

## 6 ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇOS, BIOPOLÍMEROS E ASSEMBLEIAS DE FORAMINÍFEROS NA RIA DE AVEIRO – PORTUGAL

### 6.1 Introdução

A Ria de Aveiro é uma laguna costeira rasa, situada a noroeste da costa portuguesa (40°38'N, 8°45'W), e ligada ao Oceano Atlântico através de uma única embocadura. Possui uma geometria bastante complexa, caracterizada por quatro canais principais e canais meandrizados de dimensões reduzidas, sapais e salinas. As características hidro/morfodinâmicas da Ria são influenciadas principalmente por marés oceânicas que se propagam de sul para norte através do canal de embocadura (DIAS et al., 1999). Interferem também no hidrodinamismo desta laguna os rios (Vouga, Antuã, Boco, Caster, Gonde e Fontela) que nela desembocam, os ventos e fatores antropogênicos como as obras costeiro-portuárias (DIAS, 2009).

Com uma formação recente e evolução rápida, a Ria de Aveiro é uma zona sensível, alvo de pressões de várias ordens e, muito influenciada pela ação humana (DIAS et al., 2012). O crescimento populacional desorganizado, as necessidades em produtos agrícolas, a produção mineralógica e o elevado desenvolvimento industrial, principalmente das indústrias químicas, têm criado problemas de poluição (PEREIRA et al., 2005; 2009). A ação antropogênica afetou a qualidade da água e promoveu a deposição de sedimentos contaminados no fundo dos canais da Ria (MARTINS et al., 2010, 2011, 2013; PASTORINHO et al., 2012).

A recente construção de um sistema de coleta e tratamento de esgotos, o SIMRIA, pode ter contribuído para uma redução da contaminação da água e dos sedimentos da Ria de Aveiro. Algumas indústrias foram deslocadas para outras regiões ou mudaram o seu processo de produção, permitindo a recuperação deste ambiente. Contudo, algumas medidas de restauração, como por exemplo, a dragagem pode causar a ressuspensão de sedimentos poluentes do fundo, voltando a biodisponibilizá-los, afetando a cadeia alimentar (ABREU et al., 2000).

Nos ambientes costeiros, a matéria orgânica sedimentar é derivada normalmente da produtividade primária e secundária, da entrada de material continental e da produtividade bacteriana nos sedimentos. A proporção da contribuição dessas fontes é determinada por fatores abióticos locais como clima, suprimento de nutrientes, condições hidrodinâmicas e

ciclos biogeoquímicos das águas. As mudanças desses fatores, incluindo os fatores antrópicos, podem refletir na alteração composicional da matéria orgânica sedimentar (PINTURIER-GEISS et al., 2002).

A composição bioquímica dos sedimentos pode ser utilizada como um importante indicador do estado trófico dos ambientes marinhos (FABIANO et al., 1995; DANOVARO et al., 1999; DELL'ANNO, 2002) e transitórios como deltas estuarinos (SILVA et al., 2011). Esta ferramenta tem sido aplicada principalmente para regiões oceânicas (FABIANO et al., 1995; FABIANO & PUSCEDDU, 1998; PUSCEDDU et al., 1999; DELL'ANNO et al., 2002; PUSCEDDU et al., 2004), sendo reduzido o número de estudos desenvolvidos em regiões estuarinas (SILVA et al., 2013). As concentrações e os tipos de biopolímeros são importantes para uma avaliação ambiental, uma vez que fazem parte da produtividade primária.

Os foraminíferos bentônicos além de serem importantes componentes biogênicos do sedimento, também desempenham significativo papel nos ciclos biogeoquímicos (GLOCK et al., 2013). O curto ciclo de vida destes organismos, sua resposta rápida às mudanças ambientais e a preservação das suas carapaças no sedimento, os transforma em excelentes bioindicadores ambientais (ambientes marinhos e transitórios) (MURRAY, 1991; 2001). Estes micro-organismos podem ainda serem utilizados com eficiência para diagnosticar mudanças rápidas ou em longo prazo, assim como, em pequena e grande escala espacial (ALVE, 1991; 1995). Algumas características tais como densidade, diversidade, morfologia e piritização das testas têm sido usadas como eficientes indicadores de mudanças paleoambientais (FRONTALINI & COCCIONI, 2008; WILSON et al., 2010).

Frente a uma perspectiva de “mudanças globais” tornam-se necessários o diagnóstico e o entendimento da dinâmica deste sistema costeiro. Com o intuito de distinguir as mudanças naturais das geradas por influência antrópica, este estudo tem como objetivo caracterizar ambientalmente a laguna da Ria de Aveiro (Portugal), com base nas assembleias de foraminíferos relacionadas a vários parâmetros físico-químicos e sedimentológicos, como por exemplo, teor em metais considerados tóxicos e quantidade e qualidade da matéria orgânica.

## 6.2 Material e Métodos

Em Julho de 2011 foram coletadas 53 amostras de sedimento de fundo, distribuídos na Ria de Aveiro (Figura 15), utilizando uma draga do tipo Petit-Ponar aberta na sua extremidade superior. Em cada local de amostragem, foram separados os primeiros dois centímetros de

sedimento superficial com uma espátula. Os sedimentos recolhidos destinaram-se a análises granulométricas, geoquímicas, mineralógicas e microfaunais. Os locais de amostragem foram georreferenciados com um Global Positioning System (GPS). A profundidade da coluna de água foi determinada com um ecobatímetro. Em cada local de amostragem foram efetuadas medições e registros de temperatura e de salinidade, na água, e de pH e Eh, no sedimento.

Para a análise granulométrica, foi usada uma porção homogeneizada de cerca de 150-250 g, de cada subamostra de sedimento seco. A fração fina foi separada da fração areia, com uma peneira de 63 µm, por via húmida. A fração seca >63 µm foi peneirada através de malhas com aberturas de 125 µm, 250 µm, 500 µm, 1000 µm.

Os teores de pirita foram determinados por difração de raios X, na fração fina dos sedimentos, tendo-se usado para o efeito a metodologia descrita por Martins et al. (2013).

O teor total de carbono orgânico (COT) foi determinado em 2g de sedimento. As determinações foram realizadas, no aparelho SC 144 da LECO através dos métodos ASTM D 4239 (*American Society for Testing and Materials* - ASTM, 2008) e NCEA-C-1282 (*United States Environmental Protection Agency* - US EPA, 2002). Todas as análises foram feitas em triplicata utilizando-se os 2 cm de sedimento superficial.

Os lipídios totais foram extraídos com clorofórmio – metanol segundo Bligh & Dyer (1959) e Marsh & Weinstein (1966). Como padrão foi utilizado tripalmitato. As proteínas foram analisadas seguindo o método de Hartree (1972), modificado por Rice (1982) para compensar a interferência do fenol, e utilizado como padrão albumina bovina. Carboidratos foram analisados segundo Gerchacov & Hatcher (1972), e como padrão utilizou-se glicose, baseado no princípio do método de Dubois et al. (1956) adaptado para sedimentos. As análises bioquímicas foram todas adaptadas para sedimentos e determinadas segundo Pusceddu et al. (1999; 2004).

A concentração dos elementos químicos, Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, S e Zn foi efetuada na fração sedimentar fina (<63 µm) por ICP-MS, após a digestão total do sedimento com quatro ácidos (HClO<sub>4</sub>–HNO<sub>3</sub>–HCl–HF, em ACME *Analytical Laboratories*, Canadá).

O índice de carga poluente (*Load Pollution Index*, LPI), definido por Tomlinson et al. (1980) foi usado para estimar o nível de poluição global das amostras. Este índice é baseado nas concentrações determinadas por digestão total dos sedimentos através da equação:

$$LPI = \sum_{n=1}^{n-x} EF_n^{1/x}$$

Onde EF é o fator de enriquecimento definido como  $EF = C_n/B_n$ ;  $C_n$  representa a concentração medida do metal n e  $B_n$  é a concentração de fundo do metal n; x é o número de

metais considerados. O valor de x, neste estudo, é de 7 e inclui os seguintes metais: As, Cd, Cr Cu, Pb e Zn. Os valores de fundo destes metais foram determinados de acordo com (MARTINS et al., 2011).

Para a análise da fauna de foraminíferos foram reservados 50 ml de sedimento, corados com rosa de Bengala e preservados em etanol. O processamento da análise das assembleias de foraminíferos em laboratório seguiu a metodologia descrita em Boltovskoy (1965). Esta consiste em passar o sedimento a úmido pelas peneiras de 500 µm e 63 µm, descartando-se as frações acima e abaixo deste intervalo. As amostras sedimentares (do intervalo 500-63 µm) foram secas em estufa sob temperatura de 50°C e os foraminíferos foram separados do sedimento por flotação em tricloroetileno (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>). O material sobrenadante foi examinado sob estereomicroscópico.

A identificação taxonômica supraespecífica foi realizada com base em Loeblich & Tappan (1988). A designação das espécies foi também baseada na nomenclatura apresentada no Worms (<http://www.marinespecies.org/>).

Este trabalho baseia-se na análise das assembleias totais (vivos e mortos) de foraminíferos em cada estação da área de estudo, uma vez que a abundância de foraminíferos vivos por amostra era reduzida e considerando-se que a associação total reflete as características da comunidade numa escala de tempo pequena que acompanha as taxas de sedimentação (VILELA et al., 2003; EICHLER et al. 2003 e 2006; DEBENAY & FERNANDEZ, 2009).

A densidade de foraminíferos (n.º/ 50 ml) foi estimada considerando-se um volume de sedimento de 50 ml. Em todas as amostras foi encontrado um número de espécimes superior a 100 exemplares, o que pode ser considerado adequado para a realização de análises estatísticas (FATELA & TABORDA, 2002). Com base nos dados da matriz de dados biológicos foi determinada em cada estação a abundância relativa das espécies, a riqueza específica (n.º de espécies/local), índice de Shannon ( $H = -\sum p_i \ln p_i$ ), como medida de diversidade (Shannon, 1948) e equitabilidade ( $J = H / \ln S$ ).

Como técnica multivariada foi realizada uma análise de agrupamento em modo - R no Software Pcord5 usando-se distância Euclidiana e o método Ward de ligação (LAUT et al., 2009). Para esta análise foi considerada a percentagem das espécies presentes em pelo menos 10 % das estações amostradas e com uma abundância relativa maior que 3%.

As análises em DCA (*Detrended Correspondence Analysis*) no software PCord 5 foram feitas objetivando identificar quais dos parâmetros ambientais analisados tem mais influência na distribuição das espécies. Esse método implica em usar uma distância equi-quadrada da

distância medida, sendo necessária a elevação da abundância relativa das espécies à potência de 0,5 e minimização das espécies raras (LAUT et al., 2009).

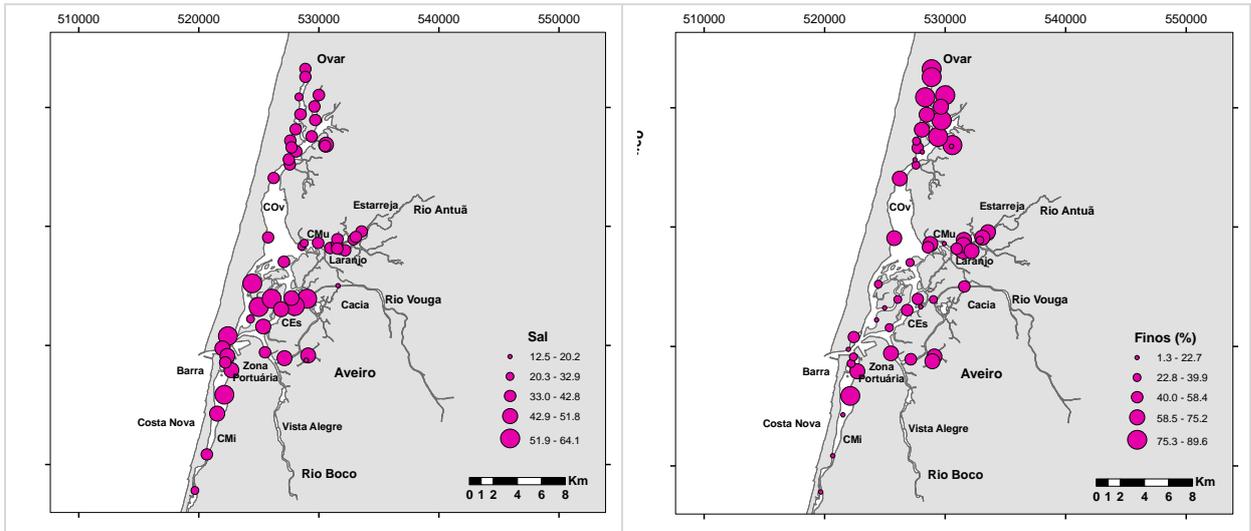
### 6.3 Resultados

Durante o período em que ocorreu a amostragem, os valores de temperatura e salinidade da água variaram entre 10-26°C e 12.5-64.1, respectivamente, e os de pH e Eh no sedimento das estações amostradas entre 4.2-8.9 e -72 mV e 134 mV. Os maiores valores de salinidade foram registrados próximo ao canal de embocadura (Figura 23). Registrou-se, entretanto, um decréscimo geral de salinidade e do pH na zona interna da Ria de Aveiro, próximo da desembocadura dos rios. Os menores valores destes parâmetros foram encontrados junto à desembocadura do rio Vouga (A38). Valores de pH substancialmente reduzidos foram detectados também em algumas zonas portuárias localizadas no setor externo da laguna. A distribuição de temperatura exibiu uma tendência inversa à da salinidade, tendo sido os valores mais baixos identificados junto à embocadura e os mais elevados nas zonas mais internas da laguna. Os valores mais elevados de Eh ocorrem nas zonas mais hidrodinâmicas, onde o sedimento tende a ser mais arenoso.

Nos locais estudados, os sedimentos apresentaram uma dimensão média que variou entre 18-358  $\mu\text{m}$ , possuindo um teor em finos entre 1-90%. A distribuição da fração sedimentar lamosa apresentada no mapa da Figura 23 revela que a granulometria do sedimento nos locais estudados, apesar de heterogênea tende a ter um conteúdo em finos significativo, na maior parte dos locais estudados. Os locais estudados com maior conteúdo em finos localizaram-se nas zonas internas da Ria de Aveiro e, em geral, nas áreas abrigadas.

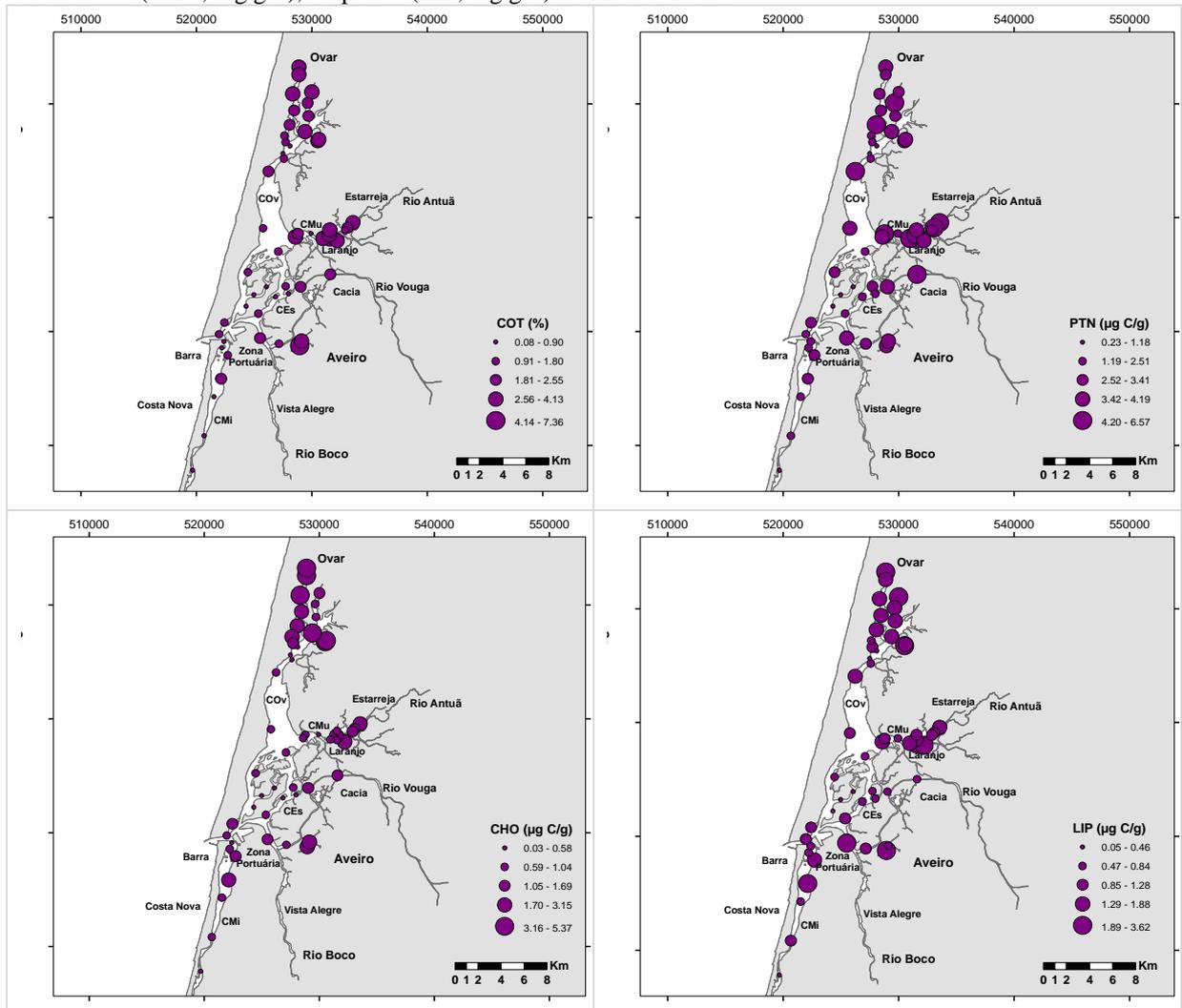
Os teores de carbono orgânico total (COT; 0,1-7,4 %), carboidratos (CHO; 0-5,4 mg.g-1), lipídeos (LIP; 0,1-3,6 mg.g-1), proteínas (PTN; 0,2-6,6 mg.g-1) e total de biopolímeros (TBP; 0,3-11,2 mg.g-1) ocorrem nas zonas mais internas da Ria de Aveiro, tendo-se encontrado os teores máximos de COT nos canais da cidade de Aveiro, de CHO na extremidade norte do canal de Ovar, de LIP sobretudo no Largo do Laranjo e na Cidade de Aveiro e de PTN na zona interna do canal da Murtosa e na área sob a influência do Rio Vouga. Os valores máximos de TBT foram encontrados na zona interna do Canal de Ovar, do Canal da Murtosa e nos canais da Cidade de Aveiro (Figura 24).

Figura 23 - Mapas de distribuição de salinidade na água (Sal) e teor de finos nos sedimentos (Finos, %) da Ria de Aveiro.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 24 - Mapas de distribuição dos teores de: carbono orgânico total (COT, %), proteínas (PTN, mg.g-1), carboidratos (CHO, mg.g-1), e lipídios (LIP, mg.g-1) na Ria de Aveiro.



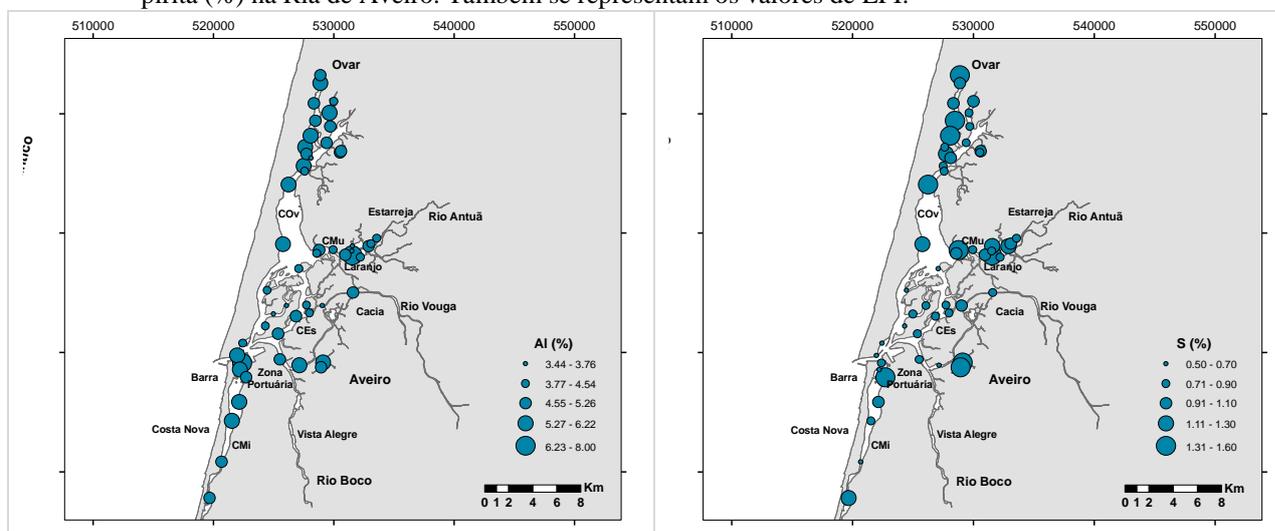
Fonte: O autor, 2015.

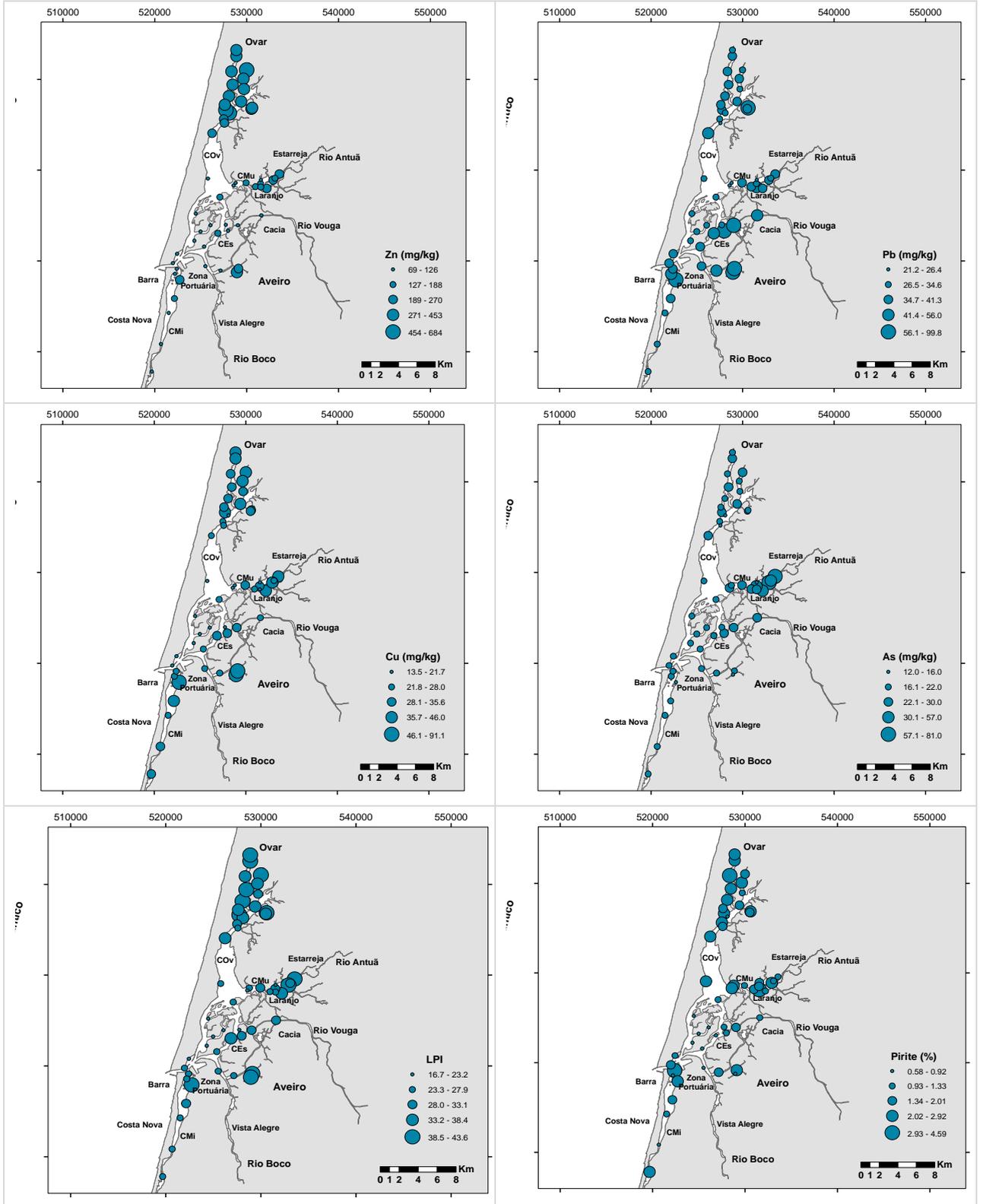
A variação da concentração de Al (3,4-9 %), As (12-81 mg/kg), Cd (0.1-4,1 mg/kg), Cr (40-76 mg/kg), Cu (14-91 mg/kg), Pb (21-100 mg/kg), S (0,5-1,6 %) e Zn (69-684 mg/kg) e os teores de pirita (0,6-4,6 %) revelam mudanças significativas na composição dos sedimentos nos locais estudados. Os mapas de distribuição dos teores destes elementos químicos (Figura 25) mostram que, por exemplo, as concentrações de As são baixas em geral na Ria de Aveiro, mas atingem valores relativamente elevados na zona interna do canal da Murtosa. As concentrações de Cu elevam-se, sobretudo nos canais da Cidade de Aveiro e na zona portuária, assim como os de Pb, que também são relativamente elevados no canal do Espinheiro. As concentrações de Zn são relativamente elevadas por toda a laguna, porém aumentam significativamente na extremidade norte do Canal de Ovar. Os teores de enxofre e de pirita apresentam um padrão de distribuição geral idêntico atingindo valores relativamente elevados nos locais mais confinados.

O índice de carga poluente (LPI) apresentou valores muito variados, oscilando entre 16,5 e 43,6. O mapa de distribuição deste índice mostra um padrão com valores mais elevados nas extremidades internas do Canal de Ovar, do Canal da Murtosa, da Cidade de Aveiro e na zona portuária próxima da embocadura da laguna (Figura 25).

A densidade de foraminíferos variou entre 100-2700 exemplares por 50 ml de sedimento (Figura 26). Os valores da riqueza específica, do índice de Shannon e da equitabilidade variaram entre 5-30, 0,4-3,1 e 0,3-0,9, respectivamente. O mapa de distribuição dos dados do índice de Shannon mostra uma tendência nítida de aumento nos locais próximos da embocadura (Figura 26).

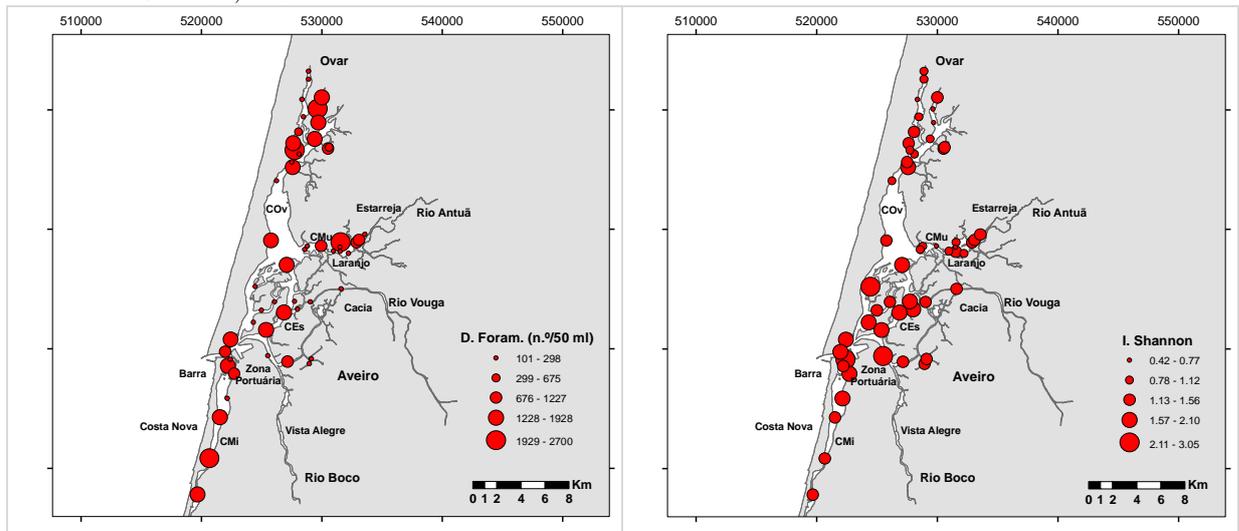
Figura 25 - Mapas de distribuição dos teores de Al (%), S (%), Zn (mg/kg), Pb (mg/kg), Cu (mg/kg), As (mg/kg) e pirita (%) na Ria de Aveiro. Também se representam os valores de LPI.





Fonte: O autor, 2015.

Figura 26- Mapas de distribuição dos Índices Biológicos, Densidade de Foraminíferos (n.º/50 ml) e Índice Shannon, na Ria de Aveiro.



Fonte: O autor, 2015.

Foram identificadas 65 espécies de foraminíferos, sendo as mais constantes *Ammonia tepida* (7-91 %) e *Haynesina germanica* (2-54%) que estão presentes em todas as amostras (Figura 27). Para além destas, as espécies/taxa que atingem uma percentagem superior a 2% em pelo menos um local e estão presentes em pelo menos 10 % dos locais são, por ordem decrescente de abundância relativa *Milliamina fusca* (<69%), *Planorbulina mediterranensis* (<41%), *Trochammina inflata* (<40%), *Quinqueloculina seminula* (<35%), *Ammonia parkinsoniana* (<27%), *Elphidium margaritaceum* (<25%), *Lepidodeuterammina ochracea* (<24%), *Cibicides ungerianus/Lobatula lobatula* (<19%), *Criboelphidium excavatum* (<12%), *Arenoparrella mexicana* (<10%), *Bolivina ordinaria* (<9%), *Bolivina pseudoplicata* (<9%), *Remaneica helgolandica* (<7%), *Entzia macrescens* (<7%), *Eggerelloides scaber* (<6%), *Remaneicella gonzalezi* (<6%), *Bulimina elongata/Bulimina gibba* (6%), *Elphidium gerthi* (<5%), *Rotaliammina concava* (<5%), *Elphidium williamsoni* (<3%), *Tiphotrocha comprimata* (<3%) e *Buliminella elegantissima* (<2%).

Algumas destas espécies ou grupos de espécies apresentam valores baixos por toda a Ria de Aveiro apenas aumentando significativamente pontualmente, como é o caso de *A. parkinsoniana* e *B. pseudoplicata* (máximo na cidade de Aveiro), *M. fusca* e *T. comprimata* (máximo na zona de influência do Rio Vouga), *P. mediterranensis*, *L. ochracea*, *R. gonzalezi*, *R. concava*, *B. elegantissima* (máximo próximo da embocadura), *E. macrescens*, *A. mexicana* em zonas intermareais lamosas, *R. helgolandica* próximo da embocadura, *E. scaber* (máximo no canal de Ovar).