Accumulation of ammonia in the haemolymph of *Penaeus monodon* exposed to ambient ammonia. *Aquaculture*. 1993;109(2):177-85. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(93\)90214-j](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(93)90214-j)
11. Chen JC, Lin CY. Effects of ammonia on growth and molting of *Penaeus monodon* juveniles. *Comp Biochem Physiol C*. 1992;101(3):449-52. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0742-8413\(92\)90068-i](http://dx.doi.org/10.1016/0742-8413(92)90068-i)

12. Barbieri E, Doi SA. Acute toxicity of ammonia on juvenile cobia (*Rachycentron canadum*, Linnaeus, 1766) according to the salinity. *Aquaculture Int.* 2012;20(2):373-82. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10499-011-9467-3>
13. Kormanik G, Cameron J. Ammonia excretion in animals that breathe water: a review. *Mar Biol Lett.* 1981;2:11-23.
14. Wasielesky Jr W. Cultivo de juvenis do camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* (Decapoda, Penaeidae) no estuário da Lagoa dos Patos: efeitos de parâmetros ambientais e manejo de cultivo [tese]. Rio Grande do Sul: Fundação Universidade do Rio Grande; 2000. 199 p.
15. Ostrensky A, Wasielesky Jr W. Acute toxicity of ammonia to various life stages of the São Paulo shrimp, *Penaeus paulensis* Pérez-Farfante, 1967. *Aquaculture.* 1995;132(3-4):339-47. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(94\)00343-m](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(94)00343-m)
16. Kiese M. Methemoglobinemia: a comprehensive treatise. Cleveland: CRC Press; 1974. 259 p.
17. Wedemeyer GA, Yasutake WT. Prevention and treatment of nitrite toxicity in juvenile steelhead trout (*Salmo gairdneri*). *J Fish Res Bd Canada.* 1978;35(6):822-7. DOI: <http://dx.doi.org/10.1139/f78-132>
18. Huey D, Sinco B, Criswell D. Nitrite-Induced Methemoglobin Formation in Channel Catfish. *Trans Am Fish Soc.* 1980;109(5):558-62. DOI: [http://dx.doi.org/10.1577/1548-8659\(1980\)109<558:nmficc>2.0.co;2](http://dx.doi.org/10.1577/1548-8659(1980)109<558:nmficc>2.0.co;2)
19. Chen J, Chin T. Joint action of ammonia and nitrite on tiger prawn *Penaeus monodon* postlarvae. *J World Aquaculture Soc.* 1988;19(3):143-8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-7345.1988.tb00942.x>
20. Smith CE, Williams WG. Experimental Nitrite Toxicity in Rainbow Trout and Chinook Salmon. *Trans Am Fish Soc.* 1974;103(2):389-90. DOI: [http://dx.doi.org/10.1577/1548-8659\(1974\)103<389:entirt>2.0.co;2](http://dx.doi.org/10.1577/1548-8659(1974)103<389:entirt>2.0.co;2)
21. Jayasankar P, Muthu M. Toxicity of nitrite to the larvae of *Penaeus indicus*. *Indian J Fish.* 1983;30(2):231-40.
22. Armstrong DA, Stephenson MJ, Knight AW. Acute toxicity of nitrite to larvae of the giant Malaysian prawn, *Macrobrachium rosenbergii*. *Aquaculture.* 1976;9:39-46. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(76\)90046-6](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(76)90046-6)
23. Grabda E, Einszporn-Orecka T, Felinska C. Experimental methemoglobinemia in rainbow trout. *Acta Ichthyol Piscat.* 1974;4(2):43-71.
24. Wickins JF. The tolerance of warm-water prawns to recirculated water. *Aquaculture.* 1976;9:19-37. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(76\)90045-4](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(76)90045-4)
25. Epifanio CE, Srna RF. Toxicity of ammonia, nitrite ion, nitrate ion, and orthophosphate to *Mercenaria mercenaria* and *Crassostrea virginica*. *Marine Biol.* 1975;33(3):241-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/bf00390928>
26. Keppler CJ. Effects of Ammonia on Cellular Biomarker Responses in Oysters (*Crassostrea virginica*). *Bull Environ Contam Toxicol.* 2007;78(1):63-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-007-9007-z>
27. Barbieri E, Bondioli ACV. Acute toxicity of ammonia in Pacu fish (*Piaractus mesopotamicus*, Holmberg, 1887) at different temperatures levels. *Aquaculture Res.* 2013;44:326-37. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/are.12203>
28. Barros D, Barbieri E. Análise da ocorrência de metais: Ni, Zn, Cu, Pb e Cd em ostras (*Crassostrea brasiliiana*) e sedimentos coletados no Estuário de Cananeia-SP (Brasil). *Mundo Saúde.* 2012;36(4):635-42.
29. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 20, de 18 junho de 1986 [acesso 20 Ago 2012]. Classifica, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>