

# **QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES NO ESTADO DE SÃO PAULO**

SÉRIE RELATÓRIOS

## **ANEXO IV**

### **VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS E DOS SEDIMENTOS**

**2006**



## ÍNDICE

	Página
1. Variáveis de qualidade das águas .....	2
2. Variáveis de qualidade dos sedimentos.....	2
3. Metodologia analítica .....	3
4. Metodologia de amostragem.....	7

## 1. Variáveis de qualidade das águas

A poluição das águas tem como origem diversas fontes, dentre as quais se destacam:

- Cargas pontuais de origem doméstica e industrial;
- Cargas difusas de origem urbana e agrícola.

As diferentes formas de aporte tornam, na prática, inexecutável a análise sistemática de todos os poluentes que possam estar presentes nas águas superficiais. Por isso, a CETESB faz uso de 50 variáveis de qualidade de água (físicas, químicas, hidrobiológicas, microbiológicas e ecotoxicológicas), considerando-se aquelas mais representativas, são elas:

**Variáveis Físicas:** absorvância no ultravioleta, coloração, série de resíduos (dissolvido, total e volátil), temperatura da água e do ar, turgidez e transparência.

**Variáveis Químicas:** alumínio, bário, cádmio, carbono orgânico dissolvido, chumbo, cloreto, cobre, condutividade específica, cromo, demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{DBO}_{5,20}$ ), demanda química de oxigênio (DQO), fenóis, ferro, fluoreto, fósforo total, manganês, mercúrio, níquel, óleos e graxas, ortofosfato solúvel, oxigênio dissolvido, pH, potássio, potencial de formação de trihalometanos, série de nitrogênio (Kjeldahl, amoniacal, nitrato e nitrito), sódio, sulfato, surfactantes e zinco.

**Variáveis Microbiológicas:** coliformes termotolerantes.

**Variáveis hidrobiológicas:** clorofila a, fitoplâncton e zooplâncton.

**Variáveis Toxicológicas:** microcistinas, ensaio de toxicidade aguda com a bactéria luminescente – *V. fischeri* (Sistema Microtox); ensaio de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e ensaio de mutação reversa (teste de Ames).

Quando da necessidade de estudos específicos de qualidade de água em determinados trechos de rios ou reservatórios, com vistas a diagnósticos mais detalhados, outras variáveis podem vir a ser determinadas, tanto em função do uso e ocupação do solo na bacia contribuinte, quanto pela ocorrência de algum evento excepcional na área em questão.

## 2. Variáveis de qualidade dos sedimentos

O sedimento tem sido cada vez mais utilizado em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antropogênicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis pelo uso de variáveis da água.

A CETESB faz uso de 34 variáveis de qualidade de sedimento (físicas, químicas, hidrobiológicas e toxicológicas), considerando-se aquelas mais representativas, são elas:

**Variáveis Físicas:** granulometria (areia, silte e argila), série de resíduos (fixo, total e volátil) e umidade.

**Variáveis Químicas:**

**a) Inorgânicas:** alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco.

**b) Orgânicas:**

- **PAHs:** acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(K)fluoranteno, criseno, dibenzo(A,H)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno e pireno;

- **Pesticidas organoclorados:** aldrin, BHC, clordano, DDD, DDE, DDT, dieldrin, endosulfan, endosulfan sulfato, endrin, heptaclor, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, lindano, metoxiclor, mirex, PCBs, TDE e toxafeno.

**Variáveis Hidrobiológicas:** bentos.

**Variáveis Toxicológicas:** Deformidade em mento de Chironomus, ensaio de toxicidade aguda/subletal com o anfípodo Hyalella azteca e ensaio de mutação reversa (teste de Ames).

### 3. Metodologia analítica

Na Tabela IV.1, são apresentadas as metodologias analíticas das variáveis de água e sedimento avaliadas no monitoramento da CETESB.

**Tabela IV.1** - Metodologias analíticas das variáveis avaliadas no monitoramento

Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Absorbância no UV-Visível	Espectrofotometria (Método 5910-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Alumínio dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Alumínio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Bário total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cádmio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Carbono orgânico dissolvido	Combustão infravermelho (Método 5310-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Chumbo total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cloreto total	Espectrofotometria automática com tiocianato de mercúrio (Método 4500-CL – item F)	APHA-AWWA-WEF, 2005

Clorofila a	Determinação de pigmentos fotossintetizantes – Clorofila a, b e c e Feofitina a. (Norma Técnica CETESB L5.306)	CETESB, 1990
Cobre dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cobre total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Coliformes termotolerantes	Técnica de membrana filtrante (Norma Técnica CETESB L5.221)	CETESB, 1984
Comunidade Fitoplanctônica	Fitoplâncton de água doce. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.303)	CETESB, 2005
Comunidade Zooplanctônica	Zooplâncton de água doce. Métodos qualitativo e quantitativo (Norma técnica CETESB L5.304)	CETESB, 2000
Condutividade	Condutimetria (Método 2510)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cromo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
DBO <sub>5,20</sub>	Diluição e incubação a 20 °C e 5 dias (Método 5210-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
DQO	Espectrofotometria em refluxo fechado (Método 5220-D)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ensaio de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	Emissão de luz medida em condições padronizadas, antes e depois da exposição da bactéria luminescente <i>Vibrio fischeri</i> a varias concentrações de amostra (Norma Técnica CETESB L5.227)	CETESB, 2001
Ensaio de toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Avaliar a sobrevivência (efeito agudo) e a reprodução (efeito crônico) em 7 dias de exposição (ABNT NBR 13373) modificado segundo CETESB SQ PR/LB-088	ABNT, 2005 CETESB, 2005
Fenóis totais	Espectrofotometria com 4 aminoantipirina (Método 5530-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ferro dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ferro total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Fluoreto Total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Fósforo total	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico (Método 4500-P – itens B e F)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Manganês total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Mercúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Método 3112)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Microcistinas	Técnica de ELISA - Ensaio Imunoenzimático (EnviroLogix Inc. – Microcystins Plate Kit - EP022)	
Níquel total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005

Nitrogênio amoniacal total	Espectrofotometria automática com ácido isocianídrico (ISO 11732)	ISO 2005
Nitrogênio Kjeldahl total	Espectrofotometria automática com ácido isocianídrico, após digestão ácida. (Método 4500-Norg – item B)	ISO 11732 e APHA-AWWA-WEF, 1998
Nitrogênio Nitrato total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Nitrogênio Nitrito total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Óleos e Graxas	Gravimétrico/extração por Soxhlet (Método 5520-D)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ortofosfato solúvel	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico (Método 4500-P – item F)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Oxigênio dissolvido	Eletrométrico (Método 4500-H <sup>+</sup> B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
pH	Eletrométrico (Método 4500-OG)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Potássio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Potencial de Formação de Trihalometanos	Incubação e posterior análise por cromatografia gasosa com detector de massa - CG/MS (Método 5710-B) e (Método 8260-B - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1998
Sódio Total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido dissolvido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido volátil	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sulfato total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Surfactantes	Espectrofotometria com azul de metileno (Método 5540-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Teste de Ames	Extração orgânica de 10L de amostra com resina XAD4, em pH neutro e ácido seguido de teste de Ames em microssuspensão com as Linhagens de <i>S. typhimurium</i> TA98 e TA100 na presença e ausência de S9, utilizando-se 4 doses, sendo a máxima de 50 à 100ml equivalentes de amostras por placa (Norma Técnica CETESB L5.241).	CETESB, 1991
Turbidez	Turbidimetria (Método 2130)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Zinco total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
<b>Sedimento</b>		
Alumínio total	Espectrometria de absorção atômica – chama óxido nitroso/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item D) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Arsênio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994

Bifenilas Policloradas (PCBs)	Cromatografia gasosa com detetor de captura de elétrons - CG/ECD (Método 8082-A - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Cádmio total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Chumbo total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Cobre total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Comunidade Bentônica	Determinação de bentos de água doce – Macroinvertebrados. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.309)	CETESB, 2003
Cromo total	Espectrometria de absorção atômica – chama óxido nitroso/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item D) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Deformidade em mento de <i>Chironomus</i>	Avaliação de frequência em pelo menos 100 larvas de 4º instar, sendo considerado deformidade: falta ou excesso de dentes e “gap”.	
Ensaio de toxicidade com <i>Hyaella azteca</i>	Método para avaliar a mortalidade (efeito agudo) e o crescimento (expresso pelo peso seco, efeito subletal) em 10 dias de exposição (ASTM E 1706), modificado segundo CETESB SQ PR/LB-085	ASTM, 2000 CETESB, 2004
Ferro total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Granulometria	Determinação da distribuição granulométrica (Norma Técnica CETESB L6.160)	CETESB, 1995
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	Cromatografia líquida com detector de fluorescência (Método 8310 - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Manganês total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Mercúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Método 3112) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Níquel total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Pesticidas Organoclorados	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - CG/ECD (Método 8081-B - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Sólido fixo	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005

Sólido volátil	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Teste de Ames	Extração por ultrassonicação com diclorometano e metanol e testadas com as linhagens TA98 e TA100 na presença e ausência de S9. A dose máxima testada foi de 500 mg equivalentes de sedimento por placa (Norma Técnica CETESB L5.620).	CETESB, 1993
Umidade	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Zinco	Espectrometria de absorção atômica – chama/ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994

#### 4. Metodologia de amostragem

##### Água

A amostragem da água foi realizada seguindo o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Águas da CETESB (1988).

##### Sedimento

##### Química e Toxicidade

As amostras de sedimento para as análises químicas e de toxicidade foram coletadas na margem deposicional de rios, com pegador do tipo Petit Ponar (232 cm<sup>2</sup>), e na zona profunda de reservatórios, com Ekman-Birge, modificado por Lenz (200 cm<sup>2</sup>). Foram tomadas amostras em triplicatas, compostas a partir de volumes iguais de cada réplica, em campo. Nos reservatórios foram considerados apenas os 6 cm superiores da coluna de sedimento.

As determinações na água intersticial foram obtidas por duas metodologias: no caso das medidas de oxigênio dissolvido, essas foram obtidas pela inserção de eletrodo de OD diretamente na camada superficial dos sedimentos no instante da coleta; as demais determinações foram realizadas na porção aquosa dos sedimentos coletados, por congelamento seguido por filtração e procedimentos específicos para metais e nutrientes.

##### Comunidade bentônica

Amostras de sedimento para análise das comunidades bentônicas foram coletadas em triplicata, com pegadores do tipo Van Veen (272 cm<sup>2</sup>) na margem deposicional de rios e na região sublitoral de reservatórios e Ekman-Birge, modificado por Lenz (200 cm<sup>2</sup>), na profunda de reservatórios.



A fixação e o preparo das amostras seguiram a Norma Técnica CETESB L5.309 (CETESB, 2003).