



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ÁGUAS DE CHUVA A
ORGANISMOS AQUÁTICOS

RENATA DE SOUZA LEÃO MARTINS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientador: Dra. Sueli Ivone Borrely

SÃO PAULO, 2009

Dedico esta conquista às pessoas que contribuíram e/ou contribuem para minha formação e transformação ao longo da vida: minha avó Mirtes (em memória), que me permitiu sonhar; meu avô Gilberto, com quem aprendo sobre a vida; minha mãe Rita de Cássia, a quem sou eternamente grata e fã; minha tia Ana Cristina, sempre presente; minha sogra, Zuleika, por quem tenho grande admiração e respeito; e ao meu querido Denilson, ser humano especial com quem compartilho tudo.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e sua Comissão de Pós Graduação, pelo apoio e oportunidades.

À minha orientadora, Dra. Sueli Ivone Borrely, por ter aceitado o desafio de realizar este projeto, pela paciência, carinho, amizade e, principalmente, por acreditar em mim e no meu potencial.

Ao meu co-orientador, Dr. Denis Abessa, por todas as considerações e contribuições técnicas e científicas, mas também pela disponibilidade e atenção em colaborar com meu crescimento.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos do IPEN Alessandro Pinheiro, Antonio Carlos, Dymes, Gabriel Alegre, Gustavo, João Trencher, Lenita Freitas, Letícia Mesquita, Marcela Higa, Michel Mozeika, Natália Hamada, Renato Duarte, Robinson Alves, Vanessa e tantos outros, pela convivência, amizade e apoio.

Ao Reginaldo, por toda a ajuda durante o período de ensaios.

Aos secretários do IPEN: Claudia Nolla e Marcos Cardoso, pela gentileza, colaboração e atenção.

À Dra. Adalgiza Fornaro, pela parceria, disponibilidade e colaboração neste projeto. Ao seu aluno, Rodrigo Marques, pelas análises químicas, mas, principalmente, pela atenção, gentileza, esclarecimentos e ensinamentos sempre quando solicitado.

À minha família querida (Rita de Cássia, Ana Cristina, Gilberto, Guilherme, Flavio, Danilo), pelo amor incondicional, apoio, incentivo e participação.

À minha segunda família, os Senaha, pelo carinho e apoio.

À minha sogra, Zuleika Vergaças Senaha, por tudo e também pelas coletas de águas de chuva.

Aos meus eternos amigos: Amanda Ramos, Rafael Gonçalves, Juliana e Juliano Giaretta. Sem vocês não tem graça.

Ao Denilson Vergaças Senaha, meu mais que tudo, que traz para minha vida luz e cor, e que possui um modo único de olhar o mundo. Com você tudo se torna mais fácil...

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu desse mais este passo.

A Deus e aos meus anjos, por toda a sorte e oportunidades.

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ÁGUAS DE CHUVA A ORGANISMOS AQUÁTICOS

Renata de Souza Leão Martins

RESUMO

A degradação da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) bem como seus efeitos à saúde humana vem sendo estudados há algumas décadas. No entanto, pouco se sabe a respeito dos efeitos causados aos ambientes aquáticos e sua biota. A deposição atmosférica úmida é considerada como importante rota de remoção dos poluentes presentes na atmosfera terrestre. Desse modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a toxicidade de amostras de águas de chuva de dois locais, utilizando diferentes organismos-teste. As amostras foram coletadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, município de São Paulo, e também no distrito de Taiapuêba, pertencente ao município de Mogi das Cruzes, SP. As coletas foram realizadas manualmente, com recipientes com capacidade para 20L. Em seguida, as amostras foram levadas ao laboratório para medição de pH e condutividade, onde também foram fracionadas para os ensaios ecotoxicológicos e análise cromatográfica dos íons majoritários. Para as amostras coletadas no IPEN, foram realizados ensaios de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* e com a bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri*, além dos ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. As amostras coletadas em Taiapuêba foram testadas com os mesmos organismos-teste, com exceção da alga *P. subcapitata*. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que as amostras de águas de chuva dos dois locais foram capazes de provocar efeito tóxico aos organismos-teste expostos. Além disso, foi possível observar que as amostras coletadas IPEN durante o verão-08/09 apresentaram toxicidade mais elevada para *D. similis*, *V. fischeri* e *C. dubia*. Em relação às análises químicas, as maiores concentrações dos constituintes da amostras do IPEN foram nitrato, sulfato e amônio, indicando contaminação por fontes antropogênicas. Ao contrário, as análises químicas das amostras de Taiapuêba indicaram menor concentração de poluentes em relação às amostras do IPEN. De maneira geral, os resultados das análises químicas convergiram com os resultados dos ensaios ecotoxicológicos para os dois locais.

Palavras-chave: águas de chuva, toxicidade, ensaios ecotoxicológicos, composição iônica

EVALUATION OF TOXICITY OF RAINWATER ON AQUATIC ORGANISMS

Renata de Souza Leão Martins

ABSTRACT

The air quality degradation in Metropolitan Area of São Paulo (MASP) and also the effect to human health have been studied. However, little is known about the effects to aquatic environments and their biota. Wet atmospheric deposition is considered an important route of atmospheric pollutants removal. Thus, the aim of this work was evaluate the toxicity of rainwater samples from two sites, using different test-organisms. The samples were collected at Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo city, and also in Taiaçupeba, part of Mogi das Cruzes city. The samples were collected manually, using 20L containers. After collection, the samples were taken to laboratory to measure pH values and electric conductivity, it were separated to ecotoxicological assays and chromatographic ionic analyze. The samples collected at IPEN were submitted to acute toxicity assay with microcrustacean *Daphnia similis* and luminescent marine bacteria *Vibrio fischeri*, and also to chronic toxicity assay with *Ceriodaphnia dubia* and green algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. The samples collected in Taiaçupeba were tested with the same test organisms, except *P. subcapitata*. Results obtained in this study indicate that rainwater samples from both sites were able to promote toxic effect to tested organisms. Furthermore, it was possible to observe that samples collected at IPEN during summer 08/09 presented high toxicity to *D. similis*, *V. fischeri* and *C. dubia*. The chemical analyzes showed that the highest concentrations of constituents of IPEN samples were nitrate, sulphate and ammonium, indicating contamination by anthropogenic sources. In contrast, chemical analyzes of Taiaçupeba indicated lower pollutants concentration than IPEN samples. Generally, chemical results corroborated with ecotoxicological results for the two sites.

Key-words: rainwater, toxicity, ecotoxicological assays, ionic composition

SUMARIO

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO | 12 |
| CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS | 14 |
| <i>Poluição Atmosférica</i> | 14 |
| <i>Remoção de Poluentes Atmosféricos</i> | 20 |
| <i>Impactos Ecológicos da Deposição Atmosférica Úmida</i> | 23 |
| <i>Área de Estudo</i> | 28 |
| MATERIAL E MÉTODOS | 31 |
| <i>Locais de Coleta</i> | 31 |
| <i>Amostragem</i> | 34 |
| <i>Ensaio Ecotoxicológicos</i> | 35 |
| Teste de toxicidade aguda com <u>Daphnia similis</u> | 35 |
| Teste de toxicidade aguda com a bactéria marinha <u>Vibrio fischeri</u> | 37 |
| Teste de toxicidade crônica com <u>Ceriodaphnia dubia</u> | 38 |
| Teste de toxicidade crônica com a alga <u>Pseudokirchneriella subcapitata</u> | 39 |
| <i>Cromatografia de Íons</i> | 40 |
| <i>Cálculo da Média Ponderada pelo Volume</i> | 41 |
| <i>Análise de Correlações</i> | 42 |
| RESULTADOS | 43 |
| <i>Parâmetros Físico- Químicos</i> | 45 |
| <i>Ensaio de Toxicidade para Avaliação de Efeito Agudo</i> | 50 |
| <i>Daphnia similis</i> | 50 |
| <i>Vibrio fischeri</i> | 54 |
| <i>Ensaio de Toxicidade para Avaliação de Efeito Crônico</i> | 56 |
| <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> | 56 |
| <i>Ceriodaphnia dubia</i> | 57 |
| <i>Matriz de Correlação de Pearson</i> | 60 |
| DISCUSSÃO | 62 |
| <i>Ensaio Ecotoxicológicos</i> | 62 |
| <i>Toxicidade e Sazonalidade</i> | 66 |
| <i>Toxicidade e pH</i> | 67 |
| <i>Caracterização Química de Amostras de Águas de Chuva</i> | 69 |
| <i>Dispersão de Poluentes e Qualidade do Ar</i> | 72 |

| | |
|---|-----------|
| CONCLUSÕES | 73 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS | 75 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 75 |
| ANEXO 1..... | 77 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 78 |

Lista de Tabelas

pág.

| | |
|--|-----------|
| TABELA 1. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes atmosféricos..... | 16 |
| TABELA 2. Padrões Nacionais de qualidade do ar – Resolução CONAMA nº3/1990..... | 19 |
| TABELA 3. Resumo das análises realizadas para amostras de água de chuva coletadas no IPEN (SP) e em Taiapuêba (MC)..... | 44 |
| TABELA 4. Descrição estatística dos valores de pH (unidades), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e concentrações iônicas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva coletadas no IPEN..... | 49 |
| TABELA 5. Descrição estatística dos valores de pH (unidades), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e concentrações iônicas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva coletadas em Taiapuêba..... | 50 |
| TABELA 6. Imobilidade de <i>D. similis</i> expostas a amostras de água de chuva coletadas no IPEN..... | 53 |
| TABELA 7. Imobilidade de <i>D. similis</i> expostas a amostras de água de chuva coletadas em Taiapuêba..... | 54 |
| TABELA 8. Valores de gama (Γ) obtidos para a bactéria luminescente <i>V. fischeri</i> exposta a amostras de água de chuva coletadas em Taiapuêba..... | 55 |
| TABELA 9. Valores de gama (Γ) obtidos para a bactéria luminescente <i>V. fischeri</i> exposta a amostras de água de chuva coletadas no IPEN..... | 56 |
| TABELA 10. Resultados de toxicidade aguda obtidos para a alga <i>P. subcaptata</i> exposta a amostras de água de chuva coletadas no IPEN..... | 57 |
| TABELA 11. Número de neonatas de <i>C. dubia</i> expostas a amostras de água de chuva coletadas em Taiapuêba..... | 57 |
| TABELA 12. Número de neonatas de <i>C. dubia</i> expostas a amostras de água de chuva coletadas no IPEN..... | 58 |
| TABELA 13. Toxicidade crônica para <i>C. dubia</i> expostas a águas de chuva diluídas, coletadas no IPEN..... | 59 |
| TABELA 14. Toxicidade crônica para <i>C. dubia</i> expostas a águas de chuva diluídas, coletadas em Taiapuêba..... | 59 |

TABELA 15. Correlações entre parâmetros físico-químicos e ensaios de toxicidade com *D. similis* e *V. fischeri* para amostras do IPEN.....**60**

TABELA 16. Correlações entre parâmetros físico-químicos e ensaios de toxicidade com *D. similis* e *V. fischeri* para amostras de Taiaçupeba.....**61**

Lista de Figuras

pág.

| | |
|---|-----------|
| FIGURA 1. Emissão dos poluentes primários e formação dos poluentes secundários..... | 17 |
| FIGURA 2. Mapa da Região Metropolitana de São Paulo..... | 30 |
| FIGURA 3. Localização do distrito de Taiaçupeba em Mogi das Cruzes..... | 32 |
| FIGURA 4. Foto da Represa do Rio Jundiáí, localizada no distrito de Taiaçupeba, Mogi das Cruzes..... | 33 |
| FIGURA 5. Local de coleta das amostras de chuva em Taiaçupeba, Mogi das Cruzes..... | 34 |
| FIGURA 6. Coletores utilizados para amostragem de água de chuva..... | 35 |
| FIGURA 7. Diluição serial de amostras antes do início do ensaio de toxicidade aguda com <i>D. similis</i> | 36 |
| FIGURA 8. (A) Cultura de <i>V. fischeri</i> e (B) sistema analisador de emissão de luminescência..... | 38 |
| FIGURA 9. Diluição serial de amostra antes do início do ensaio de toxicidade crônica com <i>C. dubia</i> | 39 |
| FIGURA 10. Comparação entre pluviosidade mensal total para o IPEN e volume amostrado durante o período entre outubro de 2007 e dezembro de 2008..... | 43 |
| FIGURA 11. Valores de pH das amostras coletadas no IPEN..... | 45 |
| FIGURA 12. Valores de pH das amostras coletadas em Taiaçupeba..... | 45 |
| FIGURA 13. Frequência dos valores de pH para amostras de águas de chuva coletadas no IPEN e Taiaçupeba..... | 46 |
| FIGURA 14. Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das amostras de chuva coletadas no IPEN..... | 47 |
| FIGURA 15. Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das amostras chuva coletadas em Taiaçupeba..... | 47 |
| FIGURA 16. Balanço carga/massa para amostras de águas de chuva coletadas no IPEN entre outubro/2007 e dezembro/2008..... | 48 |
| FIGURA 17. Balanço carga/massa para amostras de águas de chuva coletadas em Taiaçupeba entre janeiro e agosto de 2008..... | 48 |

| | |
|---|-----------|
| FIGURA 18. Valores de CE ₅₀ (%) 48h para <i>Daphnia similis</i> testadas com águas de chuva coletadas no IPEN. A área cinza corresponde ao período chuvoso e a área branca ao período seco..... | 50 |
| FIGURA 19. Valores de CE ₅₀ (%) 48h para <i>Daphnia similis</i> testadas com águas de chuva coletadas em Taiaçupeba..... | 52 |
| FIGURA 20. Comparação dos valores médios de CE ₅₀ de amostras coletadas no IPEN durante as estações chuvosas (verão) e estação seca..... | 52 |
| FIGURA 21. Comparação dos valores médios de CE ₅₀ de amostras coletadas em Taiaçupeba durante a estação chuvosa (verão) e seca (inverno)..... | 53 |

INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade do ar tem sido objeto de estudo ao longo dos anos, principalmente por seus efeitos causados à saúde humana.

Os principais estudos sobre os efeitos da poluição atmosférica no Brasil são realizados nas capitais das unidades federativas, primeiramente, por serem os locais onde mais se concentram recursos humanos e financeiros para desenvolvimento de projetos de pesquisa. Em segundo lugar, por serem os locais onde estão presentes as principais fontes emissoras de poluentes e maior parte da população.

No entanto, alguns locais merecem destaque nesta questão, como é o caso do município de Cubatão, que abriga um complexo industrial de alto poder poluidor (KLUMPP *et al.*, 2000). E também cidades que contribuem com a poluição do ar em determinados períodos do ano, como o caso de Cuiabá, MT e outras cidades das regiões norte, sudeste e centro-oeste, que queimam biomassa para fins agrícolas (MARQUES, 2006).

Apesar de o Brasil ser um país cuja matriz energética principal é proveniente de hidrelétricas, as fontes emissoras de poluentes atmosféricos estão essencialmente relacionadas à emissão veicular e industrial, principalmente provenientes da Região Metropolitana de São Paulo, que abriga 1/5 da frota veicular nacional e aproximadamente 2000 indústrias com alto potencial poluidor (CETESB, 2008).

Porém, cabe destacar que a queima de florestas, principalmente na região Amazônica, influencia consideravelmente na quantidade de poluentes emitidos na atmosfera.

Além dos poluentes associados à queima de combustíveis fósseis e biomassa, estudos têm verificado a presença de pesticidas nas águas de chuva, muitas vezes em locais distantes de sua aplicação (SCHEYER *et al.*, 2007).

Uma vez lançados na atmosfera, os poluentes podem ser transportados, atingindo longas distâncias, sofrer reações químicas e/ou ser removidos através da deposição atmosférica (NIPPER *et al.* 2006).

Dentre os processos de remoção de poluentes atmosféricos, a deposição úmida é considerada uma importante rota (ROCHA *et al.*, 2003). No entanto, pouco se sabe a respeito dos efeitos causados aos ecossistemas aquáticos pela transferência de contaminantes provenientes da atmosfera.

Os trabalhos que reportam a avaliação da toxicidade de amostras de água de chuva em sistemas biológicos de qualquer nível são muito escassos e necessários para um melhor entendimento do papel da remoção atmosférica úmida como fonte de contaminação de ambientes aquáticos. Portanto, neste trabalho, a água de chuva foi considerada como uma fonte difusa de contaminação e, assim, foi escolhida a utilização de ensaios ecotoxicológicos para a avaliação dos efeitos causados por esta fonte.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial tóxico de amostras de água de chuva coletadas no município de São Paulo e no distrito de Taiapuêba, Mogi das Cruzes, por meio de ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Poluição Atmosférica

A poluição do ar é um dos problemas ambientais mais significativos que afeta não somente a saúde humana, mas também ecossistemas e materiais, e pode ser interpretada como uma das conseqüências do modo como a sociedade moderna se relaciona com o ambiente.

Até a Revolução Industrial, as emissões atmosféricas estavam relacionadas à queima de lenha para uso doméstico e indústrias de cerâmica, metalurgia e preservação de produtos animais (VALLERO, 2008). Porém, a partir da primeira Revolução Industrial, quando o homem inventou a máquina a vapor e passou a obter energia mecânica para mover peças e máquinas, a poluição atmosférica ganha maior evidência, com o aumento da emissão de diversos compostos, como os sulfurosos, oriundos do uso intensivo de métodos produtivos baseados na queima de carvão, lenha e óleo combustível.

Após a Segunda Guerra Mundial, com o aumento da produção de energia e desenvolvimento econômico, houve um acréscimo significativo nas emissões de poluentes atmosféricos. Dentre os poluentes emitidos, o dióxido de enxofre (SO₂) exerce um papel fundamental, já que é um dos principais responsáveis pela chuva ácida (ROCHA, 2003).

Como conseqüência do aumento de emissões atmosféricas e a associação da presença de poluentes com o *smog*¹, casos fatais por complicações respiratórias, cardiovasculares e infecções foram registrados na Bélgica, em 1930, nos Estados Unidos, em 1948 e em Londres, em 1952 (MOTTA & MENDES, 1995).

Entretanto, a institucionalização das questões ambientais, principalmente nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, só ocorre entre as décadas de 1970 e 1980, com o crescimento da consciência ambiental representada pelos movimentos sociais (HANNIGAN, 1995).

¹*Smog* (smoke + fog): termo que se refere a uma forma de poluição do ar na qual a visibilidade é comprometida pela presença de partículas sólidas e/ou aerossóis líquidos (vanLoon & Duffy, 2005).

De acordo com a Política Nacional de Meio Ambiente (Lei 6.938/1981), o termo *poluição* é definido como “*degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, segurança e bem-estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.*”

Conforme a Resolução CONAMA 3/1990 (BRASIL, 1990), é considerado poluente atmosférico “*qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danosos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade*”.

Os poluentes lançados na atmosfera podem ter origem antropogênica, como por exemplo, emissões industriais, veículos automotores, termoelétricas e queimadas; podem também ser oriundos de processos naturais, como erupções vulcânicas, tempestades de poeira e processos biológicos (LORA, 2002; VALLERO, 2008). Os principais poluentes lançados na atmosfera e suas respectivas fontes podem ser observados na TAB. 1.

Com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados como (LORA, 2002; CETESB, 2007):

- Poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão. Exemplos: óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e particulados, entre outros;
- Secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais da atmosfera. Exemplos: ozônio troposférico e os ácidos sulfúrico e nítrico.

A emissão de poluentes primários e a formação de poluentes secundários são ilustradas na FIG. 1.

TABELA 1. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes atmosféricos (CETESB, 2008).

| POLUENTE | CARACTERÍSTICAS | FONTES PRINCIPAIS | EFETOS GERAIS AO AMBIENTE |
|---|--|---|---|
| Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e fumaça | Partículas de material sólido ou líquido, que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho <10µm. | Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário. | Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo. |
| Partículas Totais em Suspensão (PTS) | Partículas de material sólido ou líquido, que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho <100 µm. | Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e partículas de solo. | Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação de solo. |
| Dióxido de Enxofre (SO ₂) | Gás incolor com forte odor. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É o principal precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis. | Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa e papel, fertilizantes. | Acidificação da água da chuva, causando corrosão aos materiais e danos à vegetação; |
| Dióxido de Nitrogênio (NO ₂) | Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (contribuindo para o aumento de partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos. | Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações. | Acidificação da água de chuva, causando danos à vegetação e colheitas. |
| Monóxido de Carbono (CO) | Gás incolor, inodoro e insípido. | Combustão incompleta em veículos automotores | |
| Ozônio (O ₃) | Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica. | Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis. | Danos às colheitas, vegetação natural, plantações agrícolas e plantas ornamentais. |

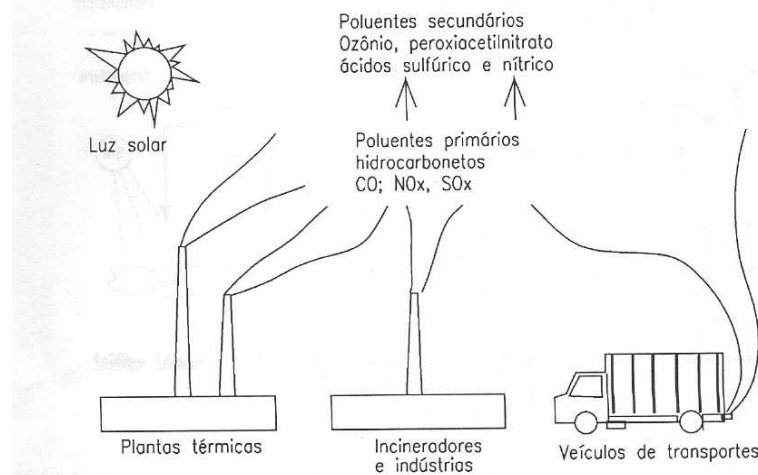


FIGURA 1. Emissão dos poluentes primários e formação dos poluentes secundários (LORA, 2002).

No Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) mantém, desde a década de 1970, redes de monitoramento da qualidade do ar que têm permitido a medição de poluentes atmosféricos na escala local e regional (CETESB, 2007).

Além dos efeitos causados à saúde humana, os poluentes atmosféricos são capazes de causar alterações das propriedades da atmosfera, como redução da visibilidade, formação de névoa, redução da intensidade de radiação solar, alteração da distribuição das temperaturas e do vento (LORA, 2002). Podem ainda influenciar na precipitação, diminuindo a quantidade de chuva em razão do aumento de partículas que funcionam como núcleo de condensação de nuvem (VALLERO, 2008).

Ainda nesse sentido, os poluentes atmosféricos são capazes de causar danos à vegetação e materiais e contaminar os solos (CETESB, 2008). Também podem provocar efeitos diretos a florestas, diminuindo a biodiversidade, alterando assim, processos ecológicos (BYTNEROWICZ *et al.*, 2005).

Segundo Lora (2002), os poluentes considerados fitotóxicos severos são SO_2 , peroxiacetil nitrato (PAN), eteno e ozônio. Entre os menos severos estão cloro, ácido clorídrico, amônia e mercúrio.

Outra consequência provocada pela presença de certos poluentes atmosféricos é a acidificação da deposição atmosférica, que pode ter como resultado a acidificação de solos e corpos d'água, causando a disponibilização de

alguns metais capazes de provocar toxicidade, como o alumínio (BAIRD, 2002; VALLERO, 2008)

Além disso, o *Intergovernmental Panel of Climate Change*, IPCC, reporta no quarto relatório sobre mudanças climáticas o aumento da temperatura no planeta baseado em evidências de diversos parâmetros. De acordo com este relatório, as mudanças climáticas vêm acontecendo em decorrência do aumento da emissão por fontes antropogênicas de gases de efeito estufa. O dióxido de carbono é considerado o mais importante gás capaz de alterar a forçante radiativa da Terra por sua quantidade emitida, mas o gás metano, óxido nitroso e compostos do grupo dos halocarbonos também contribuem substancialmente com o aquecimento global em razão do seu alto tempo de permanência na atmosfera (IPCC, 2007).

Caso as emissões de gases de efeito estufa não sejam reduzidas drasticamente, os impactos previstos vão desde a perda de biodiversidade e aumento do nível do mar, alterações relacionadas com a produção de alimentos e terras cultiváveis, comprometimento da saúde humana, além de estresse hídrico (IPCC, 2007; NOYES *et al.*, 2009).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2005) os padrões de qualidade do ar variam de acordo com abordagem adotada para balancear riscos à saúde, viabilidade técnica, considerações econômicas e outros fatores políticos e sociais, que por sua vez dependem, entre outras coisas, da capacidade nacional de gerenciar a qualidade do ar.

Através da Portaria Normativa nº 348 de 13/03/1990, o IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram transformados na Resolução CONAMA nº 3/90 e divididos em primários e secundários.

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Já os padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, à fauna, à flora e aos materiais. O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar base para uma política de prevenção da qualidade do ar, devendo ser aplicados às áreas de preservação ambiental (CETESB, 2008).

Os parâmetros regulamentados pela Resolução CONAMA 3/90 são: partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio (TABELA 2).

TABELA 2. Padrões Nacionais de qualidade do ar – Resolução CONAMA nº 3/1990 (Modificado de CETESB, 2007).

| POLUENTE | TEMPO DE AMOSTRAGEM | PADRÃO PRIMÁRIO | PADRÃO SECUNDÁRIO |
|--|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| Partículas totais em suspensão (PTS) | 24 horas ¹ | 240 | 150 |
| | MGA ² | 80 | 60 |
| Partículas Inaláveis (PM ₁₀) | 24 horas ¹ | 150 | 150 |
| | MAA ³ | 50 | 50 |
| Fumaça | 24 horas ¹ | 150 | 100 |
| | MAA ³ | 60 | 40 |
| dióxido de enxofre (SO ₂) | 24 horas ¹ | 365 | 100 |
| | MAA ³ | 80 | 40 |
| Dióxido de nitrogênio (NO ₂) | 24 horas ¹ | 320 | 190 |
| | MAA ³ | 100 | 100 |
| Monóxido de carbono (CO) | 1 hora ¹ | 40.000 | 40.000 |
| | 8 horas ¹ | 10.000 | 10.000 |
| Ozônio (O ₃) | 1 hora ¹ | 160 | 160 |

1 – Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

2 – Média geométrica anual.

3 – Média aritmética anual

Enquanto alguns países tentam diminuir as emissões de dióxido de enxofre, substituindo ou diminuindo a concentração de compostos de enxofre nos combustíveis, como é o caso do Brasil (MAGE *et al.*, 1996), algumas regiões do planeta, como o leste e o sul da Ásia, têm chamado atenção, pois por conta do rápido crescimento econômico e frágeis leis ambientais têm emitido concentrações substanciais de compostos de enxofre, entre outros poluentes (MARQUES, 2006; ZHAO, 1988 *apud* XU & HAN, 2009).

Situações como esta, que justificam a degradação ambiental em razão do crescimento econômico, com dificuldade de responsabilização, faz com que toda a sociedade se isente de qualquer culpa pelos prejuízos causados ao ambiente. Adicionado a isto, temos a globalização que nos coloca em uma posição que Beck (2002) denomina teoria da sociedade de risco global.

Segundo Beck (2002), algumas questões ambientais se tornam globais, podendo colocar em risco todos os habitantes do planeta, independente de onde

surjam. Por exemplo, temos a emissão de gases de efeito estufa cujas consequências, não se restringem somente ao local onde o problema foi criado.

Remoção de Poluentes Atmosféricos

A atmosfera é caracterizada por ser um ambiente altamente reativo, pela presença de oxigênio e de outros compostos em pequenas concentrações, que podem atuar como reagentes e/ou catalisadores. Essa característica reativa também é dada pela presença de luz solar, como fonte de energia e promotora de reações (BAIRD, 2002; ROCHA, *et al.* 2009).

Desse modo, os compostos emitidos para a atmosfera começam imediatamente a sofrer transformações químicas que podem ser muito rápidas ou muito lentas. A velocidade da reação é dependente de vários fatores, entre eles a concentração de reagentes, temperatura e reatividade da molécula. A capacidade estabelecida de cada composto reagir na atmosfera é conhecido como tempo de residência, que pode ser definido como tempo médio de permanência do composto na atmosfera (ROCHA *et al.*, 2009).

O principal processo químico ocorrido na atmosfera é a oxidação, como é o caso de NO a NO₂ e posteriormente a HNO₃; de hidrocarbonetos para aldeídos, e SO₂ para sulfatos (VALLERO, 2008). O processo de oxidação produz moléculas mais solúveis em água e, portanto, facilita sua remoção pela água da chuva. Os principais agentes oxidantes atmosféricos são o ozônio, o peróxido de hidrogênio e o radical hidroxila (ROCHA *et al.*, 2009).

Sendo a atmosfera terrestre um compartimento extremamente dinâmico, além das reações químicas, processos físicos agem ininterruptamente modificando a composição local. Por esta razão, inúmeras regiões ao redor do mundo sofrem influência do transporte atmosférico de partículas. Os estudos realizados observam que grande parte da transferência de compostos ocorre devido aos episódios de tempestades de poeira, oriundas de regiões desérticas (NIPPER *et al.*, 2006; WATANABE *et al.*, 2006; GRIFFIN *et al.*, 2007).

Entretanto, já foi identificado também o transporte de poluentes oriundos de locais com grande quantidade de fontes emissoras. É o caso da Região

Metropolitana de São Paulo (RMSP), cuja área de influência devido à poluição, dependendo das condições atmosféricas, pode atingir até 400 km de distância (SILVA DIAS, 2002).

O aumento da quantidade de partículas atmosféricas, ocasionado por esses eventos pode comprometer a visibilidade local e é capaz de alterar não somente a quantidade de minerais, como também de poluentes, dependendo da trajetória da pluma (WATANABE *et al.*, 2006; GRIFFIN *et al.*, 2007). Além disso, estudos associam o transporte atmosférico com o aumento de espécies microbiológicas, como bactérias e fungos nas regiões afetadas por tempestades de poeira (GRIFFIN *et al.*, 2007).

Diante disso, a remoção de compostos presentes na atmosfera envolve basicamente dois processos: a deposição seca e a deposição úmida. De acordo com De Souza (2006), a deposição atmosférica é um dos mais importantes processos naturais de ciclagem e dispersão de nutrientes, podendo influenciar nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros.

A deposição seca se caracteriza pela sedimentação gravitacional e pela sorção física ou química dos poluentes através de processos difusionais em superfícies como solo, águas e vegetações (PRYOR & BARTHELMIE, 2000) e é eficiente para partículas com diâmetro maior que 10 μ m.

A deposição úmida se refere à deposição de partículas formadas por água no estado sólido e líquido (VANLOON & DUFFY, 2005). A solubilidade das partículas à água influencia na quantidade de remoção por deposição úmida, que pode ocorrer na forma de chuva, neblina, neve, granizo e garoa.

Quando a água, na forma de vapor, condensa para formar nuvens, inúmeras espécies químicas são incorporadas às gotas das nuvens, podendo, muitas vezes, sofrer reações. Assim, durante um evento de precipitação, as espécies acumuladas são carregadas para a superfície da Terra.

Gases como SO₂ e NO₂ são suficientemente solúveis e dissolvem-se na água associada com a formação de nuvens, podendo ser removidos por deposição úmida na forma de chuva ou neblina (VALLERO, 2008).

Segundo vanLoon & Duffy (2005), o “rainout” consiste no processo de remoção durante a formação de nuvens cujo material particulado serviu de núcleo de condensação ou nuvens que absorveram gases ou apresentaram impactação

com material particulado. Já o “washout” consiste no arraste dos poluentes (gasosos ou particulados) durante a queda das gotas de chuva.

A ocorrência de precipitação, além de ser um indicador de que a atmosfera está instável, ou seja, com movimentos de ar que favorecem a dispersão de poluentes, promove a remoção dos mesmos, pois uma parcela significativa desses poluentes são incorporados à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera (CETESB, 2008).

As águas de chuva exercem papel fundamental na retirada de compostos solúveis presentes na atmosfera e a análise de sua composição colabora com o entendimento de contribuições das diferentes fontes de poluentes atmosféricos (ZHANG *et al.*, 2007b).

Ao redor do mundo, inúmeros estudos compreendendo a caracterização química da água de chuva têm sido desenvolvidos. Assim, há trabalhos realizados na China (ZHANG *et al.*, 2007a; ZHANG *et al.*, 2007b; XU & HAN, 2009), Turquia (TÜRKÜM *et al.*, 2008a; TÜRKÜM *et al.*, 2008b), Índia (MOULI *et al.*, 2005) e México (BÁEZ *et al.*, 2006). Dubus *et al.* (2000) publicaram uma revisão sobre a presença de pesticidas nas águas da chuva na Europa e concluíram que lindano e seus isômeros estavam presentes entre 90% e 100% das amostras.

No Brasil, estudos como esses foram desenvolvidos, por exemplo, em Cuiabá – MT (MARQUES, 2006), Ilha Grande – RJ (DE SOUZA *et al.*, 2006), São Paulo - SP (ROCHA *et al.*, 2003; LEAL *et al.*, 2004; DOS SANTOS *et al.*, 2007), na Serra do Mar – SP (FORTI *et al.*, 2007) e na Bacia do rio Piracicaba – SP (LARA, *et al.*, 2001).

Embora os principais estudos indiquem que há transferência dos poluentes contidos na atmosfera durante os processos de deposição, regiões costeiras consideradas oligotróficas podem se beneficiar diretamente desses processos por meio da entrada de nutrientes essenciais à produção primária e, conseqüentemente, à manutenção da vida aquática (SANDRONI *et al.*, 2007; BAKER *et al.*, 2007; THEODOSI *et al.*, 2008).

O contrário também ocorre, já que segundo Pryor (2000) a deposição atmosférica, principalmente de compostos nitrogenados, em águas superficiais pode influenciar significativamente a produção fitoplanctônica, gerando eutrofização ou mesmo toxicidade sobre microalgas.

Impactos Ecológicos da Deposição Atmosférica Úmida

Um dos efeitos mais conhecidos e reportados em relação à deposição atmosférica é a chuva ácida, que traz consequências negativas para ecossistemas terrestres e aquáticos, além de danos aos materiais.

A chuva ácida ocorre quando concentrações de alguns compostos presentes nas precipitações estão muito superiores às aquelas encontradas naturalmente, causando diminuição do pH das chuvas para níveis fora do normal. Há um consenso entre estudiosos do assunto que considera o pH natural das chuvas 5,6 pela presença de ácido carbônico (H_2CO_3) (BAIRD, 2002; VALLERO, 2008). Portanto, para ser caracterizada como ácida, a chuva deve ter o valor de pH inferior a 5,6.

Em regiões submetidas à interferência humana, o aumento da acidez deve-se, principalmente, pelo teor de ácidos sulfúrico, nítrico, carboxílico e outros de menor impacto. Esses ácidos têm como principais precursores os óxidos de nitrogênio e enxofre, hidrocarbonetos e compostos com grupo carbonila, podendo ser formados tanto em reações na fase gasosa quanto na fase heterogênea da atmosfera (MAGE *et al.*, 1996).

Estudos indicam que baixos valores de pH nas chuvas de regiões no norte da Europa e leste dos Estados Unidos provocaram acidificação dos lagos, afetaram o crescimento de florestas e causaram danos às edificações (VANLOON & DUFFY, 2005).

A questão da chuva ácida foi mais discutida nos anos 1960 e 1970. Atualmente o problema é menos severo em algumas regiões, no entanto, países como a China ainda sofrem as consequências da precipitação ácida. Segundo Zhang *et al.* (2007b) cerca de 30% da China é afetada por esse fenômeno.

O Brasil não monitora a acidez das águas de chuva e os dados disponíveis são resultado do esforço de grupos de pesquisas que tem interesse em compreender melhor o assunto.

Os efeitos da acidificação da água da chuva vão além de prejuízos em monumentos, edificações e estruturas metálicas. Podem também alterar quimicamente a composição do solo, provocando alterações na fertilidade e na

produtividade de vegetais, por lixiviar cálcio e magnésio, macronutrientes importantes para espécies vegetais. Esse excesso do íon H^+ disponibiliza, através de troca iônica, metais pesados presentes no solo, que mesmo em pequenas quantidades provocam toxicidade, comprometendo vegetações e plantações. (BRANCO, 1986; ROCHA, 2003).

De acordo com Camargo & Alonso (2006), a acidificação de ambientes aquáticos pode provocar inúmeros efeitos adversos a vegetais e animais. Entre eles, destacam-se a depressão da produtividade fitoplanctônica, a bioacumulação de metais em plantas e animais, o declínio da diversidade da biota, alterações na regulação iônica de crustáceos, moluscos, peixes. Além disso, já foram reportados distúrbios respiratórios e metabólicos em diferentes espécies animais e redução nas taxas de crescimento de cladóceros, peixes e anfíbios (CAMARGO & ALONSO, 2006).

A redução dos valores de pH pode provocar modificações químicas nas águas superficiais, causando efeitos em organismos mais sensíveis à alteração de pH. Por exemplo, pode aumentar a disponibilidade do alumínio dissolvido (Al^{3+}), além de outros metais em quantidades traço (como Cd, Cu, Pb, Zn) (NELSON & CAMPBELL, 1991 *apud* CAMARGO & ALONSO, 2006).

Além disso, há estudos que afirmam que o pH abaixo de 4,0 é tóxico para a maioria das espécies (BURTON & ALLAN, 1986 *apud* WREN & STEPHENSON, 1991).

O flúor encontrado na atmosfera, principalmente sob a forma de ácido fluorídrico (HF), apresenta fitotoxicidade para a vegetação. Silva *et al.*, (2000) verificaram a presença de injúrias foliares, necroses, alterações anatômicas e acúmulo de flúor na massa seca de plantas expostas à chuva com flúor.

Apesar da acidificação da deposição úmida ser a consequência mais citada na literatura em razão das emissões atmosféricas não naturais, estudos que analisam outras implicações da transferência de compostos da atmosfera para os ambientes aquáticos têm sido disponibilizados.

Nos oceanos, a camada superficial é enriquecida naturalmente de compostos orgânicos, como lipídios e proteínas, dando características químicas distintas a essa camada (WILLIAMS *et al.*, 1986 *apud* LIM *et al.*, 2007). Alterações na composição química deste compartimento oceânico podem

comprometer tanto a biodiversidade destes ambientes como a pesca comercial (HARDY *et al.*, 1987 *apud* LIM, *et al.*, 2007).

Recentemente, em um estudo realizado em Singapura, uma região intensamente industrializada, conhecida mundialmente por abrigar inúmeras refinarias de petróleo, Lim *et al.*, (2007) verificaram um aumento nas concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na microcamada superficial após eventos de chuva. Esse estudo confirmou as evidências de que a transferência de HPA da atmosfera para a microcamada oceânica ocorre em sua maior parte através da deposição úmida.

A ocorrência de pesticidas na atmosfera e sua deposição por meio das chuvas tem sido objeto de estudo em diversos países (DUBUS *et al.*, 2000). Deste modo, a presença de pesticidas em amostras de águas de chuva tem sido investigada e é considerada como uma possível ameaça a ecossistemas terrestres e aquáticos.

Na atmosfera, os pesticidas podem ser encontrados tanto na fase gasosa como na particulada (SCHEYER *et al.*, 2007) e sua remoção se dá na forma de deposição úmida e seca, além de reações fotoquímicas, com radicais OH e O₃ (ATINKSON, 1999). Scheyer *et al.* (2007) mostram que a contaminação da água da chuva por pesticidas ocorre em função das características físicas e químicas do produto, do período e dose de aplicação, da localização e das condições climáticas durante a aplicação e o transporte atmosférico local e distante.

Assim, já foram conduzidos estudos onde foram encontradas amostras de água de chuva contaminadas por pesticidas em regiões onde não são utilizados, sugerindo a potencialidade do transporte e da contaminação em ecossistemas distantes de sua aplicação (SCHEYER *et al.*, 2007).

O estudo conduzido na Holanda por Hamers *et al.* (2001) consistiu na análise da presença de 66 pesticidas em extratos de amostras de água de chuva utilizando, além da análise química, ensaio utilizando biomarcador específico (inibição de acetilcolinesterase) em abelhas para carbamatos e organofosfatos e ensaio de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*. O valor obtido pela análise do pesticida diclorvos em área com intensa atividade agrícola foi cerca de 2000 vezes maior do que a concentração máxima permitida pela legislação holandesa para águas superficiais, ultrapassando a CE₅₀ para *Daphnia*.

Segundo Hamers *et al.* (2001), a remoção de pesticidas presentes na atmosfera por deposição úmida pode contribuir com a poluição de águas superficiais, pondo em risco os organismos aquáticos. Além disso, defendem a utilização de ensaios de toxicidade como ferramenta para avaliar o potencial tóxico da complexa mistura de poluentes presentes na água de chuva, mesmo quando desconhecidos ou em concentrações abaixo do limite de detecção analítica.

Em outro trabalho, Sakai (2006) testou o potencial tóxico de 13 amostras de água de chuva coletadas na cidade de Yokohama, Japão, utilizando como organismo-teste o microcrustáceo aquático *Daphnia magna*. A maioria dos organismos morreu após 48 horas de exposição à 5 das 13 amostras. Porém, com a remoção de compostos não polares antes da exposição dos organismos, a mortalidade em todas as amostras testadas foi menor que 10%, indicando que alguns compostos presentes na água de chuva podem contribuir com o comprometimento da qualidade das águas e constituem um importante problema de proteção ambiental.

Recentemente, Rouvalis *et al.* (2009) utilizaram o ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia pulex* para avaliar o potencial tóxico de 36 amostras de água de chuva coletadas em áreas agrícolas e urbanas na Grécia. Os resultados obtidos indicam que aproximadamente metade das amostras testadas foi capaz de provocar toxicidade aguda para os organismos expostos. Os autores acreditam ainda que a avaliação da toxicidade por meio de ensaios ecotoxicológicos é uma importante ferramenta que permite verificar as conseqüências causadas pela composição da deposição úmida e que muito possivelmente esses efeitos podem ser estendidos aos ecossistemas aquáticos, corroborando com outros autores.

Apesar de ainda escassos, estudos que abordam os efeitos de poluentes presentes no compartimento atmosférico para os ambientes aquáticos utilizando ensaios ecotoxicológicos são de extrema importância e necessidade para que haja maior compreensão da interferência e da contribuição de poluentes atmosféricos aos ecossistemas aquáticos, e, assim, surgirem maneiras de controle.

É fato que somente a utilização de análises químicas na avaliação de impacto ambiental não garante a proteção dos ecossistemas, uma vez que os

métodos utilizados não avaliam os efeitos causados aos organismos expostos aos diferentes contaminantes. Além disso, muitas vezes alguns compostos não são detectados em razão de estarem presentes em concentrações abaixo do limite de detecção analítico e mesmo assim, são capazes de provocar efeito à biota.

Dessa maneira, a ecotoxicologia vem sendo utilizada desde meados dos anos 1970, período no qual as questões ambientais começam a ser institucionalizadas, para avaliar a contaminação ambiental por diversas fontes de poluição, determinando a influência direta de compostos oriundos de atividades antrópicas ou naturais e detectando a capacidade de um agente tóxico ou mistura provocar efeitos deletérios em organismos vivos em diferentes níveis, desde respostas bioquímicas a alterações na comunidade na qual está inserido (MAGALHÃES & FERRÃO FILHO, 2008).

Os métodos de ensaios ecotoxicológicos foram e ainda são desenvolvidos baseados na resposta de organismos vivos a estressores ambientais (MAGALHÃES & FERRÃO FILHO, 2008) e como na maioria das outras ciências, comporta aspectos fundamentais de outras disciplinas e também um vasto campo de aplicação, promovendo um caráter multidisciplinar.

Assim, a Ecotoxicologia integra conceitos da Ecologia, no que diz respeito à diversidade e representatividade dos organismos e seu significado ecológico nos ecossistemas, e da Toxicologia, em relação aos efeitos adversos dos poluentes sobre comunidades biológicas (PLAA, 1982 *apud* ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

Deste modo, a Ecotoxicologia permite avaliar danos ocorridos nos diversos ecossistemas após contaminação e também prever impactos futuros, estudando os efeitos de produtos a serem comercializados, por exemplo. Portanto, pode ser utilizada para estabelecer padrões e critérios de qualidade das águas e também para avaliar sua qualidade; pode ser aplicada para estabelecer limites máximos de lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos e avaliar a necessidade de tratamento de efluentes, entre outros (RAND, 1995).

Para tanto, esta ciência compreende fundamentos de Biologia, Química, Bioquímica, Fisiologia, Oceanografia, Limnologia, dentre outras, promovendo um caráter multidisciplinar, mencionado anteriormente (ZAGATTO, 2006).

Dentre os organismos aquáticos utilizados nos ensaios de ecotoxicidade no Brasil, os mais comuns são os microcrustáceos, peixes, algas, organismos bentônicos e bactérias.

Apesar de haver inúmeras pesquisas que se concentram em elucidar os efeitos ecológicos causados tanto pela poluição atmosférica como contaminação dos solos, pode-se dizer que os sistemas aquáticos são os compartimentos que têm sido objeto de estudo a mais tempo, em razão da água ser um bem indispensável à manutenção da vida.

A gradativa mudança de paradigma, direcionando a atenção para a proteção dos ecossistemas, é reflexo da institucionalização da ecotoxicologia como ferramenta de avaliação da qualidade ambiental, obtida pelo empenho de inúmeros pesquisadores brasileiros. O empenho por parte da comunidade científica resultou na exigência da realização de ensaios ecotoxicológicos pela legislação ambiental brasileira, por meio da Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), para efluentes e corpos d'água.

Área de estudo

As coletas de amostras de águas de chuva ocorreram em dois municípios: São Paulo e Mogi das Cruzes, ambos pertencentes à Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que está localizada na região sudeste do Brasil, abrangendo 39 municípios (FIG. 2). A RMSP abrange a maior parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Alto Tietê (UGRHI Alto Tietê).

Segundo a Fundação SEADE (2009) a projeção da população residente na RMSP é de pouco mais de 19,9 milhões de pessoas.

A principal atividade econômica da RMSP se concentra no setor industrial, principalmente a indústria de confecção e vestuário, a indústria de edição e impressão, e o setor químico, com destaque para a indústria farmacêutica (FUNDAÇÃO SEADE, 2001).

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2009), os poluentes presentes na atmosfera da RMSP estão principalmente relacionados à grande emissão proveniente dos 9,2 milhões de

veículos automotores leves e pesados e secundariamente por emissões originadas em processos de cerca de 2000 indústrias com alto poder poluidor.

Estima-se que a frota veicular da RMSP corresponda a 1/5 de toda a frota nacional. De acordo com as estimativas de 2008, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões, para a atmosfera, dos seguintes poluentes: 1,56 milhões de t/ano de monóxido de carbono, 387 mil t/ano de hidrocarbonetos, 367 mil t/ano de óxidos de nitrogênio, 62,3 mil t/ano de material particulado total e 25,5 mil t/ano de óxidos de enxofre. Desses totais, os veículos são responsáveis por 98% das emissões de CO, 97% de HC, 96% de NO_x, 40% de MP e 33% de SO_x (CETESB, 2009).

Em relação à precipitação, é possível dizer que a RMSP é dividida em duas estações predominantes: uma estação chuvosa, que compreende o período entre outubro e abril, e estação seca, que vai de maio a setembro (CETESB, 2007).

Durante o período chuvoso, grandes áreas de instabilidade se formam na região sul e sudeste e se associam à passagem de frentes frias, organizando, dessa forma, intensa atividade convectiva e aumentando a precipitação na faixa leste do estado, onde se encontra a RMSP. Assim, durante este período as condições para dispersão de poluentes atmosféricos são bastante favoráveis (CETESB, 2007; CETESB, 2008).

MATERIAL E MÉTODOS

Locais de Coleta

As coletas de águas de chuva ocorreram em dois locais, São Paulo e Taiapuêba.

São Paulo é a quarta maior cidade do mundo, com área de 1.530 Km² e aproximadamente 11 milhões de habitantes (PREFEITURA DE SÃO PAULO, 2009). O município está localizado no Planalto Paulista, cuja altitude média é de 750m e distante aproximadamente 60 Km do litoral.

As principais atividades econômicas são dos setores de serviços, comércio e industrial (PREFEITURA DE SÃO PAULO, 2009).

No município de São Paulo, as coletas foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN (23°33'58.82"S e 46°44'14.17"O), durante o período entre outubro de 2007 e dezembro de 2008, próximo à estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB (estação IPEN/USP).

O distrito de Taiapuêba pertence ao município de Mogi das Cruzes, que por sua vez, também faz parte da Região Metropolitana de São Paulo e possui aproximadamente 380 mil habitantes (FUNDAÇÃO SEADE, 2009).

O município de Mogi das Cruzes abriga cerca de 310 indústrias, porém o setor de serviços é o que mais emprega mão-de-obra, representando 35% dos postos de trabalho existentes no município. É também referência nacional na produção hortícola (CÂMARA, 2007). Segundo o IBGE (2009), a área do município é de 714 Km² e sua altitude varia entre 730m e 850m. De acordo com Câmara (2007), cerca de 65% do seu território situa-se em áreas de preservação ambiental, incluindo áreas de mananciais.

O distrito de Taiapuêba está localizado ao sul do município de Mogi das Cruzes e está inserido em sua totalidade em Área de Proteção de Mananciais (FIG. 3). Inclusive, a Represa do Rio Jundiá está localizada no distrito e suas águas são captadas e utilizadas para abastecimento público (FIG. 4). Além disso, parte do Distrito, fazendo divisa com Bertioga (localizada aproximadamente 40 Km de distância) está inserida no Parque Estadual da Serra do Mar (CÂMARA, 2007).

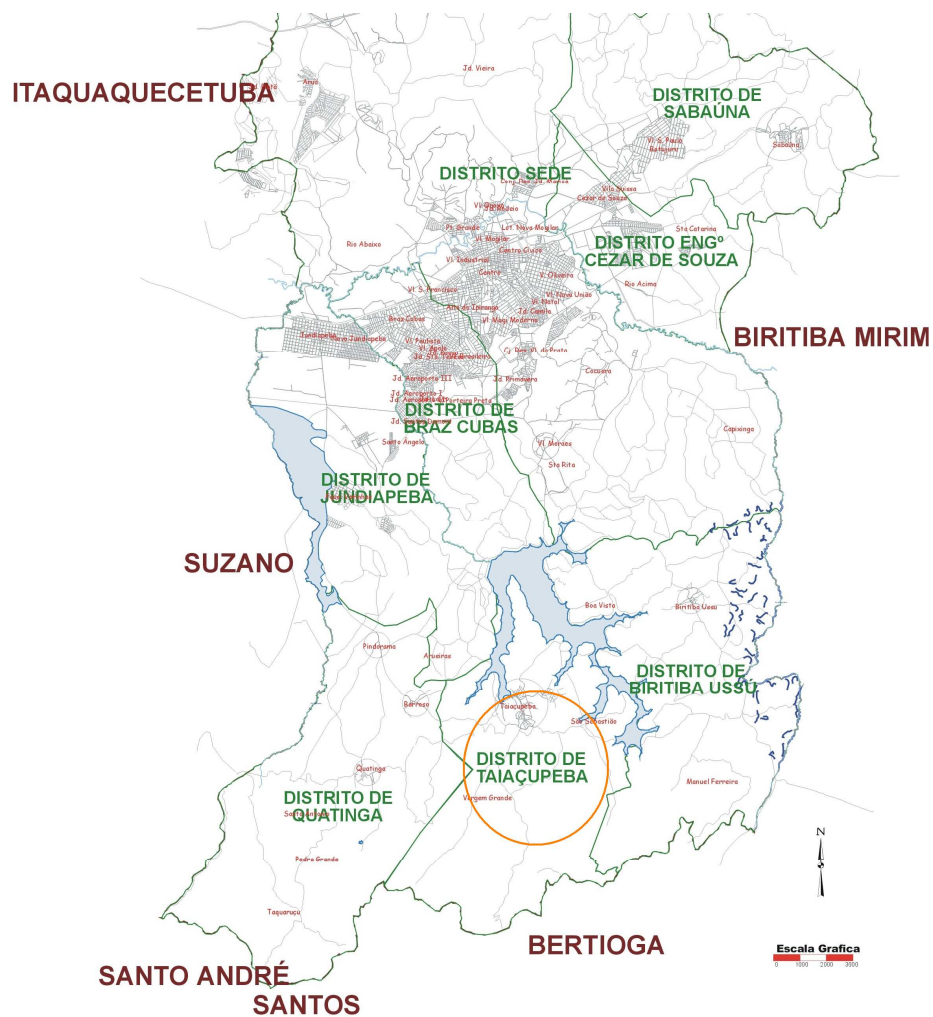


FIGURA 3. Localização do distrito de Taiapuêba em Mogi das Cruzes (fonte: <http://www.mogidascruzes.sp.gov.br/Cidade/mapas.php>)

A população de Taiapuêba, estimada em torno de 4500 habitantes, não tem muita opção de emprego, pois o comércio é pequeno e a região, ocupada por sítiantes produtores de hortaliças, em sua maioria, não demanda grande quantidade de mão de obra. Desta forma, a maior parte da população trabalha em Mogi das Cruzes (CÂMARA, 2007).

Entre janeiro e agosto de 2008, amostras de águas de chuva foram coletadas em uma chácara localizada em Taiapuêba ($23^{\circ}39'30.78''\text{S}$ e $46^{\circ}12'18.05''\text{O}$), distante aproximadamente 20 Km do centro de Mogi das Cruzes (FIG. 5).



FIGURA 4. Foto da Represa do Rio Jundiá, localizada no distrito de Taiapuêba, Mogi das Cruzes (fonte: www.googlemaps.com.br)



FIGURA 5. (A) Local de coleta das amostras de chuva em Taiapuêba, Mogi das Cruzes; (B) detalhe do mesmo local (fonte: www.googlemaps.com.br)

Amostragem

As amostras de água de chuva foram coletadas manualmente, utilizando recipientes de polipropileno com diâmetro de 26 cm, com capacidade para 20 litros (FIG. 6). Os coletores foram posicionados diretamente no chão, no início da chuva, sendo retirados ao término ou então quando se obtinha 2 litros de amostra, aproximadamente. Porém, quando havia previsão de chuva para a noite ou finais de semana, os coletores ficaram expostos por períodos maiores. Após a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório, onde foram realizadas as análises físico-químicas, fracionadas em frascos de polietileno para os ensaios ecotoxicológicos e análise cromatográfica, sendo armazenadas sob congelamento por até 60 dias (ABNT, 2004). As amostras provenientes de Taiapuêba foram fracionadas e congeladas após as coletas e analisadas ao chegar ao laboratório.

Para análise físico-química, utilizou-se pHmetro B474 (Micronal) e condutivímetro modelo HQ40d (Hach).



FIGURA 6. Coletores utilizados para amostragem de águas de chuva.

Ensaio Ecotoxicológicos

Teste de toxicidade aguda com Daphnia similis (Cladocera, Crustacea)

Os ensaios de toxicidade aguda podem ser definidos como aqueles que avaliam os efeitos, geralmente severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, biologicamente ativo, a ser testado, em um curto período de tempo (de 1 a 4 dias) (BIRGE *et al.*, 1985 *apud* ARAGÃO & ARAÚJO, 2006).

Os exemplares de *Daphnia similis* utilizados foram retirados das culturas mantidas no Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR/IPEN), onde foram realizados os ensaios seguindo a metodologia proposta na norma técnica ABNT NBR 12713 (2004).

Um total de 20 organismos com idades entre 6 e 24 horas foi exposto a cada amostra de água de chuva, sendo divididos em quatro réplicas contendo 5 indivíduos cada e 15 mL de amostra-teste. Os recipientes utilizados foram copos plásticos de 40 mL, transparentes e descartáveis, previamente lavados com água destilada. As amostras foram testadas brutas (100%), mas também com diluições

preparadas com água de cultivo natural a 75%, 50% e 25% (FIG. 7). O sistema-teste foi mantido em câmara incubadora (Quimis) sob temperatura de 20°C (± 2) e ausência de luminosidade, durante 48 horas. Um grupo controle foi mantido a cada ensaio com água de cultivo (pH entre 7,5 e 8,0 e dureza entre 43 e 45mg CaCO₃) sob as mesmas condições, garantindo, assim, a qualidade dos organismos e a viabilidade dos resultados. As leituras ocorreram a olho nu, depois de 24 e 48 horas de exposição, a fim de observar a quantidade de organismos-teste imóveis. O pH e o oxigênio dissolvido (OD) das soluções foi medido no início e no término dos ensaios.

Os ensaios foram considerados válidos quando a imobilidade dos organismos expostos no grupo controle foi igual ou menor que 10%. Cabe ressaltar que periodicamente foram realizados ensaios com soluções de cloreto de potássio (KCl), utilizado como substância referência.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios, calculou-se a concentração que foi capaz de causar imobilidade em 50% dos organismos expostos durante as 48 horas (CE₅₀ 48h). Para isso, utilizou-se o programa estatístico "Trimmed Spearman Karber", com correção de Abbot (HAMILTON, 1977).

As análises estatísticas foram realizadas pelo programa STATISTICA (STATSOFT, 1998). Foi realizada Análise de Variância (ANOVA), seguida de comparação múltipla de Tukey com intuito de verificar diferenças sazonais entre as amostras. Também foi aplicado teste de Dunnet para observar diferença entre os valores de CE₅₀ das amostras coletadas em São Paulo e Taiaçupeba.



FIGURA 7. Diluição serial de amostras antes do início do ensaio de toxicidade aguda com *D. similis*.

Teste de toxicidade aguda com a bactéria marinha Vibrio fischeri

Os poluentes ambientais estão relacionados com a indução ou supressão de atividades enzimáticas essenciais e outras modificações bioquímicas relevantes de bactérias. Como a emissão de luminescência é resultado de um processo metabólico da célula bacteriana, que libera energia na forma de luz, a inibição de qualquer enzima envolvida nesse processo irá causar diminuição na quantidade de luz emitida. O ensaio com a bactéria marinha baseia-se na medida da quantidade de luz emitida na presença e na ausência da amostra teste (CETESB, 1987).

As bactérias foram adquiridas comercialmente da empresa Umwelt®, na forma liofilizada e os ensaios foram realizados utilizando o sistema Microtox M-500 (Microbics) segundo a norma técnica ABNT NBR 15411-3 (2006), porém sem diluições seriadas (FIG. 8). Os ensaios ocorreram no Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR/IPEN).

Inicialmente, uma cultura liofilizada de bactérias, contendo 10^8 células por ampola, foi reidratada. Em seguida, suspensões bacterianas contendo 10^6 células foram adicionadas à solução diluente. Posteriormente, foi realizado o ajuste osmótico com solução de NaCl (20%) e feita a primeira leitura (I_0) a fim de medir a intensidade da luminescência da cultura. Depois, frações de cada amostra foram adicionadas às cubetas contendo bactérias e após 15 minutos de exposição, a segunda leitura foi realizada (I_{15}).

Não houve diluição das amostras, no entanto, por conta do ajuste osmótico realizado com solução de NaCl, a concentração final testada nos ensaios foi de 81,9% de cada amostra de água de chuva.

A cada bateria de ensaios com as amostras foi realizado teste com fenol, utilizado como substância referência para este organismo.

Os resultados foram expressos em valores de gama (Γ), obtidos pelo resultado da razão entre a luz perdida e a luz remanescente.

Os valores de gama obtidos foram tratados pelo programa estatístico STATISTICA (STATSOFT, 1998), por meio de Análise de Variância (ANOVA),

seguido por comparação múltipla de Tukey, a fim de observar diferença sazonal entre as amostras. O teste de Dunnet foi aplicado também para verificar diferença entre os valores de gama obtidos nas amostras coletadas em São Paulo e em Taiacupeba.

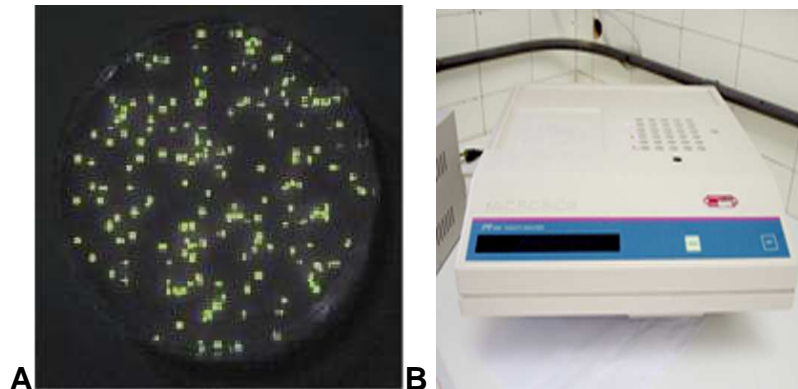


FIGURA 8. (A) Cultura de *V. fischeri* e (B) sistema analisador de emissão de luminescência.

Teste de toxicidade crônica com Ceriodaphnia dubia (Cladocera, Crustacea)

Os ensaios de toxicidade crônica permitem observar efeitos subletais nos organismos expostos a agentes tóxicos, que não são detectados nos ensaios de toxicidade aguda. Essa exposição pode não levar à morte dos organismos, porém pode causar distúrbios fisiológicos e/ou comportamentais ao longo prazo (ARAGÃO & ARAÚJO, 2006).

Os ensaios de toxicidade crônica utilizando o microcrustáceo de água doce *Ceriodaphnia dubia* foram realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais do CTR/IPEN de acordo com o protocolo proposto pela ABNT NBR 13373 (2005).

Os organismos utilizados nos ensaios foram cultivados no laboratório supracitado e os ensaios foram montados utilizando 10 organismos com idade entre 6 e 24 horas, expostos individualmente a 20 mL de cada amostra de água

de chuva em copos plásticos de 40 mL, transparentes e descartáveis, previamente lavados com água destilada. As amostras foram testadas brutas (100%), mas também com diluições a 75%, 50% e, em alguns casos, 25%, preparadas com água de cultivo de fonte natural (FIG. 9). Os organismos-teste permaneceram em câmara incubadora sob temperatura de 24°C (± 2) e fotoperíodo controlado (16 h luz; 8 h escuro) durante 7 a 8 dias, com troca das soluções a cada dois dias e alimentação diária com a alga *P. subcaptata* ($2,0 \times 10^6$ células por organismo) complementado com um fermentado de ração para peixe e levedura (RL). Um grupo controle foi mantido com água de cultivo (pH entre 7,5 e 8,0 e dureza 43 – 45) sob as mesmas condições de ensaio. O pH e o OD das soluções foi medido no início, a cada troca e no término dos ensaios.

Os ensaios foram considerados válidos quando observado até 10% de efeito no grupo controle. Cabe ressaltar ainda que, periodicamente, foram realizados ensaios com soluções de KCl, utilizado como substância referência.

Foram realizados teste-F e teste-T com objetivo de verificar diferenças entre as amostras e suas diluições em relação ao grupo controle.



FIGURA 9. Diluição serial de amostra antes do início do ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia*

Teste de toxicidade crônica com a alga *Pseudokirchneriella subcaptata*

Quatro amostras coletadas no IPEN foram enviadas congeladas para serem testadas por meio do ensaio de toxicidade crônica com a alga

Pseudokirchneriella subcaptata. Os ensaios foram realizados por TECAM Laboratórios, seguindo a metodologia proposta na norma técnica ABNT 12648 (2004), com quatro amostras coletadas no IPEN.

Dias antes do ensaio, algas foram transferidas de meio sólido para um erlenmeyer contendo 100 mL de meio de cultura LC Oligo estéril e foi mantido em mesa agitadora sob constante iluminação e temperatura controlada.

Para cada ensaio foram utilizadas três replicatas de amostra sem diluição e um controle, enriquecidas com nutrientes do meio de crescimento, homogeneizadas manualmente e adicionadas 1 mL do inóculo de algas em cada réplica.

Após adição das algas, os frascos foram novamente agitados e colocados aleatoriamente na mesa agitadora, onde permaneceram por 72 horas sob agitação de 100 a 175 rpm, com temperatura entre 23°C e 27°C e luminosidade contínua acima de 4500 lux. Diariamente os frascos foram trocados de posição na mesa a fim de minimizar possíveis interferentes causadas por diferença de temperatura ou luminosidade.

Ao final do período de exposição, uma alíquota de aproximadamente 5 mL de cada réplica foi retirada e fixada com uma gota de lugol para contagem do número de células em microscópio óptico, com a finalidade de comparar o crescimento celular nas amostras em relação ao controle.

Foi utilizado o teste-F e teste-t com intuito de verificar diferença estatística entre as amostras e grupo controle.

Cromatografia de Íons

Uma alíquota das amostras de água de chuva coletadas foi separada em frascos de polietileno e congelada para posterior análise cromatográfica de íons. Cabe ressaltar que nem todas as amostras foram enviadas para análise de íons, em razão do volume coletado não ser suficiente para todas as análises.

A quantificação de íons presentes nas amostras de água de chuva foi realizada no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da

Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Atmosféricas, Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos – LAPAt.

No laboratório, as amostras foram filtradas em membrana Millex 0,22 μm . Para as análises dos cátions sódio, potássio, cálcio, magnésio e amônio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+) e dos ânions sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto e fosfato (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-}), foi utilizado Cromatógrafo Metrohm modelo 761 com detecção condutométrica.

As condições analíticas para determinação dos ânions foram: coluna aniônica Metrosep A-Supp5 (250mmx4mm), solução eluente de Na_2CO_3 4,0 mmol L^{-1} / NaHCO_3 1,0 mmol L^{-1} ; vazão de 0,7 mL min^{-1} ; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H_2SO_4 50 mmol L^{-1} - água desionizada sob vazão de 0,8 mL min^{-1} . Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150 x 4 mm) da Metrohm, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol L^{-1} / ácido dipicolínico 0,75 mmol L^{-1} , fluxo 1,0 mL min^{-1} e sistema de supressão eletrônico Metrohm.

Cálculo da Média Ponderada pelo Volume (MPV)

Quando se trata de quantificação da composição iônica de amostras de água de chuva, cujo volume de precipitação é variável para cada evento, é recomendado que seja calculada a média ponderada pelo volume (MPV) de cada evento de chuva. A MPV é usada com a finalidade de limitar a influência de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas muito fracas, assim como efeitos de diluição que ocorrem em chuvas muito intensas (LEAL *et al.*, 2004). A não utilização dos cálculos da MPV pode acarretar erros na obtenção das médias das concentrações de íons, pH ou condutividade elétrica (MARQUES, 2006).

Para a obtenção da MPV utiliza-se a seguinte equação:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n v_i}$$

Onde,

MPV= média ponderada pelo volume de um determinado parâmetro no período;

C_i= concentração do parâmetro determinada no evento;

v_i= volume de precipitação (mm) no evento.

Análise de Correlações

Na tentativa de facilitar a interpretação dos dados, foram realizadas correlações múltiplas, utilizando o coeficiente de Pearson para determinar a associação entre os valores obtidos nos ensaios ecotoxicológicos (*D. similis* e *V. fischeri*) e os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e concentrações dos diferentes íons). Essas correlações foram realizadas somente com as amostras que apresentaram resultados para todas as variáveis relacionadas.

Foram consideradas correlacionadas, as variáveis cujos índices estimados foram superiores a |0,5|, quando p<0,05. Variáveis com índices de correlação maiores que |0,4| foram consideradas fracamente correlacionadas, enquanto aquelas com valores menores foram consideradas não correlacionadas (ABESSA, 2002).

RESULTADOS

Para as amostras de água de chuva coletadas no IPEN, entre o período de outubro de 2007 a dezembro de 2008, são apresentados dados de pluviometria, valores de pH e condutividade, resultados de ensaios de toxicidade para *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia*, *Vibrio fischeri* e *Pseudokirchneriella subcapitata* além da quantificação dos íons majoritários por cromatografia iônica. Já para as amostras coletadas em Taiacupeba, Mogi das Cruzes, entre janeiro e agosto de 2008 são apresentados valores de pH e condutividade, resultados dos ensaios de toxicidade para *D. similis*, *C. dubia*, *V. fischeri* e análise cromatográfica dos íons. As datas de coleta das amostras, seus códigos e suas respectivas análises podem ser verificadas na TAB. 3.

Foram coletadas 27 amostras de água de chuva no IPEN, totalizando 866,8 mm (55,1%) da precipitação para o período, 1572 mm (dados cedidos pelo Departamento de Proteção Radiológica do IPEN). Em Taiacupeba foram coletadas 8 amostras (234 mm), em razão da falta de recursos humanos para realizar as coletas. O volume de precipitação total ocorrido no IPEN para o período amostral e o volume de precipitação coletado é comparado na FIG. 10.

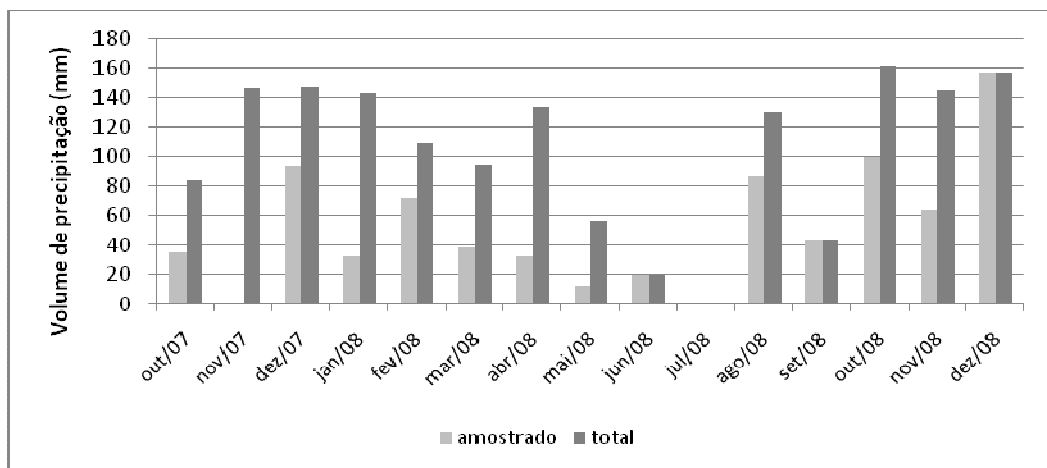


FIGURA 10. Comparação entre pluviometria mensal total para o IPEN e volume amostrado durante o período entre outubro de 2007 e dezembro de 2008.

TABELA 3. Resumo das análises realizadas para amostras de água de chuva coletadas no IPEN (SP) e em Taiaçupeba (MC).

| Amostra | Data da coleta | Local de Coleta | pH | Condutividade | Toxicidade Aguda <i>D. similis</i> | Toxicidade Aguda <i>V. fischeri</i> | Toxicidade Crônica <i>C. dúbia</i> | Toxicidade Crônica <i>P. subcapitata</i> | Cromatografia Iônica |
|---------|----------------|-----------------|------|---------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|-------------------------|
| SP1 | 31/10/2007 | IPEN | 5,9 | - | Sim | - | - | - | - |
| SP2 | 7-12/12/2007 | IPEN | 6,50 | - | 100% | Sim | Sim | - | Sim |
| SP3 | 12/12/2007 | IPEN | 6,20 | - | Sim | Sim | - | - | Sim |
| SP4 | 19/12/2007 | IPEN | 6,17 | 11,2 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP5 | 20/12/2007 | IPEN | 4,97 | 10,72 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| MC1 | 05/01/2008 | Taiacupeba | 4,96 | 36,9 | Sim | Sim | Sim | - | - |
| MC2 | 12/01/2008 | Taiacupeba | 5,93 | 16,3 | Sim | Sim | Sim | - | - |
| SP6 | 29/01/2008 | IPEN | 5,97 | 5,68 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP7 | 18/02/2008 | IPEN | 5,42 | 20,2 | Sim | Sim | - | - | - |
| SP8 | 24/02/2008 | IPEN | 5,30 | 6,78 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP9 | 12-13/03/2008 | IPEN | 6,54 | 10,2 | Sim | Sim | - | - | - |
| SP10 | 13/03/2008 | IPEN | 5,91 | 5,79 | Sim | Sim | - | - | Sim |
| SP11 | 03/04/2008 | IPEN | 6,47 | 13,59 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| MC3 | 06/04/2008 | Taiacupeba | 5,73 | 2,45 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP12 | 10/04/2008 | IPEN | 6,84 | 53 | Sim | - | - | - | Sim |
| MC4 | 20/04/2008 | Taiacupeba | 6,73 | 9,99 | Sim | Sim | - | - | Sim |
| MC5 | 23/05/2008 | Taiacupeba | 5,41 | 4,42 | Sim | - | Sim | - | Sim |
| SP13 | 29/05/2008 | IPEN | 6,05 | - | Sim | Sim | - | - | - |
| SP14 | 01/06/2008 | IPEN | 5,97 | 9,58 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP15 | 04/06/2008 | IPEN | 6,08 | 8,97 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| MC6 | 15/06/2008 | Taiacupeba | 6,85 | - | Sim | Sim | - | - | Sim |
| SP16 | 22/06/2008 | IPEN | 6,70 | 41,6 | Sim | - | - | - | Sim |
| SP17 | 03/08/2008 | IPEN | 7,70 | 10,68 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| MC7 | 03/08/2008 | Taiacupeba | 4,88 | - | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP18 | 05/08/2008 | IPEN | 6,58 | 22 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP19 | 08/08/2008 | IPEN | 5,81 | 10,93 | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| MC8 | 08/08/2008 | Taiacupeba | 5,37 | 11,58 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP20 | 14/09/2008 | IPEN | 4,81 | 14,42 | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| SP21 | 01/10/2008 | IPEN | 6,11 | 10,95 | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| SP22 | 18-19/10/2008 | IPEN | 6,52 | 10,75 | 100% | Sim | Sim | - | Sim |
| SP23 | 24/11/2008 | IPEN | 4,81 | - | Sim | Sim | - | - | Sim |
| SP24 | 02/12/2008 | IPEN | 5,57 | 15,05 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP25 | 10/12/2008 | IPEN | 5,67 | 10,39 | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| SP26 | 11/12/2008 | IPEN | 5,62 | 6,95 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |
| SP27 | 21/12/2008 | IPEN | 5,92 | 7,19 | Sim | Sim | Sim | - | Sim |

Parâmetros Físico-químicos

O pH das amostras de água de chuva coletadas no IPEN variou de 4,81 a 7,70, com média ponderada pelo volume (MPV) para o período de amostragem de 5,45 (FIG. 11). Já as amostras de Taiacupeba tiveram o pH entre 4,88 e 6,85 com MPV de 5,26 (FIG. 12). A distribuição da freqüência dos valores de pH de todas as amostras (IPEN e Taiacupeba) pode ser observada na FIG. 13.

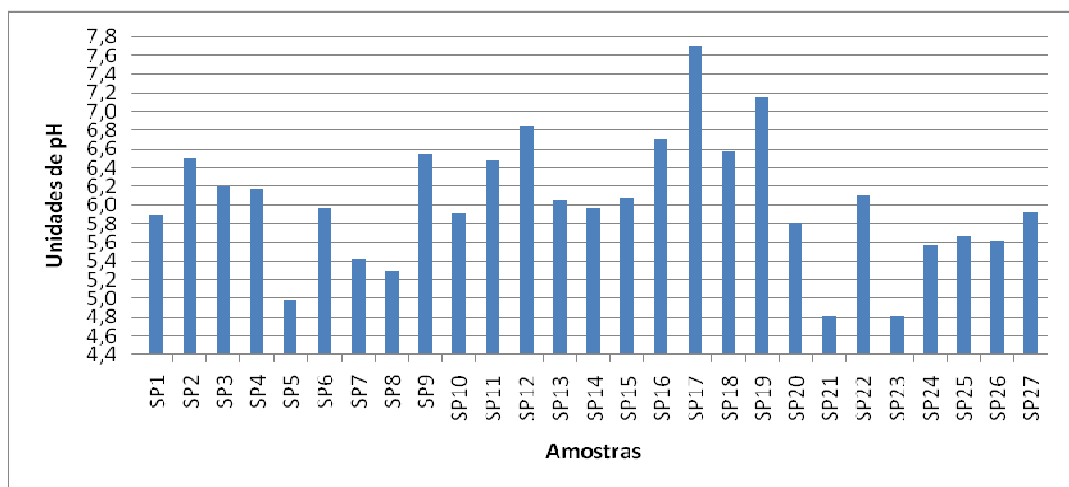


FIGURA 11. Valores de pH das amostras coletadas no IPEN.

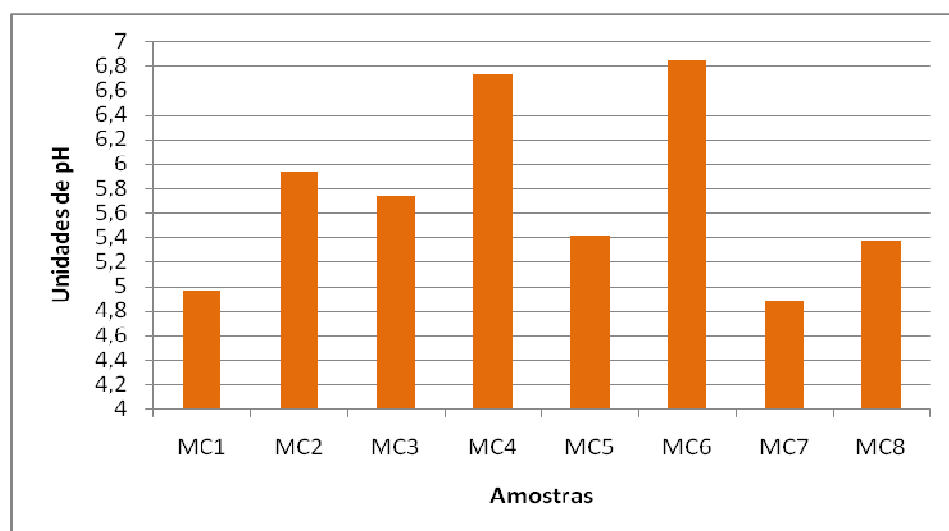


FIGURA 12. Valores de pH das amostras coletadas em Taiacupeba.

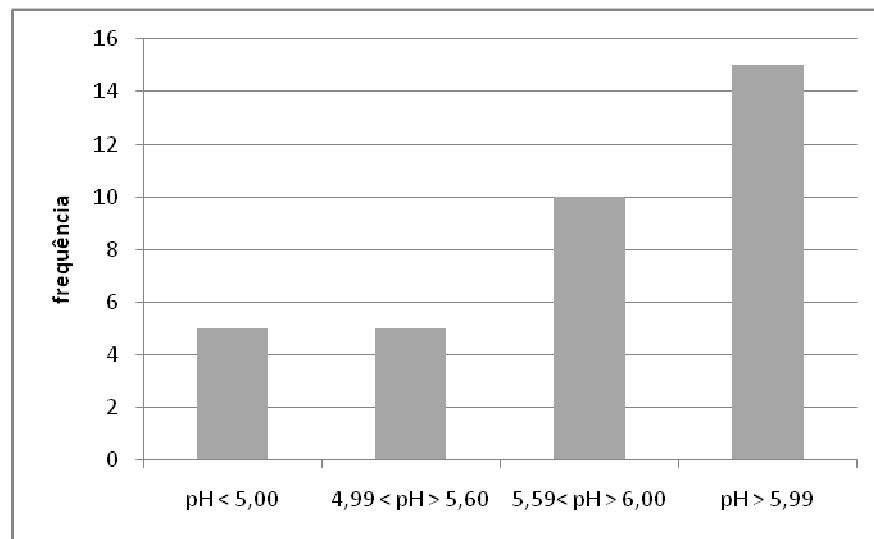


FIGURA 13. Frequência dos valores de pH para amostras de águas de chuva coletadas no IPEN e Taiapuêba.

A condutividade elétrica de uma substância se refere à capacidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica. Tal habilidade depende da presença de íons (APHA, 1989). Os valores de condutividade elétrica das amostras coletadas no IPEN variaram entre 5,68 e 53,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (FIG. 14), com MPV para o período de 11,31 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que nas amostras de Taiapuêba a variação foi de 2,45 a 36,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (FIG. 15) com MPV de 12,09 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

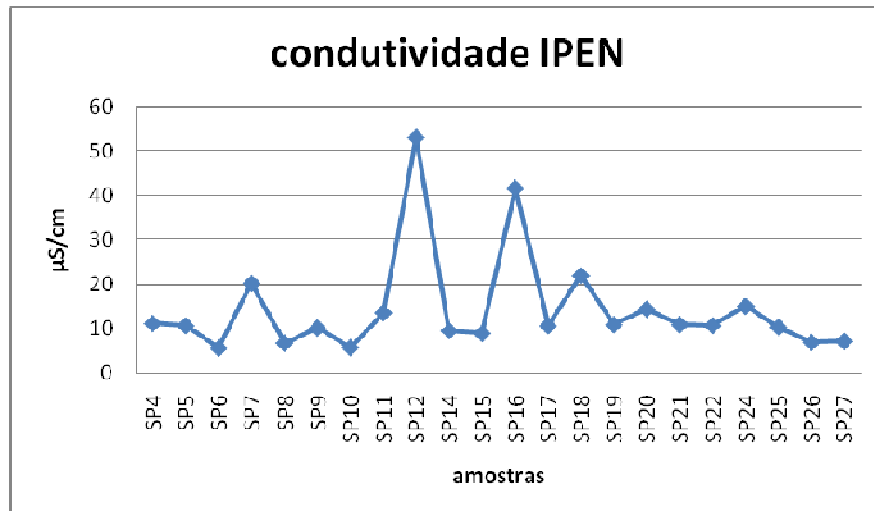


FIGURA 14. Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das amostras de chuva coletadas no IPEN.

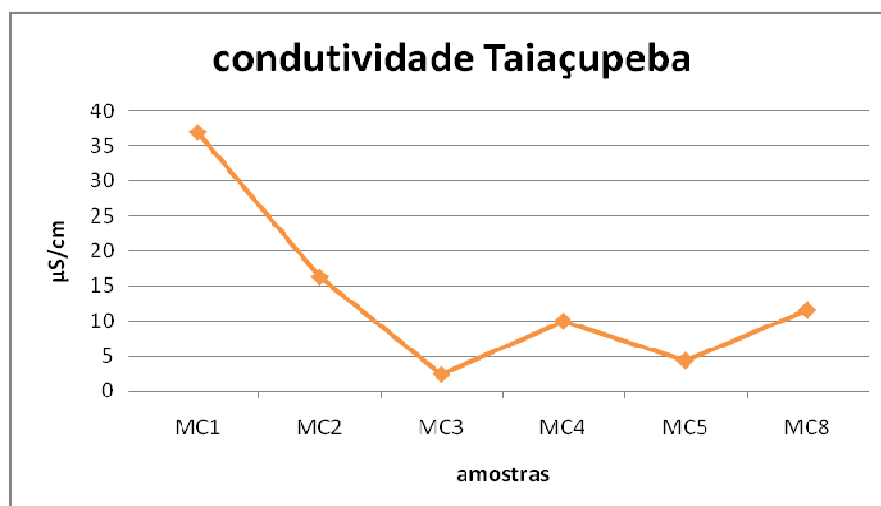


FIGURA 15. Valores de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das amostras de chuva coletadas em Taiapuêba.

O balanço iônico (FIG. 16 e 17) indica que os cátions e os ânions majoritários presentes nas amostras de águas de chuva coletadas no IPEN e Taiapuêba, respectivamente, foram identificados e quantificados. Além disso, demonstra boa correlação do conjunto de dados do IPEN ($r=0,91$) e também de Taiapuêba, apesar do baixo número de amostras ($r=0,88$).

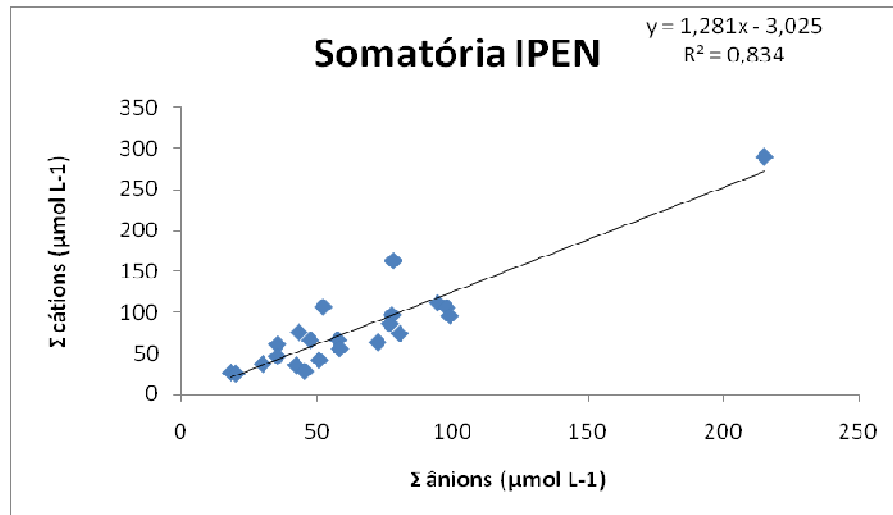


FIGURA 16. Balanço carga/massa para amostras de águas de chuva coletadas no IPEN entre outubro/2007 e dezembro/2008 ($r=0,91$)

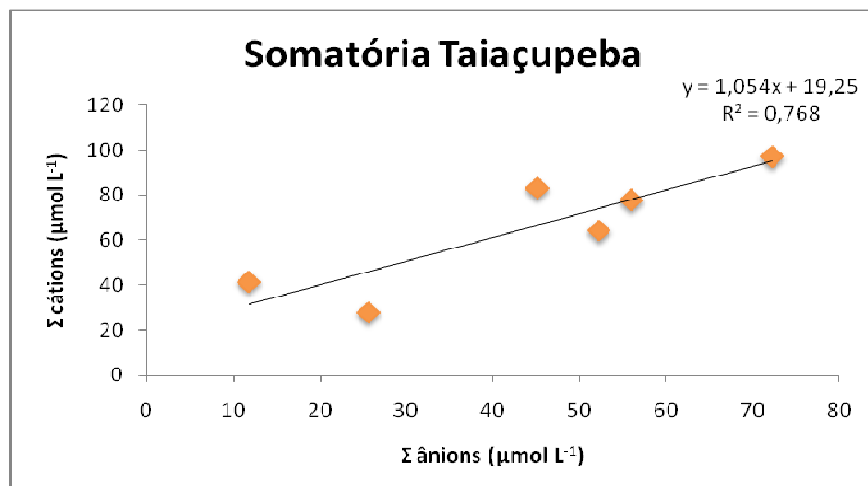


FIGURA 17. Balanço carga/massa para amostras de águas de chuva coletadas em Taiapuêba entre janeiro e agosto de 2008 ($r=0,88$).

Nas TAB. 4 e 5 está apresentada a descrição estatística das variáveis mensuradas (pH, condutividade elétrica e íons majoritários) para o conjunto de amostras de cada local.

TABELA 4. Descrição estatística dos valores de pH (unidades), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e concentrações iônicas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em águas de chuva coletadas no IPEN.

| Variável | N | Média aritmética ($\pm\text{dp}$) | Mediana | Mínimo | Máximo | MPV |
|------------------------------------|----|-------------------------------------|---------|--------|--------|-------|
| pH | 26 | 6,00 | 5,97 | 4,81 | 7,70 | 5,45 |
| Cond. | 22 | 12,54 ($\pm 7,68$) | 10,73 | 5,68 | 41,6 | 9,80 |
| F⁻ | 21 | 1,15 ($\pm 1,03$) | 0,79 | 0,26 | 4,80 | 0,98 |
| Glic⁻ | 5 | 1,78 ($\pm 1,38$) | 2,27 | 0,06 | 3,29 | 1,85 |
| Acet⁻ | 5 | 13,19 ($\pm 3,65$) | 13,37 | 9,47 | 16,93 | 12,45 |
| Form⁻ | 3 | 0,85 ($\pm 0,40$) | 0,17 | 0,14 | 0,85 | 0,33 |
| Cl⁻ | 22 | 12,30 ($\pm 8,87$) | 9,90 | 3,64 | 33,54 | 11,75 |
| NO₃⁻ | 22 | 22,46 ($\pm 22,11$) | 17,74 | 2,91 | 113,61 | 19,48 |
| PO₄³⁻ | 1 | 4,64 | | | | |
| SO₄²⁻ | 22 | 11,65 ($\pm 6,82$) | 11,11 | 3,69 | 32,56 | 11,3 |
| Ox²⁻ | 3 | 6,84 ($\pm 2,04$) | 7,59 | 4,54 | 8,41 | 7,03 |
| Na⁺ | 21 | 13,41 ($\pm 19,25$) | 8,21 | 1,84 | 92,02 | 9,66 |
| NH₄⁺ | 21 | 25,85 ($\pm 14,87$) | 21,40 | 5,44 | 58,62 | 26,73 |
| K⁺ | 20 | 6,24 ($\pm 4,40$) | 4,36 | 1,63 | 19,1 | 5,11 |
| Ca²⁺ | 21 | 13,10 ($\pm 11,85$) | 10,53 | 3,40 | 49,53 | 12,01 |
| Mg²⁺ | 15 | 4,20 ($\pm 4,28$) | 3,05 | 0,75 | 18,01 | 2,5 |

TABELA 5. Descrição estatística dos valores de pH (unidades), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e concentrações iônicas ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em águas de chuva coletadas em Taiapuêba.

| Variável | N | Média aritmética ($\pm\text{dp}$) | Mediana | Mínimo | Máximo | MPV |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|---------|--------|--------|-------|
| pH | 8 | 5,73 | 5,57 | 4,88 | 6,85 | 5,26 |
| Cond. | 6 | 13,61 ($\pm 12,46$) | 10,78 | 2,45 | 36,9 | 12,09 |
| F ⁻ | 5 | 0,51 ($\pm 0,22$) | 0,46 | 0,29 | 0,87 | 0,61 |
| Glic ⁻ | 1 | 3,73 | | | | |
| Acet ⁻ | 1 | 12,25 | | | | |
| Form ⁻ | 1 | 2,23 | | | | |
| Cl ⁻ | 6 | 10,28 ($\pm 8,41$) | 8,21 | 2,89 | 26,09 | 9,23 |
| NO ₃ ⁻ | 6 | 8,15 ($\pm 5,42$) | 7,12 | 2,94 | 16,42 | 8,35 |
| PO ₄ ³⁻ | 3 | 6,32 ($\pm 3,08$) | 6,20 | 4,20 | 8,57 | 5,62 |
| SO ₄ ²⁻ | 6 | 7,60 ($\pm 4,53$) | 6,50 | 2,96 | 16,05 | 8,22 |
| Ox ²⁻ | 1 | 4,84 | | | | |
| Na ⁺ | 6 | 27,90 ($\pm 19,74$) | 22,50 | 8,39 | 52,24 | 20,88 |
| NH ₄ ⁺ | 6 | 18,94 ($\pm 11,63$) | 17,03 | 4,03 | 39,09 | 22,01 |
| K ⁺ | 6 | 4,47 ($\pm 2,34$) | 4,21 | 1,13 | 8,09 | 4,14 |
| Ca ²⁺ | 6 | 5,66 ($\pm 4,35$) | 5,05 | 0,29 | 11,11 | 5,12 |
| Mg ²⁺ | 3 | 2,82 ($\pm 2,12$) | 1,77 | 1,42 | 5,26 | 2,72 |

Ensaio de Toxicidade para Avaliação de Efeito Agudo

Daphnia similis

Os valores de CE₅₀ calculados para *Daphnia similis* podem ser observados na FIG. 18 (conjunto de amostras do IPEN) e na FIG. 19 (amostras coletadas em Taiapuêba).

Com intenção de verificar diferenças sazonais entre o conjunto de amostras coletadas, foram calculadas as médias das CE_{50} para o período chuvoso e seco para os dois locais (FIG. 20 e 21). No entanto, só foi observada diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtidas para inverno-08 e verão-08/09 das amostras coletadas no IPEN. Também foi calculado o valor médio das CE_{50} obtidas para o conjunto de amostras coletado no IPEN ($75,35\% \pm 11,55$) e em Taiacupeba ($84,26\% \pm 5,80$), com o propósito de verificar diferenças entre os dois locais. Entretanto, não foi encontrada diferença significativa entre as médias de CE_{50} das amostras do IPEN e Taiacupeba ($p = 0,06$).

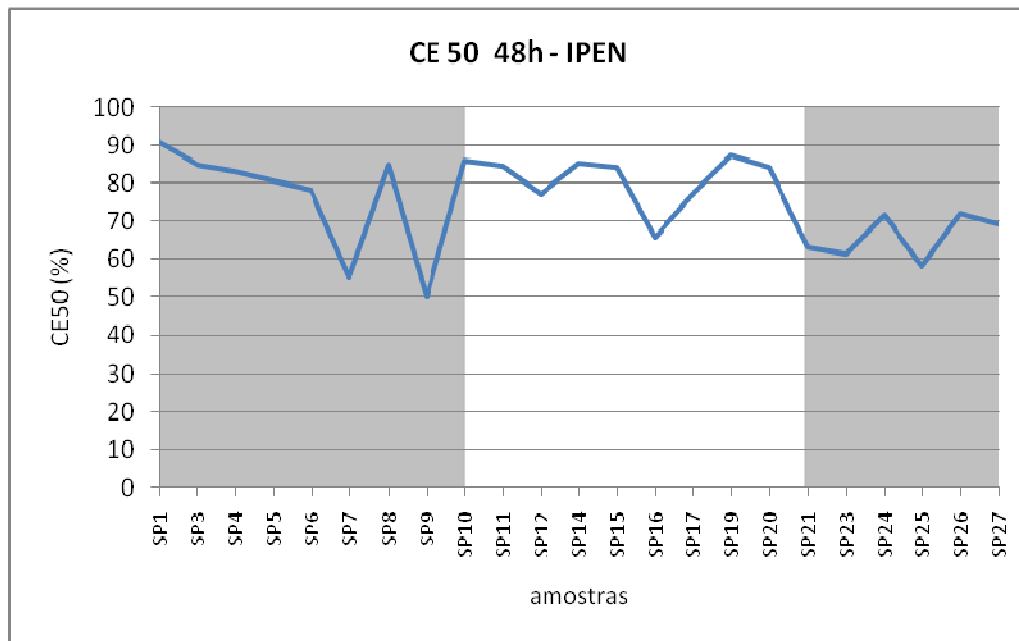


FIGURA 18. Valores de CE_{50} (%) 48h para *Daphnia similis* testadas com águas de chuva coletadas no IPEN. A área cinza corresponde ao período chuvoso e a área branca ao período seco.

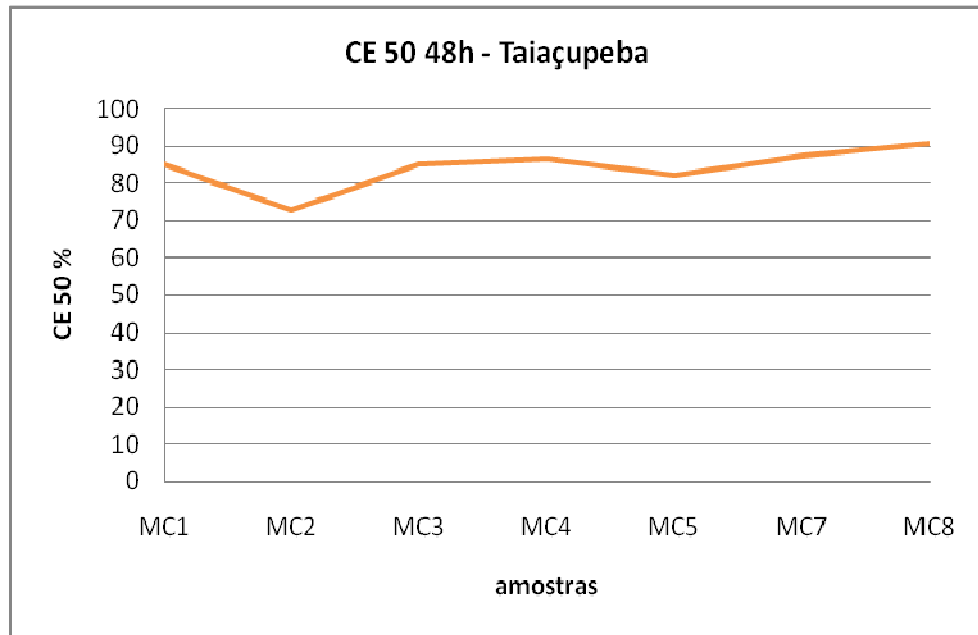


FIGURA 19. Valores de CE_{50} (%) 48h para *Daphnia similis* testadas com águas de chuva coletadas em Taiapuêba.

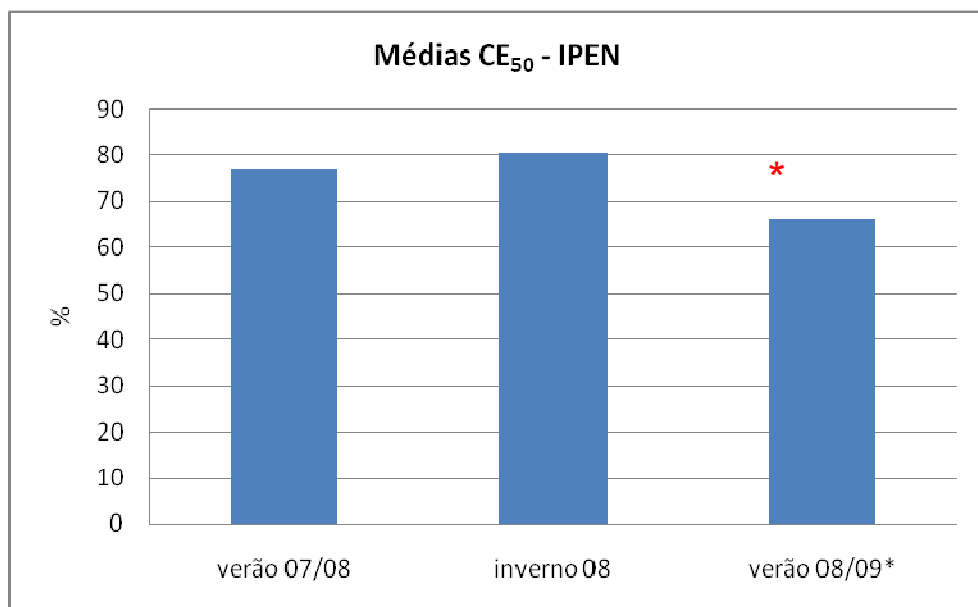


FIGURA 20. Comparação dos valores médios de CE_{50} de amostras coletadas no IPEN durante as estações chuvosas (verão) e estação seca. (* $p < 0,05$).

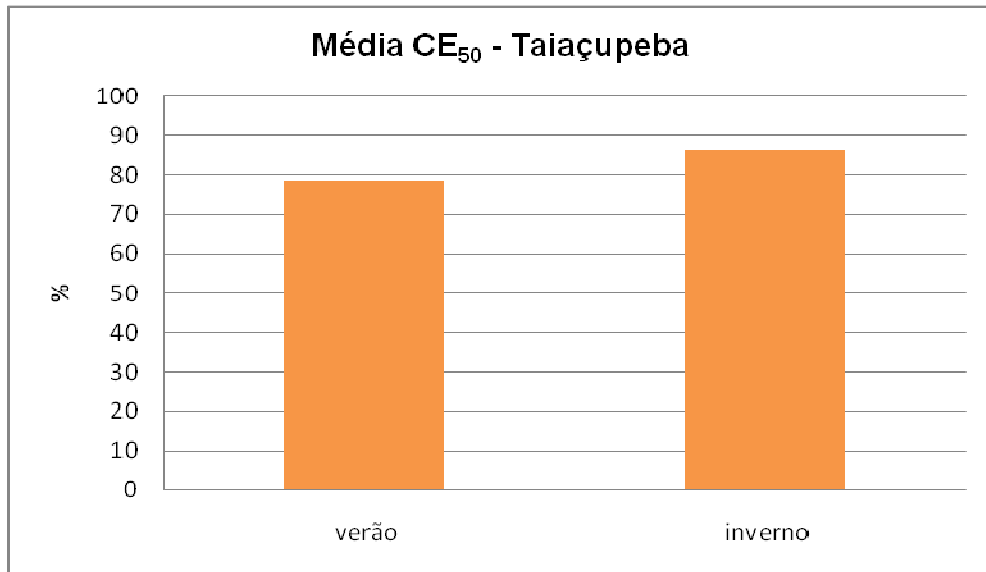


FIGURA 21. Comparação dos valores médios de CE₅₀ de amostras coletadas em Taiapuêba durante a estação chuvosa (verão) e seca (inverno).

Todas as amostras, tanto as coletadas em Taiapuêba como no IPEN, provocaram efeito tóxico para *D. similis*. Os números de organismos imóveis expostos às amostras de água de chuva sem diluição podem ser observados nas TAB. 6 e 7, respectivamente.

TABELA 6. Imobilidade de *D. similis* expostas a águas de chuva coletadas em Taiapuêba.

| Amostra | Nº de organismos imóveis (100%) 48h | Nº de organismos imóveis (controle) 48h | Resultado |
|---------|--|--|-----------|
| MC1 | 20 | 0 | Tóxica |
| MC2 | 20 | 2 | Tóxica |
| MC3 | 20 | 0 | Tóxica |
| MC4 | 20 | 2 | Tóxica |
| MC5 | 20 | 0 | Tóxica |
| MC6 | 20 | 0 | Tóxica |
| MC7 | 19 | 2 | Tóxica |
| MC8 | 15 | 0 | Tóxica |

TABELA 7. Imobilidade de *D. similis* expostas a águas de chuva coletadas no IPEN.

| Amostra | Nº de organismos imóveis (100%) | Nº de organismos imóveis (controle) | Resultado |
|---------|------------------------------------|--|-----------|
| | 48h | 48h | |
| SP1 | 14 | 2 | Tóxica |
| SP2 | 18 | 1 | Tóxica |
| SP3 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP4 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP5 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP6 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP7 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP8 | 18 | 0 | Tóxica |
| SP9 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP10 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP11 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP12 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP13 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP14 | 20 | 2 | Tóxica |
| SP15 | 20 | 2 | Tóxica |
| SP16 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP17 | 17 | 0 | Tóxica |
| SP18 | 15 | 0 | Tóxica |
| SP19 | 19 | 2 | Tóxica |
| SP20 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP21 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP22 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP23 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP24 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP25 | 20 | 0 | Tóxica |
| SP26 | 20 | 1 | Tóxica |
| SP27 | 20 | 1 | Tóxica |

Vibrio fischeri

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com a bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri* podem ser observados nas TAB. 8 e 9. Ensaio realizado previamente (dados não apresentados) indicaram que o efeito na perda da luminescência ocorria somente na maior concentração (81,9%). Por esta razão, as amostras foram testadas sem diluições, não sendo possível calcular a CE₅₀ (15 min). Assim, os resultados para este ensaio são expressos em

valores de gama (Γ), que é o resultado da razão entre a luminescência perdida e a luminescência remanescente. Portanto, o valor de gama, quanto mais próximo de 1, aproxima-se da concentração capaz de inibir 50% da emissão de luz (CE_{50}). Cabe ressaltar ainda que neste estudo foi considerado indício de toxicidade valores de gama acima de 0,2 (Wang *et al.*, 2002) já que não foi possível calcular a CE_{50} .

Com o propósito de verificar diferença entre os resultados obtidos nos dois locais, foi calculado um valor médio de gama para o conjunto de amostras do IPEN e também de Taiaçupeba. Porém, não foi encontrada diferença estatística significativa ($p=0,15$) entre o valor médio de Γ do IPEN ($0,38 \pm 0,23$) e de Taiaçupeba ($0,53 \pm 0,29$).

TABELA 8. Valores de gama (Γ) obtidos para a bactéria luminescente *V. fischeri* exposta a águas de chuva coletadas em Taiaçupeba.

| Amostras | Γ | Resultado |
|----------|----------|-----------|
| MC1 | 0,680 | IT |
| MC2 | 0,368 | IT |
| MC3 | 0,091 | NT |
| MC4 | 0,415 | IT |
| MC6 | 0,830 | IT |
| MC7 | 0,444 | IT |
| MC8 | 0,894 | IT |

NT: Ausência de Toxicidade; IT: Indício de Toxicidade

TABELA 9. Valores de gama (Γ) obtidos para a bactéria luminescente *V. fischeri* exposta a águas de chuva coletadas no IPEN.

| Amostras | Γ | Resultado |
|----------|----------|-----------|
| SP2 | -0,073 | NT |
| SP3 | -0,020 | NT |
| SP4 | 0,272 | IT |
| SP5 | 0,418 | IT |
| SP6 | 0,349 | IT |
| SP7 | 0,363 | IT |
| SP8 | 0,434 | IT |
| SP9 | 0,485 | IT |
| SP10 | 0,360 | IT |
| SP11 | 0,170 | NT |
| SP13 | 0,742 | IT |
| SP14 | 0,206 | IT |
| SP15 | 0,196 | IT |
| SP17 | 0,136 | NT |
| SP18 | 0,688 | IT |
| SP19 | 0,138 | NT |
| SP20 | 0,412 | IT |
| SP21 | 0,646 | IT |
| SP22 | 0,501 | IT |
| SP23 | 0,894 | IT |
| SP24 | 0,533 | IT |
| SP25 | 0,264 | IT |
| SP26 | 0,645 | IT |
| SP27 | 0,214 | IT |

NT: Ausência de Toxicidade; IT: Indícios de Toxicidade

Ensaio de Toxicidade para Avaliação de Efeito Crônico

Pseudokirchneriella subcapitata

As quatro amostras coletadas no IPEN que foram testadas com o ensaio de toxicidade crônica com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* apresentaram toxicidade, como pode ser observado na TAB. 10.

TABELA 10. Resultados de toxicidade aguda obtidos para a alga *P. subcapitata* exposta a águas de chuva coletadas no IPEN.

| Amostras | Biomassa produzida (células/mL) | Biomassa relativa (em relação ao controle) % | Resultado |
|----------|---------------------------------|--|-----------|
| SP19 | 28 x 10 ⁴ | 67 | Tóxica |
| SP20 | 2 x 10 ⁴ | 5 | Tóxica |
| SP21 | 2 x 10 ⁴ | 5 | Tóxica |
| SP25 | 4 x 10 ⁴ | 10 | Tóxica |

Ceriodaphnia dubia

Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica com o organismo *Ceriodaphnia dubia* expostas às amostras do IPEN podem ser observados nas TAB. 12 e 13. Já os resultados para as amostras de Taiapuêba são organizados nas TAB. 11 e 14. Cabe ressaltar que foi observado efeito agudo (mortalidade) antes do encerramento dos ensaios em todos os organismos expostos às amostras coletadas no IPEN. Para as amostras de Taiapuêba, foi observado efeito agudo em cinco das seis amostras. Porém para suas respectivas diluições esse efeito não foi verificado.

TABELA 11. Número de neonatas de *C. dubia* expostas a águas de chuva coletadas em Taiapuêba.

| Amostra | Nº de neonatas (chuva) | Nº de neonatas (controle) | Resultado |
|---------|------------------------|---------------------------|-----------|
| MC1 | 0* | 97 | Tóxica |
| MC2 | 74 | 101 | Tóxica |
| MC3 | 8* | 77 | Tóxica |
| MC5 | 15* | 158 | Tóxica |
| MC7 | 0* | 161 | Tóxica |
| MC8 | 0* | 245 | Tóxica |

* efeito agudo

TABELA 12. Número de neonatas de *C. dubia* expostas a águas de chuva coletadas no IPEN.

| Amostra | Nº de neonatas (chuva) | Nº de neonatas (controle) | Resultado |
|----------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------|
| SP2 | 0* | 52 | Tóxica |
| SP4 | 0* | 84 | Tóxica |
| SP5 | 0* | 84 | Tóxica |
| SP6 | 0* | 114 | Tóxica |
| SP8 | 0* | 159 | Tóxica |
| SP11 | 0* | 168 | Tóxica |
| SP14 | 24* | 128 | Tóxica |
| SP15 | 2* | 126 | Tóxica |
| SP17 | 8* | 64 | Tóxica |
| SP18 | 25* | 245 | Tóxica |
| SP19 | 0* | 85 | Tóxica |
| SP20 | 0* | 115 | Tóxica |
| SP21 | 0* | 140 | Tóxica |
| SP22 | 0* | 107 | Tóxica |
| SP24 | 0* | 169 | Tóxica |
| SP25 | 0* | 133 | Tóxica |
| SP26 | 0* | 133 | Tóxica |
| SP27 | 0* | 147 | Tóxica |

* efeito agudo

TABELA 13. Toxicidade crônica para *C. dubia* expostas a águas de chuva diluídas, coletadas no IPEN.

| Amostra | Diluições | | | |
|---------|-----------|---------|---------|---------|
| | 25% | 50% | 75% | 100% |
| SP2 | NT | NT | Tóxica | Tóxica* |
| SP4 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| SP5 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| SP6 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| SP8 | NT | Tóxica | Tóxica | Tóxica* |
| SP11 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| SP14 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| SP15 | NT | NT | T | Tóxica* |
| SP17 | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* |
| SP18 | - | NT | - | Tóxica* |
| SP19 | - | NT | NT | Tóxica* |
| SP20 | - | NT | Tóxica* | Tóxica* |
| SP21 | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* |
| SP22 | - | NT | Tóxica | Tóxica* |
| SP24 | Tóxica | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* |
| SP25 | - | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* |
| SP26 | - | NT | Tóxica | Tóxica* |
| SP27 | - | Tóxica* | Tóxica* | Tóxica* |

*: efeito agudo; NT: não tóxico;

TABELA 14. Toxicidade crônica para *C. dubia* expostas a águas de chuva diluídas, coletadas em Taiáçupeba.

| Amostra | Diluições | | | |
|---------|-----------|--------|--------|---------|
| | 25% | 50% | 75% | 100% |
| MC1 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| MC2 | NT | NT | NT | Tóxica |
| MC3 | NT | NT | NT | Tóxica* |
| MC5 | - | NT | - | Tóxica* |
| MC7 | - | Tóxica | Tóxica | Tóxica* |
| MC8 | - | Tóxica | - | Tóxica* |

*: efeito agudo; NT: Não Tóxica

Matriz de Correlação de Pearson

As correlações entre os parâmetros físico-químicos e os resultados de toxicidade com *D. similis* e *V. fischeri* para as amostras coletadas no IPEN podem ser observados na TAB. 15 e para as amostras coletadas em Taiapuêba podem ser analisadas na TAB. 16.

Cabe destacar que não somente houve correlação entre os resultados adquiridos para *D. similis* e *V. fischeri* para as amostras do IPEN, como também entre pH e *V. fischeri*.

Para as amostras de Taiapuêba, além da correlação entre os ensaios de toxicidade aguda, a condutividade elétrica, cloreto, fluoreto e magnésio também foram correlacionados com os ensaios.

TABELA 15. Correlações entre parâmetros físico-químicos e ensaios de toxicidade com *D. similis* e *V. fischeri* para amostras do IPEN.

| | Organismos imóveis (<i>D.</i> <i>similis</i>) | CE50 (%) 48h (<i>D. similis</i>) | <i>Vibrio fischeri</i> (valor de Gama) |
|---|---|---------------------------------------|--|
| pH | 0,11 | 0,36 | -0,57 |
| Condutividade | 0,37 | -0,10 | 0,15 |
| F ⁻ | 0,18 | -0,05 | -0,29 |
| Cl ⁻ | 0,28 | 0,16 | -0,08 |
| NO ₃ ⁻ | 0,19 | -0,28 | 0,13 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,17 | -0,17 | 0,19 |
| Na ⁺ | 0,33 | 0,06 | -0,02 |
| NH ₄ ⁺ | 0,35 | -0,39 | 0,31 |
| K ⁺ | 0,07 | 0,12 | -0,26 |
| Ca ²⁺ | -0,01 | -0,14 | -0,31 |
| Mg ²⁺ | 0,21 | -0,13 | -0,19 |
| Organismos imóveis (<i>D.</i> <i>similis</i>) | 1 | 0,02 | 0,54 |
| CE50 (%) 48h (<i>D. similis</i>) | 0,02 | 1 | -0,53 |

TABELA 16. Correlações entre parâmetros físico-químicos e ensaios de toxicidade com *D. similis* e *V. fischeri* para amostras de Taiaçupeba.

| | Organismos imóveis (<i>D. similis</i>) | CE50 (%) 48h (<i>D. similis</i>) | <i>Vibrio fischeri</i> (valor de Gama) |
|---|---|---|---|
| pH | 0,41 | -0,34 | -0,24 |
| Condutividade | -0,61 | 0,63 | 0,69 |
| F⁻ | -0,34 | 0,48 | 0,50 |
| Cl⁻ | -0,91 | 0,95 | 0,96 |
| NO₃⁻ | 0,31 | -0,08 | -0,04 |
| SO₄²⁻ | -0,12 | 0,23 | 0,25 |
| Na⁺ | 0,23 | -0,18 | -0,07 |
| NH₄⁺ | -0,18 | 0,18 | 0,13 |
| K⁺ | 0,11 | -0,07 | 0,03 |
| Ca²⁺ | 0,04 | 0,07 | 0,22 |
| Mg²⁺ | -0,96 | 0,96 | 0,91 |
| Organismos imóveis (<i>D. similis</i>) | 1 | -0,96 | -0,91 |
| CE50 (%) 48h (<i>D. similis</i>) | -0,96 | 1 | 0,99 |

DISCUSSÃO

Ensaio Ecotoxicológicos

Existem poucos estudos reportando a utilização de ensaios ecotoxicológicos com o propósito de avaliar a toxicidade de amostras de águas de chuva. Trabalhos que contemplam a avaliação do efeito de amostras de águas de chuva a sistemas biológicos foram realizados por Hamers *et al.*, (2001; 2003), Sakai (2006), Rouvalis *et al.*, (2009).

Os resultados obtidos neste estudo foram validados por meio do efeito observado nos grupos controles de cada ensaio e também pelos resultados obtidos com as respectivas substâncias referências, apresentados no ANEXO 1.

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*, apresentados nas TAB. 6 e 7, indicam que tanto as amostras de águas de chuva coletadas no IPEN, como aquelas coletadas em Taiaçupeba, provocaram efeito agudo aos organismos expostos.

Os resultados de toxicidade aguda para *Daphnia similis* obtidos no presente estudo diferem aos encontrados por Rouvalis *et al.* (2009), no qual expuseram microcrustáceos da espécie *Daphnia pulex* à amostras de água de chuva coletadas em localidades urbanas e rurais da Grécia.

Para as amostras coletadas nos ambientes urbanos Rouvalis *et al.* (2009) não encontraram efeito tóxico em 53,33% das amostras. Porém a CE₅₀ calculada para 48 h de exposição variou de 14,29% a 50% (com média de 30,42%), indicando maior toxicidade em relação às amostras coletadas no presente estudo.

Os valores de CE₅₀ calculados para as amostras coletadas no IPEN, obtidos com o organismo *D. similis* variaram entre 50% e 90,86% (FIG.18) não estabelecendo um comportamento homogêneo, uma vez que a composição da água da chuva é reflexo da composição atmosférica no momento da precipitação (ROUVALIS *et al.*, 2009). Assim, a diluição ou a concentração dos poluentes atmosféricos está diretamente relacionada às condições meteorológicas da atmosfera (CETESB, 2009).

Ainda em relação ao estudo realizado por Rouvalis *et al.* (2009), não foi observado efeito tóxico em 48% das amostras testadas, coletadas em um ambiente rural. Além disso, os valores de CE₅₀ (48 h) obtidos apresentaram

grande variação, de 2,72% a 86,64% (com média de 39,66%). Por outro lado, o valor médio das CE_{50} calculado no presente trabalho, para as amostras coletadas em Taiapuêba (FIG. 19) foi muito maior (84,26%), havendo pouca variação nos resultados obtidos (72,52% e 90,86%). E apesar do conjunto de amostras coletadas em Taiapuêba ter apresentado menor toxicidade quando comparado com os resultados obtidos por Rouvalis *et al.* (2009) para o ambiente rural, foi observado efeito tóxico agudo em todas as amostras testadas.

O ensaio de toxicidade com a bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri* é comumente utilizado como *screening* para uma grande variedade de amostras aquosas (ou seus extratos), principalmente pela simplicidade e rapidez de sua execução (BORRELY, 2001; PARVEZ *et al.*, 2006).

A produção de luz é diretamente proporcional à atividade metabólica da população bacteriana e qualquer inibição da atividade enzimática provoca redução na bioluminescência (PARVEZ *et al.*, 2006).

Nesse sentido, é possível dizer que do conjunto de amostras obtidas, somente 8,3% do total de amostras coletadas no IPEN (amostras SP2 e SP3) não foi capaz de causar efeito na luminescência da população bacteriana exposta (TAB. 9). Porém, considerando que valores de gama abaixo de 0,2 foram interpretados neste estudo com não tóxicos (Wang *et al.*, 2002), 20,83% das amostras do IPEN não foram tóxicas para este organismo-teste.

Somente uma amostra coletada em Taiapuêba (MC3) não provocou efeito tóxico para a bactéria *V. fischeri*, como pode ser observado na TAB 8.

Apesar de ter havido variações nos valores de gama calculados, cabe ressaltar que o efeito tóxico observado para a bactéria *V. fischeri* testada com amostras de água de chuva foi leve, uma vez que não foi possível calcular a CE_{20} . Isso talvez tenha ocorrido em razão das baixas concentrações de compostos presentes neste tipo de amostra. Porém quando os valores médios de gama dos dois locais são comparados, pode-se perceber que o valor calculado para Taiapuêba ($0,53 \pm 0,29$) é maior do que o calculado para o IPEN ($0,38 \pm 0,23$), apesar de não ter sido encontrada diferença estatística significativa ($p=0,15$).

Assim, os resultados obtidos no presente estudo divergem dos resultados obtidos por Hamers *et al.* (2001), que utilizaram a bactéria *V. fischeri* para avaliar a toxicidade de amostras de água de chuva (pura e extratos orgânicos) coletadas em dois locais, um caracterizado por cultivo agrícola e outro considerado área

preservada. Os autores não observaram efeito tóxico para a bactéria *V. fischeri* exposta às amostras de água de chuva pura e diluída. Porém, os resultados obtidos para os extratos das amostras que apresentaram toxicidade foram expressos em LOEC (*Lowest Observed Effect Concentration*), em português, menor concentração capaz de provocar efeito aos organismos expostos.

Portanto, a razão pela qual os autores não consideraram efeito tóxico pode ter relação com o modo pelo qual analisaram e expressaram os resultados. Segundo Rand (1995), resultados expressos deste modo geralmente são de ensaios que visam avaliar o efeito crônico, ou seja, efeito sub-letal.

Os ensaios de toxicidade com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* foram realizados com o intuito de iniciar estudos sobre o efeito da água de chuva nos organismos planctônicos. Considerando que o fitoplâncton representa um papel importantíssimo na cadeia trófica de sistemas aquáticos, uma vez que exerce a função de produtores primários, qualquer interferente capaz de provocar modificações na composição e na biomassa do fitoplâncton pode comprometer toda a cadeia alimentar e, por conseqüência, o ambiente aquático. Assim, os resultados obtidos para os ensaios de efeito crônico com a microalga *P. subcapitata* indicam que as quatro amostras de águas de chuva coletadas no IPEN causaram efeito tóxico, comprometendo o crescimento celular, como pode ser observado na TAB. 10.

Nesse sentido é possível dizer que as amostras de águas de chuva testadas com *P. subcapitata* não estimularam o crescimento fitoplanctônico, ou seja, não funcionaram como agentes causadores de eutrofização, como mencionado por alguns autores (SANDRONI *et al.*, 2007; BAKER *et al.*, 2007; THEODOSI *et al.*, 2008).

O ensaio de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* tem como parâmetro de análise alteração na reprodução dos organismos-teste. No entanto, ao expor jovens de *C. dubia* é possível também avaliar efeito agudo causado pelas amostras a serem avaliadas (RAND, 1995).

Deste modo, os resultados dos ensaios de toxicidade com *C. dubia* (TAB. 11 e 12) indicaram que, com exceção de uma amostra integrante do conjunto coletado em Taiapuêba (MC2), todas as outras amostras, testadas a 100%, foram capazes de provocar efeito agudo nos organismos expostos, causando a morte dos organismos-teste antes do encerramento dos ensaios. Cabe enfatizar

que ainda assim houve reprodução em metade dos seis ensaios preparados com as amostras de Taiapuêba. Já para as amostras provenientes do IPEN, foi observada reprodução somente em quatro dos dezoito ensaios realizados, representando 22,22% do total. Este resultado sugere que as amostras do IPEN e de Taiapuêba comprometeram a capacidade de reprodução dos organismos expostos.

Algumas amostras foram ainda capazes de causar efeito tóxico agudo mesmo quando diluídas (TAB. 13 e 14). Das dezoito amostras coletadas no IPEN, duas causaram efeito agudo aos organismos expostos à amostra diluída a 25%, cinco a 50% e seis a 75%. Contudo, para as amostras coletadas em Taiapuêba não foi observado efeito agudo para as amostras diluídas. Este resultado confirma a capacidade das amostras coletadas no IPEN provocar mais toxicidade em relação às amostras coletadas em Taiapuêba.

Além do efeito agudo, também foi observado efeito crônico para *C. dubia* expostas às amostras de águas de chuva. Esse efeito foi verificado ao comparar o número de organismos nascidos das *C. dubia* expostas às amostras de chuva diluídas com o número de neonatas pertencentes ao grupo controle. Por meio dos resultados obtidos é possível verificar que as amostras coletadas no IPEN provocaram mais efeito tóxico em relação às amostras coletadas em Taiapuêba. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos neste mesmo estudo para o microcrustáceo *D. similis*.

Ao observar os resultados obtidos com os ensaios ecotoxicológicos empregados neste estudo, é possível afirmar que todos os organismos utilizados demonstraram sensibilidade às amostras testadas e, portanto, a toxicidade foi confirmada. Além disso, houve correlação entre os resultados obtidos para *D. similis* e *V. fischeri*, indicando que a causa do efeito observado nos dois ensaios possivelmente seja a mesma. E apesar de até o momento não terem sido comumente empregados para avaliar este tipo de amostra ambiental, a aplicação de ensaios ecotoxicológicos com o propósito de compreender os efeitos causados pela deposição atmosférica úmida é de grande valia. Primeiramente, porque a deposição atmosférica úmida é pouco considerada como rota de contaminação ambiental. E também por conta da pouca informação adquirida sobre os efeitos causados pela deposição aos ambientes aquáticos.

Toxicidade e Sazonalidade

Os resultados dos ensaios de toxicidade com os microcrustáceos *D. similis* e *C. dubia*, e com a bactéria marinha *V. fischeri* foram comparados com a finalidade de verificar se houve diferenças na toxicidade em relação ao período de coleta. O período compreendendo os meses de outubro a março foi chamado de verão e o período de abril a setembro foi nomeado inverno. Essa divisão foi realizada baseada na caracterização feita pela CETESB (2008; 2009) para a Região Metropolitana de São Paulo, no que diz respeito à precipitação.

Foram coletadas 27 amostras no IPEN, sendo que as 10 primeiras foram coletadas no verão-07/08, as 10 amostras seguintes foram coletadas no período de inverno-08 e as 7 últimas foram coletadas no verão-08/09.

Em relação aos resultados obtidos com o microcrustáceo *D. similis* para o conjunto de amostras coletado no IPEN (FIG. 20), os valores médios de CE_{50} calculados com o propósito de verificar diferença no efeito tóxico das amostras em relação à sazonalidade, indicaram diferença estatística entre o período de inverno-08 e verão-08/09 ($p < 0,05$). O período denominado verão-08/09 apresentou média das CE_{50} de 65,9% enquanto o valor médio das CE_{50} calculado para o período de inverno-08 foi de 80,56%.

Segundo o *Relatório de Qualidade do Ar de 2008* (CETESB, 2009), este último inverno se caracterizou pela baixa precipitação e período de longa estiagem (39 dias sem chuva). No entanto, apesar do acúmulo de poluentes durante esse período, a toxicidade média observada foi menor quando comparada ao período chuvoso.

Tendo em vista que, com exceção de uma amostra coletada em Taiaçupeba, todas as amostras brutas de águas de chuva causaram efeito agudo para *C. dubia*, e assim não foi possível relacionar o efeito em função do período amostral. No entanto, tanto o efeito agudo observado nas diluições como o efeito crônico, ocorreu nas amostras coletadas no período de inverno-08 e, principalmente, no verão-08/09 corroborando com os períodos nos quais foram calculados os menores valores de CE_{50} para *D. similis*, como mencionado anteriormente.

Cabe ressaltar que a primeira amostra de chuva coletada depois do período de estiagem (amostra SP17) ocorrido no inverno de 2008, causou efeito

agudo inclusive a 25% para *C. dubia*, fato que não ocorreu com *D. similis* para a mesma amostra.

Os valores médios de gama calculados para a bactéria *V. fischeri* foram 0,287 para o período de verão- 07/08; 0,336 para inverno-08 e 0,520 para verão-08/09. Apesar de não terem apresentado diferença estatística significativa, as amostras coletadas no período de verão-08/09 causaram toxicidade média maior do que as amostras coletadas nos períodos anteriores, confirmando o resultado obtido para *D. similis* e *C. dubia*.

Todavia, a primeira amostra de água de chuva coletada após o período de estiagem ocorrido no inverno de 2008 (amostra SP17), não apresentou toxicidade para a bactéria *V. fischeri* (TAB 12).

Em relação às amostras coletadas em Taiapuêba não foi observada diferença estatística entre os períodos seco e chuvoso (FIG. 21). Entretanto, a primeira amostra de chuva coletada depois do período de estiagem, que coincidiu com a data da chuva do IPEN, também causou toxicidade para *C. dubia* mesmo quando diluídas. Cabe destacar, porém, que ao contrário da amostra coletada no IPEN, a amostra em questão apresentou o menor valor de pH do conjunto de amostras de Taiapuêba.

Toxicidade e pH

A chuva considerada ácida tem o pH abaixo de 5,6 (ROCHA *et al.*, 2003; MARQUES, 2006). A acidificação da água da chuva tem como causa principal a presença de óxidos de enxofre e de nitrogênio na atmosfera, oriundos de poluição antropogênica, que reagem com a água formando ácido sulfúrico e nítrico, respectivamente. Fornaro & Gutz, (2006) ao analisar estudos realizados em São Paulo, observaram que em duas décadas houve diminuição da acidez, refletindo a diminuição de emissão de dióxido de enxofre pela frota veicular da região. Até 1995, era comum encontrar pH em torno de 4,5, mas após esse período não foram mais registrados.

Os resultados obtidos neste estudo (FIG. 13) corroboram com os estudos de Fornaro & Gutz (2006), uma vez que o pH das amostras coletadas no IPEN e

em Taiapuêba variou entre 4,81 e 7,70. Do total de trinta e cinco amostras coletadas, dez eventos de chuva (28,57%) apresentaram pH inferior a 5,6, sendo caracterizados como chuva ácida. Deste total, sete ocorreram na época entre primavera/verão e somente três no período de outono/inverno; seis coletadas no IPEN e quatro em Taiapuêba.

A variação dos valores de pH observada entre os períodos seco e chuvoso pode estar relacionada com a quantidade de íons presentes na atmosfera capazes de neutralizar a acidez. De acordo com Forti *et al.*, (1990), o cálcio e o íon amônio presentes nas águas de chuva podem agir como neutralizantes da acidez. No entanto, como no período chuvoso as concentrações destes dois íons são menores do que no período seco, os valores de pH encontrados são menores.

Mudanças no pH são capazes de alterar a solubilidade, polaridade, volatilidade, estabilidade e especiação de compostos em uma solução. Quando existe a intenção de avaliar os efeitos de qualquer substância a organismos aquáticos, o pH torna-se um fator fundamental, pois é capaz de interferir na toxicidade dos compostos presentes na amostra (RAND, 1995).

Wren & Stephenson (1991) publicaram uma revisão sobre o efeito da acidificação na toxicidade de alguns metais para invertebrados aquáticos. Segundo os autores, a capacidade de metais como alumínio, chumbo e cádmio em soluções ácidas, para provocar toxicidade a organismos aquáticos geralmente é espécie específico, variando também dependendo das condições de ensaio. Além disso, Burton & Allan (1986 *apud* WREN & STEPHENSON, 1991) estudaram o efeito da alteração do pH a cinco espécies de organismos aquáticos e afirmam que o pH abaixo de 4,0 é tóxico para a maioria das espécies estudadas por eles.

Nesse sentido, não foi encontrada nenhuma amostra cujo pH estivesse abaixo de 4,0. Além disso, as normas nas quais estão descritas as metodologias empregadas neste estudo mencionam que a correção de pH deve ser realizada antes do início dos ensaios, caso o mesmo se encontre fora da faixa de aceitação do organismo-teste.

No caso de *D. similis* e *C. dubia*, as normas ABNT 12713 (2004) e 13373 (2005), respectivamente, informam que se o pH da amostra estiver abaixo de 5,0 ou acima de 9,0 se faz necessário testar a amostra também com o pH ajustado.

Dessa forma, o possível efeito do pH sobre a toxicidade é excluído e enganos são evitados no momento de avaliar se a amostra é ou não tóxica.

Sakai (2006), em um estudo realizado no Japão, expôs espécies de *D. magna* à 13 amostras de água de chuva com adição de sais e com ajuste de pH e, ainda sim observou efeito agudo a, no mínimo, 90% dos organismos expostos em 5 das 13 amostras. Isso indica que apesar de o pH ter sido ajustado, as amostras continham compostos capazes de causar mortalidade em grande parte dos organismos expostos.

Diante disso, é possível dizer que o efeito tóxico das amostras de água de chuva testadas neste trabalho não seja efeito direto do pH.

Caracterização Química das Amostras de Águas de Chuva

Ao contrário do que ocorre em alguns países da Europa e América do Norte, onde existem programas de monitoramento da composição química das águas de chuva, no Brasil os dados disponíveis originam-se de grupos de pesquisadores e se limitam a algumas regiões sem que haja continuação da coleta de dados.

Os resultados apresentados nas TAB. 4 e 5 mostram variações nas concentrações das espécies iônicas analisadas. Essas variações das concentrações dos íons nas amostras de águas de chuva já foram reportadas em outros estudos (FORTI *et al.* 1990; ROCHA *et al.*, 2003).

Contudo, os resultados das análises cromatográficas foram validados por meio do balanço iônico (FIG. 16 e 17), que indicam boa correlação entre o conjunto de dados, tanto do IPEN como também de Taiapuêba, apesar da baixa quantidade de amostras.

Entre os cátions analisados neste estudo, o íon amônio (NH_4^+) foi o predominante para as amostras coletadas no IPEN (MPV $26,73 \mu\text{mol L}^{-1}$), seguido pelo cálcio (MPV $12,01 \mu\text{mol L}^{-1}$) e o sódio (MPV $9,66 \mu\text{mol L}^{-1}$). Estes resultados corroboram com os encontrados por Rocha *et al.* (2003), que analisaram a composição química de amostras de água de chuva coletadas no campus da USP.

Ainda para amostras coletadas no IPEN, o nitrato foi a espécie aniônica mais abundante (MPV 19,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$), seguida do acetato (MPV 12,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$), cloreto (MPV 11,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e sulfato (MPV 11,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Em relação às espécies iônicas mais abundantes, Leal *et al.* (2004) e dos Santos *et al.* (2007) obtiveram resultados parecidos com os obtidos neste estudo ao analisar amostras de águas de chuva coletadas no centro da cidade de São Paulo.

Taiapuêba teve como cátions mais abundantes o NH_4^+ (MPV 22,01 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e o sódio (MPV 20,88 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Em relação aos ânions, apresentou maior concentração de cloreto (MPV 9,23 $\mu\text{mol L}^{-1}$), seguido de nitrato (MPV 8,35 $\mu\text{mol L}^{-1}$), sulfato (MPV 8,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e, por fim, fosfato (MPV 5,62 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Nos dois locais estudados, IPEN e Taiapuêba, o íon NH_4^+ foi o mais abundante, encontrado dissolvido na água de chuva. Porém, é importante elucidar que se trata de dois ambientes distintos, com prováveis fontes emissoras diferentes.

Segundo Krupa (2003), as principais fontes emissoras de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ para a atmosfera são as emissões biogênicas relacionadas à decomposição de matéria orgânica (lixo, esgoto), atividades agrícolas e queima de biomassa (incluindo queimadas), além da queima de combustível fóssil.

Portanto, as concentrações de NH_4^+ encontradas nas amostras do IPEN devem estar relacionadas com queima de combustíveis fósseis e decomposição de matéria orgânica, considerando o grande tráfego de veículos da cidade de São Paulo e a proximidade do rio Pinheiros, respectivamente. Além disso, esta espécie também foi encontrada em maior quantidade por Leal *et al.* (2004) ao analisar amostras de água de chuva coletadas no centro da cidade de São Paulo.

Já em Taiapuêba, não só as concentrações de NH_4^+ quantificadas, mas também as de fosfato (PO_4^{3-}) estão relacionadas, provavelmente, ao uso de fertilizantes de solo. E de acordo com Krupa (2003), a atividade agrícola é uma das principais fontes do íon NH_4^+ para a atmosfera.

A presença de cálcio em águas de chuva em ambientes urbanos geralmente é associada à ressuspensão de poeira do solo, assim como às atividades de construção civil (LEAL *et al.*, 2004). Segundo Forti *et al.* (1990), cálcio em excesso já foi observado em outras cidades brasileiras, além de São Paulo.

Neste estudo, a concentração média de cálcio foi a segunda em abundância. Além disso, a maior concentração de cálcio encontrada entre amostras do IPEN coincidiu com a amostra de valor mais alto de pH (7,70). Isto ocorreu, provavelmente, devido ao número de dias sem chuva e também pela contribuição da ressuspensão de poeira e construção civil.

Os íons nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}), constituintes aniônicos mais abundantes nas amostras coletadas no IPEN, são provenientes, predominantemente, da frota veicular da RMSP (LEAL *et al.*, 2004; CETESB 2008), que segundo a CETESB (2009) atingiu cerca de 9,2 milhões de veículos e segue aumentando, tendo em vista a atuação de políticas de incentivo a aquisição de automóveis.

Desse modo, é necessário destacar a significativa concentração de sulfato nas amostras coletadas no IPEN, apesar de ter sido detectada uma diminuição nas emissões de compostos de enxofre pelos veículos, como reporta Fornaro & Gutz (2006). Porém, segundo a CETESB (2009) a frota veicular da RMSP, ainda é responsável por 33% das emissões de SO_x para a atmosfera.

As concentrações de cloreto e de sódio presentes nas amostras de Taiaçupeba podem ser relacionadas com a influência marinha, por estar sujeita a ação de ventos que vêm do mar e carregam o *spray* marinho, uma vez que o local fica distante, aproximadamente, 40 Km de Bertioga.

Diante dos resultados obtidos, ficam claras as diferenças na composição química da atmosfera dos dois locais. As amostras de Taiaçupeba apresentaram concentrações iônicas mais baixas, principalmente em relação ao nitrato, indicando uma atmosfera mais limpa, ao menos para os íons analisados. Essa diferença foi também confirmada por meio dos resultados dos ensaios ecotoxicológicos empregados neste estudo. Além disso, por meio da caracterização dos íons majoritários é possível esclarecer as possíveis fontes de emissão de compostos para a atmosfera.

Dispersão de Poluentes e Qualidade do Ar

De acordo com a CETESB (2009), a frequência de passagens de sistemas frontais, favorecendo a dispersão de poluentes, pela RMSP entre maio e setembro de 2008 foi inferior à média dos últimos 10 anos. Além disso, a precipitação para o mesmo período também ficou ligeiramente abaixo da média climatológica dos últimos 30 anos.

O inverno de 2008 foi caracterizado como muito seco, com uma sequência de 39 dias sem precipitação e também apresentando vários dias de calmaria, resultando em mais dias desfavoráveis para dispersão de poluentes. De acordo com o *Relatório de Qualidade do Ar de 2008* (CETESB, 2009), o inverno de 2008 esteve entre os mais desfavoráveis à dispersão de poluentes dos últimos dez anos e a maioria dos dias desfavoráveis ocorreu nos meses de maio, julho e agosto.

Contudo, não foram observadas ultrapassagens dos padrões para dióxido de enxofre, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio. Por outro lado, o ozônio tem sido o poluente que mais ultrapassa os padrões nos últimos anos, principalmente na primavera e verão, e em 2008 atingiu 49 ultrapassagens, representando 13% dos dias do ano. A estação de monitoramento da qualidade do ar IPEN-USP foi a que mais detectou ultrapassagem do padrão (27 vezes) (CETESB, 2009).

CONCLUSÕES

A utilização de ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos para avaliar a toxicidade de amostras de águas de chuva coletadas em dois locais com características diferentes indicaram que:

- O efeito tóxico das amostras de águas de chuva foi confirmado com a utilização de ensaios de efeito agudo e crônico, com quatro organismos-teste diferentes para as amostras coletadas no IPEN. Para as amostras coletadas em Taiapuêba a confirmação se deu por meio de ensaios com três organismos-teste.
- Todas as amostras dos dois locais provocaram toxicidade aguda para *D. similis*.
- A CE₅₀ das amostras coletadas no IPEN variou entre 50% e 90,96%, com média de 70,35%. O período de coleta que apresentou maior toxicidade foi o “verão 08/09” ($p < 0,05$).
- A CE₅₀ das amostras coletadas em Taiapuêba variou entre 72,52% e 90,86%, com média de 84,26%.
- Os valores de gama obtidos com a bactéria *V. fischeri* para as amostras coletadas no IPEN variaram entre 0,21 e 0,89, com média de 0,38.
- Já para amostras de Taiapuêba, o valor de gama variou entre 0,37 e 0,89 com média de 0,53.
- Todas as amostras coletadas nos dois locais causaram efeito tóxico para *C. dubia*, sendo que todas as amostras coletadas no IPEN e 5 amostras de Taiapuêba causaram toxicidade aguda.
- A alga *P. subcapitata* apresentou efeito tóxico quando testada com as amostras coletadas no IPEN.
- Do total das amostras, 28,57% apresentaram valores de pH inferiores a 5,6, valor que caracteriza chuva ácida.

- A composição química das amostras coletadas no IPEN indicou contaminação por fontes antropogênicas, principalmente pela presença dos íons nitrato, sulfato e amônio.
- Diferentemente, as análises da composição química das amostras coletadas em Taiapuêba indicam que há menor concentração de poluentes na atmosfera deste local em relação à do IPEN. Os principais íons encontrados foram amônio e fosfato.
- De maneira geral, os resultados obtidos por meio dos ensaios ecotoxicológicos convergiram com as análises da composição iônica em relação aos dois locais de amostragem.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Deste modo, o uso de ensaios ecotoxicológicos como ferramenta para avaliar a toxicidade de amostras de água de chuva, com intuito de analisar a contribuição da deposição atmosférica úmida em relação à transferência de poluentes para os ambientes aquáticos, se mostrou adequada e necessária, uma vez que estudos como este ainda são escassos.

Além disso, as respostas obtidas por meio de ensaios ecotoxicológicos são muito valiosas, em razão das concentrações dos íons presentes nas amostras de águas de chuva ser muito baixas e muitas vezes não detectáveis pela limitação analítica.

No entanto, não é possível afirmar quais os compostos presentes nas águas de chuva provocaram efeitos nas condições de ensaios adotadas neste trabalho, em razão da atmosfera terrestre ser um ambiente altamente dinâmico, sofrer influência de inúmeros fatores e da grande complexidade de compostos presentes na atmosfera, muitas vezes desconhecidos.

Finalmente, pode-se concluir que a água de chuva, dependendo de sua composição, pode representar uma ameaça de contaminação aos corpos d'água ainda pouco considerada e conhecida. E sob o ponto de vista ecotoxicológico, como sendo capaz de provocar efeitos aos organismos aquáticos, sobretudo em pequenos corpos d'água.

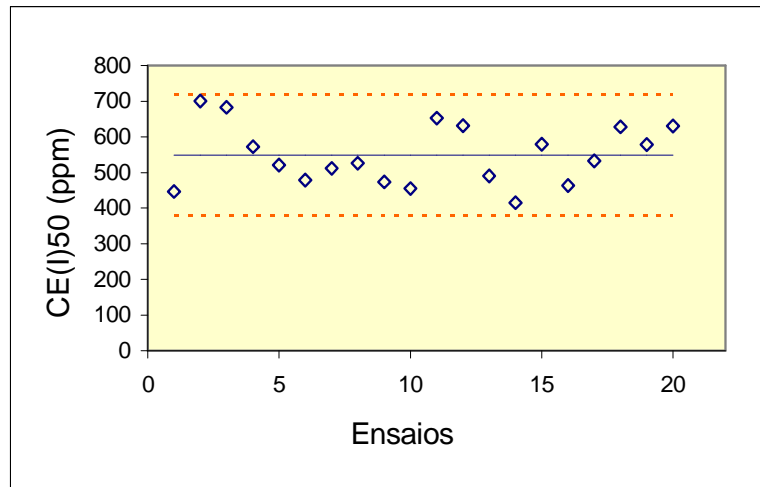
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a escassez de trabalhos cujo objetivo seja avaliar os possíveis efeitos causados aos ambientes aquáticos pela deposição atmosférica, seja ela seca ou úmida, se faz necessário um melhor entendimento do papel desempenhado por estes meio de remoção de poluentes atmosféricos.

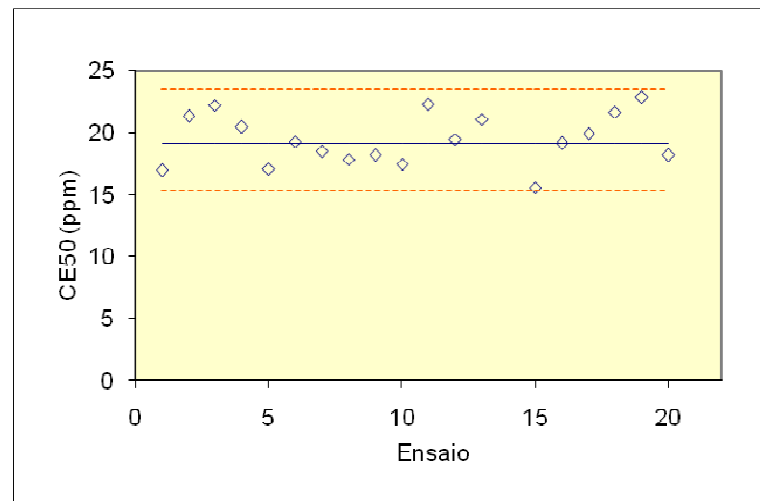
Diante disso, uma possibilidade seria estudar os possíveis efeitos causados pela deposição seca e úmida, separadamente, mas também ao mesmo tempo, aumentando os períodos de coleta. Ensaios ecotoxicológicos podem ser as ferramentas, uma vez que mostraram-se adequados a avaliar esta nova matriz ambiental.

Além disso, devido à complexidade da composição das águas de chuva, utilizar a metodologia conhecida por TIE (Toxicity Identification and Evaluation) esclareceria, ou direcionaria a busca das causas da toxicidade observada. E a partir dos resultados obtidos, uma caracterização química mais detalhada, incluindo alguns compostos orgânicos e metais traço, pois certamente contribuiria na tentativa de explicar os efeitos causados aos organismos aquáticos.

ANEXO 1 – Resultados de Ensaio de Sensibilidade para *D. similis*, *V. fischeri*. e *C. dubia*.



Sensibilidade de *D. similis* ao cloreto de potássio (24h de exposição).



Sensibilidade de *V. fischeri* para substância referência – Fenol

Sensibilidade de *C. dubia* ao cloreto de potássio

| Média de neonatas | | | |
|-------------------|----------|----------|----------|
| KCl (ppm) | Ensaio 1 | Ensaio 2 | Ensaio 3 |
| Controle | 11 | 14,2 | 11,6 |
| 70 | 9,9 | 10,5 | 9,8 |
| 125 | 11,8 | 12,2 | 9 |
| 250 | 5 | 9,4 | 1,3 |
| 300 | 4,3 | 13,1 | 1,7 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2004. NBR 12713 *Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de Ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)*. Rio de Janeiro.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2004. NBR 12648 *Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica – Método de Ensaio com Algas*. Rio de Janeiro.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2005. NBR 13373. *Ecotoxicologia aquática – Ensaio de toxicidade crônica com Ceriodaphnia sp (Crustacea, Cladocera)*. Rio de Janeiro.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2006. NBR 15411-3 *Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de Vibrio fischeri (Ensaio de bactéria luminescente) Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas*. Rio de Janeiro.
- Abessa, D.M.S. 2002. *Avaliação da qualidade do sedimento do sistema estuarino de Santos, SP, Brasil*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico.
- Aragão, M.A. & Araújo, R.P.A. 2006. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In: Zagatto, P. A. & Bertoletti, E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e aplicações*. Ed. Rima, São Carlos. 478 p.
- APHA. American Public Health Association. 1989. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 17 ed. Port City Press, Baltimore.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N., de Voogt, P. 1999. Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air and Soil Pollut.* n. 115, p. 219–243.
- Báez, A.P., Belmont, R.D., Garcia, R.M., Torres, M.C.B., Padilla, H.G. 2006. Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico. *Atmospheric Res.*, 80, p. 67-85.
- Baird, C. *Química Ambiental*. 2002. 2ª ed., Porto Alegre, Bookman, 622 p.
- Baker, A.R.; Weston, K.; Kelly, S.D.; Voss, M.; Streu, P.; Cape, J.N. 2007. Wet and dry deposition of nutrients from the Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep-sea Res.*, n. 54, p. 1704-1720.
- Beck, U. 2002. *La Sociedad del Riesgo Global*. 2 ed. Paidós Iberica, Madri.
- Birge, W.J.; Black, J.A.; Westerman, A.G. 1985. Short-term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early stages and estimating chronic values for single compounds and complex effluents. *Environ. Toxicol.Chem.*, n. 49, p. 807-821.
- Borrely, S.I. 2001. *Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixe de elétrons, avaliada com as espécies Vibrio fischeri, Daphnia similis e Poecilia reticulata*. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Branco, S.M. 1986. *Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária*. Ed. CETESB/ASCETESB, 3ª. ed, p.585.
- Brasil, 1981. Lei 6.938. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.
- Brasil, 1990. Resolução CONAMA 3. Estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Brasil, 2005. Resolução CONAMA 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

Burton, T.M & Allan, J.W. 1986. Influence of pH, aluminum and organic matter on stream of invertebrates. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* n. 43, p. 1285-1289.

Bytnerowicz, A., Badea, O., Popescu, F., Musselman, R., Tanase, M., Barbu, I., Fraczek, W., Gembasu, N., Surdu, A., Danescu, F., Postelnico, D., Cenusa, R., Vasile, C. 2005. Air pollution, precipitation chemistry and Forest health in the Retezak Mountains, Southern Carpathians, Romania. *Environ. Pol.* n. 137, p. 546-567.

Câmara, J.C. 2007. *Capela do Ribeirão: pinga, reza e carvão ou o núcleo urbano de Taiaçupeba no município de Mogi das Cruzes: uma localidade turística em potencial*. Trabalho de Conclusão de Curso. Escola de Comunicação e Artes da USP, São Paulo.

Camargo, J.A. & Alonso, A. 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environ. Internat.* v.32 p.831-849.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 1987. L5.227. *Bioensaio de toxicidade aguda com Photobacterium phosphoreum, Sistema Microtox (Método de Ensaio)*. São Paulo.

CETESB. 2007. *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2006*. São Paulo, Ed. CETESB, 167 p.

CETESB. 2008. *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2007*. São Paulo, Ed. CETESB, 299 p.

CETESB. 2009. *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2008*. São Paulo, Ed. CETESB.

De Souza, P.A, Mello, W.Z., Maldonado, J. 2006. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quím. Nova*, v. 29, n. 3, p. 471-476.

Dos Santos, M.A.; Illanes, C.F.; Fornaro, A.; Pedrotti, J.J. 2007. Acid rain in downtown São Paulo city, Brazil. *Water Air Soil Pollut.*, n. 7, p. 85-92.

Dubus, I.G., Hollis, J.M., Brown, C.D. 2000. Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut.*, n. 110, p. 331-344.

Fornaro, A. & Gutz, I.G.R. 2006. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003. *Atmospheric Environ.* n. 40, p. 5893-5901.

Forti M.C., Bourotte C., Cicco V., Arcova F.C.S., Ranzini M. 2007. Fluxes of solute in two catchments with contrasting deposition loads in Atlantic Forest (Serra do Mar/SP-Brazil). *Applied Geoch.* n. 22, 1149-1156.

Forti, M.C.; Andrade, M.F.; Orsini, C.Q. 1990. Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil). *Atmospheric Environ.*, v. 24B, n. 2, p. 355-360.

Fundação SEADE. 2001. Disponível em:
<http://www.seade.gov.br/produtos/paep/pdfs/analiserregional.pdf>
 Acesso em: 17/06/2009.

Fundação SEADE. 2009. Disponível em <http://www.seade.gov.br/produtos/projpop/index.php>.
 Acesso em: 17/06/2009.

Google Maps. Disponível em: www.googlemaps.com.br
Acesso em: 20/08/2009.

Griffin D.W., Kubilay N., Koc-ak M., Gray M.A., Borden T.C., Shinn E.A. 2007. Airborn desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline. *Atmospheric Environ.*, v. 41, p. 4050-4062.

Hamers T., Smit M.G.D., Murk, A.J., Koeman, J.H. 2001. Biological and chemical analysis of the toxic potency of pesticides in rainwater. *Chemosphere*, n.45, p.609-624.

Hamers, T.; Brink, P.J.; Mos, L.; Linden, S.; Legler, J.; Koeman, J.H.; Murk, A.J. 2003. Estrogenic and esterase-inhibiting potency in rainwater in relation to pesticide concentrations, sampling season and location. *Environ. Pol.*, v. 123, p. 47-65.

Hamilton, M.A.; Russo, R.C.; Thurston, R.V. 1977. Trimmed Spearman Karber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, v.11, n.7, p.714.

Hannigan, J.A. 1995. *Sociologia Ambiental – A formação de uma perspectiva social*. Ed. Piaget, Lisboa, 271 p.

Hardy, J.T., Crecelius, E.A., Antrim, L.D., Broadhurst, V.L., Apts, C.W., Gurtisen, J.M., Fortman, T.J., 1987. The sea-surface microlayer of Puget Sound: Part II. Concentrations of contaminants and relation to toxicity. *Mar. Environ. Res.* n.23, p.251–271.

IBGE. Censo Agropecuário de 2006. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> Acesso em: 17/06/2009

IPCC (United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2007: Synthesis report. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2007.
Disponível em:http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf. Acesso em: 14/08/2009.

Klumpp, G.; Furlan, C.M.; Domingos, M.; Klumpp, A. 2000. Response of stress indicators and growth parameters of *Tibouchina pulchra* Cogn. Exposed to air and soil pollution near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *The Sc. of Total Environ*, n. 246, p. 79-91.

Krupa, S.V. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environ. Pollut.*, n.124, p. 179-221.

Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V. 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environ.*, 35, p. 4937-4945.

Leal, T.F.M., Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.J., Fornaro, A. 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Quím. Nova*, v. 27, n. 6, p.855-861.

Lim, L., Wurl, O., Karuppiah, S., Obbard, J.P. 2007. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea surface microlayer. *Mar. Pollut. Bull.*, n. 54, p.1212-1219.

Lora, E. E. S. 2002. *Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 481p.

Magalhães, D.P. & Ferrão Filho, A.S. 2008. A Ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.*, v.12, n.3, p. 355-381.

Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vanderweerd, V., Gwynne, M. 1996. Urban air pollution in megacities of the world. *Atmospheric Environ.* n.30, v.5, p. 681-686.

Marques, R. 2006. *A poluição atmosférica em Cuiabá-MT: a água de chuva, deposição seca e material particulado inalável*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá. 113p.

Motta, R.S & Mendes, A.P.F. 1995. Custos de saúde associados à poluição do ar no Brasil. *Pesq. Plan. Econ.*, v. 25, n. 1, p. 165-198.

Mouli, P.C., Mohan, S.V., Reddy, S.J. 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. *Atmospheric Environ.*, 39, p. 999-1008.

Mozeto, A.A. & Zagatto, P.A. 2006. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. Zagatto, P.A. & Bertolotti, E. (org.), Ed. Rima, São Carlos.

Nelson, W.O. & Campbell, P.G.C. 1991. The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: a literature review. *Environ. Pollut.*, n. 71, p. 91-130.

Nipper, M., Carr, R.S., Garrison, V.H., Smith, G. 2006. *Effects of globally transported African dust to Caribbean marine ecosystems*. National Oceanic and Atmospheric Administration, National Undersea Research Program.

Noyes, P.D., McElwee, M.K., Miller, H.D., Clark, B.W., Vam Tiem, L.A., Walcott, K.C., Erwin, K.N., Levin, E.D. 2009. The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environ. Inter.*, n. 35, p. 971-986.

OMS – Organização Mundial da Saúde. 2005. Who Air Quality Guidelines Global Update 2005 – Report on a working group meeting, Bonn, Germany.

Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S. 2006. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environ. Inter.*, n.32, p. 265-268.

Plaa, G.L. 1982. Present status: toxic substances in the environment. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, n. 60, p. 1010-1016.

Prefeitura de Mogi das Cruzes. Disponível em:
<http://www.mogidascruzes.sp.gov.br/Cidade/mapas.php>
Acesso em: 01/10/2009.

Prefeitura de São Paulo. Disponível em: www.prefeitura.sp.gov.br
Acesso em: 03/09/2009.

Pryor, S.C. & Barthelmie, R.J. 2000. Particle dry deposition to water surfaces: processes and consequences. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 41, n. 1-6, p. 220-231.

Rand, G.M. 1995. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. 2 ed. 1125 p.

Rocha, F.R. 2003. *Desenvolvimento de métodos e instrumentação para amostragem e determinação de algumas espécies relacionadas aos processos de acidificação da atmosfera*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Rocha, F.R.; Silva, J.A.F.; Lago, C.L.; Fornaro, A.; Gutz, I.G.R. 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo Metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmospheric Environ.*, n. 37, p. 105-115.

Rocha, J.C., Rosa, A.H., Cardoso, A.A. 2009. *Introdução à química ambiental*. 2ª Ed, Porto Alegre, Bookman, 256p.

Rouvalis, A.; Karadima, C.; Zioris, I.V.; Sakkas, V.A.; Albanis, T.; Iliopoulou-Georgudaki, J. 2009. Determination of pesticides and toxic potency of rainwater samples in western Greece. *Ecotox. Environ. Safety*, n. 72, v. 3, p. 828-833.

Sakai, M. 2006. Acute toxic tests of rainwater samples using *Daphnia magna*. *Ecotox. Environ. Safety*. n. 64, p.215-220.

Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., Gouze, E. 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Res. I*, v. 54, p. 1859-1870.

Scheyer A.; Morville S.; Mirabel P.; Millet M. 2007. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environ.* v. 41, p. 7241-7252.

Secretaria Municipal de Planejamento.

Disponível em: www.sampla.prefeitura.sp.gov.br Acesso em: 03/09/2009.

Silva Dias, 2002. Estufa que exporta poluição. *Revta Pesquisa Fapesp*, n. 71, p. 30-35.

Silva, L. C.; Azevedo, A.A.; Silva, E.A.M.; Oliva, M.A. 2000. Flúor em chuva simulada: sintomatologia e efeitos sobre a estrutura foliar e o crescimento de plantas arbóreas. *Revta Brasil. Bot.*, v.23, n.4, p.385-393.

Statisoft Inc. 1998. STATISTICA for Windows. Computer Program Manual.

Theodosi, C., Markaki, Z., Mihalopoulos, N. 2008. Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean. *Mar. Chemistry*, In press.

Türküm, A., Pekey, B., Pekey, H., Tuncel, G., 2008a. Comparison of sources affecting chemical composition of aerosol and rainwater at different locations in Turkey. *Atmospheric Res.*, v. 89, n.4, p. 306-314.

Türküm, A., Pekey, B., Pekey, H., Tuncel, G., 2008b. Investigating relationships between aerosol and rainwater compositions at different locations in Turkey. *Atmospheric Res.*, v.89, n. 4, p. 315-323.

Vallero, D.A. 2008. *Fundamentals of air pollution*. 4^a ed. Elsevier, Burlington, 942 p.

vanLoon, G. W. & Duffy, S.J. 2005. *Environmental Chemistry: a global perspective*. 2^a ed. Oxford, 515 p.

Watanabe, K.; Kasuga, H.; Yamada, Y.; Kawakami, T. 2007. Size distribution of aerosol number concentrations and water-soluble constituents in Toyama, Japan: A comparison of the measurements during Asia dust period with non-dust period. *Atmospheric Res.*, v. 82, p. 719-727.

Wren, C.D. & Stephenson, G.L. 1991. The effect of acidification on the accumulation and toxicity of heavy metals to freshwater invertebrates. *Environ. Pol.*, n. 71, p. 205-241.

Williams, P.M., Carlucci, A.F., Henrichs, S.M., Van Fleet, E.S., Horrigan, S.G., Reid, F.M.H., Robertson, K.J., 1986. Chemical and microbiological studies of sea-surface films in the Southern Gulf of California and on the West Coast of Baja California. *Mar. Chem.* v.19, p.17-98.

Xu, Z. & Han, G. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing, China. *Atmospheric Environ.*, n. 43, p. 1954-1961.

Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A. 2002. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and select effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere* n. 46, p. 339-344.

Zagatto, P.A. 2006. Ecotoxicologia. In: *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. Zagatto, P.A. & Bertolletti, E. (ed), Ed. Rima, São Carlos.

Zagatto, P.A. & Bertolletti, E. 2006. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*, Ed. Rima, São Carlos.

Zhang, G.S., Zhang, J., Liu, S.M. 2007a. Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea. *Atmospheric Res.*, 85, p. 84-97.

Zhang, M., Wang, S., Wu, F., Youan, X., Zhang, Y. 2007b. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China. *Atmospheric Res.*, v. 84, p. 311-322.

Zhao, D., Xiong, J., Xu, Y., Chan, W., 1988. Acid rain in southwestern China. *Atmospheric Environ.* 22, 349–358.

