

Metais pesados no vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia

Geraldo G. J. Eysink¹
Helcias B. de Pádua¹
Stela A. E. Piva-Bertoletti¹
Magali C. Martins²
Denise Navas Pereira¹

Sergio Roberto¹

RESUMO Foram avaliados, de modo preliminar, em outubro de 1986, os níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados da água e do sedimento do rio Ribeira e do complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia. Foi constatado que o chumbo ultrapassou em até 550 vezes o limite recomendado para a água, levando em conta a preservação da vida aquática, no Alto Ribeira. Em relação ao sedimento, constatou-se que ultrapassou em 100 vezes o limite recomendado e, apesar de sua presença ir diminuindo ao longo do rio, este limite sempre foi excedido. Estes fatos evidenciam a necessidade de se dar continuidade ao trabalho, considerando-se o interesse na preservação do ecossistema.

Palavras-chave: Iguape-Cananéia, vale do Ribeira, metais pesados, chumbo, contaminação, água, sedimento.

ABSTRACT Contamination by heavy metals and pesticides in water, sediment and aquatic organisms of the Ribeira river and the Iguape-Cananéia estuarine-lagoon system was evaluated. Lead was found in water, 550 times the recommended limit for aquatic life, and also in the sediment, 64 times the recommended limit. This metal was found in sediment exceeding the limit in all sampling points along the river. Taking into account the importance of the ecosystem, it is recommended to obtain more data concerning contamination levels and aquatic communities.

Key words: Iguape-Cananéia, Ribeira river, heavy metals, lead, contamination, water, sediment.

INTRODUÇÃO

Uma das principais conclusões do relatório final "Avaliação dos Níveis de Contaminação por Metais Pesados e Pesticidas Organoclorados da Água, Ictiofauna e outros Organismos Aquáticos do Complexo Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia" (CETESB, 1986a) foi a constatação da presença de metais pesados e, de uma forma mais significativa, detectou-se a presença do chumbo.

O chumbo ultrapassou, em um ponto, até quatro vezes o limite recomendado para o sedimento marinho – de 40 $\mu\text{g/l}$ segundo Chester (*apud* SEMA, 1980; GESAMP, 1974) –, limite este considerado como o teor que constitui o risco mínimo para o ambiente marinho. Além disso, o fato de ter sido constatado este metal nas vísceras de algumas espécies de peixes, como *Pimelodus maculatus* (mandi), *Curimata cf gilberti* (saguiru) e *Mugil gaimardianus* (pãrati), em concentrações acima dos limites máximos permissíveis para o consumo humano (Piva-Bertoletti *et alii*, no prelo), fez com que se desenvolvesse um projeto cujo objetivo seria detectar as origens destes metais.

Como o rio Ribeira de Iguape é um dos principais contribuintes de água doce para esse complexo, sentiu-se a necessidade de caracterizá-lo ecologicamente para que, além de se detectar as eventuais fontes de

¹ Biólogos da CETESB.

² Analista de Laboratório da CETESB.

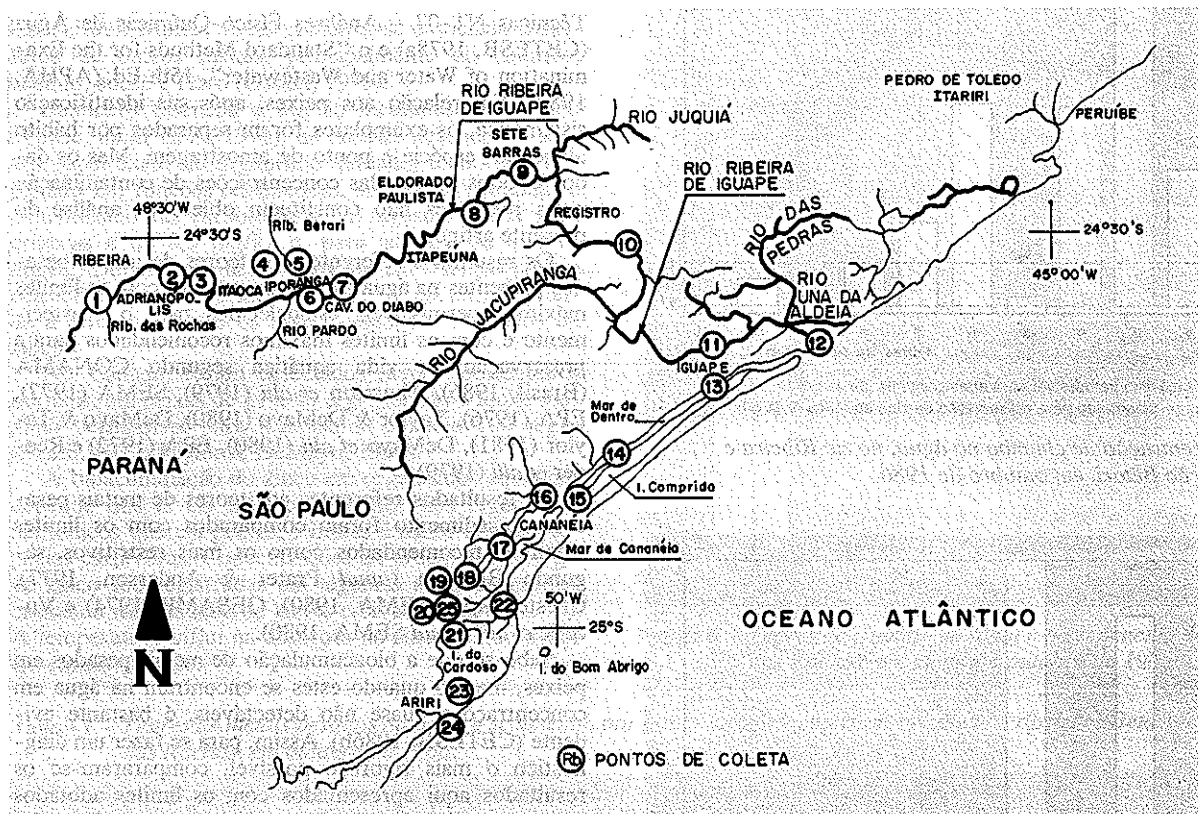


Figura 1 - Localização dos pontos de amostragem de água e sedimento.

metais, se verificasse se estes são carregados pelo rio até a desembocadura.

O projeto, denominado "Caracterização Ecológica e Avaliação dos Níveis de Contaminação por Metais Pesados e Pesticidas no Ecossistema Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia e Vale do Ribeira/SP", visa caracterizar, do ponto de vista ecológico e dos níveis de contaminação, o rio Ribeira, desde a sua entrada no Estado de São Paulo até a sua desembocadura no mar, incluindo-se também todo o complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia/SP (Figura 1).

Este projeto encontra-se em fase inicial de desenvolvimento e os resultados das análises efetuadas em água e sedimento, aqui apresentados, correspondem aos dados referentes a metais pesados da primeira campanha de amostragem (outubro de 1986). Alguns deles são comparados com os obtidos em campanha preliminar realizada em janeiro de 1986, cujos resultados foram apresentados por Eysink *et alii* (1987).

ASPECTOS DA REGIÃO

O rio Ribeira de Iguape nasce na vertente da serra do Paranapiacaba, sendo formado pelos rios Ribeirinha e Açungui, que se unem próximo à cidade de Cerro Azul, no Estado do Paraná, e deságua no Oceano Atlântico, no Litoral Sul do Estado de São Paulo, após percorrer cerca de 470 km, dos quais 220 km em terras paranaenses. A bacia do Ribeira abrange uma área de cerca de 24.980 km², dos quais 39% pertencem ao Estado do Paraná e 61% ao Estado de São Paulo (DNAEE/DCRH, 1984).

O complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia integra uma área maior, denominada Região Estuarina-Lagunar Iguape-Cananéia-Paranaguá, e se estende desde a foz do rio Ribeira de Iguape até a barra de Araripira, entre as fronteiras dos Estados do Paraná e São Paulo (GEOBRÁS, 1986).

METODOLOGIA

Dos 25 pontos de coleta demarcados em campanha preliminar (janeiro de 1986), 11 se localizam no vale do Ribeira, abrangendo os municípios de Apiaí, Adrianópolis, Itioca, Iporanga, Eldorado Paulista, Sete Barras, Juquiá, Registro, Cajati, Jacupiranga e Iguape, envolvendo cerca de 20 aglomerações urbanas, muitas das quais se utilizam deste rio para obtenção de água para abastecimento. Por ocasião da primeira amostragem, detectou-se mais um ponto considerado crítico - o ribeirão das Rochas, localizado no Estado do Paraná, que também foi analisado (Figura 1). Os demais pontos se localizam no complexo estuarino-lagunar. Pelo fato de este ambiente sofrer ação de marés, as amostras foram coletadas nas marés alta e baixa e os resultados de ambas, apresentados e discutidos.

Foi realizada amostragem de água, sedimento e organismos aquáticos ao longo do rio e no complexo. Quanto aos organismos aquáticos, foi dada preferência a espécies de maior valor econômico e às mais abundantes na região. Quanto à coleta e preservação da água e do sedimento para a determinação dos metais pesados, foram adotados os métodos de Souza & Derísio (1977). E, com relação à análise, foram seguidas as Normas

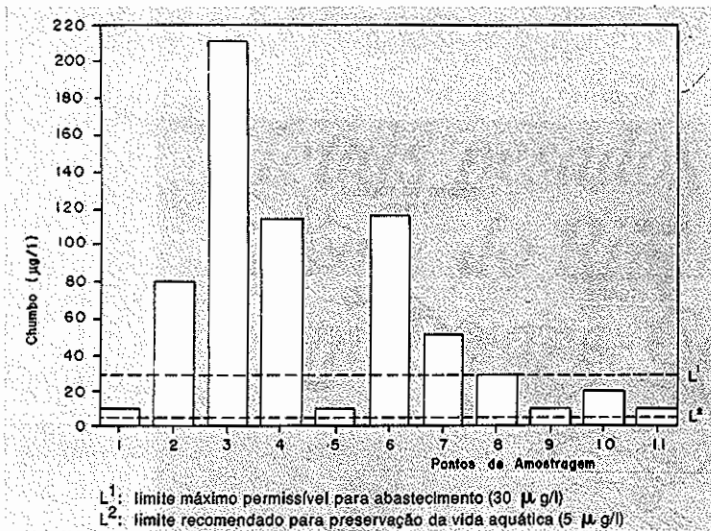


Figura 2 - Concentração de chumbo na água, no rio Ribeira e ribeirão Betari, em outubro de 1986.

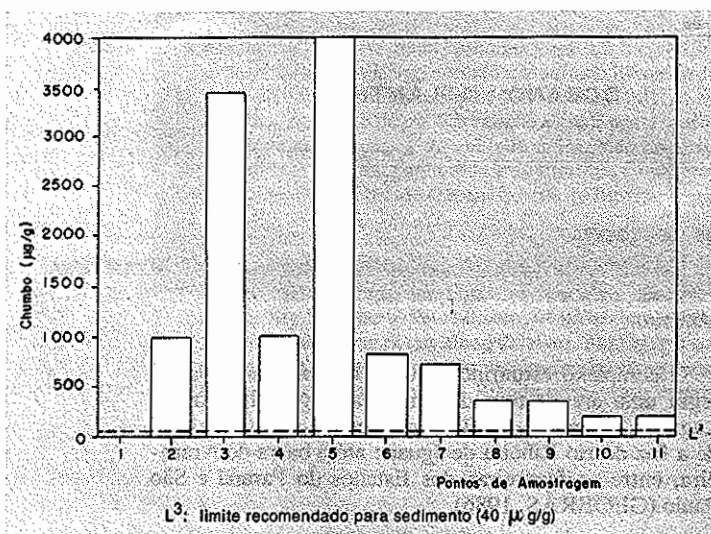


Figura 3 - Concentração de chumbo no sedimento, no rio Ribeira e ribeirão Betari, em outubro de 1986.

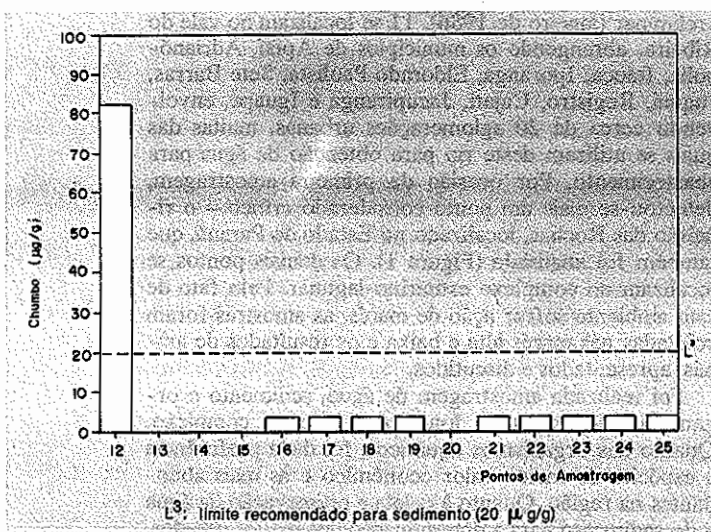


Figura 4 - Concentração de chumbo no sedimento, no complexo estuarino-lagunar, em outubro de 1986.

Técnicas NT-07 - Análises Físico-Químicas de Água (CETESB, 1978a) e o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15th Ed., (APHA, 1980). Em relação aos peixes, após sua identificação sistemática, os exemplares foram separados por hábito alimentar, espécie e ponto de amostragem. Mas os dados obtidos acerca das concentrações de contaminação neles presentes não constituem objeto de análise do presente artigo.

Os resultados referentes aos teores de metais pesados presentes na água foram comparados com os limites máximos permissíveis estabelecidos para o abastecimento e com os limites máximos recomendados para a preservação da vida aquática segundo CONAMA (Brasil, 1986), Thurston *et alii* (1979), SEMA (1977), EPA (1976), Taylor & DeMayo (1980), DeMayo & Taylor (1981), DeMayo *et alii* (1980), EPA (1972) e Reeder *et alii* (1979).

Os resultados referentes aos teores de metais pesados no sedimento foram comparados com os limites máximos recomendados como os mais restritivos, segundo Bowden (*apud* Prater & Anderson, 1977), Chester (*apud* SEMA, 1980), GESAMP (1974) e Vucetic *et alii* (*apud* SEMA, 1980).

Sabe-se que a bioacumulação de metais pesados em peixes, mesmo quando estes se encontram na água em concentrações quase não detectáveis, é bastante evidente (CETESB, 1986b). Assim, para se fazer um diagnóstico o mais rigoroso possível, compararam-se os resultados aqui apresentados com os limites adotados como os mais restritivos encontrados nas referências bibliográficas consultadas.

RESULTADOS

Os teores dos metais analisados encontrados na água e sedimento do rio Ribeira e de dois dos seus afluentes - ribeirão das Rochas e ribeirão Betari - encontram-se na Tabela 1, sendo o chumbo representado nas Figuras 2, 3 e 5. Os teores de metais analisados que se encontravam na água e no sedimento do complexo estuarino-lagunar se encontram na Tabela 2. O chumbo no sedimento está representado na Figura 4. Na Figura 5 estão comparados os dados de ribeirão das Rochas, obtidos nas campanhas de janeiro e outubro de 1986.

Em virtude de o projeto abranger dois sistemas distintos, um de água doce - bacia do Ribeira - e outro de águas salobras e marinhas - complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia - (Figura 1), cujos padrões de qualidade são distintos, os resultados serão apresentados e discutidos separadamente por região.

VALE DO RIBEIRA

Dos cinco metais analisados - cádmio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco - somente o cádmio e o mercúrio não foram evidenciados na primeira campanha (outubro de 1986). No entanto, o zinco, o cobre e o chumbo ultrapassaram, em vários pontos, os limites estabelecidos tanto para água como para sedimento. Portanto, serão aqui discutidos apenas os três últimos metais.

Zinco

Este metal é geralmente encontrado na natureza co-

mo sulfeto. Muitas vezes encontra-se associado a sulfetos de outros metais, principalmente do chumbo, cádmio, cobre e ferro (Ossani, 1979).

Elemento essencial e útil ao metabolismo humano (Vallee, *apud* EPA, 1976), no entanto desconhece-se o seu papel exato no organismo humano, tendo sido implicado em funções enzimáticas, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos. A ingestão diária para crianças é de 0,3 mg/kg e, para adultos, de 0 a 15 mg/kg. Deficiências deste elemento em crianças podem ocasionar atraso no crescimento (EPA, *op. cit.*). É grande a diferença entre os níveis essenciais e tóxicos do zinco.

No Canadá, foram detectados níveis considerados normais, em peixes de 11 a 48 μ g/g, sendo o limite máximo permissível para o consumo humano 100 μ g/g (Brasil, 1977; Taylor & DeMayo, 1980).

A bioacumulação do zinco em organismos aquáticos depende dos níveis tróficos: é maior nos organismos bentônicos que em peixes, e nestes é maior que nas espécies carnívoras. Concentrações da ordem de 0,4 μ g/l de zinco são registradas em algumas áreas estuarinas, causando mortandade de larvas e bivalves (EPA, 1976). A temperatura influi na absorção do zinco, sendo maior em climas quentes.

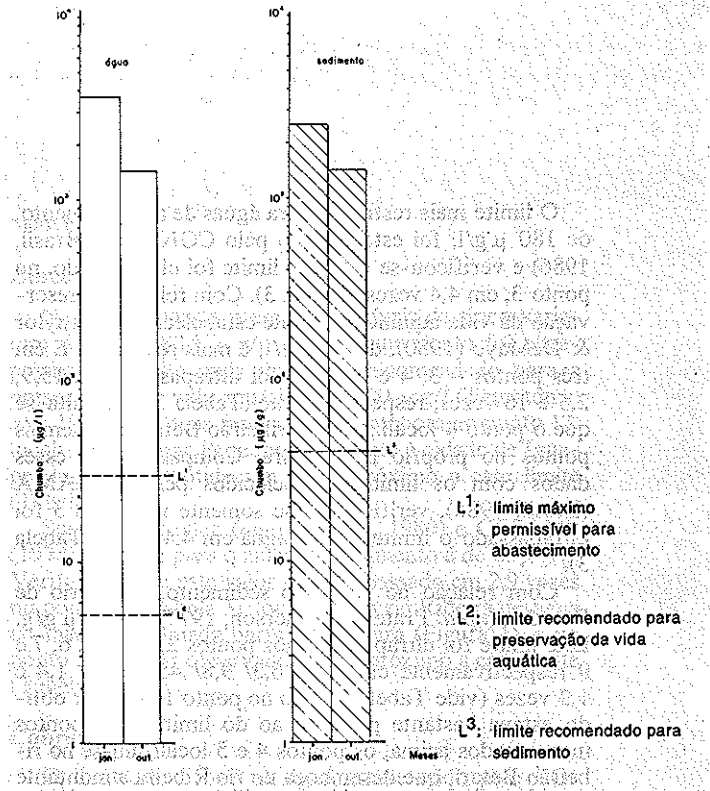


Figura 5 - Teores de chumbo na água e no sedimento do ribeirão das Rochas, em janeiro e outubro de 1986.

Tabela 1 - Teores de metais pesados na água e sedimento, por ponto de coleta, no rio Ribeira e nos ribeirões Betari e das Rochas, em outubro de 1986.

Metais Pesados	Ponto de coleta Meio	Ribeirão Betari											Rib. das Rochas	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
Cádmio	água (μ g/l)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	(1,0)	-
	sedimento (μ g/g)	(0,20)	(0,19)	5,52	1,16	3,53	0,77	0,19	0,76	0,76	0,20	0,20	-	-
Chumbo	água (μ g/l)	(10,0)	80,2	211	115	(10,0)	116	51,7	29,3	(10,0)	20,8	(10,0)	2,750	
	sedimento (μ g/g)	3,95	989	3.450	1.040	4.000	828	739	359	356	211	198	1.440	
Cobre	água (μ g/l)	12,9	8,56	35,8	4,17	(2,00)	6,36	(2,00)	(2,00)	(2,00)	(2,00)	(2,00)	-	
	sedimento (μ g/g)	6,72	30,6	60,0	19,6	30,0	20,0	14,2	28,4	13,2	16,4	24,3	-	
Mercúrio	água (μ g/l)	0,08	0,14	0,25	0,09	0,10	0,07	0,09	0,11	0,09	0,16	0,15	-	
	sedimento (μ g/g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Zinco	água (μ g/l)	5,0	6,98	794,0	123,0	11,4	79,2	35,9	28,6	38,5	13,1	5,94	-	
	sedimento (μ g/g)	14,6	157,0	1.470,0	879,0	4.090,0	261,0	126,0	68,5	111,0	84,0	59,5	-	

(= valor abaixo do limite analítico

Tabela 2 - Teores de metais pesados na água (marés alta e baixa) e sedimento, por ponto de coleta, no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia (SP), em outubro de 1986.

Metais Pesados	Ponto de Coleta Meio	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Cádmio	água (μ g/l)	a	(1,0)	(1,0)	(1,0)	-	-	-	-	-	-	(1,0)	(1,0)	-	(1,0)
	sedimento (μ g/g)	b	(0,18)	-	-	(0,20)	(0,18)	(0,19)	(0,18)	-	(0,18)	(0,18)	(0,19)	(0,18)	(0,18)
Chumbo	água (μ g/l)	a	(10,0)	(10,0)	(10,0)	-	-	-	-	-	-	(10,0)	(10,0)	-	(10,0)
	sedimento (μ g/g)	b	82,0	-	-	(3,95)	(3,65)	(3,75)	(3,68)	-	(3,58)	(3,55)	(3,87)	(3,65)	(3,62)
Cobre	água (μ g/l)	a	(2,0)	(1,0)	(2,0)	(2,0)	-	-	-	-	-	2,01	6,17	-	(2,0)
	sedimento (μ g/g)	b	13,1	(2,0)	(2,0)	(2,0)	3,16	1,82	1,88	1,10	0,72	2,82	2,68	3,48	(0,36)
Mercúrio	água (μ g/l)	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	sedimento (μ g/g)	b	0,15	-	-	-	(0,05)	(0,05)	(0,05)	(0,05)	-	(0,05)	(0,05)	(0,05)	(0,05)
Zinco	água (μ g/l)	a	19,9	80,9	13,2	14,1	-	-	-	-	-	15,5	30,1	-	8,5
	sedimento (μ g/g)	b	58,9	16,3	17,2	15,6	9,09	11,3	16,1	3,68	-	16,6	22,0	19,4	4,01

(= valor abaixo do limite analítico a = maré alta b = maré baixa

O limite mais restritivo para águas de abastecimento, de 180 $\mu\text{g/l}$, foi estabelecido pelo CONAMA (Brasil, 1986) e verificou-se que este limite foi ultrapassado, no ponto 3, em 4,4 vezes (Tabela 3). Com relação à preservação da vida aquática, o limite estabelecido por Taylor & DeMayo (1980), de 50 $\mu\text{g/l}$, é mais restritivo. E em três pontos - 3, 4 e 6 - ele foi ultrapassado em 15,9, 2,5 e 16 vezes, respectivamente (Tabela 3). Ressalta-se que o ponto 4 localiza-se no ribeirão Betari e os demais pontos no próprio rio Ribeira. Comparando-se esses dados com os limites estabelecidos pelo CONAMA (Brasil, 1986), verifica-se que somente no ponto 3 foi ultrapassado o limite para a água em 4,4 vezes (Tabela 3).

Com relação ao zinco no sedimento, o critério de Bowden (*apud* Prater & Anderson, 1977) é de 90 $\mu\text{g/g}$. Este limite foi ultrapassado nos pontos 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 9 respectivamente em 1,7/ 16,3/ 9,8/ 45,4/ 2,9/ 1,4 e 1,2 vezes (vide Tabela 3) e só no ponto 10 o valor obtido estava bastante próximo ao do limite. Dos pontos mencionados acima, os pontos 4 e 5 localizam-se no ribeirão Betari, que desemboca no rio Ribeira a montante da cidade de Iporanga. Nesta região ocorrem as atividades de mineração mais intensivas, principalmente de chumbo.

Cobre

O cobre tem sido usado pelo homem desde os tempos pré-históricos. Atualmente, óxidos e sulfatos de cobre são usados em pesticidas, algicidas e fungicidas. É um metal presente naturalmente sob várias formas em minerais como, por exemplo, a malaquita. Nas minas mais importantes, o cobre está sob forma de sulfetos, óxidos e carbonatos (EPA, 1976).

Elemento essencial para as plantas, sua presença se faz necessária em várias enzimas para realização de funções vitais, além de exercer grande papel na síntese de clorofila. Também no metabolismo animal, por exemplo, na síntese de hemoglobina, ele é importante. Mas sua ingestão, em altas concentrações, pode provocar vômitos. O cobre se introduz no organismo humano através da dieta alimentar, estando presente também tanto em alimentos sólidos quanto em bebidas. E 40% a 70% do cobre ingerido por via oral são retidos no organismo, sendo o restante eliminado através da bile, fezes e urina (EPA, 1976).

O limite mais restritivo para a presença do cobre na água de abastecimento é do CONAMA (Brasil, 1986), com 20 $\mu\text{g/l}$. Segundo a Tabela 3, verifica-se que no ponto 3 este limite foi ultrapassado em 4,4 vezes. Em

Tabela 3 - Número de vezes em que foram ultrapassados os limites, na água e sedimento, no rio Ribeira, Ribeirão Betari (pontos 4 e 5), Ribeirão das Rochas e no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia.

Metais	Ponto de Coleta	Nº de vezes em que foi ultrapassado o limite para				Sedimento
		Abastecimento		Vida Aquática		
		a	b	a	b	
Chumbo	2	2,7	1,6	2,7	16,1	24,7
	3	7,1	4,2	7,1	42,2	86,3
	4	3,8	2,3	3,8	57,5	26,0
	5	-	-	-	-	100
	6	3,9	2,3	3,9	23,2	20,7
	7	1,7	1,03	1,7	10,3	18,5
	8	-	-	-	5,9	8,9
	9	-	-	-	-	8,9
	10	-	-	-	-	5,3
	11	-	-	-	-	5,0
	Rib. Rochas	91,7	55,0	91,7	550	36,0
Mercúrio	12	-	-	-	-	1,5
	2	-	-	-	-	1,7
	3	4,4	-	4,4	15,9	16,3
	4	-	-	-	2,5	9,8
	5	-	-	-	-	45,4
	6	-	-	-	1,6	2,9
	7	-	-	-	-	1,4
	9	-	-	-	-	1,2
	10	-	-	-	-	próximo
	12	-	-	-	-	2,9
	23	-	-	-	-	próximo
	Cobre	1	-	-	-	6,45
2		-	-	-	4,5	1,2
3		1,8	-	1,8	17,9	2,4
4		-	-	-	2,1	-
5		-	-	-	-	1,2
6		-	-	-	3,2	-
8		-	-	-	-	1,1
12		-	-	-	-	1,3

a = limite nacional (Brasil, 1986)

b = limite internacional mais restritivo

relação à preservação de vida aquática, segundo o mesmo CONAMA (*op. cit.*), o limite é de 20 $\mu\text{g/l}$, enquanto que, para DeMayo & Taylor (1981), é de 2 $\mu\text{g/l}$. Comparando-se com o limite mais restritivo, verifica-se que nos pontos 1, 2, 3, 4 e 6, as concentrações foram ultrapassadas em 6,45/ 4,5/ 17,9/ 2,1 e 3,2 vezes, respectivamente (Tabela 3). E no sedimento, segundo Bowden (*apud* Prater & Anderson, 1977), o limite máximo recomendado é de 25 $\mu\text{g/h}$. Nos pontos 2, 3, 5 e 8 ele foi ultrapassado em 1,2/ 2,4 e 1,1 vezes, respectivamente (Tabela 3).

Chumbo

O chumbo não possui efeitos benéficos ou nutritivos. Metal tóxico que tende a se acumular nos tecidos do homem e de outros animais, sua absorção pelo organismo humano ocorre através da digestão, variando consideravelmente com a idade. Crianças absorvem até 50%, enquanto os adultos retêm apenas 10% (EPA, 1976).

A distribuição do chumbo no ecossistema tem indicado que ele não sofre bioacumulação nos níveis tróficos mais elevados (DeMayo *et alii*, 1980). As ocorrências de minerais no vale do Ribeira (São Paulo-Paraná) são conhecidas desde o século XVII, mas a exploração do chumbo e prata teve início somente no começo deste século, na mina de Furnas, com a exportação do minério para a Espanha, durante a Primeira Guerra Mundial (Rocha, 1973).

O limite mais restritivo estabelecido para águas de abastecimento é de 30 $\mu\text{g/l}$ (Brasil, 1986). Nos pontos 2, 3, 4, 6 e 7 e no ribeirão das Rochas (Figuras 2, 3 e 4), este limite foi ultrapassado em 2,7/ 7,1/ 3,8/ 3,9/ 1,7 e 91,7 vezes respectivamente (Tabela 3). Com relação à preservação da vida aquática, se for considerado o limite estabelecido pelo CONAMA (Brasil, *op. cit.*), a situação é idêntica à anterior. Porém, considerando-se o limite mais restritivo, que é de 5 $\mu\text{g/l}$ (DeMayo *et alii*, 1980), verifica-se que, nos pontos 2, 3, 4, 6, 7, 8 e 10 do ribeirão das Rochas, este limite foi ultrapassado em 16,1/ 42,2/ 57,5/ 23,2/ 10,3/ 5,9 e 550 vezes respectivamente (Tabela 3). Com relação aos pontos 1, 5, 9 e 11 nada se pode afirmar, uma vez que o limite de detecção analítica é superior ao mais restritivo estabelecido para preservação da vida aquática. Com relação ao sedimento, o limite é de 40 $\mu\text{g/g}$, segundo Bowden (*apud* Prater & Anderson, 1977), e ele foi ultrapassado em todos os pontos do rio Ribeira – exceto no ponto 1 –, em até 100 vezes – por exemplo, no ponto 5 do ribeirão Betari (Tabela 3). De uma forma geral, verifica-se que a parte mais crítica, com relação à água, é justamente o Alto Ribeira, entre os pontos 2 e 7, especialmente para o chumbo (Figura 2), cobre e zinco.

IGUAPE-CANANÉIA

Dos cinco metais analisados, quatro deles – chumbo, cobre, mercúrio e zinco – foram evidenciados acima do limite somente no sedimento do ponto 12 (Tabela 2, Figura 4), situado na desembocadura do rio Ribeira de Iguape, tendo sido também evidenciado o zinco no sedimento do ponto 23 (em frente à vila de Marujá, na ilha do Cardoso). Em todos os outros pontos, nesta primeira campanha, não foi constatada a presença de nenhum dos metais analisados com teores acima dos limites, sendo portanto discutidos apenas os quatro metais

mencionados.

Zinco

Na água, quando presente, os níveis de zinco variaram de 8,5 a 80,9 $\mu\text{g/l}$. Em nenhum ponto foi ultrapassado o limite mais restritivo recomendado para a preservação da vida aquática, de 100 $\mu\text{g/l}$ (Thurston *et alii*, 1979), nas duas fases de maré, embora no ponto 13, localizado no mar Pequeno, em frente à cidade de Iguape, tenha sido obtido um valor próximo a esse limite (Tabela 2).

Segundo Chester (*apud* SEMA, 1980) e GESAMP (1974), o limite para o zinco no sedimento é de 20 $\mu\text{g/g}$. Verifica-se que este valor foi ultrapassado em 2,9 vezes no ponto 12 (Tabela 3), local onde o rio Ribeira deságua no mar, na chamada barra do Ribeira (Figura 1), e no ponto 23 o valor observado estava próximo a esse limite (Tabela 3).

Cobre

O limite de cobre na água estabelecido pelo CONAMA (Brasil, 1986) e pela EPA (1972) é de 50 $\mu\text{g/l}$. Analisando-se a Tabela 2, verifica-se que em nenhuma das amostras as concentrações ultrapassaram este limite, nas duas fases de maré. E, segundo Chester (*apud* SEMA, 1980) e GESAMP (1974), o limite de cobre no sedimento é de 10 $\mu\text{g/g}$. Apenas no ponto 12, ou seja, na desembocadura do rio Ribeira, foi obtido um valor de 13,1 $\mu\text{g/g}$, ultrapassando, portanto, em 1,3 vezes o limite (Tabela 3).

Mercúrio

Problemas técnicos inviabilizaram a análise de mercúrio na água. Em relação ao sedimento, o limite de mercúrio recomendado é de 0,1 $\mu\text{g/g}$ segundo Vucetic *et alii* (*apud* SEMA, 1980) e, no ponto 12, este limite foi ultrapassado em cerca de 1,5 vezes (Tabela 3).

Chumbo

O limite recomendado para o chumbo na água marinha é de 10 $\mu\text{g/l}$, segundo o CONAMA (Brasil, 1986) e de 50 $\mu\text{g/l}$, segundo a EPA (1972). Em todas as amostras analisadas os valores encontrados estão abaixo do limite mais restritivo, em ambas as marés (Tabela 2). E, dos pontos de amostragem do complexo, o único em que foi ultrapassado o limite estabelecido para o sedimento foi o ponto 12, que o excedeu cerca de quatro vezes (Tabela 3, Figura 4), considerando-se o limite de 20 $\mu\text{g/g}$ estabelecido por Chester (*apud* SEMA, 1980) e GESAMP (1974).

DISCUSSÃO

Com base nesses resultados, constatou-se que, em relação aos metais, o rio Ribeira de Iguape é um contribuinte significativo para o complexo, principalmente no que diz respeito ao chumbo. Este fato já fora observado por Tessler *et alii* (1987) quando analisaram o sedimento do complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia, onde também foram evidenciados zinco, ferro, cobre e chumbo. Neste trabalho, a origem desses metais é atribuída ao rio Ribeira de Iguape, através da abertura de um canal – o do Valo Grande – que ligava esse rio

diretamente ao complexo.

Foi comprovada a origem do chumbo no Alto Ribeira na divisa com o Estado de São Paulo, quando, em caráter preliminar neste projeto, a CETESB detectou fontes pontuais num dos afluentes do próprio rio, denominado ribeirão das Rochas. Neste local, o chumbo estava presente na água em níveis até 730 vezes superiores ao limite máximo recomendado para a preservação da vida aquática. Em relação ao sedimento, foi registrado o teor de 2 560 $\mu\text{g/g}$, ultrapassando em cerca de 64 vezes o limite estabelecido por Bowden (*apud* Prater & Anderson, 1977), qualificando-se assim, o ambiente como altamente poluído (Eysink *et alii*, 1987).

Os resultados obtidos no ribeirão das Rochas, na campanha preliminar (janeiro de 1986), juntamente com os resultados obtidos neste trabalho (outubro de 1986), foram colocados em gráfico (Figura 5) onde se verificou que, embora o nível de chumbo tenha diminuído, ele ainda é altíssimo tanto na água quanto no sedimento, podendo considerar-se que este ponto contribui de forma significativa para a presença de chumbo no rio Ribeira.

Analisando-se os níveis de chumbo ao longo de todo o rio Ribeira, verificou-se que este se concentra mais no Alto Ribeira, decaindo gradualmente ao longo do rio até atingir o mar, tanto na água quanto no sedimento (Figuras 2 e 3). Embora o teor de chumbo no sedimento no ponto 12, ou seja, na desembocadura do rio no mar, tenha sido menor, ele ultrapassou em mais vezes o limite recomendado, uma vez que os limites estabelecidos para ambientes marinhos e salobros são inferiores aos estabelecidos para água doce (Figura 4).

Analisando-se ainda as Figuras 2 e 3, verifica-se que, no ponto 1, localizado a montante do ribeirão das Rochas, o chumbo quase não foi evidenciado, mas no ponto 2, a jusante do ribeirão das Rochas, sua presença é bastante evidente. Este aumento súbito se deve principalmente às atividades da Mineradora Rocha (PR), que lança seu efluente nesse ribeirão. E a razão de serem elevados os níveis de chumbo no ponto 3 é o fato de que, além de receber as águas do Ribeira após a desembocadura do ribeirão das Rochas, recebe também o efluente da Mineradora Plumbum S/A. A partir deste ponto, a concentração de chumbo decresce até o rio desembocar suas águas no mar (Figuras 2 e 3).

O fato de o ponto 6 – localizado a jusante da desembocadura do ribeirão Betari no rio Ribeira – apresentar níveis significativos de chumbo, pode ser parcialmente explicado em função da contribuição que este ribeirão recebe, nos pontos 4 e 5, da Mineradora CAF – Argentífera Furnas.

Em relação ao complexo estuarino-lagunar, os níveis estiveram todos bem abaixo dos limites recomendados, tanto para a preservação da vida aquática quanto para o sedimento, com exceção do ponto 12, que já foi anteriormente discutido (Figura 4).

A bacia do rio Ribeira pertence à quinta zona hidrográfica e a CETESB vem fazendo, desde 1978, monitoramento para determinar a qualidade das águas em dois pontos do rio: RB 2020 e RI 2100, os quais coincidem com os pontos pluviométricos de Itaoca (5f-4) e Registro (4f-2), operados pelo DAEE. Com o intuito de se acompanhar o comportamento do chumbo desde 1978 até hoje, fez-se um levantamento dos dados de "Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo" desde 1978 até 1985 (CETESB, 1978b, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984 e 1985) e esses valores se encontram demonstrados na Tabela 4. Através deles verificou-se que nos anos 1978 e 1979 os níveis de chumbo foram bastante significativos e, a partir de 1980, este elemento quase não foi mais detectado, estando, em geral, bem abaixo do limite estabelecido para o abastecimento.

RECOMENDAÇÕES

Pelo fato de existirem cerca de 20 aglomerados urbanos ao longo do rio Ribeira, muitos deles usando as águas do próprio rio para abastecimento público, a presença de chumbo na água adquire um caráter mais preocupante, uma vez que os sistemas de tratamento de água na região não levam em conta esse dado. Recomenda-se, portanto, que se dê mais atenção a este fato – seja através de um monitoramento e controle das fontes mais direcionado, seja pela implantação de sistemas de tratamento mais adequados.

Muitos indivíduos, face à atividade profissional ligada à mineração, sofrem exposição direta e, segundo levantamento histórico, tal exposição poderá provocar

Tabela 4 - Teores de chumbo na água ($\mu\text{g/l}$), desde 1978 até 1985, no rio Ribeira de Iguape (segundo CETESB, 1978b, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985).

Ano	Meses												
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	
1978	a								79	21	105	45	
1979	a	112	28	56	43	37	46	9	8	42	1	5	4
1980	a	1	2	5	1	2	2	2	1	1	5	3	3
1981	a	40	nd	10	nd	nd	10	10	nd	10	10	nd	10
1982	a	10	10	20	20	50	10	10	10	10	10	10	10
	b	20	-	30	-	30	-	30	-	20	-	10	-
1983	a	10	20	10	nd	10	-	10	10	nd	nd	nd	nd
	b	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-
1984	a	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10	nd
	b	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-
1985	a	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	10	-	nd	nd
	b	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	10	10	10	nd

a = ponto próximo à ponte da BR 116 (Registro) b = ponto na estrada da balsa, próximo a Itaoca - = amostragem não efetuada

várias doenças, inclusive o *saturnismo* (OMS, 1979). Seria da maior importância que se fizesse uma avaliação dos níveis de contaminação neste grupo de pessoas. Aliás, esse item já está fazendo parte de um projeto que a própria CETESB está desenvolvendo.

Pelo fato de muitas fontes poluidoras – pontuais ou não – ainda não terem sido detectadas, embora se tenha evidenciado a presença de metais em peixes no próprio complexo estuarino-lagunar (CETESB, 1986a), torna-se necessária a complementação deste estudo, a fim de se avaliar todas as fontes, determinar-se o grau de comprometimento de toda a fauna aquática e aplicar-se as medidas cabíveis.

A bacia do rio Ribeira e o complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia se encontram atualmente em esta-

do de relativa preservação. Entretanto, agressões cada vez maiores, seja de mineração, loteamentos irracionais, desmatamentos – inclusive das matas ciliares –, seja do uso indiscriminado de agrotóxicos, principalmente nos bananais, fazem com que se torne cada vez mais urgente o diagnóstico de toda a região, para se estabelecer um plano de utilização da área, preservando-a estrategicamente.

Tais medidas garantirão, sem dúvida, o desenvolvimento de inúmeros projetos de grande valor sócio-econômico, como por exemplo, da aqüicultura – camarões, ostras e tainhas –, da pesca adequada da manjuba ou de futuros projetos a serem desenvolvidos, que dependerão sem dúvida das características peculiares destas regiões e de sua qualidade ambiental.

REFERÊNCIAS

- 1 – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 15 ed. New York, AWWA, WPCF, 1980, 1134 p.
- 2 – Brasil. Leis, decretos etc. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, *Diário Oficial da União*, Brasília, 29 abr. 1965.
- 3 – ———. Leis, decretos etc. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, *Diário Oficial da União*, 30 jul. 1986, p. 11.356.
- 4 – CETESB, São Paulo. (a). *Análises físico-químicas de águas*. São Paulo, CETESB, 1978, 340 p. (Norma Técnica, NT07.)
- 5 – ———. (b) *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1978.
- 6 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1979.
- 7 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1980.
- 8 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1981.
- 9 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1982.
- 10 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1983.
- 11 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1984.
- 12 – ———. *Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1985.
- 13 – ———. (a) *Avaliação dos níveis de contaminação por metais e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia*. Relatório Final. São Paulo, CETESB, 1986. 68 p.
- 14 – ———. (b) *Níveis de contaminação por mercúrio na água, sedimento e peixes da represa de Barra Bonita e seus rios formadores: Piracicaba e Tietê*. São Paulo, CETESB, 1986. 53 p.
- 15 – DEMAYO, A. & TAYLOR M. C. Cooper. In: *Guidelines for surface water quality: inorganic chemical substances*. Ottawa, Environment Canada, 1980, v. 1, 55 p.
- 16 – ———, REEDER, S. M. In: *Guidelines for surface water quality: inorganic chemicals substances*. Ottawa, Environment Canada, 1980 v. 1, 36 p.
- 17 – DNAEE/DCRH. *A Bacia do rio Ribeira de Iguape – caracterização dos usos e das disponibilidades hídricas*. Brasília, Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica. Divisão de Controle de Recursos Hídricos. 1984.
- 18 – EPA. *Water quality criteria*. Washington, 1972. 594 p.
- 19 – ———. *Quality criteria for water*. Washington, 1976. 256 p.
- 20 – EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B. de; PIVA-BERTOLETTI, S. A. E. *Considerações preliminares sobre os níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia e Vale do Ribeira*. Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. Cananéia, São Paulo, abr. 1987. V. 3 p. 258-66 (Publicação ACIESP).
- 21 – GEOBRÁS, São Paulo. *Complexo Vale Grande-Mar Pequeno-Rio Ribeira de Iguape*. São Paulo. Departamento de Livros e Publicações do Grêmio Politécnico, 1966. V. 1, 448 p. (Relatório GEOBRÁS).
- 22 – GESAMP. *Report of the sixth session, 22-28 march, 1974*. IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Geneva, WHO, 5, 43 p.
- 23 – OMS, Genebra. *Plomo*. Genebra, 1979, 169 p. (Critérios de Salud Ambiental.)
- 24 – OSSANI, J. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: *Seminário sobre Poluição por Metais Pesados*, 1. Brasília, DF, SEMA, SACT, 1979, 184 p.
- 25 – PRATER, B. L. & ANDERSON, M. A. A 96-hour bioassay of Otter Creek. *J. Water Pollution Control Federation*. 49: 2090-106, 1977.
- 26 – PIVA-BERTOLETTI, S. A. E.; EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B. de. *Evaluation for the contamination levels of mercury and lead in the Lagunar-Estuarine Iguape-Cananéia Complex*. (Trabalho apresentado no International Symposium on Metals in Coastal Environments Latin America, Niterói, RJ, Ago. 1986). (No prelo.)
- 27 – REEDER, S. W.; DEMAYO, A.; TAYLOR, M. C. Mercury. In: *Guidelines for surface water quality: inorganic chemical substances*. Ottawa, Environment, Canada, 1979. V. 1, 15 p.
- 28 – ROCHA, A. J. D. *Perfil analítico do chumbo*. Rio de Janeiro, DNPM, 1973. 76 p.
- 29 – SEMA, *Legislação Básica*. Brasília, Ministério do Interior, 1977, 30 p.
- 30 – ———, *Avaliação dos projetos de metais pesados*. Coordenadoria de Controle da Poluição do Solo. SEMA, MINTER. Brasília. 1980.
- 31 – SOUZA, H. B. & DERÍSIO, J. C. *Guia técnico de coleta de amostras de água*. São Paulo, CETESB, 1977, 297 p.
- 32 – TAYLOR, M. C. & DEMAYO, A. Zinc. In: *Guidelines for surface water quality inorganic chemical substances*. Ottawa, Environment Canada, 1980. V 1, 52 p.
- 33 – TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. *Teores de alguns elementos traços metabólicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape (SP)*. Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. Cananéia/São Paulo. Abr. 1987, V 2, p. 255-63. (Publicação ACIESP.)
- 34 – THURSTON, R. N.; RUSSO, R. C.; FETTEROLF, JR.; C. M.; EDSAL, T. A.; BARBER, JR., Y. M. *A review of the red book: quality criteria for water*. Bethesda, Water Quality Section, American Fisheries Society, 1979. 313 p.