

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

ELIZABETHE DE CAMPOS RAVAGNANI

**Dinâmica do nitrogênio e carbono em rios da bacia do Alto Paraíba do Sul,
Estado de São Paulo**

Piracicaba

2015

ELIZABETHE DE CAMPOS RAVAGNANI

**Dinâmica do nitrogênio e carbono em rios da bacia do Alto Paraíba do Sul,
Estado de São Paulo**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências**

**Área de Concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Martinelli

Piracicaba

2015

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Ravagnani, Elizabethe de Campos

Dinâmica do nitrogênio e carbono em rios da bacia do Alto Paraíba do Sul, Estado de São Paulo / Elizabethe de Campos Ravagnani; orientador Luiz Antonio Martinelli. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.

97 p. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Bacia hidrográfica 2. Biogeoquímica 3. Ecossistemas de água doce – Mata Atlântica 4. Florestas 5. Pastagens 6. Química aquática 7. Uso do solo I. Título

CDU 550.47 : 556.531

Ao “seu” Irineu e a Dona Rosa, com muita saudade,

Dedico!

**Ao meu esposo, Carlos Eduardo, e aos meus pais, Iolanda e Humberto
Com certeza a parte mais feliz e importante do meu viver é ao lado de vocês!
Por todo o apoio, atenção, amor e carinho,
Ofereço-lhes esse trabalho!**

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, e pelas tantas oportunidades!

Ao meu orientador Luiz Antonio Martinelli, pelos agradáveis anos de convivência, amizade, orientação, paciência e puxões de orelha! São ensinamentos pra vida toda!

Ao CENA por me acolher como aluna de doutorado. Ao Fábio, Daiane, Neuda e Soninha, por serem sempre tão calorosos e prestativos. À Marília, pelas correções e formatação da tese.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas de doutorado (10/52705-0) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE - 13/05381-2).

A todos os professores do Laboratório de Ecologia Isotópica: Plínio Barbosa de Camargo, Jorge Marcos de Moraes, Marisa de Cássia Piccolo, Marcelo Zacharias Moreira e Luciano Verdade, pela amizade.

Aos técnicos do Laboratório de Ecologia Isotópica, pela ajuda quando necessário, e pelos agradáveis momentos de convivência, entre eles, Fabiana Cristina Fracassi, Maria Antonia Zambetta Perez, Geraldo de Arruda Júnior, Edmar Antonio Mazzi e Gustavo Gobet Baldi.

Ao Núcleo Santa Virgínia, na pessoa do gestor João Paulo Villani, por permitir que essa pesquisa fosse realizada.

Ao Vagner, grande ajudante no campo! Ajudou não só a mim, como muitos outros estudantes que fizeram sua pesquisa no Núcleo Santa Virgínia!

Aos meus companheiros de campo, Edmar Mazzi, Zebu, Luciana Coletta e Rafaela Lins, por toda ajuda! Em especial ao Edmar, por quase se tornar sócio do Hospital Unimed, todas as vezes em que precisei “visitar” o hospital. Também agradeço ao Guilherme Rodrigues, Luis Otávio Granço, Juliana Gragnani, Juliana Antonio e Aline Figueiredo.

Às queridas (ex) estagiárias Juliana Antonio, por me ajudar com a parte laboratorial, e Gabriela Medeiros, por me ajudar com as amostras de material particulado em suspensão.

Ao professor Carlos Eduardo de Rezende, do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF, pelas dicas e ajuda na análise granulométrica das amostras de sedimento de fundo, e pelas futuras análises de lignina. Agradeço também ao pessoal de seu laboratório, por me acolherem tão bem quando estive na UENF, principalmente Thiago Rangel, Jomar Marques e Bráulio Cherene, por me ajudarem nas coletas de campo.

Ao professor Silvio Frozini de Barros Ferraz, do Laboratório de Hidrologia Florestal da ESALQ, por conceder a ajuda da estagiária Jéssica Sampaio para confecção dos mapas de uso do solo e classificação do uso do solo nas bacias hidrográficas de meu estudo.

À Cornell University, que me acolheu calorosamente, principalmente ao professor Robert W. Howarth que, junto com sua equipe, formada por Roxanne Marino, Dennis Swaney, Melanye Hayn, Tom Butler, Bongghi Hong, Michelle Wong, Wei Gao e Jean-Olivier Goyette, me fez sentir em casa nos seis meses em que estive tão longe da mesma.

À Alexssandra Molina Rossete, por toda ajuda com as análises de nitrato e amônio no FIA, e pela amizade que só cresce.

Aos meus pais, que sempre me deram o carinho, amor e incentivo necessários para enfrentar todas as situações da vida. Essa conquista é muito mais de vocês que minha! Obrigada por me servirem de exemplo de honestidade, bondade e perseverança!

Ao meu marido Carlos Eduardo, pela paciência, por todo incansável incentivo, por sempre ver em mim muito mais do que eu mesma vejo... Enfim, por sempre estar ao meu lado, “no matter what”.

Aos meus irmãos Giovanni e Humberto, e suas pequenas, Giovanna e Sofia, por darem um brilho especial à minha caminhada. Sem palavras para agradecer a vida de vocês junto à minha.

Aos meus avós, Irineu Leite de Campos e Rosa Barijan de Campos, que me deixaram fisicamente no decorrer do doutorado... Vocês sempre tiveram orgulho de mim! Sei que continuam olhando e torcendo por sua neta! E à minha avó Adenir Eichenberg que, também orgulhosa, continua me incentivando muito!

Pelos amigos que sempre estiveram ao meu lado: Natássia, Thelma, Mayara, Emanuely, Mariana, Bárbara, Flávia, Helena, Evelin, Erika, Fernanda B., Fernanda V., Joana, Lucy, Elaine, Gisele, Viviane, Karen, Marcos, José Leonardo e Vadão.

À minha família de coração Tatiana Morgan Bertelli de Andrade, Sandra Furlan Nogueira (minha mãe na ciência), Adelaine Michela Figueira, José Mauro de Moura, Eraclito Rodrigues de Sousa Neto, Luciana Della Coletta e Simoni Vendemiatti, pelo apoio científico e moral imprescindível para eu concluir esse trabalho! Por me cederem um teto nas inúmeras vezes em que precisei!!!

A todos os alunos do Laboratório de Ecologia Isotópica... Aos novos, aos velhos, aos que já saíram e aos que ainda continuam no LEI... Obrigada pela convivência em todos esses anos!

RESUMO

RAVAGNANI, E.C. **Dinâmica do nitrogênio e carbono em rios da bacia do Alto Paraíba do Sul, Estado de São Paulo**. 2015. 97 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

A Mata Atlântica sofreu e ainda sofre forte pressão antrópica. Atualmente, ocupa no Estado de São Paulo o equivalente a 15% de sua cobertura original. O rio Paraíba do Sul é um dos mais importantes rios da Floresta Atlântica, localizado na região mais desenvolvida do país. Há uma falta de investigações aprofundadas sobre a estruturação e o funcionamento desse rio e de outros rios localizados nessa floresta, como rios de 1ª ordem, que são extremamente importantes, pois conseguem conectar o ambiente terrestre com os rios maiores. Assim, esse trabalho objetivou investigar a distribuição de C e N e outras variáveis físico-químicas nos principais rios localizados na Bacia do Alto Paraíba do Sul: o Rio Paraíba do Sul (RPS) e seus formadores, os rios Paraibuna (RPB) e Paraitinga (RPT), além de investigar a composição química de pequenos rios localizados nas áreas preservadas da Mata Atlântica, comparando-os com os rios de 3ª ordem, e também verificar como a conversão de floresta a pastagem afeta a distribuição de carbono e nitrogênio nesses riachos. Foram realizadas coletas mensais de água durante fevereiro de 2012 a janeiro de 2013, onde foram verificados os valores de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura, além da determinação das concentrações de nitrogênio dissolvido total, nitrogênio inorgânico dissolvido, nitrogênio orgânico dissolvido, nitrato, amônio, carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido. Foi amostrado, também o material particulado em suspensão nos rios de 3ª ordem e o sedimento de fundo em alguns desses rios, onde foram realizadas análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, conteúdos de C e N e relação C:N. Quase a totalidade das amostras de amônio apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção. Os resultados encontrados mostram diferenças estatísticas entre o rio Paraibuna e os rios Paraitinga e Paraíba do Sul, no que se refere aos valores de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, temperatura, nitrato, nitrogênio dissolvido total e carbono inorgânico dissolvido. Esses rios apresentaram valores de nitrato, nitrogênio inorgânico, nitrogênio orgânico, nitrogênio dissolvido total, carbono inorgânico dissolvido, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura diferentes dos rios de 1ª ordem. Entre rios de floresta e pastagem as variáveis carbono inorgânico dissolvido, condutividade elétrica e temperatura foram diferentes. Esses resultados sugerem que o rio Paraibuna difere-se dos outros rios de 3ª ordem, provavelmente porque 55% da área total de sua bacia é ocupada por floresta, enquanto os rios Paraitinga e Paraíba do Sul apresentam grande parte de suas bacias ocupada por pastagem, 57% e 42%, respectivamente. Entretanto, esses rios não apresentam características de rios extremamente alterados, como é o caso de outros rios do estado de São Paulo, localizados em áreas urbanas ou de cana-de-açúcar, que são muito mais impactantes que pastagens. Tanto os rios de 3ª ordem quanto os rios de 1ª ordem apresentam pastagens subutilizadas e que não recebem fertilizantes ou insumos, fazendo, dessa maneira, com que os rios de pastagem não apresentem características tão diferentes dos rios de floresta.

Palavras-chave: Mudanças no uso do solo. Mata Atlântica. Bacia Hidrográfica. Pastagem. Floresta. Rios de 1ª ordem. Matéria orgânica particulada. Carbono. Nitrogênio.

ABSTRACT

RAVAGNANI, E.C. **Nitrogen and Carbon dynamics in rivers of the Alto Paraíba do Sul basin, São Paulo State, Brazil**. 2015. 97 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

The Atlantic Forest suffered and continues suffering anthropogenic pressure. Nowadays, it occupies 15% of its original coverage in the state of São Paulo. The Paraíba do Sul River is one of the most important rivers of the Atlantic Forest, located in the most developed region of the country. There is a lack of deeper studies of the structure and functioning of this and other rivers of this forest, as first order rivers, that are extremely important, because they can connect terrestrial environment to larger rivers. Therefore, the present study aimed to investigate the distribution of C and N and other physicochemical variables of the main rivers located at the Alto Paraíba do Sul Basin: the Paraíba do Sul River (RPS) and its formers, the Paraibuna (RPB) and Paraitinga (RPT) rivers, also investigating the chemical composition of small rivers located in preserved areas of Atlantic Forest, comparing them with third order rivers, and also focused on the verification of how the conversion of forest to pasture affects the distribution of carbon and nitrogen in these streams. Monthly samples of water were taken from February 2012 to January 2013, for verification of pH, electrical conductivity, dissolved oxygen and temperature values, plus the determination of total dissolved nitrogen, inorganic dissolved nitrogen, organic dissolved nitrogen, nitrate, ammonium, organic dissolved carbon and inorganic dissolved carbon concentrations. Suspended particulate material of the 3rd order rivers and their bottom sediment were sampled, for determination of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C and N content, besides the C:N ratio. The majority of ammonium samples presented concentrations below detection limit. The results show significant statistical differences between the Paraibuna and the Paraitinga and Paraíba do Sul rivers, concerning the values of electrical conductivity, dissolved oxygen, temperature, nitrate, total dissolved nitrogen and inorganic dissolved carbon. These 3rd order rivers presented nitrate, inorganic nitrogen, organic nitrogen, total dissolved nitrogen and dissolved inorganic carbon concentrations, plus pH, electrical conductivity, dissolved oxygen and temperature values different from 1st order rivers. Among the forest and pasture rivers the dissolved inorganic carbon concentration, electrical conductivity and temperature values were different. The results suggest that the Paraibuna River differs from the other two 3rd order rivers, probably because 55% of its total basin area is covered with forest, while the Paraitinga and Paraíba do Sul rivers present a great part of their basin area occupied with pastures, 57% and 42%, respectively. Nevertheless, these rivers did not present characteristics of extremely altered rivers, which is the reality of other rivers of the State of São Paulo, located in urban or sugar cane crop areas, which can cause much more impacts to rivers than pasture. The 3rd and 1st order rivers present sub utilized pasture that do not receive fertilizers, thereby, being the probable cause why pasture rivers are not so different from the forest rivers.

Keywords: Land use changes. Atlantic Forest. Watershed. Pasture. Forest. First order rivers. Particulate organic matter. Carbon. Nitrogen.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 Objetivos.....	20
2.1 Hipóteses.....	20
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 Ciclagem do nitrogênio (N) no ambiente aquático.....	21
3.2 Ciclagem do carbono (C) no ambiente aquático.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Área de Estudo.....	27
4.1.1 Principais rios da bacia do Alto Paraíba do Sul.....	27
4.1.2 Rios de primeira ordem (Floresta e Pastagem) e nascentes.....	29
4.2 Caracterizações do solo na região do Núcleo Santa Virgínia.....	33
4.3 Precipitação e temperatura nas áreas estudadas	34
4.4 Vazões dos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul	35
4.5 Mapeamento e caracterização do uso do solo.....	36
4.6 Amostragens e métodos analíticos	37
4.6.1 Parâmetros abióticos.....	37
4.6.2 Carbono Dissolvido.....	37
4.6.3 Nitrogênio Dissolvido.....	38
4.6.4 Material particulado em suspensão (MPS).....	39
4.6.5 Sedimento de fundo	40
4.6.6 Análises isotópicas.....	41
4.7 Análises estatísticas.....	41
5 RESULTADOS.....	43
5.1 Caracterização do uso do solo através dos mapas.....	43
5.2 Sedimento de fundo	46
5.3 Comparações entre os rios de terceira ordem: Rio Paraíba do Sul, Rio Paraitinga e Rio Paraibuna.....	49
5.3.1 Material particulado em suspensão (MPS).....	49

5.3.2 Parâmetros físico-químicos dos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul	53
5.4 Variação dos parâmetros físicos entre os rios de 1ª e 3ª ordens	57
5.5 Variação dos parâmetros físico-químicos entre os riachos florestados e riachos em pastagem.....	62
5.6 Comparação entre rios de 1ª ordem e as nascentes localizadas no PESM	66
6 DISCUSSÕES	70
7 CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

A Mata Atlântica *strictu sensu* (Sistema Nacional de Classificação da Vegetação Brasileira (IBGE), localizada ao longo de quase toda a costa brasileira, é tida como uma das mais antigas formações florestais tropicais do planeta e, seguramente, a mais antiga do nosso país, além de ser considerada por entidades nacionais e internacionais como um dos biomas prioritários para execução de políticas de conservação, e um “hotspot” para a conservação da biodiversidade (MYERS et al., 2000). No século XVI, quando do descobrimento do Brasil, a Mata Atlântica era a segunda maior formação florestal tropical da América do Sul, estendendo-se desde o paralelo 5°S até 32°S, por toda a costa Nordeste, Sudeste e Sul do Brasil (COSTA, 1997). Apresenta ampla distribuição geográfica (graças à umidade trazida pelo Oceano Atlântico), que, aliada aos diferentes tipos de solo e diversas formações montanhosas aí encontradas (algumas próximas dos 3 mil metros de altitude), lhe confere, em toda sua extensão, diferentes condições de temperatura, insolação e nichos específicos, que fazem dela uma das florestas de maior diversidade biológica de todo o planeta (COSTA, 1997).

Todos seus atributos foram insuficientes para evitar seu desmatamento quase total, principalmente para obtenção de madeira, lenha, carvão vegetal, assim como para ceder espaço para a agropecuária e centros urbanos (MORELLATO et al., 2000). Historicamente, sua degradação ocorreu desde o descobrimento do país (BUENO, 2006; DEAN, 1996), sendo a primeira extração realizada a do pau-brasil (COSTA, 1997), e de outras madeiras nobres (ROCHA; FELDMAN, 2006). Desde então, outros ciclos econômicos se desenvolveram em suas terras, como o da cana-de-açúcar, no Nordeste, além do café e a industrialização e seu processo de aglutinação de gente (COSTA, 1997; ROCHA; FELDMAN, 2006). De tal forma foi a pressão sobre essa mata que dos 148.194.368 ha do território brasileiro originalmente ocupados por Mata Atlântica (MYERS et al., 2000; RIBEIRO et al., 2009), restam apenas 11,73% (16.377.472 ha) (RIBEIRO et al., 2009). No estado de SP, a ocupação original era de 16.918.918 ha (68% da área total do estado) e, segundo dados do relatório da Fundação SOS Mata Atlântica, publicado em 2010, os atuais remanescentes ocupam 2.535.046 ha, ou seja, apenas 15% da cobertura original, e se situam, principalmente, nas regiões serranas, onde as ações antrópicas não foram atuantes por serem impróprias para a prática agrícola (CETESB, 2006, 2007; IPT, 2000, 2001), e nos limites do Parque Estadual da Serra do Mar (PESM),

criado em 1977 pelo Governador Paulo Egydio Martins, incorporando várias Reservas Florestais existentes ao longo dessa serra (SÃO PAULO, 2009), e que é, até hoje, a mais ampla área protegida do bioma Mata Atlântica, com 300.000 ha e cerca de 300 km de extensão (COSTA, 1997).

Infelizmente, a maioria desses remanescentes encontra-se próximos a grandes centros urbanos. Sabe-se que 61% da população brasileira está concentrada em regiões de domínio da Mata Atlântica, o que resulta em grande pressão sobre a biodiversidade e os recursos hídricos do bioma, que já enfrenta em diversas regiões problemas de crise hídrica, associado à escassez, ao desperdício, à má utilização da água, ao desmatamento e à poluição (<http://www.ibflorestas.org.br/bioma-mataatlantica.html>).

As causas dessa escassez envolvem o aumento do consumo que acompanha o crescimento populacional, o desmatamento e a poluição, associados ao desenvolvimento desordenado das cidades e a impactos das atividades econômicas, além do desperdício e da falta de políticas públicas que estimulem o uso sustentável, a participação da sociedade na gestão dos recursos hídricos e a educação ambiental (<http://www.ibflorestas.org.br/bioma-mata-atlantica.html>).

Dessa maneira, mostra-se a importância da floresta na manutenção da quantidade e qualidade da água potável que abastece mais de 110 milhões de brasileiros em mais de 3 mil municípios (<http://www.ibflorestas.org.br/bioma-mataatlantica.html>).

Em São Paulo, segundo Victor (1977), a Floresta de Mata Atlântica cobria 82% da área do estado e, já havia alcançado 12% da área original, continuando a ser o bioma mais ameaçado do Brasil. Esses remanescentes continuam sofrendo forte pressão antrópica, principalmente no que diz respeito à degradação de rios e córregos, causada principalmente pela perda da vegetação ripária; erosão; poluição química e orgânica; e pelas atividades de extração de areia e represamento (SALIMON; NEGRELLE, 2001; VILLELA et al., 2006; VIEIRA et al., 2008; ANDRADE et al., 2010).

Apesar da sua comprovada importância no que diz respeito à biodiversidade e endemismo (MYERS et al., 2000; MURRAY-SMITH et al., 2009), existe relativamente pouca informação sobre a estrutura e o funcionamento da Mata Atlântica (NAEEM, 2003; VILLELA et al., 2006). Vieira et al. (2008) destacaram que para se basear ações de conservação, manejo e restauração desse ecossistema em informações científicas fortemente consolidadas, é urgentemente necessário que mais pesquisas sejam realizadas. Além disso, os autores afirmaram que essas pesquisas devem focar no entendimento dos mecanismos que

regulam a biodiversidade e os processos que controlam a estrutura e o funcionamento dessas florestas, principalmente no que diz respeito à ciclagem do carbono (C) e nitrogênio (N).

Considerando a interdependência dos processos hidrológicos e biogeoquímicos nas bacias de drenagem (DEPETRIS et al., 2005; KENNEN et al., 2008; McGRODDY; BAISDEN; HEDIN, 2008; MULHOLAND, 2004; NEILL et al., 2006; OCAMPO et al., 2006; VINK et al., 2007; WEIB; MATOUSKOVA; MATSCHULLAT, 2008), a química das águas dos rios, assim como as exportações fluviais de nutrientes, tem sido amplamente empregada para inferir a respeito da ciclagem natural do carbono e do nitrogênio (GOLLER et al., 2006; LITTLE et al., 2008; McGRODDY; BAISDEN; HEDIN, 2008; PERAKIS; HEDIN, 2002; SAUNDERS; McCLAIN; LLERENA, 2006; VINK et al., 2007;).

As bacias hidrográficas desempenham papel importante nos ciclos biogeoquímicos de elementos ecologicamente importantes, como o carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, pois a química da água e o transporte dos nutrientes nos rios são determinados pelas interações entre os processos hidrológicos e biogeoquímicos que ocorrem na bacia e no canal de água (BLUTH; KUMP, 1994; GALLOWAY et al., 2003; HARRIS, 2001; NEAL et al., 2006; PETERSON et al., 2001; TURGEON; COURCHESNE, 2008; VINK et al., 2007;). Esses processos são influenciados pelas condições climáticas, e pelos processos que ocorrem dentro do rio, bem como por uma variedade de características da bacia hidrográfica, como a geologia, geomorfologia, propriedades do solo, cobertura do solo, e também por alguns fatores antropogênicos, como as mudanças no uso do solo (BLUTH; KUMP, 1994; MARKICH; BROWN, 1998; NEAL et al., 2006; TURGEON; COURCHESNE, 2008; VINK et al., 2007). Quaisquer alterações que ocorram na ciclagem dos nutrientes supracitados podem gerar modificações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas terrestres e aquáticos.

As atividades humanas tais como as práticas agrícolas e os processos associados à urbanização e à industrialização, têm modificado os ciclos biogeoquímicos em escala regional e global, sendo que as mais notáveis dessas mudanças têm sido as alterações nos ciclos do carbono e do nitrogênio (ASNER et al., 1997; DOWNING et al., 1999; FILOSO et al., 2006; GALLOWAY, 1998; GRACE, 2004; HEDIN et al., 1995; MOSIER et al., 2002; SOLOMON et al., 2007; VINK et al., 2007; VITOUSEK, 1994; VITOUSEK et al., 1997). Já se sabe muito bem que o ciclo do C em rios, por exemplo, é afetado pelos processos que ocorrem tanto no rio, quanto em toda a bacia (CARPENTER et al., 1998; GERGEL et al., 2002; RAYMOND; COLE, 2003). Ou seja, as mudanças antrópicas no uso do solo promovem alterações nas

características físicas, químicas e biológicas dos rios (BALLESTER et al. 1999; CARACO; COLE, 1999; CARPENTER et al., 1998; JOHNSON et al. 2001; PAN et al. 1999).

Muitos estudos já mostraram que o uso e ocupação do solo têm forte influência na química dos rios (ALLAN et al., 1997; HOWARTH et al., 1996; HUNSAKER; LEVINE, 1995; PEIERLS et al., 1991; PUCKETT, 1995). Por exemplo, Jordan et al. (1997) encontraram uma boa correlação entre as concentrações de nitrato e nitrogênio total e a porcentagem de cultivares agrícolas em uma bacia estudada na Baía de Chesapeake.

Um dos principais rios da Mata Atlântica, o rio Paraíba do Sul (RPS), tem sofrido intensas mudanças e degradações ambientais, especialmente devido à poluição industrial, esgoto e lixo doméstico, resíduos agrícolas, represamentos para abastecimento de água e geração de energia elétrica, extração de areia e desmatamento em sua cabeceira e ao longo de sua vegetação ripária. Como resultado dessa degradação ambiental, é necessário aumentar a quantidade de estudos focados na dinâmica dos elementos que podem afetar a qualidade dos recursos hídricos, bem como os ciclos do carbono e nitrogênio (COSTA, 1994).

A falta de investigações aprofundadas sobre a estruturação e o funcionamento dos rios não ocorre apenas com a bacia do Paraíba do Sul, mas com todas as bacias da Mata Atlântica (NAEEM, 2003; VILLELA et al., 2006). Vieira et al. (2008) enfatizaram a necessidade de ações de conservação, gestão e restauração dessa floresta que se baseiem em informações científicas consolidadas, o que leva à urgente necessidade de mais pesquisas nessa área. Ainda segundo esses autores, essas pesquisas deveriam focar no entendimento dos mecanismos que regulam a biodiversidade e nos processos que controlam a estrutura e o funcionamento dessas florestas, especialmente naqueles relacionados à ciclagem do carbono (C) e nitrogênio (N).

Além disso, estudos em rios de 1ª ordem são extremamente necessários, considerando que estes são importantes elementos hidrológicos e biogeoquímicos na paisagem, pois conseguem conectar o ambiente terrestre com os rios maiores (THOMAS et al., 2004). Nos riachos de cabeceira as concentrações de material dissolvido e particulado refletem os efeitos combinados do material que chega à bacia e o processamento desse material, que ocorre no canal do rio (McCLAIN; ELSENBEER, 2001; MEYER; LIKENS, 1979; MINSHALL et al., 1985). Grande parte do aporte de nutrientes e matéria orgânica dos ecossistemas terrestres aos aquáticos ocorre via pequenos rios (VANNOTE et al., 1980). Alguns trabalhos sugerem que os rios menores possuem uma grande razão entre a área de superfície e volume e conseguem transformar os nutrientes mais rapidamente que os rios maiores (ALEXANDER et al., 2000; PETERSON et al., 2001; WOLLHEIM et al., 2001). Mudanças no uso e ocupação do solo

pode alterar a dinâmica dos nutrientes em rios de 1ª ordem, além de causar mudanças na estrutura física desses rios, como o aumento de entrada de luz (HILL et al., 1995).

Entretanto, grande parte desses estudos e do que se conhece atualmente sobre as dinâmicas dos nutrientes nos ecossistemas terrestres e aquáticos vem sendo obtido de estudos realizados nas regiões temperadas, principalmente em áreas biogeoquimicamente alteradas (HEDIN et al., 1995; PERAKIS; HEDIN, 2002; VITOUSEK et al., 1997). Entretanto, estudos em bacias hidrográficas preservadas ou que tenham sofrido perturbações mínimas, que são áreas cada vez mais raras, são importantíssimos, pois fornecem informações básicas sobre os padrões naturais da ciclagem dos nutrientes, servindo como comparação aos resultados de ciclagem encontrados em bacias alteradas (ANDRADE et al., 2010; GOLLER et al., 2006; HEDIN et al. 1995; LEWIS et al., 1999; PERAKIS; HEDIN, 2002). Da mesma maneira, estudos relacionando as condições dos rios e o uso e ocupação do solo em bacias tropicais são importantes, dado que a grandeza do potencial dos fluxos dos elementos dos ecossistemas terrestres até os rios, oceanos e atmosfera não é bem representada na literatura (ANDRADE et al., 2010; DOWNING et al., 1999; GOLLER et al., 2006; LEWIS et al., 1999; McDOWELL; ASBURY, 1994; OMETTO et al., 2000). Segundo Ometto et al., 2000, algumas das diferenças entre estudos feitos em bacias temperadas e em bacias tropicais, à época da publicação, se deviam ao menor uso de fertilizante em países em desenvolvimento em comparação aos países desenvolvidos e as práticas de manejo também eram diferentes entre países desenvolvidos da zona temperada e países em desenvolvimento na zona tropical.

Dessa maneira, esse trabalho teve como objetivo investigar a distribuição de C e N e outras variáveis físico-químicas nos principais rios localizados na Bacia do Alto Paraíba do Sul: o Rio Paraíba do Sul (RPS) e seus formadores, os rios Paraibuna (RPB) e Paraitinga (RPT), além de investigar a composição química de pequenos rios localizados nas áreas preservadas da Mata Atlântica e compará-los com os rios de 3ª ordem (Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul) mencionados acima, e também verificar como mudanças no uso do solo (conversão de floresta a pastagem) afetam a distribuição de carbono e nitrogênio nesses riachos.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivos:

- i. Avaliar a distribuição de C e N e outras variáveis físico-químicas nos principais rios localizados na Bacia do Alto Paraíba do Sul: o rio que dá nome à bacia, Rio Paraíba do Sul (RPS) e seus formadores, os rios Paraibuna (RPB) e Paraitinga (RPT), comparando-os entre si;
- ii. Investigar a composição química de pequenos rios localizados nas áreas preservadas da Mata Atlântica e compará-los com os rios de 3ª ordem mencionados acima;
- iii. Investigar, também, como as mudanças no uso do solo (conversão de floresta a pastagem, comum na região) afetam a distribuição de carbono e nitrogênio nesses riachos.

2.1 Hipóteses

- Os rios de 3ª ordem, por sofrerem maior pressão antrópica que os rios de 1ª ordem, apresentam as maiores concentrações de N, em função do maior aporte de N ao sistema (JORDAN; WELLER, 1996; JUSTIC et al., 1995; TURNER; RABALAIS, 1994);
- Dentre os rios de 3ª ordem, o rio Paraibuna apresentará menor concentração de N, uma vez que drena áreas mais preservadas com menor impacto antrópico;
- Dentre os rios de 1ª ordem, as maiores concentrações de N são encontradas nos rios da pastagem e as menores concentrações nos rios de floresta (JORDAN; WELLER, 1996; JUSTIC et al., 1995; PEKÁROVÁ; PEKÁR, 1996; TURNER; RABALAIS, 1994) devido ao uso de fertilizantes inorgânicos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ciclagem do nitrogênio (N) no ambiente aquático

O nitrogênio (N) tem papel importantíssimo nos processos ecológicos terrestres e aquáticos, pois é essencial para todos os organismos, além de ser considerado limitante à produtividade dos ecossistemas aquáticos (VITOUSEK et al., 1997; DODDS et al., 2000; LITTLE et al., 2008).

Não há dúvidas de que o aporte de N nos ecossistemas terrestres e aquáticos vem aumentando em todo o planeta, desde o século passado, como resultado das atividades antrópicas como uso de fertilizantes, fixação de N por espécies leguminosas, lançamento de esgoto humano e animal e a queima de combustíveis fósseis (VITOUSEK et al., 1997, GALLOWAY & COWLING, 2002; RABALAIS, 2002). As entradas de N reativo (Nr) aos ecossistemas terrestres aumentaram em 20 vezes desde 1860 (GALLOWAY & COWLING, 2002), e todo esse N antrópico está acumulando nos reservatórios ambientais e alterando muitos processos ecológicos (VITOUSEK et al., 1997, GALLOWAY & COWLING, 2002; RABALAIS, 2002). Os rios têm importante papel no transporte desses nutrientes a jusante, até os estuários ou bem próximo à costa, onde os efeitos desse enriquecimento em N já são bem conhecidos (RABALAIS, 2002). Esse fato mostra a necessidade de mais informação quantitativa no que diz respeito à ciclagem de N nos riachos, a fim de entender como o N que está sendo transportado pelo riacho afetará os rios, lagos e estuários onde esse nutriente poderá limitar a produtividade primária (ELSER et al., 1990; HOPKINSON et al., 1995).

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio no ecossistema pode ser dividido em duas partes: interno que consiste nos processos que convertem o nitrogênio de uma forma química para outra e/ou o transferem entre os diferentes compartimentos de um ecossistema; e externo que inclui os processos que adicionam ou removem nitrogênio do ecossistema (CAMPOS, 2009).

O reservatório primário do nitrogênio é a atmosfera, constituindo, aproximadamente, 78% do ar. Ele pode passar para os ecossistemas terrestres através de deposição seca, deposição úmida ou fixação (maior parte), além de pequenas quantidades de nitrogênio que podem ser fixadas por relâmpagos ou por máquinas de combustão (VITOUSEK et al., 2002). Somente alguns poucos microrganismos, simbioses e de vida livre, são capazes de fixar o gás

nitrogênio em compostos inorgânicos, os quais podem ser usados por plantas na síntese de aminoácidos e outros compostos nitrogenados (RAVEN et al., 1996).

Na matéria orgânica do solo o nitrogênio encontra-se na forma de proteínas, aminoácidos, ácidos nucléicos e nucleotídeos. Essas substâncias são quebradas em compostos simples por bactérias saprófitas e fungos do solo que os incorporam, liberando o que estiver em excesso na forma de íons amônio (amonificação). A amônia (ou íons amônio) pode ficar adsorvida nos minerais de argila do solo ou ser oxidada a nitrito que é, então, oxidado a nitrato (nitrificação) por bactérias quimiossintetizantes (Nitrosomonas e Nitrobacter, respectivamente) (RAVEN et al., 1996). Os dois processos, amonificação e nitrificação, constituem o processo denominado mineralização. Por fim, a atividade microbiana da mineralização pode ser influenciada principalmente pela quantidade de água (BRADY; WEIL, 2002) e pelo pH do solo (MALAVOLTA; KLIEMANN, 1985).

O nitrogênio pode deixar o ecossistema através da remoção de plantas; pelo processo de erosão que pode acontecer nos solos (perda da camada superficial do solo); pela perda da cobertura vegetal por ocorrência de fogo; pela volatilização do amônio do solo ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$); pela lixiviação do nitrito e do nitrato; e pela redução do nitrato por vários microrganismos do solo às formas voláteis de nitrogênio (N_2 e N_2O), que retornam à atmosfera (desnitrificação) (RAVEN et al., 1996).

Alguns estudos já conduzidos em ecossistemas aquáticos (ABER et al., 1998; CHRISTOPHER et al., 2008; DODDS et al., 2000; PETERSON et al., 2001; VITOUSEK et al., 1997) sugerem, também, a importância de estudos em pequenas bacias, com o objetivo de auxiliar no entendimento dos processos biogeoquímicos que governam as formas e os fluxos de nitrogênio.

Rios de cabeceira carregam água e nutrientes para rios maiores e, apesar de suas dimensões relativamente pequenas, desempenham papel inversamente proporcional na ciclagem de N na paisagem (PETERSON et al., 2001). Pequenos riachos (largura máxima de 10 metros) representam, na maioria das vezes, até 85% do comprimento do rio dentro de uma rede de drenagem (NAIMAN, 1983; HORTON, 1945), e recebem grande parte da água e dos nutrientes dissolvidos dos ecossistemas terrestres adjacentes (PETERSON et al., 2001). Alguns estudos monitoraram intensivamente o N presente em pequenos riachos (BORMANN et al., 1968; NADELHOFFER et al., 1999; LIKENS et al., 1970; LOVETT et al., 2000), e os dados de transporte de N nos rios sugerem que os riachos e os menores rios são mais efetivos

no processamento e retenção de N em grandes bacias (ALEXANDER et al., 2000). Peterson et al. (2001) afirmam que os rios de 1ª ordem, ou de cabeceira, conseguem reter e transformar importantes quantidades de N inorgânico, sendo essa quantia, frequentemente, maior que 50% das entradas pela sua bacia. É provável que as entradas de N inorgânico para os riachos de cabeceira, em quantidades baixas ou moderadas, sejam removidas ou transformadas dentro de minutos ou horas, após algumas dezenas ou centenas de metros. Já nos rios maiores, o tempo e a distância aumentarão proporcionalmente à profundidade (ALEXANDER et al., 2000; STREAM SOLUTE WORKSHOP, 1990) ou vazão (WOLLHEIM et al., 2001). Durante todo o trajeto a partir das terras mais altas até os oceanos, através da rede de drenagem dos rios, grande parte do N inorgânico que entrou nos rios de cabeceira passará por múltiplos ciclos de absorção, estocagem e regeneração (WEBSTER; PATTEN, 1979; NEWBOLD et al., 1981). Ciclos repetidos de nitrificação, absorção de N no fundo do rio, e regeneração estabelecem o cenário de remoção do NO_3^- via nitrificação e de produção de N_2O durante as transformações redox que ocorrem durante os processos de nitrificação e desnitrificação (SEITZINGER; KROEZE, 1998).

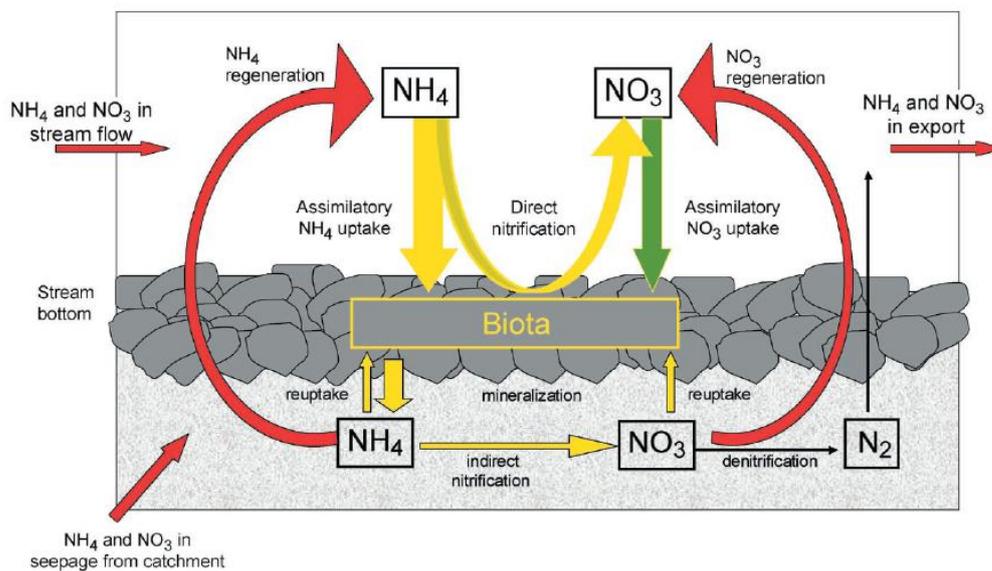


Figura 1 - Modelo conceitual das dinâmicas do NID nos ecossistemas de rios de 1ª ordem. NH_4^+ e NO_3^- entram via fluxo do rio e infiltração lateral. A remoção do NH_4^+ se deve à absorção pelos produtores primários, bactérias e fungos, além da nitrificação direta. Nitrificação indireta é a conversão do NH_4^+ mineralizado da matéria orgânica a NO_3^- . A remoção de NO_3^- , primeiramente, via assimilação pela biota e por desnitrificação, no fundo do canal. A regeneração de refere à liberação de NH_4^+ e NO_3^- do fundo de volta à coluna d'água e é o resultado de vários processos que interagem entre si, como a mineralização, nitrificação indireta, desnitrificação, e a reabsorção por organismos. O NO_3^- e o NH_4^+ que permanecem na água são, então, exportados a jusante (extraído de Peterson et al., 2001)

Conforme aumentam as entradas de N no rio, a capacidade efetiva dos rios de reter e transformar esse nitrogênio que entra será diminuída (WOLLHEIM et al., 2001) e o N inorgânico será transportado por maiores distâncias, com consequentes aumentos na eutrofização de rios, lagos e estuários. Os rios de menor tamanho podem ser os mais importantes no sentido de regularização da química da água em grandes drenagens porque sua maior razão superfície-volume favorece a rápida absorção e processamento do N. Mesmo assim, esses pequenos riachos encontram-se ameaçados por sua vulnerabilidade às perturbações humanas, tais como desvios, canalizações, e total eliminação em ambientes urbanos e rurais (MEYER; WALLACE, 2001). Segundo Peterson et al. (2001), a restauração e a preservação dos ecossistemas onde encontram-se pequenos riachos deveriam ser foco central das estratégias de manejo ambiental, a fim de assegurar o máximo processamento do N que entra na bacia, que por sua vez melhorará a qualidade da água que chega aos lagos, estuários e oceanos.

Segundo Meybeck (1982), as formas de nitrogênio normalmente encontradas nas amostras de água de rio são: N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+ , nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), e nitrogênio orgânico particulado (NOP). O nitrogênio inorgânico dissolvido, NID, refere-se à soma de N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+ . O nitrogênio dissolvido total, NDT, refere-se a todas as formas, e o chamado Nitrogênio Kjeldhal, N_K , à soma de $\text{NOD} + \text{NH}_4^+$.

Ainda segundo esse autor, as formas de nitrogênio incluem o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), nitrogênio inorgânico dissolvido ($\text{NID} = \text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$), e nitrogênio orgânico particulado. As concentrações encontradas em ecossistemas naturais são muito baixas: $\text{NID} = 120 \mu\text{g.L}^{-1}$, dos quais apenas 15% encontram-se na forma de amônio, e 1% na forma de nitrito. Estudos considerando o NOD não são tão frequentes quanto estudos referentes ao NID; estima-se que a concentração média encontrada nos rios do mundo todo seja de $260 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Meybeck (1982) relata, ainda, que considerando os maiores rios não poluídos no mundo todo, os níveis de NO_3^- aí encontrados podem variar enormemente, entre $16 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $240 \mu\text{g.L}^{-1}$, e relaciona essa variação com as transformações que o N reativo sofre nos rios. O mesmo autor afirma que a variabilidade natural do NDT tende a ser muito menor, apresentando valores maiores em regiões mais poluídas, e menores concentrações em bacias menores, que tendem a apresentar condições de melhor preservação. Ainda segundo esse estudo, os valores de amônio em rios não poluídos variaram entre 7 a $40 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A relação C:N na matéria particulada nos rios é muito constante, entre 8 e 10. Essa razão é muito similar aos valores encontrados nas camadas superficiais do solo (10 de acordo

com Bowen (1979); e de 8 a 12 nos horizontes B₂ e A₁, de acordo com Stevenson (1972)), que são, provavelmente, a principal fonte de detritos orgânicos em rios, embora a produção interna de matéria orgânica seja conhecida em alguns rios (MEYBECK, 1982).

3.2 Ciclagem do carbono (C) no ambiente aquático

As formas de C encontradas em ecossistemas aquáticos são o carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico particulado (COP), e carbono orgânico total (COT), que se refere à soma das formas anteriormente citadas. Além dessas, temos o carbono inorgânico dissolvido (CID), que é a soma de HCO_3^- e CO_3^{2-} , e, por fim, o carbono inorgânico particulado (CIP), que corresponde a detritos de minerais carbonatados (MEYBECK, 1982).

O carbono desempenha importante papel nos ciclos biogeoquímicos dos ecossistemas terrestres e aquáticos, uma vez que está intimamente relacionado ao fluxo de energia e à ciclagem de matéria (ANDRADE, 2008).

No ambiente aquático, o carbono está presente em diversas formas, dentre as quais se destacam: carbono orgânico particulado (COP); carbono orgânico dissolvido (COD); e carbono inorgânico dissolvido (CID) (EATHERALL et al., 1998; HOPE et al., 1994).

Segundo os resultados encontrados por Meybeck, 1982, a concentração de carbono inorgânico dissolvido (CID) nas águas de rios não poluídos de todo o mundo gira em torno de 1 a 20 mg.L^{-1} . O valor mediano é de 5 mg.L^{-1} .

Segundo o mesmo autor, no caso do carbono orgânico dissolvido (C-COD), a concentração média encontrada em rios do mundo todo é de 5 mg.L^{-1} . Esse valor é dependente de algumas condições ambientais, dentre elas as variações geográficas. Por exemplo, em regiões de tundras, os rios ali encontrados apresentam concentrações relativamente maiores (10 mg.L^{-1}) que aqueles localizados nos trópicos (6 mg.L^{-1}) e nas zonas temperadas (3 mg.L^{-1}), enquanto que valores ainda menores (alguns mg.L^{-1}) podem ser encontrados em rios situados nas regiões montanhosas dos Alpes Franceses. Os maiores valores de COD em áreas naturais (~25 mg.L^{-1}) foram observados em rios que drenam pântanos ou regiões de solos pobremente drenados (MEYBECK, 1982).

Com relação ao carbono orgânico total, Meybeck (1982) mostra que, geralmente, são encontradas concentrações entre 2 e 30 mg.L^{-1} com um valor mediano de 10 mg.L^{-1} .

Já com relação ao carbono orgânico particulado (COP), o autor afirma que este se relaciona inversamente ao material suspenso no rio, $C_{\text{suspensão}}$, e varia de 0,5 a 40% da matéria suspensa total (média de 1%). Entretanto, a maioria dos rios carrega material em suspensão mais rico em carbono orgânico (entre 1,6 e 6%). A razão COD/COT (COT = carbono orgânico total) é altamente variável, variando de 10 a 90% e esse valor decresce com $C_{\text{suspensão}}$. O COT transportado pelos rios se refere apenas a 1 ou 2% da produção primária líquida do ecossistema terrestre para qualquer tipo de ambiente (MEYBECK, 1982).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

4.1.1 Principais rios da bacia do Alto Paraíba do Sul

Sete das nove grandes bacias hidrográficas do Brasil, alimentadas pelos rios São Francisco, Paraíba do Sul, Doce, Ribeira de Iguape e Paraná, estão inseridas, pelo menos parcialmente, na Mata Atlântica.

Inserido na bacia do Rio Paraíba do Sul, encontra-se o rio de mesmo nome, rio Paraíba do Sul, formado pelos rios Paraibuna e Paraitinga, na altura do município de Paraibuna, Estado de São Paulo (Figura 2). Este rio está localizado entre as coordenadas 20°26' e 23°38' S e 41° e 46°39' O, estando totalmente inserido na região sudeste do Brasil. Sua bacia de drenagem está bem próxima das regiões mais industrializadas do país, os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro (KRÜGER et al., 2006). Esse rio tem 1145 km de extensão e drena uma área de 55.400 km² (DNAEE, 1983; ROSSO et al., 1991).

Esses rios foram estudados durante todo um ano hidrológico, a fim de comparar a distribuição e a composição das formas dissolvidas e particuladas de carbono e nitrogênio sendo transportados nesses rios.

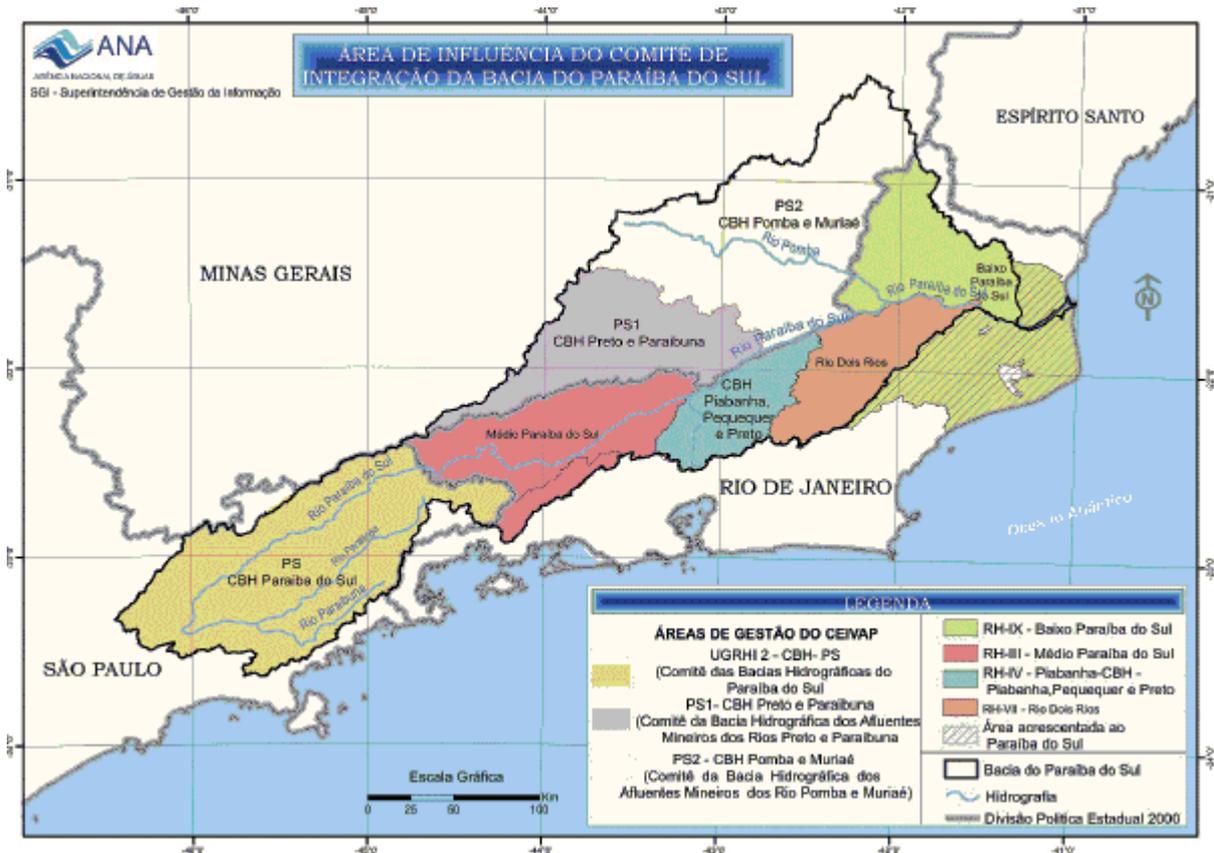


Figura 2 - Localização da bacia do Alto Paraíba do Sul nos estados de São Paulo (seção colorida), Minas Gerais e Rio de Janeiro

Foram escolhidos pontos de amostragem no rio Paraíba do Sul (RPS; 23°20'39" S; 45°58'56" W), e em seus formadores, os rios Paraíba (23°42'07" S; 45°28'53" W) e Paraitinga (RPT; 23°14'15" S; 45°18'20" W) (Figura3). No rio Paraíba, as amostragens foram realizadas em dois pontos distintos (RPB1 e RPB3).



Figura 3 - Pontos de amostragem de água nos rios Paraibuna (A), Paraitinga (B) e Paraíba do Sul (C)

4.1.2 Rios de primeira ordem (Floresta e Pastagem) e nascentes

Outros pontos de amostragem, em rios de primeira ordem, foram escolhidos próximos aos rios maiores acima citados. Esses pontos foram classificados de acordo com o uso da terra predominante, em “Floresta” (Figura 4) ou “Pastagem” (Figura 6).



Figura 4 - Pontos de amostragem de água nos rios localizados nas áreas de preservação florestal do Núcleo Santa Virgínia, Parque Estadual da Serra do Mar, em São Luiz do Paraitinga, Estado de São Paulo

Os rios classificados como “Floresta” (Figura 4) localizavam-se nas áreas florestais do Núcleo Santa Virgínia, que faz parte do Parque Estadual da Serra do Mar (PESM). Os pontos de amostragens foram denominados F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8 e F9 (Figura 5).

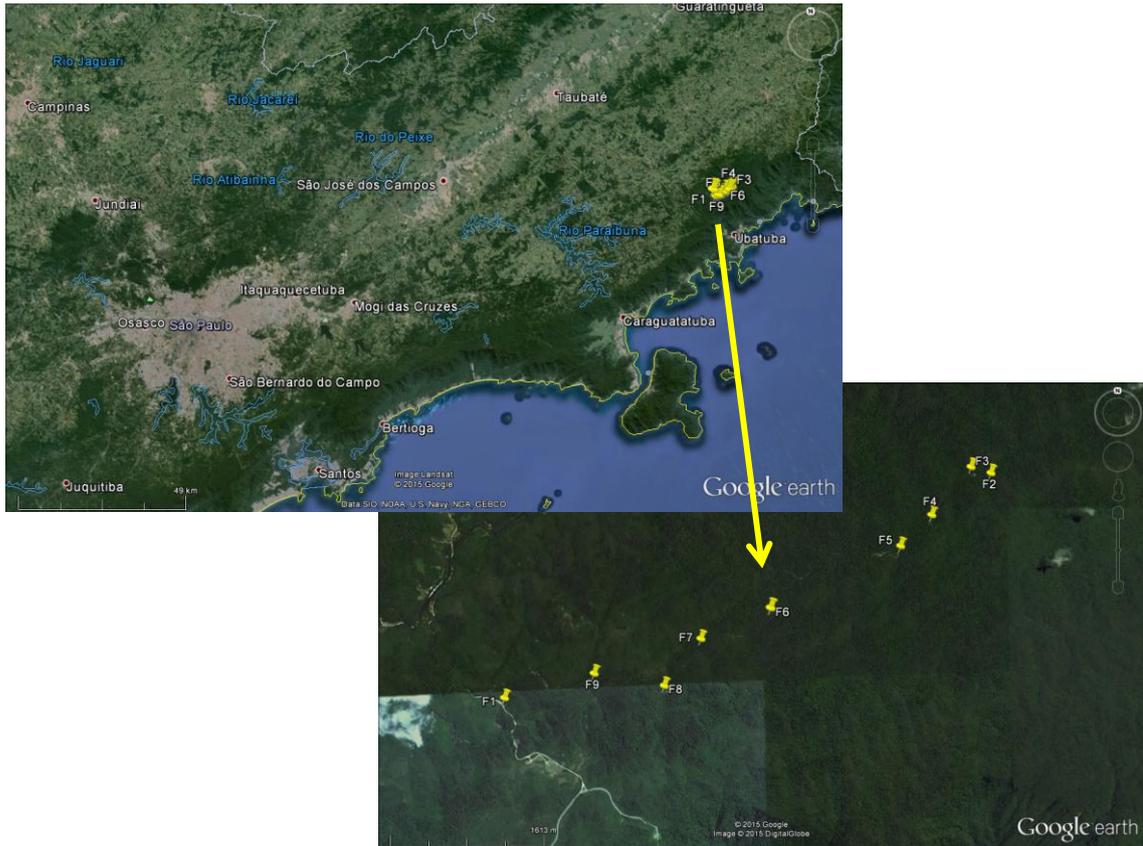


Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem situados em áreas com cobertura do solo predominantemente florestal

Para verificar se a dinâmica dos nutrientes (C e N) foi alterada após a conversão de floresta a pastagem, alguns pontos de amostragem de água em rios de primeira ordem com pastagem em seu entorno foram selecionados para complementar o estudo (Figura 6).



Figura 6 - Pontos de amostragem de água nos rios localizados nas áreas de pastagem, no município de Natividade da Serra, Estado de São Paulo

Essas áreas se localizavam próximas ao PESM, no município de Natividade da Serra. Esses pontos são P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8 (Figura 7).

A pluviosidade média anual nesse município é de 1800 (mm) (FOLHES; RENÓ; FISCH, 2007). Em relação à temperatura, esta pode atingir valores mínimo e máximo de 3 °C e 26°C, respectivamente, sendo o valor médio de 17°C (SALEMI, 2009). De acordo com o sistema Köppen, o clima é classificado como subtropical (Cfa) apresentando verões quentes e chuvas bem distribuídas durante o ano todo.

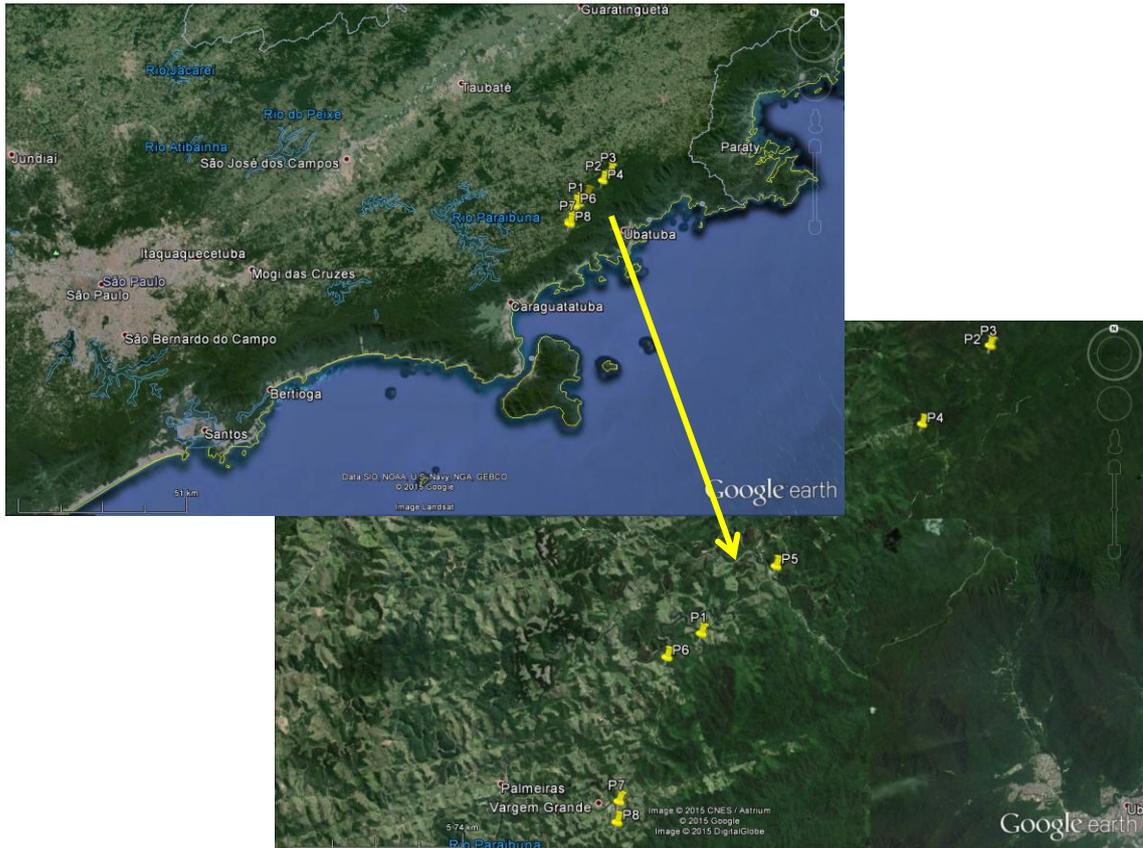


Figura 7 - Localização dos pontos de amostragem situados em áreas com cobertura do solo com predomínio de pastagem

Salemi (2009) estudou um riacho próximo aos rios de pastagem aqui estudados. Através de entrevista com os proprietários e moradores dessas áreas de pastagem, o autor obteve o histórico de uso da terra na região, desde 1963. Neste ano, a cobertura do solo, que usualmente era florestal, passou a ser dominado pelo cultivo de espécies frutíferas (laranja e limão) e à plantação de milho e outras culturas. Todo o trabalho de preparo do solo era manual, ocorrendo por meio do corte e da queima da floresta, seguindo o padrão relatado por Dean (1996). A partir de 1968, a pastagem começou a dominar o uso da terra na região, restando porcas árvores frutíferas. A espécie de gramínea (Poaceae) dominante é a *Brachiaria decumbens* Stapf.

4.2 Caracterizações do Solo na Região do Núcleo Santa Virgínia

Segundo Martins et al. (2015), o solo na região do Núcleo Santa Virgínia é classificado como Cambissolo Háplico Tb distrófico (EMBRAPA, 2006). Ainda segundo os

autores, o solo da região é um solo bastante intemperizado e geologicamente antigo, com predominância de óxidos ao longo do perfil e baixas concentrações de cátions trocáveis. Segundo a autora, todos esses resultados corroboram com o paradigma de que, como outras florestas tropicais luxuriantes, a Mata Atlântica do litoral norte paulista só consegue sobreviver em solos pobres – consequência de seu material de origem – devido a um mecanismo eficiente de ciclagem de nutrientes.

4.3 Precipitação e temperatura nas áreas estudadas

Na região de escarpas e reversos da Serra do Mar, no Planalto de Paraitinga-Paraibuna, onde estão localizados os rios aqui estudados, o relevo apresenta fortes declividades. Conforme a classificação Köppen, o clima regional é tropical temperado, sem estação seca, com precipitação média anual superior a 2.000 mm. A temperatura média anual está em torno de 21°C (SETZER, 1966; TABARELLI; MANTOVANI, 1999).

A Figura 8 mostra a variação na precipitação (mm; acumulada no mês) e na temperatura do ar (°C; média mensal) nas áreas próximas ao Núcleo Santa Virgínia. Nota-se que os meses mais quentes vão de outubro a março, coincidindo com os meses mais chuvosos. O período mais frio e seco vai de abril a setembro. Vale ressaltar que mesmo no período considerado mais seco, há uma neblina constante, o que garante umidade nas áreas. Esses dados foram obtidos com o pesquisador Helber Custódio Freitas, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP).

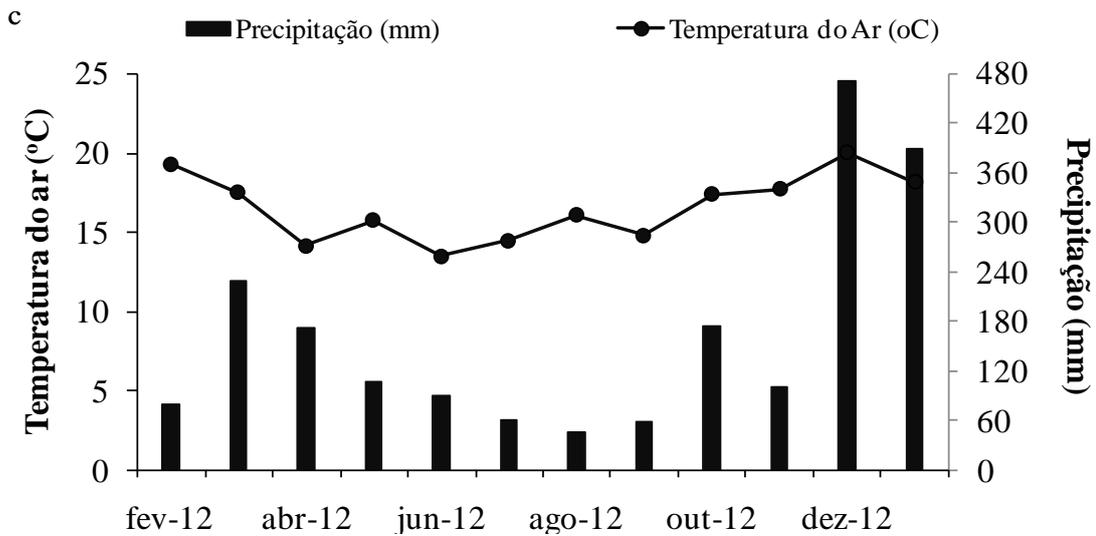


Figura 8 - Valores médios mensais de temperatura do ar (°C) e precipitação (mm) na região dos rios coletados entre os meses de fevereiro de 2012 e janeiro de 2013 (Fonte: IAG/USP)

4.4 Vazões dos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul

As vazões dos rios maiores, Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul foram obtidas através do portal HIDROWEB da Agência Nacional de Águas (ANA, 2001. Acesso em: 26 ago. 2013).

Os valores médios mensais das vazões dos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul estão representadas na Figura 9.

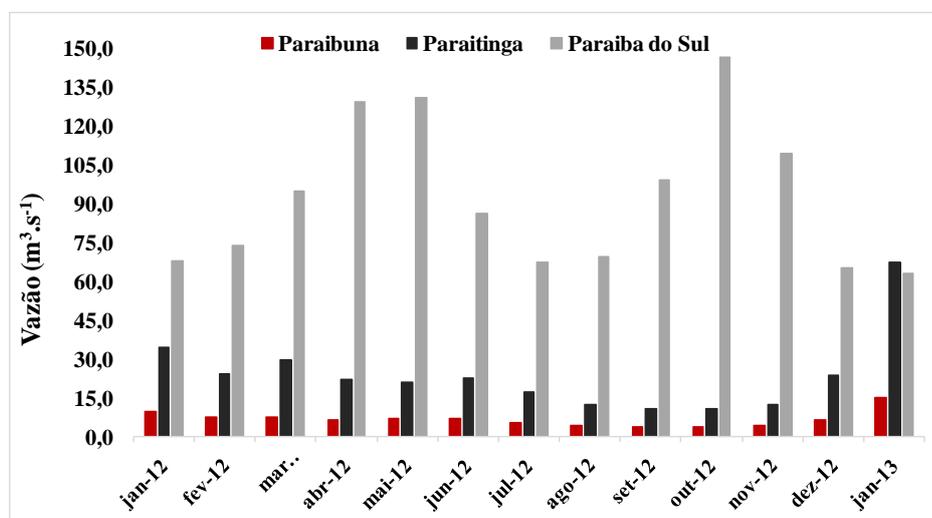


Figura 9 - Valores médios mensais das vazões ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) nos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul (Fonte: ANA, 2001)

4.5 Mapeamento e caracterização do uso do solo

Foi realizado o mapeamento do uso e ocupação do solo de parte da bacia do rio Paraíba do Sul no Laboratório de Hidrologia Florestal da ESALQ/USP, sob supervisão do Prof^o Dr. Silvio Frozini de Barros Ferraz. Nesse mapeamento, considerou-se a área que influencia o ponto onde foram realizadas as coletas, ou seja, onde há a integração dos processos que ocorrem a montante do local de amostragem.

Foram, então, selecionadas cinco classes de uso do solo de interesse como:

- Vegetação nativa (VN): áreas ocupadas por diferentes espécies florestais nativas, sendo considerados, também, os fragmentos florestais em clímax, matas degradadas e áreas em regeneração;
- Plantios comerciais arbóreos (PC): áreas com plantios de Eucaliptos, Pinus e outras espécies que se caracterizam como plantio comercial (ex.: plantios em linha e homogêneos);
- Corpos d'água: são os lagos, rios, represas, açudes com água quando na data da imagem aérea;
- Pastagens (PA): áreas utilizadas pela pecuária e também áreas cobertas por gramíneas;
- Zonas urbanas (ZU): definida como grandes centros urbanos e aglomerados de construções;

O mapa temático de uso e cobertura do solo foi elaborado a partir de imagens Landsat-5 sensor TM, disponibilizadas pelo banco de dados e catálogo de imagens do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O mapa é composto por um mosaico de duas cenas do Landsat-5, sendo estas as cenas 218/76, de 14 de abril de 2011, e 219/76, de 21 de abril de 2011.

A classificação automática supervisionada foi realizada no software MultiSpec, onde foram criados 15 polígonos manualmente, bem espaçados um dos outros, para cada uma das 7 classes. Assim, o programa relaciona os pixels de cada polígono formado a sua respectiva classe, mapeando automaticamente o restante do cenário.

Apesar da técnica de classificação supervisionada ser empregada com facilidade, algumas classes não se diferenciam. No caso, a classe dos plantios comerciais arbóreos apresentou dificuldade para ser diferenciada da classe vegetação nativa. Por isso, a classe dos

plantios comerciais arbóreos foi digitalizada visualmente utilizando como base imagens em alta resolução, disponibilizadas pelo Google Earth, em uma escala compatível a 1:10.000.

O layout do mapeamento final foi realizado no software ArcGIS 10.3.

4.6 Amostragens e Métodos Analíticos

4.6.1 Parâmetros Abióticos

Amostras de água foram coletadas mensalmente, fazendo uso de um recipiente com capacidade para 10 litros, a partir de fevereiro de 2012, estendendo-se até janeiro de 2013. Esse. Durante a amostragem, medidas de temperatura (T°) e da concentração de oxigênio dissolvido (OD) foram tomadas no campo usando-se um aparelho Thermo Scientific Orion A223. Além disso, o pH e a condutividade elétrica foram medidos utilizando-se uma sonda medidora da concentração hidrogeniônica, acoplado a um condutivímetro YSI modelo 63.

4.6.2 Carbono Dissolvido

Do total de água amostrada mensalmente, entre fevereiro de 2012 e janeiro de 2013, uma subamostra, com aproximadamente 1 litro, foi imediatamente refrigerada para posterior filtragem. Deste, aproximadamente 30 mL foram filtrados em membranas de filtro de vidro (GF/F) pré-calcinadas a 500°C por 5 horas, preservados com cloreto de mercúrio (HgCl_2) 250 μM , para posterior análise da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em aparelho Shimadzu TOC 5000A, através de detecção por infravermelho.

Outra alíquota, de 60 mL, foi filtrada em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 μm), para análise da concentração de carbono inorgânico dissolvido (CID). Como preservante, utilizou-se Thymol, e a análise foi realizada através de detecção por infravermelho em equipamento Shimadzu TOC 5000A.

4.6.3 Nitrogênio Dissolvido

A partir das amostras de água, coletadas em campo mensalmente entre fevereiro/2012 e janeiro/2013, duas subamostras, com 60 mL cada, foram filtradas em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 μm), para então serem analisadas as concentrações de nitrogênio dissolvido total (NDT) e nitrogênio inorgânico (nas formas de amônio e nitrato). Ambas as alíquotas foram congeladas e, posteriormente, foram realizadas as análises de NDT em equipamento Shimadzu TOC VCPH – Total Organic Carbon Analyser, e as análises das formas inorgânicas de nitrogênio foram determinadas em Sistema de Análises por Injeção de Fluxo (FIA) (RUZICKA; HANSEN, 1981).

A determinação do nitrogênio dissolvido total de uma amostra é medida quando uma alíquota da mesma é introduzida em um tubo de combustão (720°C). Quando isso ocorre, o nitrogênio dissolvido total contido na amostra se decompõe e se transforma em monóxido de nitrogênio (óxido nítrico). O gás carregador, que contém o monóxido de nitrogênio, é resfriado e tem sua umidade removida por um dispositivo eletrônico. Após essa etapa, ele entra em um analisador de gás por quimiluminescência onde o monóxido de nitrogênio é detectado. O sinal de detecção do analisador de gás por quimiluminescência produz um pico e a concentração de nitrogênio total da amostra pode, desse modo, ser medida.

O nitrogênio na forma de amônio (N-NH_4^+) foi analisado por condutivimetria, usando a metodologia estabelecida por Solórzano (1969), enquanto que a concentração de nitrato (N-NO_3^-) foi determinada por colorimetria após reação com sulfanilamida e N-naftyl e redução com cádmio (GINÉ-ROSIAS, 1979). O resultado da concentração de N-NO_3^- fornecido por esse método representa, na verdade, a carga de nitrato e nitrito. A soma de NH_4^+ e NO_3^- foi considerada como a concentração total de nitrogênio inorgânico. A diferença entre NDT e N-inorgânico foi considerada a concentração de nitrogênio orgânico (N-orgânico).

Os limites de detecção dos equipamentos para determinação das concentrações de N-NH_4^+ e N-NO_3^- foram calculados conforme sugestão do Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende (comunicação oral). Dessa maneira, determinou-se que o limite de detecção de nitrato era igual a 1,8 μM e no caso da detecção de amônio, o limite era de 2,0 μM .

4.6.4 Material Particulado em Suspensão (MPS)

Para determinação da concentração do material particulado em suspensão (MPS), amostras de água foram coletadas, nos meses de agosto de 2012 e fevereiro de 2013, nos pontos RPB1, RPB3 (ambos localizados no rio Paraibuna), RPS (rio Paraíba do Sul) e RPT (rio Paraitinga). Essa água foi passada em peneira de aço inoxidável (63 μm), a fim de separar a fração grossa (MPS-G, >63 μm), que fica retida na peneira da fração fina (MPS-F, <63 μm), que passa pela peneira. Essa separação é feita baseada no fato de que as duas frações possuem diferentes composições e diferentes fontes de matéria orgânica (HEDGES et al., 1986). O material retido foi transferido para frascos de polietileno com auxílio de água destilada. O restante, que passou pela peneira, foi homogeneizado, armazenado e filtrado. O volume necessário para filtragem variou de acordo com o ponto e com a época de coleta. Para obter uma quantidade mínima da fração grossa do material particulado, foram necessários entre 13,0 L de água no ponto RPT, na chuva, e 57,5 L no ponto RPB3 na seca. No caso da fração fina, foram coletados entre 0,3L de água no RPT, na época chuvosa, e 3,5L de água no ponto RPB1, na coleta realizada na época mais seca (Tabela 1).

Tabela 1 - Volume coletado para obtenção de quantidade suficiente de MPS em cada ponto de coleta (mg/L); G se refere à fração grossa; F se refere à fração fina

		Volume (L)	
		Seca	Chuva
RPB1	Grossa	28,7	30,0
RPB1	Fina	3,5	2,2
RPB3	Grossa	57,5	37,0
RPB3	Fina	3,0	1,0
RPS	Grossa	28,1	26,0
RPS	Fina	2,0	0,5
RPT	Grossa	32,5	13,0
RPT	Fina	1,3	0,3

Ambas as frações foram filtradas no laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, utilizando-se membrana de acetato de celulose (0,45 μm ; Figura 10). As concentrações do MPS, tanto na fração grossa quanto na fração fina, foram determinadas gravimetricamente (RICHEY et al., 1986). Após as filtrações, os filtros foram pesados e encapsulados para determinação dos valores de concentração de C e N, e os sinais isotópicos do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.

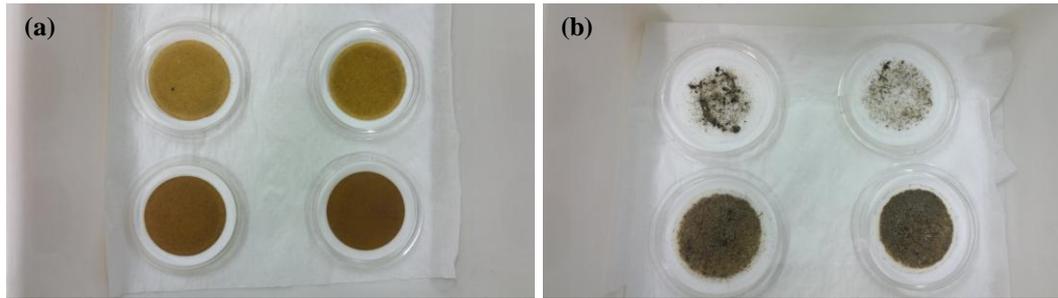


Figura 10 - Filtros de membrana de acetato de celulose após filtração das frações fina (a) e grossa (b) do material particulado em suspensão

4.6.5 Sedimento de Fundo

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas apenas nos rios que não apresentavam leito rochoso, e de onde fosse possível realizar a coleta sem o uso de dragas. Foram eles: RPB3, do grupo de rios de 3ª ordem, F2, F3, F4, F5, F7, F8, F9, do grupo de rios de 1ª ordem em área de floresta, P1, P2, P3, P4, P8, do grupo de rios de 1ª ordem em área de pastagem e as nascentes N1, N2 e N3.

O sedimento foi coletado de uma profundidade de 5 a 10 cm, congeladas para transporte até o Laboratório de Ecologia Isotópica, no CENA/USP, onde foram descongeladas à temperatura ambiente, secas em estufa a 60°C e peneiradas, para posteriores análises (SILVA et al., 2008). As análises isotópicas e para determinação dos teores de C e N foram realizadas no próprio Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP.

Para análise granulométrica, uma parte de cada amostra foi enviada para o Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense (LCA/UENF), onde cerca de 400mg de sedimento de cada amostra foram peneirados por via úmida e separados por ordem de grandeza, sendo posteriormente liofilizados. Em seguida, parte deste material foi utilizada para realização da distribuição granulométrica através do analisador de partículas (Shimadzu SALD-310). Com os resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica.

4.6.6 Análises Isotópicas

Para determinação da abundância natural de ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}$) e ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) e das concentrações de N e C, sub-amostras de 30 mg a 40 mg de sedimento de fundo e dos filtros utilizados na filtragem do material particulado em suspensão foram acondicionadas em cápsulas de estanho e introduzidas em um analisador elementar (Carlo Erba modelo 1110, Milão, Itália). Os gases gerados pela combustão foram purificados em uma coluna de cromatografia gasosa e introduzidos diretamente em um espectrômetro de massas, para a determinação das razões isotópicas (IRMS Delta Plus; Finnigan Mat, San Jose, CA, EUA).

A abundância natural de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ é expressa como desvio por mil (‰) em relação a um padrão internacionalmente reconhecido, por meio da equação 1:

$$\delta = (R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

onde R é a razão molar $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ na amostra e no padrão.

O padrão usado para o C é o Peedee Belemnite (PDB; rocha calcária da região do Grand Canyon, EUA), enquanto o padrão para o N é o ar atmosférico. O erro analítico aceitável foi de $\pm 0,3\%$, $0,1\%$, $0,3\%$ e $0,5\%$ para o C, N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, respectivamente. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Ecologia isotópica (CENA/USP).

4.7 Análises Estatísticas

Para as análises estatísticas foi utilizado o programa STATISTICA 12 para Windows (STATSOFT, INC. 2012). A normalidade dos dados foi testada usando o teste de Shapiro-Wilk. Como esperado, a maioria dos dados apresentou distribuição não-normal. Esses dados foram, então, transformados através da transformação Box-Cox, possibilitando o uso de teste paramétrico. Para os dados que apresentaram distribuição normal, utilizou-se a estatística paramétrica, sem necessidade prévia de transformação. A comparação entre rios de primeira ordem foi realizada de acordo com os diferentes usos do solo (Floresta e Pastagem). No caso dos rios maiores, os mesmos foram comparados entre si (Paraibuna ou RPB, Paraitinga ou RPT e Paraíba do Sul ou RPS), e também foram comparados, entre si, os rios de 1ª e

3ª ordens. Essas comparações foram realizadas aplicando o Método de Análise de Variância “One-Way ANOVA” e o teste Post-Hoc, Unequal N-HSD. Os valores de pH, condutividade elétrica, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido, concentração de carbono orgânico e inorgânico dissolvido, concentrações de nitrogênio dissolvido total e das formas orgânicas e inorgânicas de nitrogênio foram considerados como variáveis dependentes, enquanto que o uso do solo (Floresta ou Pastagem), a ordem do rio (1ª ou 3ª) e o rio por si só (RPB, RPT ou RPS) foram considerados variáveis independentes. Para as análises de Material Particulado em Suspensão, foram realizadas três análises, a primeira considerando cada um dos pontos de coleta como variáveis independentes (RPB1, RPB3, RPS e RPT); a segunda, considerando a estação (seca ou chuvosa) como variável independente, e, por fim, a terceira, considerando as frações grossa e fina como variáveis independentes. As diferenças em nível de 5% de probabilidade foram consideradas significantes.

Como será discutido mais adiante, a grande maioria dos resultados de nitrogênio na forma de amônio, e alguns resultados de nitrato, foram considerados menores que o limite de detecção do aparelho. Nesse caso, esses resultados foram substituídos por metade do valor do limite de detecção (LD/2), conforme sugerido por Hedin et al. (1995). É sabido que esse recurso não eliminará o viés de uma distribuição não-normal, entretanto ele se mostra melhor que a substituição desses valores por zero, o que poderia criar estimativas tendenciosas (NEWMAN et al., 1989).

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização do uso do solo através dos mapas

A tabela abaixo mostra as classes de uso do solo encontradas na bacia do rio Paraíba do Sul e nas sub-bacias dos rios Paraitinga e Paraibuna (Tabela 2).

Tabela 2. Classes de uso do solo, área ocupada por cada uma delas, e a porcentagem com relação à área total da bacia do rio Paraíba do Sul.

Classes	Paraíba do Sul		Paraibuna		Paraitinga	
	Área (ha)	Porcentagem	Área (ha)	Porcentagem	Área (ha)	Porcentagem
Nuvem			322,05	0,29%	515,90	0,16%
Corpo d'água	18.964,80	3,11%	6.358,91	5,72%	4.359,28	1,32%
Área Urbana	51.790,50	8,50%	1.437,31	1,29%	5.497,35	1,66%
Plantio Comercial Arbóreo	52.841,52	8,67%	15.606,31	14,05%	24.475,11	7,41%
Floresta Nativa	228.654,99	37,54%	61.148,58	55,04%	108.300,82	32,80%
Pastagem	256.921,83	42,18%	26.230,23	23,61%	187.086,62	56,65%
Total	609.173,64	100,00%	111.103,39	100,00%	330.235,08	100,00%

Essa tabela mostra a porcentagem de cada cobertura do solo nas bacias estudadas, nos permitindo, dessa maneira, fazer uma relação entre cobertura do solo predominante e concentração de nutrientes, por exemplo. O índice Kappa é uma medida usada para verificar a veracidade do mapeamento realizado. Nesse caso, o índice foi de 95,2%.

A seguir, são exibidos os mapas de uso e ocupação do solo de cada bacia. A Figura 11 refere-se ao mapa do rio Paraíba do Sul.

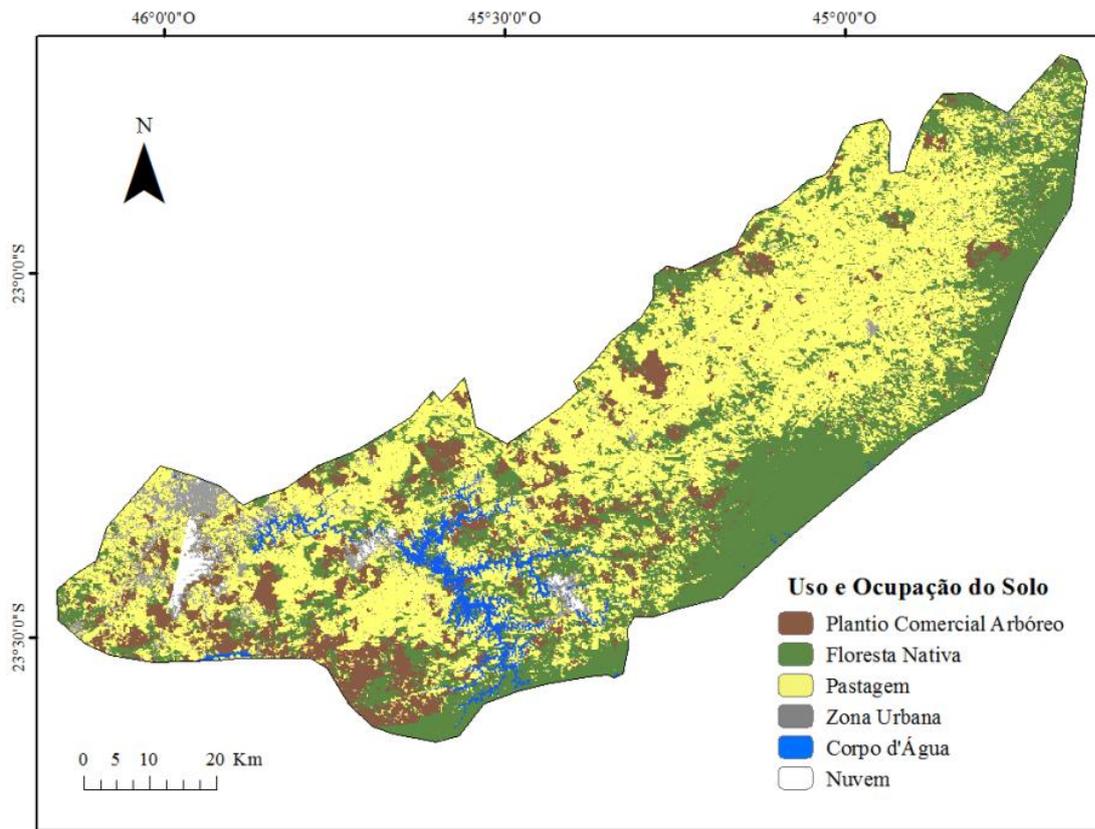


Figura 11 - Mapeamento e caracterização do uso e ocupação do solo na bacia do rio Paraíba do Sul

A partir dessa figura e da tabela 2, é possível afirmar que o principal uso do solo nessa bacia é a pastagem (42,18%), enquanto a floresta nativa é responsável por 37,54% da ocupação total. Na sequência, temos as florestas plantadas e zona urbana, que juntas são responsáveis por 17,17% do uso e ocupação do solo (Tabela 2).

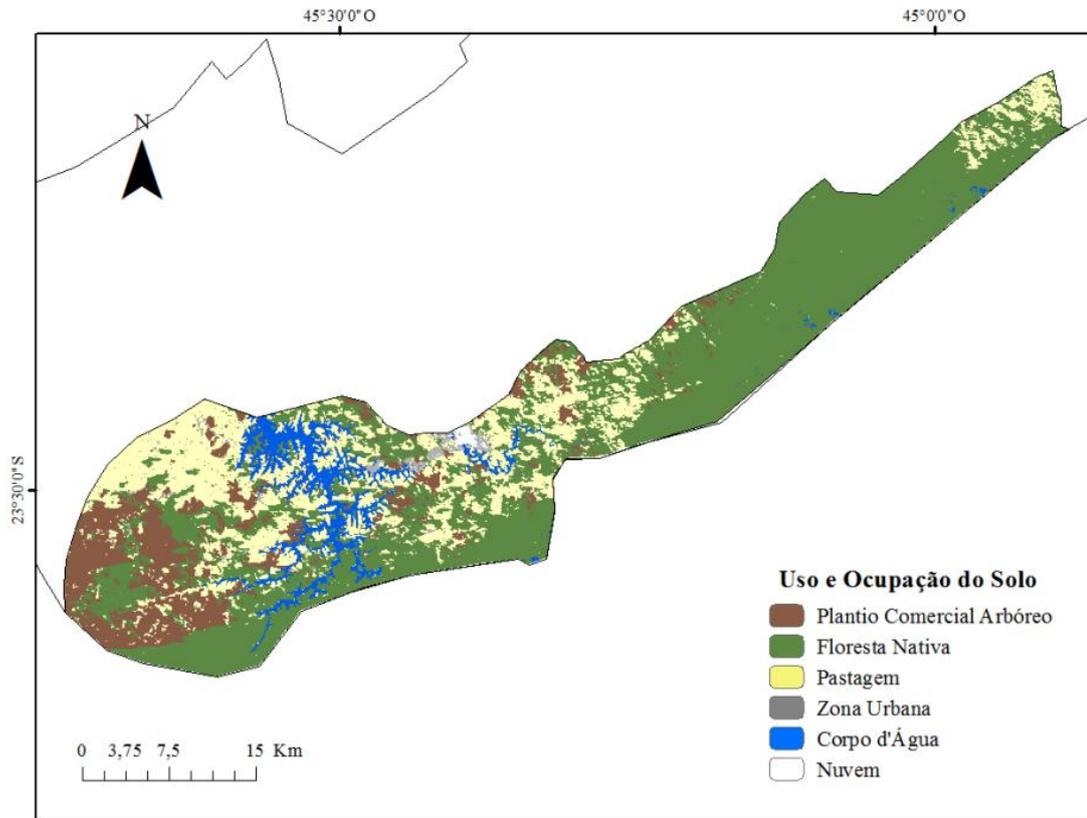


Figura 12 - Mapeamento e caracterização do uso e ocupação do solo na sub-bacia do rio Paraibuna

O rio Paraibuna, diferente do rio Paraíba do Sul, apresenta em sua área maior presença de floresta nativa (55,04%) que pastagem, que é o segundo maior uso do solo, responsável por ocupar 23,61% da bacia (Figura 12, Tabela 2). Na sequência, temos a presença de área urbana e florestas plantadas que juntos ocupam 15,34% da sub-bacia.

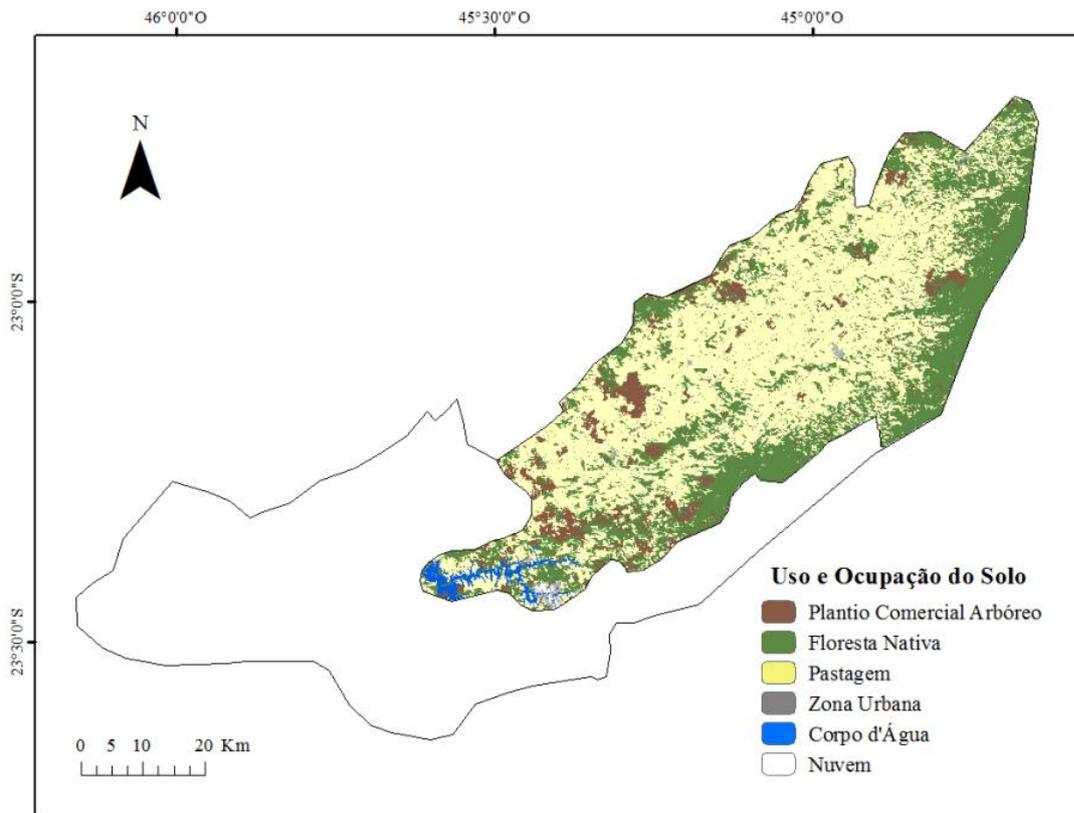


Figura 13 - Mapeamento e caracterização do uso e ocupação do solo na sub-bacia do rio Paraitinga

O uso e ocupação do solo da sub-bacia do rio Paraitinga é semelhante ao do rio Paraíba do Sul, onde há predominância de pastagem, que ocupa 56,7% da área total, e a área de floresta nativa é responsável por 32,8% da área total da bacia. Floresta plantada e área urbana são responsáveis por 9,1% da área ocupada por toda sub-bacia (Figura 13).

É importante notar que diferente dos rios Paraibuna e Paraitinga, que são ocupadas por cidade em apenas 1,3% e 1,7%, respectivamente, o rio Paraíba do Sul apresenta 8,5% de sua área total ocupada por zona urbana (Tabela 2).

5.2 Sedimento de Fundo

A tabela 3 apresenta a porcentagem da presença de cada classe de grão nos sedimentos de fundo dos rios estudados e sua consequente classificação.

Tabela 3 - Granulometria das amostras de sedimento de fundo dos rios amostrados e consequente classificação

Ponto	Grupo	Areia	Silte	Argila	Classificação
		%			
RPB3	Rios de 3ª Ordem	87,9	11,7	0,4	Areia fina
F2	Rios na Floresta	96,0	3,1	0,9	Areia média
F3		98,3	1,7	0,0	Areia média
F4		100,0	0,0	0,0	Areia grossa
F6		76,3	21,7	2,0	Areia fina
F7		48,8	42,9	8,3	Silte grosso
F8		82,6	16,5	0,9	Areia fina
F9		78,1	21,3	0,5	Areia Fina
P1	Rios na Pastagem	81,4	17,8	0,8	Areia fina
P2		100,0	0,0	0,0	Areia média
P3		51,5	41,1	7,4	Areia muito fina
P8		56,1	39,5	4,4	Areia muito fina

Dos rios de terceira ordem, apenas o Paraibuna foi coletado, por apresentar menor lâmina d'água em comparação aos outros rios de mesma ordem. A coleta foi realizada no ponto RPB3. Esse rio apresentou o leito caracterizado pela presença de areia fina (63 μ m – 2mm). Também foram analisados os rios menores, sendo sete deles localizados em área de floresta, e os outros cinco pontos referentes a rios localizados em área de pastagem.

Dos rios de floresta e de pastagem, apenas um deles apresentou sedimento de fundo classificado como silte grosso. E as nascentes tiveram o sedimento de fundo classificado como silte médio e grosso (Tabela 3).

Os outros pontos amostrados foram classificados como areia muito fina, fina, média ou grossa (Tabela 3).

Os pontos F7, P3, P8 e os três pontos de nascentes N1, N2 e N3 apresentaram os maiores conteúdos de silte e argila (Tabela 3). Nesses mesmos pontos foram encontrados os maiores conteúdos de N (0,9; 2,9; 1,7; 2,9; 0,6 e 1,2 mg.g⁻¹, respectivamente) e de C (11,4;42,4;28,2;45,2;9,4 e 19,6 mg.g⁻¹, respectivamente) (Tabela 4).

Os menores conteúdos de C (0,1 mg.g⁻¹) e N (1,4 mg.g⁻¹) foram encontrados no ponto F4, cujo sedimento de fundo era 100% formado por areia.

Tabela 4 - Sinal isotópico (‰) e concentração de C e N das amostras de sedimento de fundo em alguns dos rios estudados

Ponto de Coleta	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	N	C	C/N
	‰		$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		
RPB3	5,5	-24,8	0,2	2,7	15,3
F2	2,8	-28,9	0,4	5,8	15,5
F3	4,1	-27,7	0,2	2,2	13,5
F4	4,1	-27,5	0,1	1,4	13,8
F6	2,3	-29,2	0,8	12,8	15,7
F7	4,6	-27,2	0,9	11,4	12,6
F8	2,0	-27,2	0,2	3,5	16,3
F9	3,5	-26,6	0,2	3,3	14,2
P1	5,3	-21,3	0,1	2,5	17,0
P2	6,4	-24,5	0,1	1,8	16,8
P3	5,1	-27,3	2,9	42,4	14,6
P8	2,7	-27,4	1,7	28,2	17,0
N1	2,9	-28,1	2,9	45,2	15,4
N2	2,9	-27,2	0,6	9,4	15,6
N3	3,5	-27,4	1,2	19,6	15,9
média	3,8	-26,8	0,8	12,8	15,3
DP	1,3	2,0	1,0	14,7	1,3

A relação C:N das amostras de sedimento de fundo variou de 12,6 a 17,0, apresentando valor médio igual a 15,3 (Tabela 4).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -21,3‰, localizado em área de pastagem, a -29,2‰, localizado em área florestal. O valor médio encontrado foi de -26,8‰ \pm 2,0‰. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ encontrados estiveram entre 2,0‰, em área de floresta, e 6,4‰, em área de pastagem. A média desses valores foi igual a 3,8‰ \pm 1,3‰ (Tabela 4).

5.3 Comparações entre os rios de terceira ordem: Rio Paraíba do Sul, Rio Paraitinga e Rio Paraibuna

5.3.1 Material Particulado em Suspensão (MPS)

A partir da análise estatística dos resultados obtidos nesse estudo, pode-se dizer que não houve diferenças significativas de concentração (abundância) de material particulado entre as duas frações analisadas (Figura 14).

No que diz respeito à abundância de material particulado grosso (MPS-G), não foi verificada diferença estatística entre as concentrações determinadas nas estações seca e chuvosa, bem como não houve diferença estatística entre os rios Paraibuna, Paraíba do Sul e Paraitinga. Durante a época seca, o menor valor foi verificado no ponto RPB3 (0,2 mg.L⁻¹) e o maior valor foi encontrado nos pontos RPS e RPT, de 2,4 mg.L⁻¹ (Figura 14). Os valores encontrados na época chuvosa variaram de 1,50 mg.L⁻¹ no ponto RPB3 até 41,7 mg.L⁻¹ no ponto RPT (Figura 14).

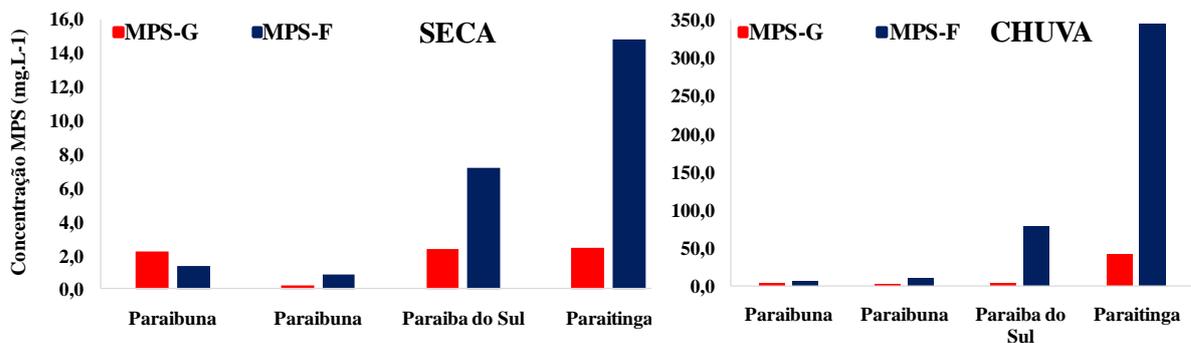


Figura 14 - Concentrações de Material Particulado em Suspensão em cada época de coleta (Seca e Chuva). Barras vermelhas indicam a fração grossa. Barras azuis indicam a fração fina. Rio Paraibuna apresenta dois pontos de coleta: o primeiro, com predomínio de cobertura florestal e o segundo, em área de pastagem

Com relação à fração fina, na época seca, os menores valores de material particulado em suspensão foram encontrados nos pontos do rio Paraibuna (0,9 mg.L⁻¹ no RPB1 e 1,3 mg.L⁻¹ no RPB3), enquanto que nos pontos RPS e RPT, havia 7,2 e 14,8 mg.L⁻¹, respectivamente (Figura 14). Já na época chuvosa, mais uma vez o ponto RPB1 apresentou o menor valor, 6,7 mg.L⁻¹; RPB3 apresentou 9,9 mg.L⁻¹ e os pontos RPS e

RPT apresentaram os maiores valores, 78,0 e 344,7 mg.L⁻¹, respectivamente. Mais uma vez, não foram verificadas diferenças estatísticas entre os rios estudados, ou nas diferentes épocas de coleta, seja chuvosa ou seca (Figura 14).

Apesar de não haver diferença estatística significativa entre as duas estações de coleta, pode-se notar o aumento na concentração de material particulado em suspensão na água amostrada na época de chuvas, em comparação com a água amostrada na época seca, em todos os pontos de coleta, conforme apresentado na tabela abaixo.

Tabela 5 - Concentração (mg.L⁻¹) de material particulado coletado em cada ponto, nas duas coletas: estação chuvosa e estação seca, e o aumento dessa concentração de uma coleta para outra

		MPS (mg.L ⁻¹)		
		Seca	Chuva	Aumento (x)
RPB1	Grossa	2,3	2,6	1,1
RPB1	Fina	1,3	6,7	5,0
RPB3	Grossa	0,2	1,5	7,3
RPB3	Fina	0,9	9,9	11,3
RPS	Grossa	2,4	2,9	1,2
RPS	Fina	7,2	78,0	10,9
RPT	Grossa	2,4	41,7	17,2
RPT	Fina	14,8	344,7	23,3

Nota-se que na época chuvosa houve um aumento de, no mínimo, uma vez o volume coletado na seca, e, no máximo, houve um aumento de 23 vezes o volume coletado na época seca (Tabela 5). No geral, o rio Paraitinga é o que mostra a maior variação na entrada de material particulado, devido às chuvas. É também o rio que apresenta a maior porcentagem de cobertura do solo por pastagem (Tabela 1).

Esse aumento no aporte de sedimentos aos rios pode ser a causa do enriquecimento no $\delta^{13}\text{C}$ da fração fina do MPS observado nos rios Paraitinga (RPT) e Paraíba do Sul (RPS) (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores do $\delta^{13}\text{C}$ nas frações grossa e fina do material particulado em suspensão dos rios Paraibuna (RPB1 e RPB3), Paraíba do Sul (RPS) e Paraitinga (RPT), nas épocas seca e chuvosa

		$\delta^{13}\text{C}$	
		Seca	Chuva
RPB1	Grossa	-20,9	-25,4
RPB1	Fina	-25,3	-26,8
RPB3	Grossa	-25,3	-24,5
RPB3	Fina	-26,0	-27,7
RPS	Grossa	-25,1	-17,4
RPS	Fina	-24,8	-23,3
RPT	Grossa	-21,1	-23,2
RPT	Fina	-23,9	-22,5

No rio Paraitinga, observa-se, no período de chuvas, o enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$ da fração fina, que passa de -23,9‰ na época seca a -22,5‰. No caso do rio Paraíba do Sul, o enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$ ocorre tanto na fração fina (de -24,8‰ a -23,3‰), quanto na fração grossa, que de -25,1‰ na época seca passa a ser -17,4‰ na época chuvosa (Tabela 6), refletindo o atual estado de ocupação do solo na bacia que apresenta predominância de campo antrópico (49,9% no subcompartimento onde se localiza os pontos de amostragem desses dois rios), que corresponde a terrenos com predomínio de pastagens de gramíneas, muitas vezes abandonadas (Tabela 1).

O rio Paraibuna, por sua vez, mostrou empobrecimento isotópico das frações fina e grossa das amostras coletadas na chuva, comparadas às amostras coletadas na época seca (Tabela 6). Apenas a fração grossa do ponto RPB3 nesse rio mostrou um leve enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$, passando de -25,3‰ a -24,5‰ (Tabela 6).

No caso do $\delta^{15}\text{N}$ -MPS, os valores encontrados variaram de -0,1‰, no rio Paraibuna, até 7,7‰ no rio Paraíba do Sul (Tabela 7).

No geral, a fração fina apresentou valores de $\delta^{15}\text{N}$ mais enriquecidos que a fração grossa; a única exceção foi o ponto RPB3, do rio Paraibuna, coletado na época seca, cujos valores de $\delta^{15}\text{N}$ foram 2,5‰ na fração grossa e 1,8‰ na fração fina (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores do $\delta^{15}\text{N}$ nas frações grossa e fina do material particulado em suspensão dos rios Paraíba (RPB1 e RPB3), Paraíba do Sul (RPS) e Paraitinga (RPT), nas épocas seca e chuvosa

		$\delta^{15}\text{N}$	
		Seca	Chuva
RPB1	Grossa	-0,1	2,9
RPB1	Fina	0,6	4,5
RPB3	Grossa	2,5	2,1
RPB3	Fina	1,8	3,0
RPS	Grossa	3,5	5,5
RPS	Fina	5,2	7,7
RPT	Grossa	4,2	5,0
RPT	Fina	4,7	7,4

Na comparação entre as épocas de amostragem, os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ encontrados na época de chuvas são mais enriquecidos que aqueles encontrados na época seca. Mais uma vez, a única exceção foi a fração grossa do ponto RPB3, que de 2,5‰ na época seca, passou a 2,1‰ na época chuvosa (Tabela 7).

Comparando todos os rios entre si, o rio Paraíba foi estatisticamente diferente dos rios Paraitinga e Paraíba do Sul. Nesse rio, os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram de -0,1‰ a 4,5‰, enquanto no rio Paraitinga, essa variação foi de 4,2‰ a 7,4‰, e no rio Paraíba do Sul, a variação encontrada foi entre 3,5‰ e 7,7‰.

No que diz respeito à relação C:N, não há uma diferença clara entre os resultados obtidos na época de seca e aqueles obtidos na época de chuva. Também não foi observada diferença estatística entre os rios amostrados (Tabela 8).

Entretanto, em todos os casos, as frações grossas apresentam relação C:N maior que nas frações finas (Tabela 8).

Tabela 8 - Relação C:N nas frações grossa e fina do material particulado em suspensão dos rios Paraíba (RPB1 e RPB3), Paraíba do Sul (RPS) e Paraitinga (RPT), nas épocas seca e chuvosa.

		Relação C:N	
		Seca	Chuva
RPB1	Grossa	27,3	18,5
RPB1	Fina	12,5	12,4
RPB3	Grossa	14,1	19,5
RPB3	Fina	9,5	11,9
RPS	Grossa	12,7	22,9
RPS	Fina	8,5	9,8
RPT	Grossa	22,7	14,7
RPT	Fina	10,1	9,9

5.3.2 Parâmetros físico-químicos dos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul

De maneira geral, o rio Paraibuna apresentou concentrações que refletem seu atual estado de preservação, diferentemente dos rios Paraíba do Sul e Paraitinga (Tabela 9).

O valor médio de pH no rio Paraibuna (RPB) foi igual ao do rio Paraitinga, 6,83, enquanto para o rio Paraíba do Sul (RPS), esse valor foi levemente maior, 6,97, não apresentando diferença estatística entre esses três rios amostrados (Tabela 9).

Tabela 9 - Média e desvio-padrão dos parâmetros físico-químicos de amostras de água coletadas nos Paraibuna (RPB), Paraíba do Sul (RPS) e Paraitinga (RPT), durante um ano de coleta
*Média obtida a partir da concentração de H^+ e posteriormente transformada para pH.

	RPB	RPS	RPT
pH*	6,8 ± 0,3	7,0 ± 0,3	6,8 ± 0,4
Cond. Elét. ($\mu S.cm^{-1}$)	18,0 ± 2,7	77,8 ± 10,9	36,0 ± 6,3
Oxig. Diss. ($mg.L^{-1}$)	8,5 ± 0,7	7,0 ± 0,6	7,7 ± 0,7
Oxig. Diss. (%)	100,9 ± 6,7	86,8 ± 8,4	92,7 ± 5,3
Temp. ($^{\circ}C$)	19,7 ± 3,4	23,2 ± 2,3	21,3 ± 3,3
NO_3^- (μM)	8,6 ± 1,9	13,4 ± 4,3	16,3 ± 3,5
NH_4^+ (μM)	1,3 ± 0,9	< L.D.	1,3 ± 0,7
NDT (μM)	17,8 ± 5,6	27,0 ± 7,9	28,6 ± 7,9
N-inorg (μM)	9,3 ± 2,6	13,7 ± 4,6	17,1 ± 3,8
N-org (μM)	8,7 ± 4,9	13,3 ± 7,0	11,6 ± 6,3
CID (μM)	95,9 ± 29,4	217,0 ± 55,4	193,6 ± 35,1
COD ($mg.L^{-1}$)	3,6 ± 2,7	4,1 ± 2,8	4,6 ± 3,9

A condutividade elétrica foi estatisticamente diferente entre os três rios, sendo que o rio Paraibuna apresentou o menor valor, $18,0 \mu S.cm^{-1}$, aumentando no rio Paraitinga ($36,0 \mu S.cm^{-1}$), e apresentando-se ainda maior no rio Paraíba do Sul ($77,8 \mu S.cm^{-1}$) (Tabela 9).

O mesmo ocorreu com o oxigênio dissolvido, que apresentou maior valor no rio Paraibuna, o mais florestado ($8,5 mg.L^{-1}$ e 100,9%), seguido dos resultados do rio Paraitinga ($7,7 mg.L^{-1}$ e 92,7%) e do Paraíba do Sul ($7,0 mg.L^{-1}$ e 86,8%) (Tabela 9). No caso dessa variável, os três rios também se mostraram estatisticamente diferentes entre si (Figura 15). No caso da saturação de oxigênio dissolvido, apenas o rio Paraibuna apresentou-se estatisticamente diferente dos outros dois rios de terceira ordem.

A mesma tendência foi observada para a temperatura da água, que foi maior no rio Paraibuna, 19,7 °C, provavelmente devido ao sombreamento proporcionado pela vegetação ripária, sendo seguido pelos rios Paraitinga (21,3°C) e Paraíba do Sul (23,2°C). Os rios Paraibuna e Paraíba do Sul foram estatisticamente diferentes entre si, porém não foram considerados estatisticamente diferentes do rio Paraitinga (Figura 15).

A grande maioria das amostras dos rios de 3ª ordem (92%) teve concentrações de N-NH₄⁺ abaixo do limite de detecção (LD) do aparelho (2,0 µM). No caso do rio Paraíba do Sul (RPS), por exemplo, todas as amostras estiveram abaixo do limite de detecção. O rio Paraibuna apresentou apenas três (3) amostras com concentrações de amônio acima do LD, dentre as doze (12) amostras mensais coletadas. Já o rio Paraitinga apresentou, dentre o total amostrado, apenas duas (2) amostras com concentração de amônio maior que 2,0 µM (valor do LD). Como já mencionado, nesses casos de concentração menor que LD, os valores foram substituídos por LD/2, influenciando os resultados a não apresentarem diferenças estatísticas.

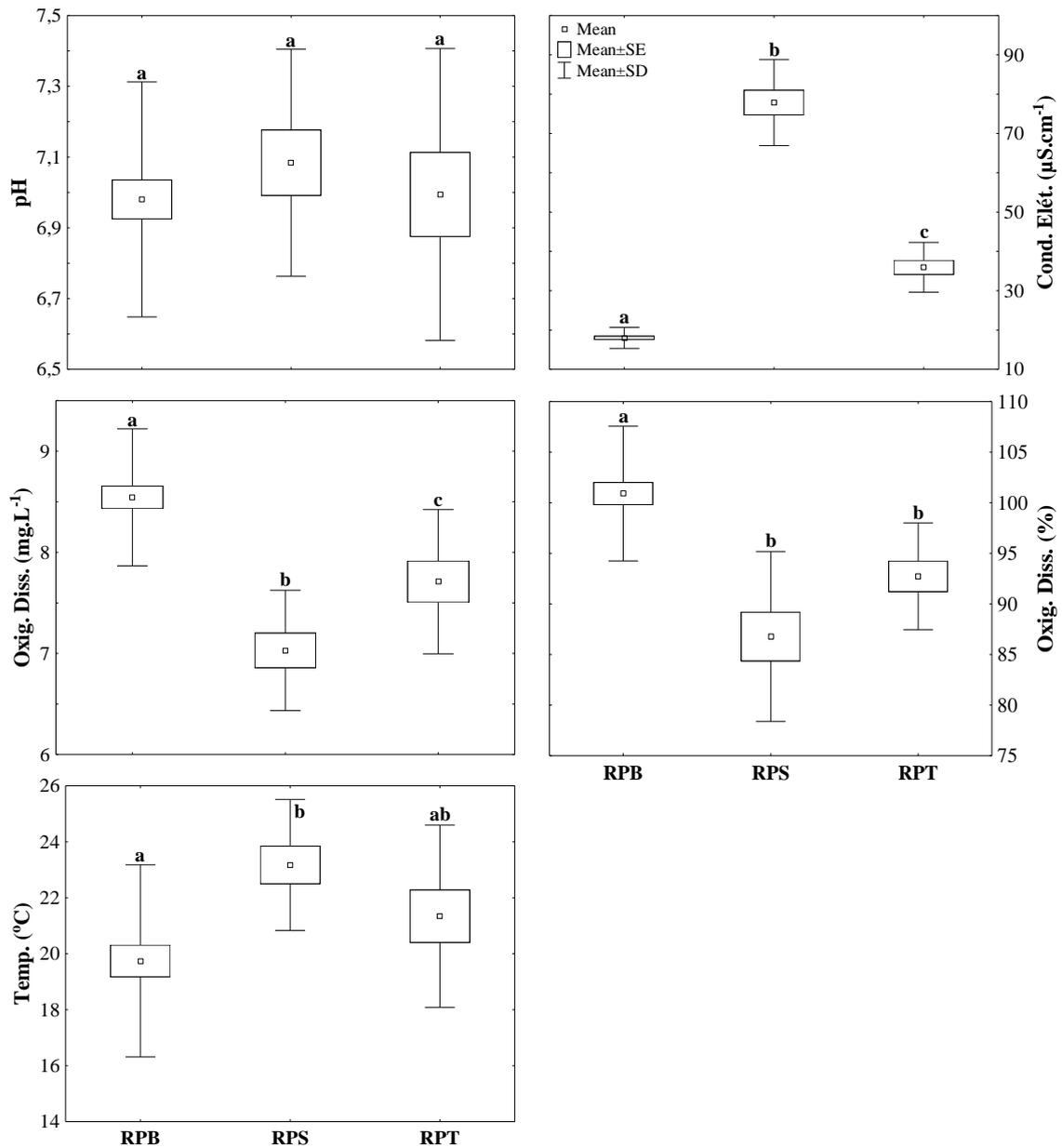


Figura 15 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), saturação de oxigênio (%) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios Paraibuna (RPB), Paraitinga (RPT) e Paraíba do Sul (RPS). Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança.

Com relação às outras formas de nitrogênio analisadas nesse estudo, o rio Paraibuna apresentou as menores concentrações médias de nitrogênio dissolvido total ($17,8 \mu\text{M}$) e, conseqüentemente, de nitrogênio orgânico ($8,7 \mu\text{M}$) e inorgânico ($9,3 \mu\text{M}$), além da menor média de N na forma de nitrato, que foi igual a $8,6 \mu\text{M}$ (Tabela 9). As maiores concentrações médias foram encontradas no rio Paraitinga ($16,3 \mu\text{M}$, $28,6 \mu\text{M}$ e $17,1 \mu\text{M}$, de $\text{N}\text{-NO}_3^-$, nitrogênio dissolvido total e nitrogênio orgânico, respectivamente) com exceção do N

orgânico, que foi maior no rio Paraíba do Sul, 13,3 μ M, sendo um pouco menor no RPT, 11,6 μ M. O valor médio de N inorgânico apresentado pelo Paraíba do Sul foi semelhante ao N-orgânico, 13,7 μ M (Tabela 9).

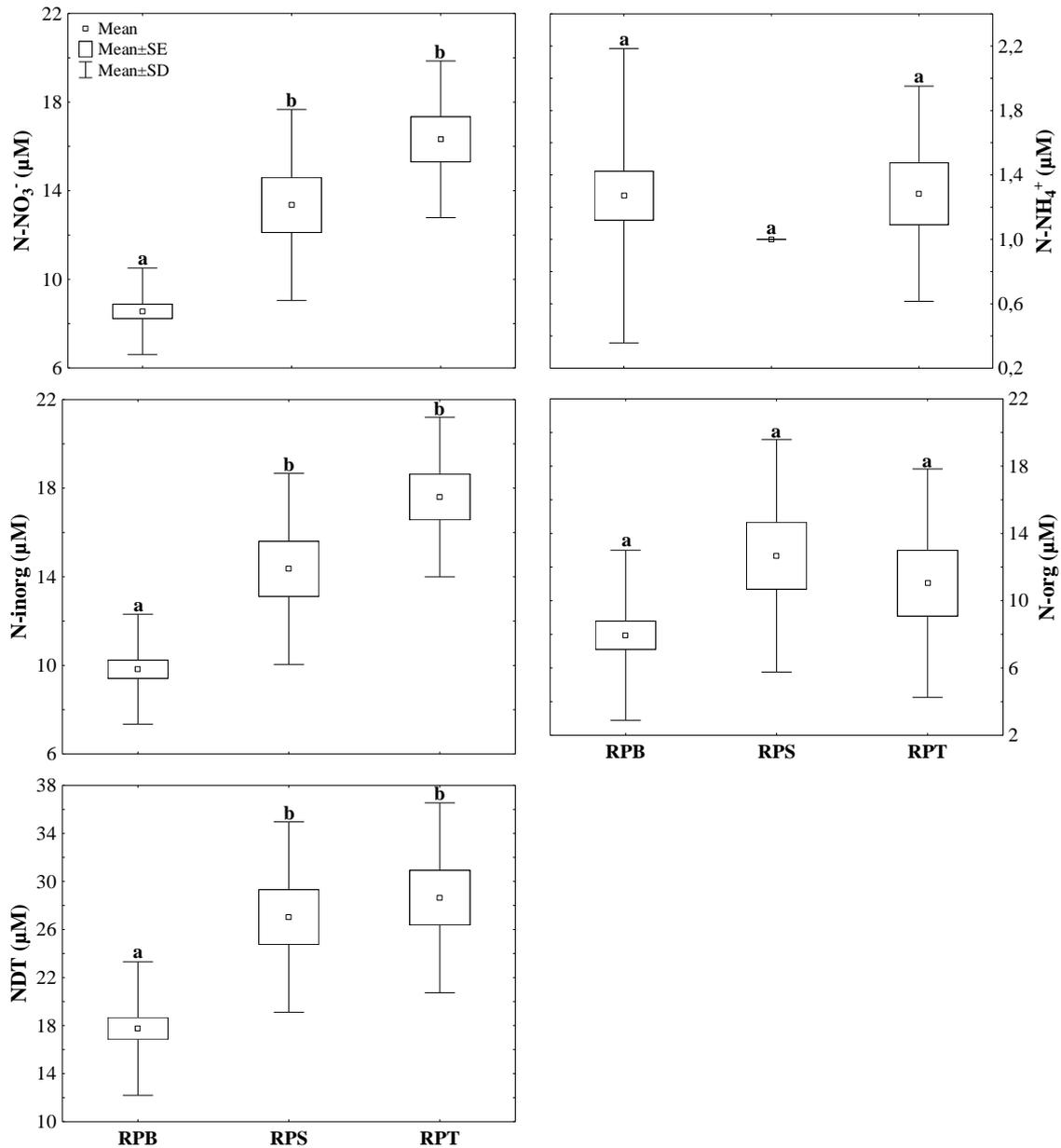


Figura 16 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do N-NO₃⁻ (μ M), N-NH₄⁺ (μ M), N-inorgânico (μ M), N-orgânico (μ M) e nitrogênio dissolvido total (μ M), da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios Paraibuna (RPB), Paraitinga (RPT) e Paraíba do Sul (RPS). Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

Estatisticamente, foram observadas diferenças significativas entre o Paraibuna e os outros dois rios amostrados (Paraíba do Sul e Paraitinga) apenas no caso do NDT, N na forma

inorgânica e N na forma de nitrato. No caso da forma orgânica de nitrogênio dissolvido, não houve diferença estatística significativa entre os três rios (Figura 16).

No que se refere ao C inorgânico dissolvido, as concentrações médias encontradas foram 95,9 μM no rio Paraibuna, aumentando consideravelmente nos rios Paraitinga, 193,6 μM , e Paraíba do Sul, 217,0 μM . Dessa maneira, o rio Paraibuna foi considerado estatisticamente diferente dos outros dois rios amostrados, que não apresentaram diferenças entre si (Figura 17).

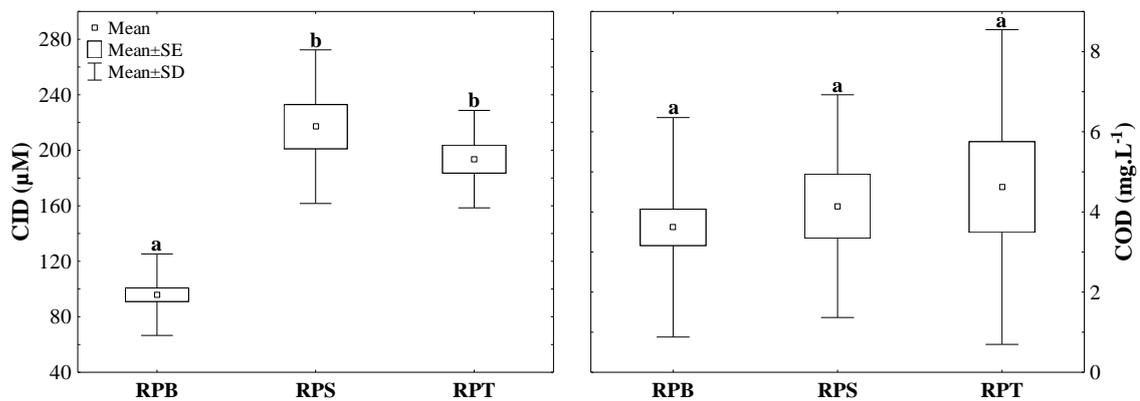


Figura 17 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do carbono inorgânico dissolvido (μM) e do carbono orgânico dissolvido (mg.L^{-1}) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios Paraibuna (RPB), Paraitinga (RPT) e Paraíba do Sul (RPS). Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

No caso do carbono orgânico dissolvido, mais uma vez o rio Paraibuna apresentou a menor concentração média, 3,62 mg.L^{-1} , enquanto os rios Paraitinga e Paraíba do Sul apresentaram concentrações médias iguais a 4,62 e 4,14 mg.L^{-1} , respectivamente (Tabela 9). Entretanto, nesse caso, não foi observada diferença estatística entre estes rios (Figura 17).

5.4 Variação dos parâmetros físicos entre os rios de 1ª e 3ª ordens

Os resultados médios e os valores de desvio-padrão encontrados para os rios de primeira e terceira ordem estão elencados na Tabela 10, localizada abaixo. Mais uma vez, a maioria dos resultados de concentração de N-NH_4^+ apresentou-se abaixo do limite de detecção: 10% no caso dos rios de 1ª ordem, e 92% no caso dos rios de 3ª ordem. Vale lembrar que o LD era igual a 2,0 μM . Novamente, esses resultados foram substituídos pela metade do valor do limite de detecção.

Assim, encontrou-se nos rios de 1ª e 3ª ordem, concentrações médias de amônio iguais a 1,3 e 1,2 μM , respectivamente (Tabela 10), e devido à substituição desses valores por metade do limite de detecção, não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre esses dois grupos de rios (Figura 18).

Tabela 10 - Média e desvio-padrão dos parâmetros físico-químicos de amostras de água coletadas nos rios de 3ª ordem e dos riachos de 1ª ordem, durante um ano de coleta

*Média obtida a partir da concentração de H^+ e posteriormente transformada para pH.

	1ª Ordem	3ª Ordem
pH*	5,8 \pm 0,6	6,9 \pm 0,3
Cond. Elét. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	14,9 \pm 3,0	33,6 \pm 24,1
Oxig. Diss. ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,4 \pm 0,7	8,1 \pm 0,9
Oxig. Diss. (%)	93,8 \pm 7,8	96,5 \pm 8,9
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	16,8 \pm 2,2	20,8 \pm 3,4
NO_3^- (μM)	6,1 \pm 3,0	11,1 \pm 4,3
NH_4^+ (μM)	1,3 \pm 1,2	1,2 \pm 0,8
NDT (μM)	15,1 \pm 6,7	21,8 \pm 8,2
N-inorg (μM)	7,4 \pm 3,3	12,3 \pm 4,5
N-org (μM)	7,7 \pm 6,3	9,5 \pm 6,1
CID (μM)	85,2 \pm 35,5	140,4 \pm 65,7
COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,0 \pm 4,9	3,9 \pm 3,0

As concentrações médias de N-NO_3^- encontradas nos rios de 1ª ordem e 3ª ordem foram, respectivamente, 6,1 e 11,1 μM (Tabela 10). Os rios de 1ª ordem foram estatisticamente diferentes dos rios de 3ª ordem (Figura 18).

Esses rios também apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si quando se trataram das concentrações de nitrogênio dissolvido total, N inorgânico e N orgânico (Figura 18). Os riachos apresentaram concentrações médias de 15,1, 7,4 e 7,7 μM , respectivamente, de NDT, N-inorgânico e N-orgânico (Tabela 10). Já para os rios maiores, as concentrações médias de N dissolvido total, N inorgânico e N orgânico foram, respectivamente, 21,8, 12,3 e 9,5 μM (Tabela 10).

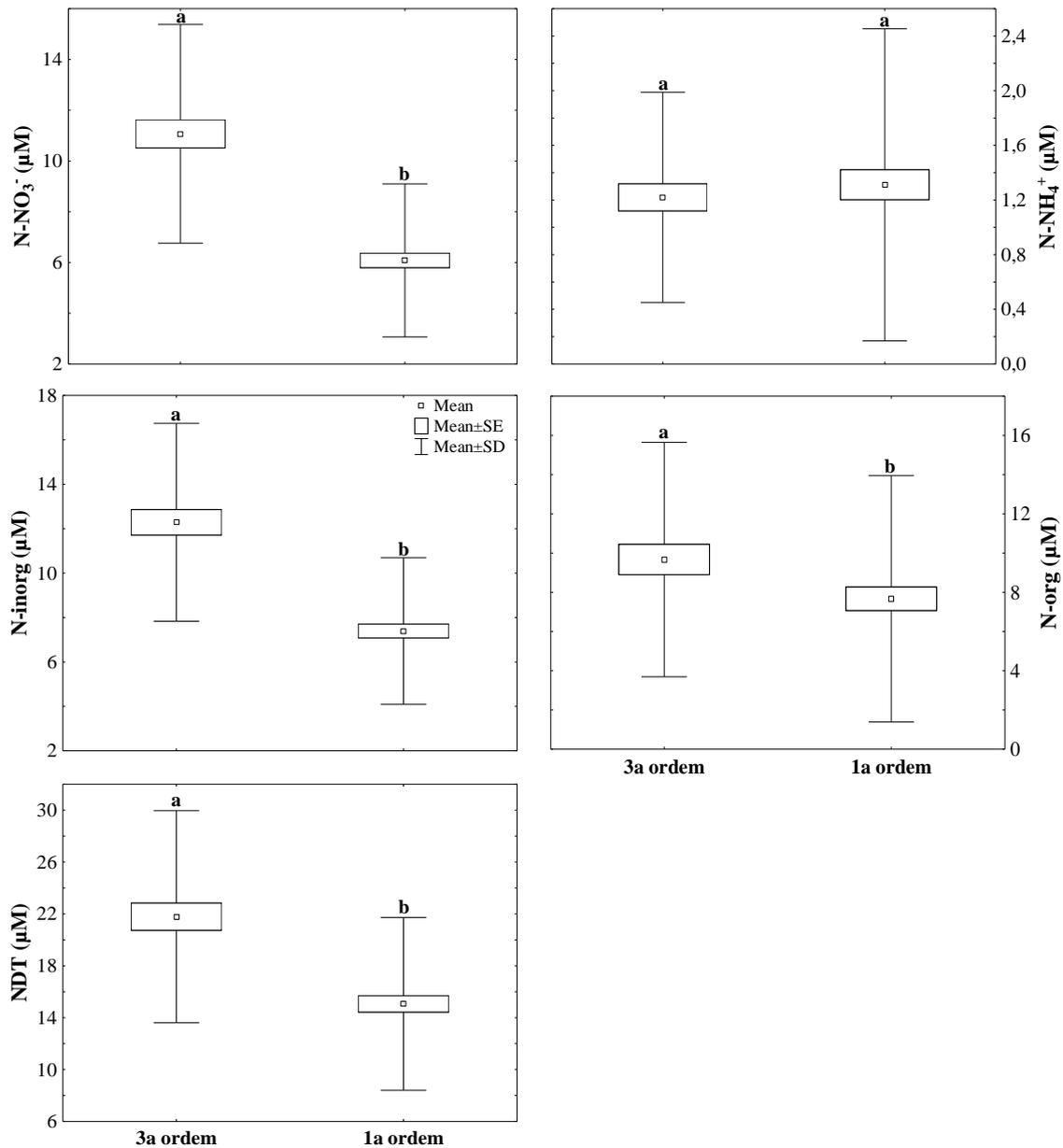


Figura 18 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do N-NO_3^- (μM), N-NH_4^+ (μM), N-inorgânico (μM), N-orgânico (μM) e nitrogênio dissolvido total (μM), da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de 1^a e de 3^a ordem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança.

As concentrações médias de CID foram de 85,2 e 140,4 μM , respectivamente, para os rios de 1^a e 3^a ordem (Tabela 10), sendo esses valores estatisticamente diferentes entre rios de 1^a ordem e rios de 3^a ordem (Figura 19).

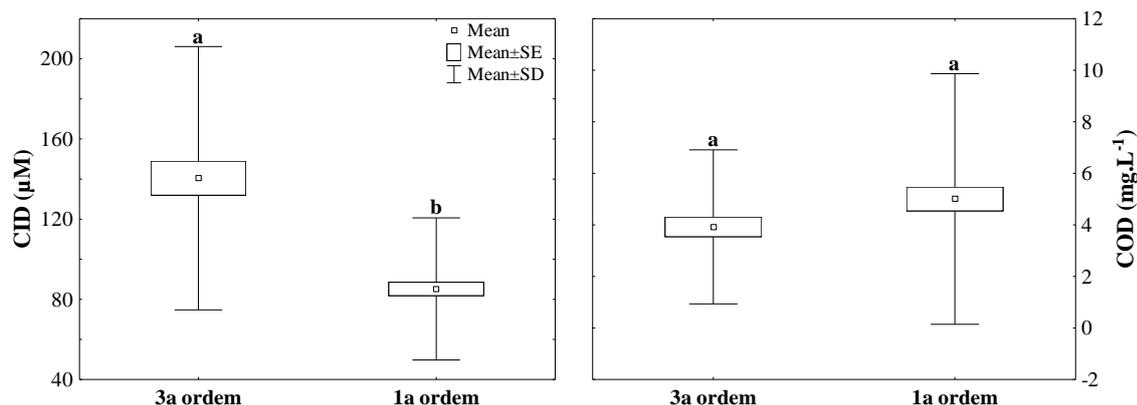


Figura 19 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do carbono inorgânico dissolvido (μM) e do carbono orgânico dissolvido (mg.L^{-1}) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de 1^a e 3^a ordem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança.

Já o carbono dissolvido em sua forma orgânica apresentou os seguintes valores médios: $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ nos rios de 1^a ordem e $3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ nos rios de 3^a ordem (Tabela 10). Nesse caso, os rios não foram estatisticamente diferentes entre si (Figura 19).

Tratando dos parâmetros físicos, o pH foi mais elevado nos rios de 3^a ordem em comparação com os riachos de 1^a ordem, sendo, respectivamente, igual a 6,9 e 5,8 (Tabela 10). Foi observada diferença estatística significativa entre os dois grupos de rios (Figura 20).

Ao se tratar da condutividade, os riachos de 1^a ordem foram estatisticamente diferentes dos rios de 3^a ordem (Figura 20), sendo o menor valor médio encontrado nos rios de 1^a ordem, $14,9 \mu\text{S.cm}^{-1}$, e a maior condutividade média, $33,6 \mu\text{S.cm}^{-1}$, encontrada nos rios de 3^a ordem (Tabela 10). No caso do oxigênio dissolvido e da porcentagem de saturação do mesmo, os resultados encontrados também foram estatisticamente diferentes entre rios de 1^a ordem e rios de 3^a ordem (Figura 20). Os valores médios de OD encontrados foram iguais a $8,4$ e $8,1 \text{ mg.L}^{-1}$ nos rios de 1^a e 3^a ordem, respectivamente (Tabela 10). Já no caso dos resultados de saturação de oxigênio, o maior valor médio foi encontrado nos rios de 3^a ordem, $96,5\%$, enquanto nos rios de 1^a ordem, esse valor foi igual a $93,8\%$ (Tabela 10).

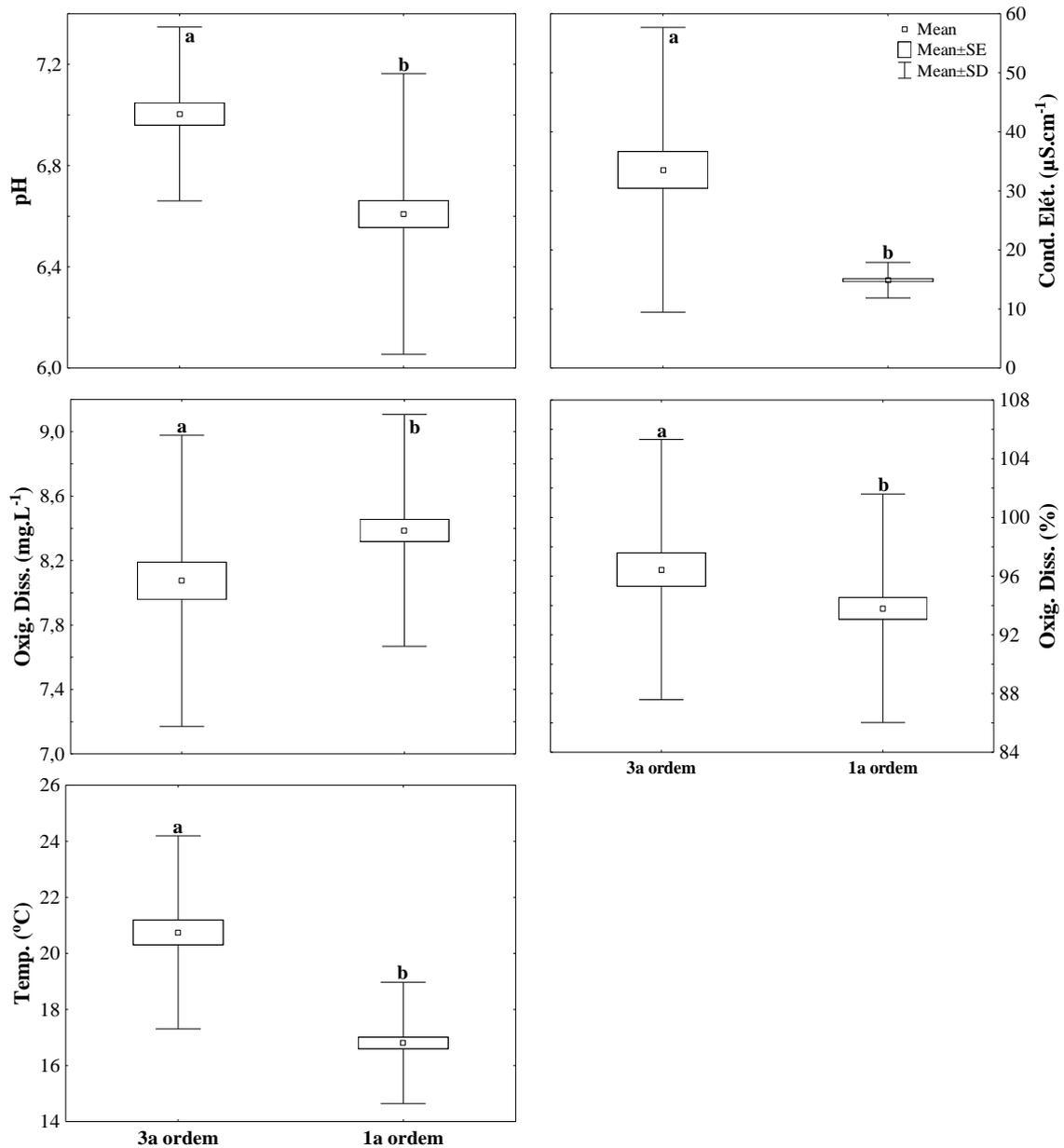


Figura 20 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), saturação de oxigênio (%) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de 1^a e 3^a ordem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança.

A temperatura média da água dos rios foi de 16,8 e 20,7 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, nos rios de 1^a e 3^a ordem (Tabela 10), provavelmente devido ao maior sombreamento nos rios de 1^a ordem, pois esses se localizavam exclusivamente no parque de preservação. Foi observada diferença estatística significativa entre esses rios (Figura 20).

5.5 Variação dos parâmetros físico-químicos entre os riachos florestados e riachos em pastagem

A Tabela 11 apresenta as médias e o desvio padrão dos resultados encontrados nos rios localizados nas áreas de floresta e nas áreas de pastagem. Vale ressaltar que, mais uma vez, 10% das amostras dos rios de floresta e 89% das amostras dos rios em pastagens apresentaram concentrações de N-NH_4^+ abaixo do limite detectável pelo aparelho, ou seja, menores que $2,0 \mu\text{M}$. Dessa vez, além das amostras de amônio, 22% das amostras utilizadas para análise da concentração de N-NO_3^- nos rios de pastagem também apresentaram resultados abaixo do limite de detecção. Nesse caso, o valor de LD era de $1,8 \mu\text{M}$. Assim como para o amônio, esses resultados foram substituídos por LD/2.

Tabela 11 - Média e desvio-padrão dos parâmetros físico-químicos de amostras de água coletadas ao longo dos riachos localizados em áreas de floresta e dos riachos localizados em áreas de pastagem, durante um ano de coleta

*Média obtida a partir da concentração de H^+ e posteriormente transformada para pH.

	Floresta	Pastagem
pH*	$5,8 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,4$
Cond. Elét. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$14,9 \pm 3,0$	$18,9 \pm 5,1$
Oxig. Diss. (mg.L^{-1})	$8,4 \pm 0,7$	$8,2 \pm 0,9$
Oxig. Diss. (%)	$93,8 \pm 7,8$	$94,1 \pm 9,3$
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$16,8 \pm 2,2$	$18,4 \pm 2,7$
NO_3^- (μM)	$6,1 \pm 3,0$	$6,4 \pm 4,6$
NH_4^+ (μM)	$1,3 \pm 1,2$	$1,3 \pm 0,9$
NDT (μM)	$15,1 \pm 6,7$	$14,5 \pm 6,0$
N-inorg (μM)	$7,4 \pm 3,3$	$7,7 \pm 4,8$
N-org (μM)	$7,7 \pm 6,3$	$7,0 \pm 5,0$
CID (μM)	$85,2 \pm 35,5$	$101,1 \pm 56,6$
COD (mg.L^{-1})	$5,0 \pm 4,9$	$3,8 \pm 2,8$

Nenhuma variável relacionada ao nitrogênio apresentou diferença estatística entre rios de Floresta e Pastagem (Figura 21). As concentrações médias de nitrato e N inorgânico foram maiores nos rios de pastagem, sendo iguais a $6,4 \mu\text{M}$ de N-NO_3^- e $7,7 \mu\text{M}$ de N inorgânico. Já nos rios florestados, esses valores foram iguais a $6,1 \mu\text{M}$ e $7,4 \mu\text{M}$ de nitrato e N inorgânico, respectivamente (Tabela 11).

A concentração média de amônio encontrada nos dois grupos de rios foi de 1,3 μM (Tabela 11). Não foi observada diferença significativa entre os grupos de rios (Figura 21).

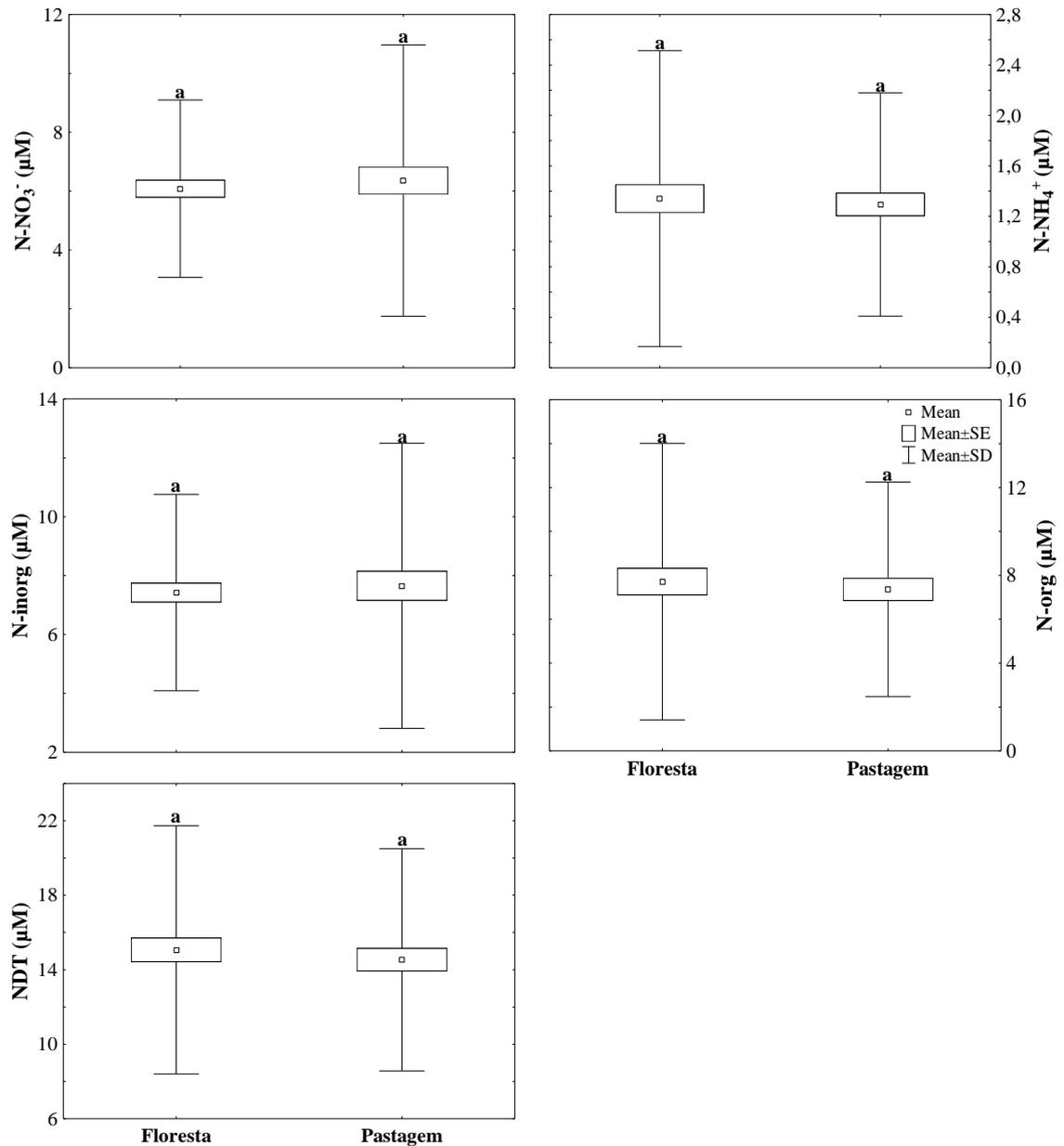


Figura 21 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) de N-NO₃⁻ (μM), N-NH₄⁺ (μM), N-inorgânico (μM), N-orgânico (μM) e nitrogênio dissolvido total (μM) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de Floresta e Pastagem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança.

Por outro lado, as concentrações médias de nitrogênio orgânico e nitrogênio dissolvido total foram maiores nos rios de áreas florestais, sendo aí encontrados 7,7 μM e 15,1 μM dessas variáveis, respectivamente, enquanto nos rios de pastagem, essas variáveis corresponderam a 7,0 μM e 14,5 μM , respectivamente, de N orgânico e NDT (Tabela 11). Mais uma vez, não foram observadas diferenças estatísticas entre rios de Floresta e rios de Pastagem (Figura 21).

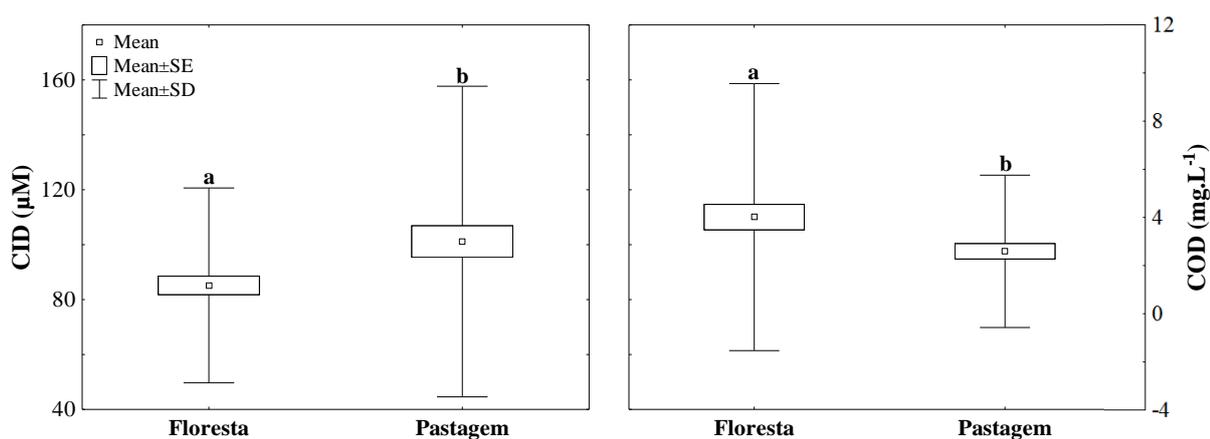


Figura 22 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) de CID (μM) e COD (mg.L^{-1}) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de Floresta e Pastagem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

No que diz respeito às concentrações de carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido, em ambos os casos, os rios de floresta foram estatisticamente diferentes dos rios de pastagem (Figura 22). A média de concentração de CID nos rios de floresta, 85,2 μM , foi menor que nos rios de pastagem, 101,1 μM (Tabela 11). No caso da concentração média de COD, ocorreu o contrário; rios de floresta apresentaram a maior concentração média, 5,0 mg.L^{-1} , em comparação com os rios de pastagem, cuja concentração média foi igual a 3,8 mg.L^{-1} (Tabela 11).

A condutividade elétrica foi estatisticamente diferente entre rios de floresta e pastagem (Figura 23), cujos valores médios foram de 14,9 e 18,9 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, respectivamente (Tabela 11), o que pode ser considerado como não diferentes, no aspecto ecológico.

Os valores de pH encontrados não mostraram diferença estatística significativa entre rios de floresta e rios de pastagem (Figura 23). Os valores médios encontrados para esta variável foram iguais a 5,7 e 6,5, respectivamente, para rios de floresta e rios de pastagem (Tabela 11).

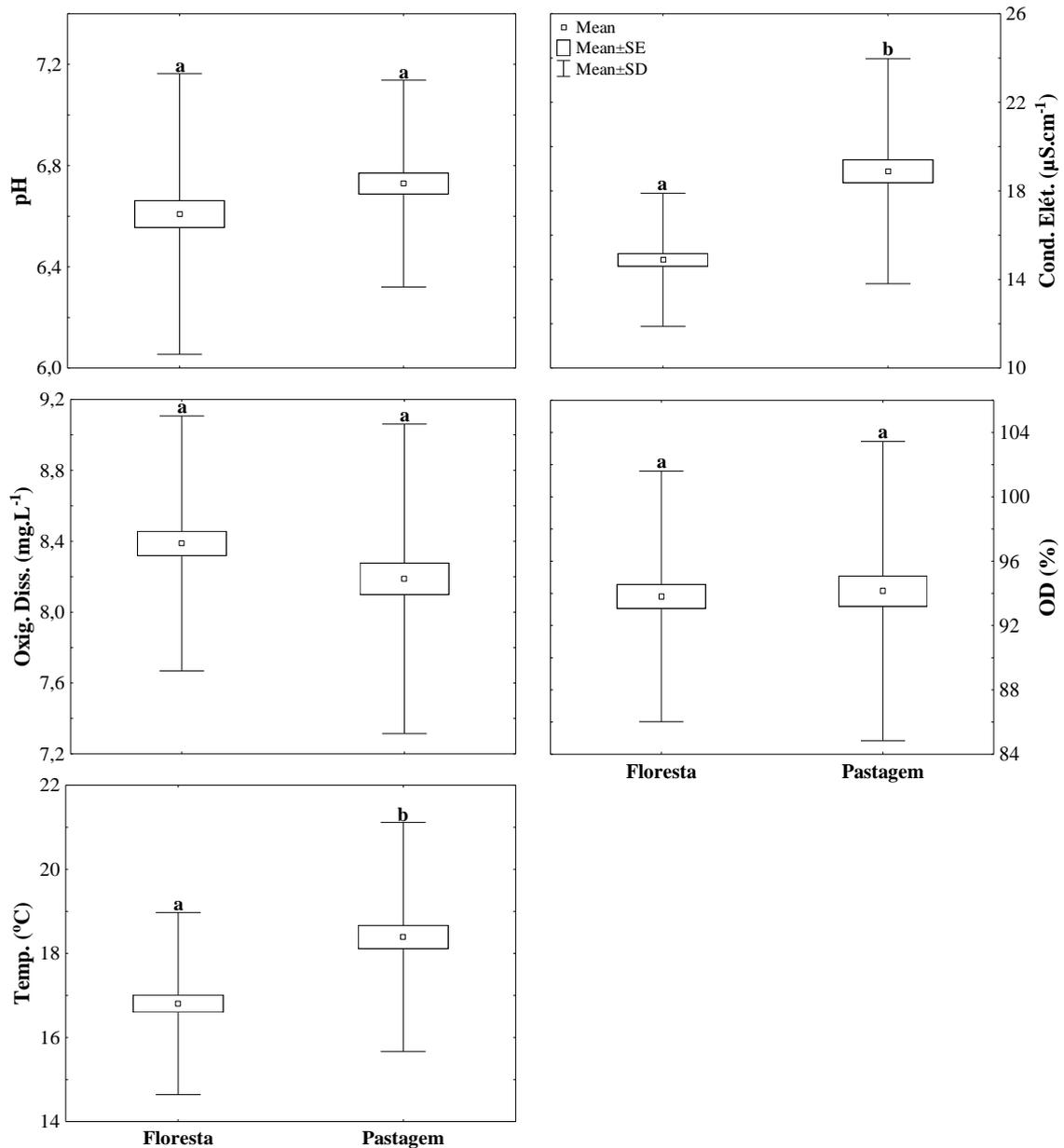


Figura 23 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), saturação de oxigênio (%) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios de Floresta e Pastagem. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

Com relação à concentração de oxigênio dissolvido e à saturação do oxigênio dissolvido, ambas variáveis não foram estatisticamente diferentes entre rios de floresta e rios de pastagem (Figura 23), que apresentaram, respectivamente, 8,4 e 8,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de OD, e 93,8% e 94,1% de saturação por oxigênio (Tabela 11).

No que se refere à temperatura, os rios de floresta foram estatisticamente diferentes dos rios de pastagem (Figura 23), sendo os valores médios dessa variável iguais a 16,8 $^{\circ}\text{C}$ e 18,4 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente (Tabela 11).

5.6 Comparação entre rios de 1ª ordem e as nascentes localizados no PESM

Para comparação com as nascentes, foram considerados apenas os riachos das áreas florestais, pois ambos estão localizados no Parque Estadual da Serra do Mar, Núcleo Santa Virgínia, ou seja, o uso do solo é o mesmo em torno dos rios e das nascentes.

Mais uma vez, os rios apresentaram 10% de suas amostras com concentrações de N-NH_4^+ abaixo do limite de detecção do aparelho. Com relação às amostras coletadas nas nascentes, 77% delas apresentaram concentrações de N-NH_4^+ menores que o limite de detecção ($2,0 \mu\text{M}$), enquanto que 61% dessas mesmas amostras apresentaram concentrações de N-NO_3^- menores que o limite de detecção dessa variável ($1,8 \mu\text{M}$) (Tabela 12).

Tabela 12 - Média e desvio-padrão dos parâmetros físico-químicos de amostras de água coletadas nos riachos e as nascentes, durante um ano de coleta

*Média obtida a partir da concentração de H^+ e posteriormente transformada para pH

	Rios	Nascentes
pH*	$5,8 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,5$
Cond. Elét. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$14,9 \pm 3,0$	$55,7 \pm 42,8$
Oxig. Diss. (mg.L^{-1})	$8,4 \pm 0,7$	$5,6 \pm 2,7$
Oxig. Diss. (%)	$93,8 \pm 7,8$	$64,3 \pm 30,6$
Temp. ($^\circ\text{C}$)	$16,8 \pm 2,2$	$17,8 \pm 2,5$
NO_3^- (μM)	$6,1 \pm 3,0$	$5,0 \pm 6,2$
NH_4^+ (μM)	$1,3 \pm 1,2$	$1,3 \pm 0,8$
NDT (μM)	$15,1 \pm 6,7$	$12,1 \pm 9,3$
N-inorg (μM)	$7,4 \pm 3,3$	$5,6 \pm 6,4$
N-org (μM)	$7,7 \pm 6,3$	$6,5 \pm 5,6$
CID (μM)	$85,2 \pm 35,5$	$421,8 \pm 347,7$
COD (mg.L^{-1})	$5,0 \pm 4,9$	$3,7 \pm 5,4$

Dessa maneira, pode-se dizer que as nascentes apresentam baixíssimas concentrações de N na forma inorgânica, e apresentou resultados de N-NO_3^- estatisticamente diferentes dos riachos (Figura 24).

As concentrações de N inorgânico e NDT também foram consideradas estatisticamente diferentes entre rios e nascentes. Os valores de N inorgânico encontrados foram, respectivamente, $7,4\mu\text{M}$ e $6,5 \mu\text{M}$, para os rios e para as nascentes (Tabela 12). Já os resultados médios de nitrogênio dissolvido total foram iguais a $15,1 \mu\text{M}$ e $12,1\mu\text{M}$, nos rios e nascentes, respectivamente.

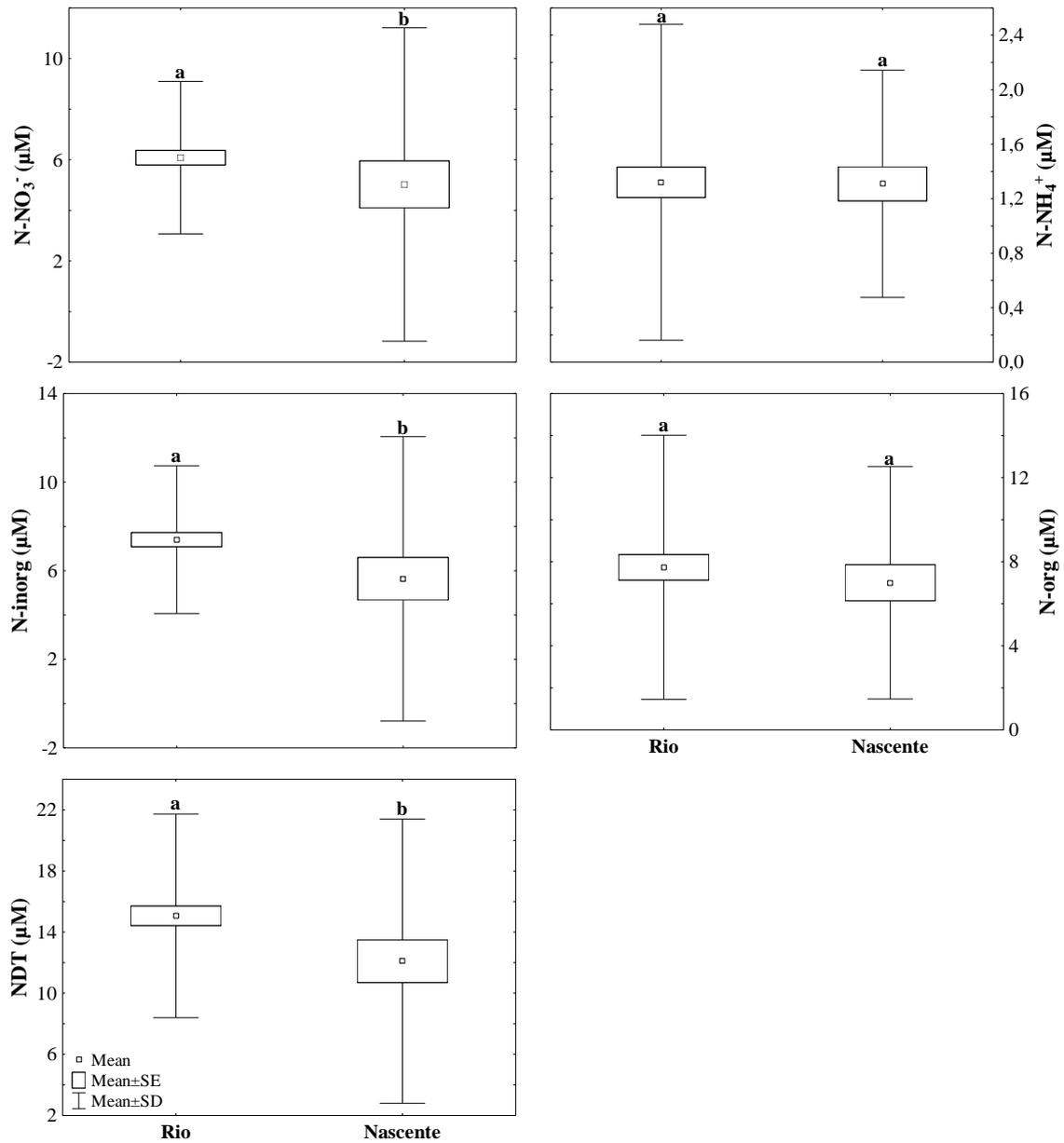


Figura 24 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do N-NO₃⁻ (µM), N-NH₄⁺ (µM), N-inorgânico (µM), N-orgânico (µM) e nitrogênio dissolvido total (µM) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios e nascentes. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

As concentrações de N-NH₄⁺ e N orgânico não foram estatisticamente diferentes entre riachos (1,3 µM e 7,7 µM, respectivamente) e nascentes (1,3 µM e 6,5µM, respectivamente) (Figura 24).

No caso das formas dissolvidas de carbono, a concentração média de C inorgânico foi de 85,2 μM nos rios e 421,8 nas nascentes, reflexo do carreamento de íons das suas rochas de formação. Essa variável mostrou diferença estatística significativa entre rios e nascentes (Figura 25).

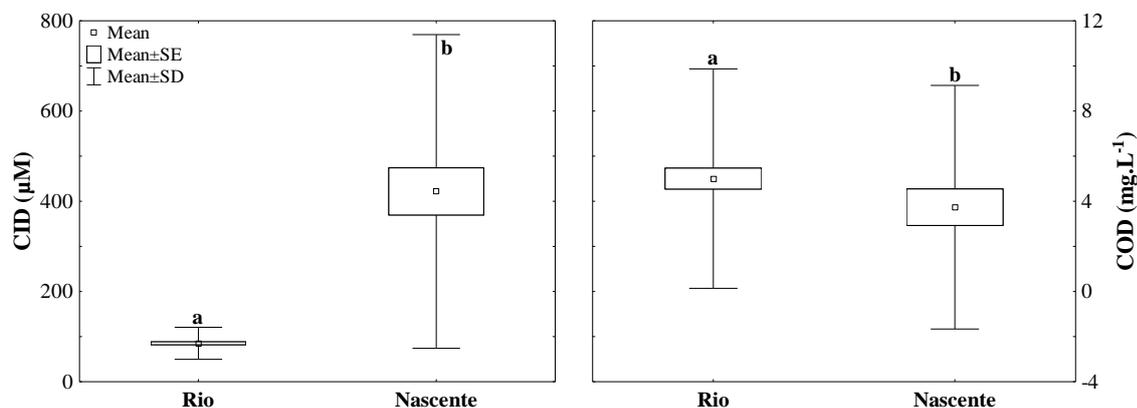


Figura 25 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do CID (μM) e COD (mg.L^{-1}) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios e nascentes. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

Já no caso do C orgânico, a maior concentração média foi encontrada nos rios, 5,0 mg.L^{-1} , enquanto nas nascentes, esse valor foi igual a 3,4 mg.L^{-1} . Nesse caso, rios e nascentes também foram estatisticamente diferentes entre si (Figura 25).

O pH foi menor nos rios, apresentando média de 5,7, enquanto nas nascentes, seu valor médio encontrado foi igual a 6,1 (Tabela 12). Rios e nascentes foram considerados estatisticamente diferentes (Figura 26).

A condutividade elétrica também foi maior nas nascentes. Enquanto os rios apresentaram condutividade média igual a 14,9 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, nas nascentes esse valor foi igual a 55,7 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Novamente, rios e nascentes foram considerados estatisticamente diferentes entre si (Figura 26).

Da mesma maneira, rios e nascentes apresentaram diferenças estatísticas significativas quando comparadas as concentrações médias de oxigênio dissolvido e as porcentagens de saturação (Figura 26). Nos rios, a média desses valores foi igual a 8,4 mg.L^{-1} e 93,8%, respectivamente. Nas nascentes, esses valores foram 5,6 mg.L^{-1} e 64,2% de oxigênio dissolvido e de porcentagem de saturação de oxigênio, respectivamente (Tabela 12).

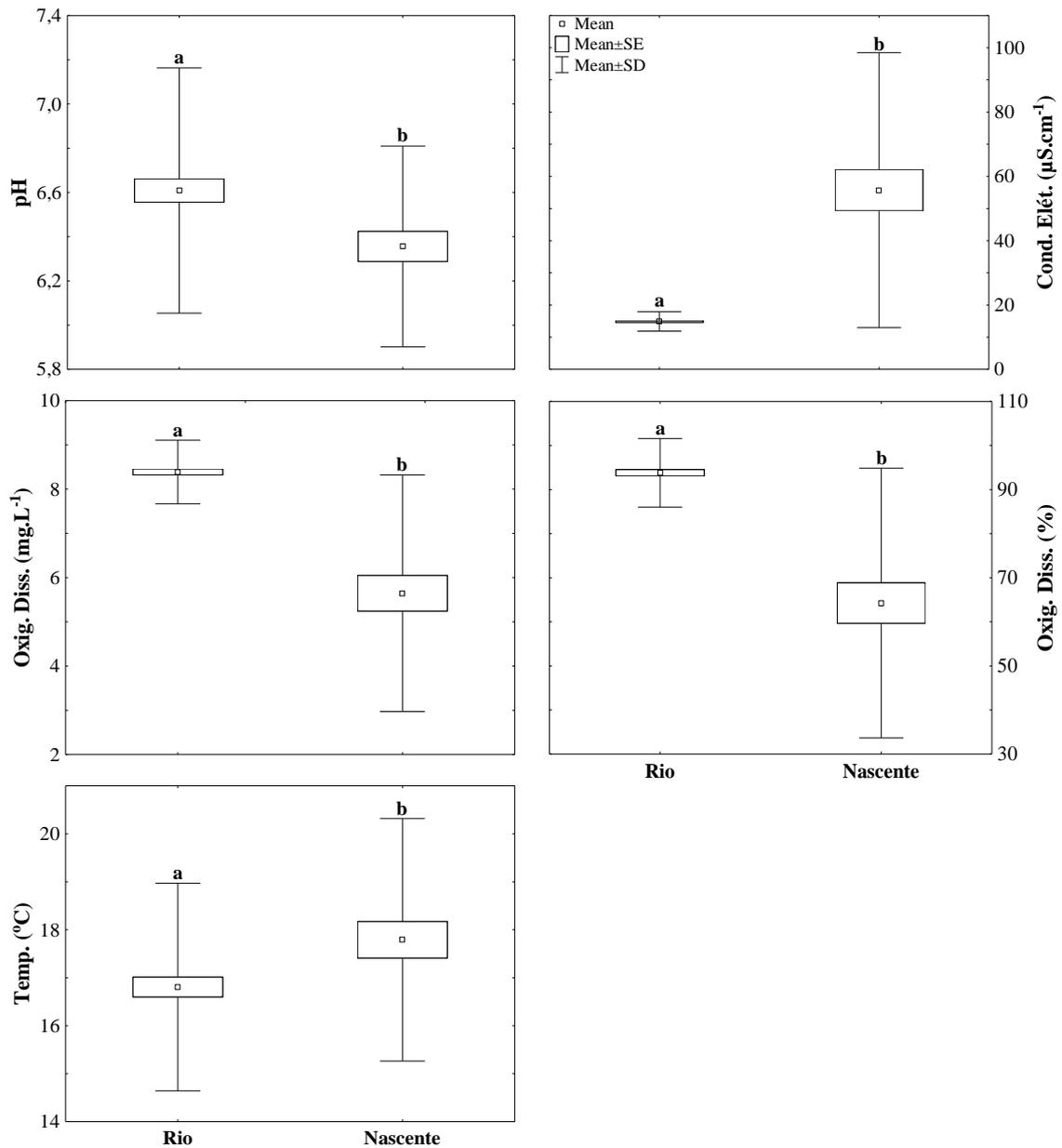


Figura 26 - Valores médios (quadrado), erro padrão (retângulo) e desvio padrão (barras) do pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), porcentagem de saturação de OD (%) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da amostragem mensal (fev/12 a jan/13) nos rios e nascentes. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas a 95% de nível de confiança

A temperatura média amostrada nas nascentes foi igual a $17,8^{\circ}\text{C}$, maior que a média registrada nos rios, que foi de $16,8^{\circ}\text{C}$ (Tabela 12), também mostrando diferença estatística significativa entre os corpos d'água estudados (Figura 26).

6. DISCUSSÕES

Analisar os conteúdos de carbono e nitrogênio, juntamente com seus isótopos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, respectivamente) no sedimento de fundo pode ser uma ferramenta útil para se determinar fontes potenciais desses elementos para um substrato orgânico (MIDDELBURG; HERMAN, 2007). De fato, vários autores vêm utilizando desses parâmetros como traçadores de matéria orgânica, tanto em amostras de sedimento de fundo (GORDON; GOÑI, 2004; RAMASWAMY et al., 2008; SAMPEI; MATSUMOTO, 2001; SARMA et al., 2009) quanto no material particulado em suspensão (CRAVOTTA III, 1997; KENDALL et al., 2001; MEDEIROS et al., 2007), especialmente em ambientes marinhos (GORDON; GOÑI, 2003; HEDGES; PARKER, 1976; OGAWA; OGURA, 1997; PETERS et al., 1978; THORNTON; McMANUS, 1994; TORGENSEN; CHIVAS, 1985; WADA et al., 1987; WU et al., 2007; ZHANG et al., 2007).

Os resultados da análise granulométrica do sedimento de fundo são condizentes com os encontrados por Sampei e Matsumoto (2001) na Lagoa Nakaumi, no Japão. Os autores encontraram grãos com diâmetros que variaram entre 2,9 e 24,5 μM , correspondendo a grãos de areia e silte, assim como no presente estudo (Tabela 4).

Ramaswamy et al. (2008) mapearam a distribuição do nitrogênio e do C orgânico na plataforma de Ayeyarwady, no mar de Andamão, a fim de determinar os fatores controladores da distribuição e acúmulo desses nutrientes. Os autores encontraram boa correlação entre o tamanho dos grãos de sedimento e as concentrações de C orgânico, fortalecendo a premissa de que a matéria orgânica está associada aos sedimentos de granulometria mais finos, devido à sua maior área superficial, que disponibiliza vários sítios para a matéria orgânica se ligar (KEIL et al., 1994; MAYER, 1994). A mesma tendência foi observada nos resultados do presente estudo, pois os pontos que apresentaram a maior presença de silte e argila, os pontos F7, P3, P8, N1, N2 e N3 (Figura 4) foram os mesmos que apresentaram os maiores conteúdos de C e N (Figura 5).

A razão C:N também é frequentemente usada como indicador da fonte de matéria orgânica (MO) em sedimentos aquáticos (SAMPEI; MATSUMOTO, 2001). É, normalmente, influenciada pela mistura de matéria orgânica de origem terrestre e autóctona (MEYERS, 1997; MÜLLER, 1977; NAKAI et al., 1982; OSTROM; MACKO, 1992; RASHID; REINSON, 1979; THORNTON, 1994). Proteínas, que são os componentes primários de nitrogênio no fitoplâncton e zooplâncton, apresentam razões C:N de 5 a 6 (BORDOWSKIY,

1965a, b). A matéria orgânica recentemente depositada, derivada principalmente dos organismos planctônicos, tem razão C:N que varia de 6 a 9 (BORDOWSKIY, 1965a; BIGGS et al.; 1983). Por outro lado, plantas vasculares terrestres e seus derivados nos sedimentos têm relação C:N de, no mínimo, 15 (BORDOWSKIY, 1965b; HEDGES et al., 1986; OREM et al., 1991; POST et al., 1985). Hedges et al. (1986), em seu estudo no Rio Amazonas, encontraram razões C:N que variaram entre 175 a 400 para madeira, 20 a 50 para folhas e 25 a 80 para gramíneas e plantas herbáceas. Espécies arbóreas são os principais produtores orgânicos nos ambientes terrestres, e consistem principalmente de celulose e lignina, que contêm poucos compostos nitrogenados (SAMPEI; MATSUMOTO, 2001).

No presente estudo a razão C:N variou de aproximadamente 13 a 17, e segundo alguns autores, as principais fontes de matéria orgânica para sedimento de fundo de pequenos rios podem ser os solos e a vegetação do entorno além da matéria orgânica produzida *in loco* (HEDGES et al., 1986; KENDALL et al., 2001). Segundo Martins et al. (2015) a razão C:N nos solos da região varia de 12 a 14. enquanto que a média da razão C:N das folhas é, em média, igual a 25 (LINS, 2013). Considerando-se que a produtividade primária desses pequenos rios seja baixa pelo constante sombreamento a que estão expostos, e considerando-se que haja mudanças diagenéticas negligíveis após a deposição, parece que os solos da região seriam a principal fonte de matéria orgânica para o sedimento de fundo, mas com alguma contribuição de material vegetal.

A relação C:N e o isótopo estável do carbono são medidas que podem ajudar a distinguir entre fontes autóctones e alóctones (LOBBES et al., 2000). Assim, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nas amostras de sedimento de fundo variaram de -21,3‰ a -29,2‰, sendo o maior valor encontrado no rio P1 (Figura 27), localizado em área de pastagem, demonstrando a contribuição de gramíneas forrageiras neste riacho. Vale ressaltar que plantas C3 e C4 são aquelas que se diferenciam quanto ao metabolismo fotossintético, sendo que plantas C3 referem-se às espécies arbóreas, enquanto plantas C4 referem-se principalmente às gramíneas. Já o perifíton é definido como a comunidade complexa de algas, bactérias, fungos e animais, além de detritos, aderidos a substratos submersos orgânicos ou inorgânicos, vivos ou mortos (NUPELIA, 2015).

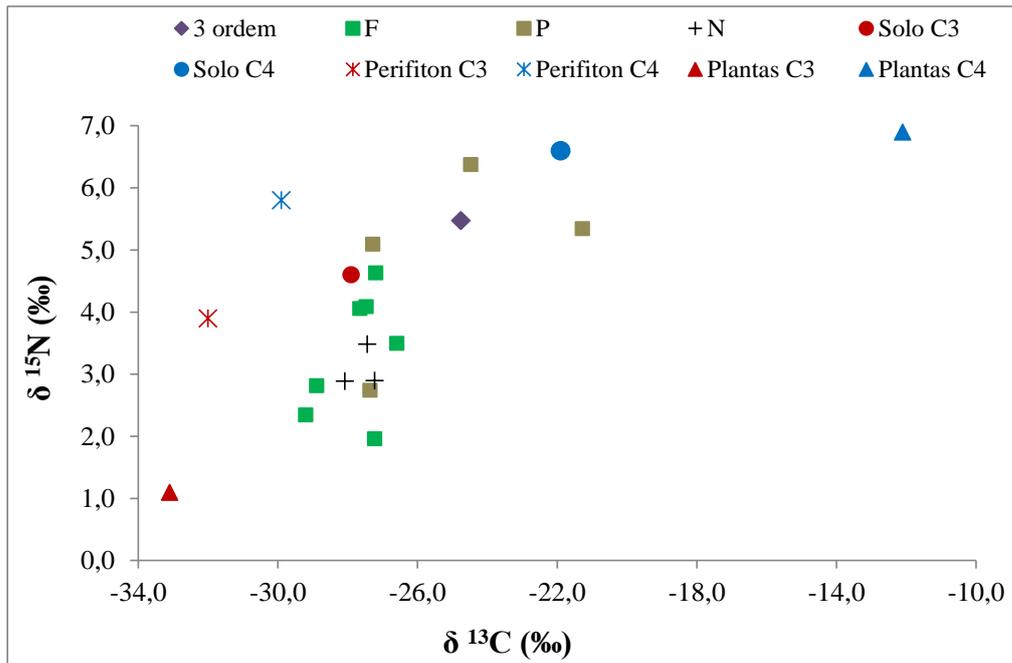


Figura 27 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras de sedimento de fundo no rio de 3ª ordem (losango roxo), nos rios da floresta (quadrado verde), da pastagem (quadrado marrom) e nas nascentes (cruz preta), e também nas possíveis fontes: perifíton sob substrato de planta C3 (asterisco vermelho), perifíton sob substrato de planta C4 (asterisco azul), solo sob substrato de planta C3 (círculo vermelho), solo sob substrato de planta C4 (círculo azul), plantas C3 (triângulo vermelho) e plantas C4 (triângulo azul)

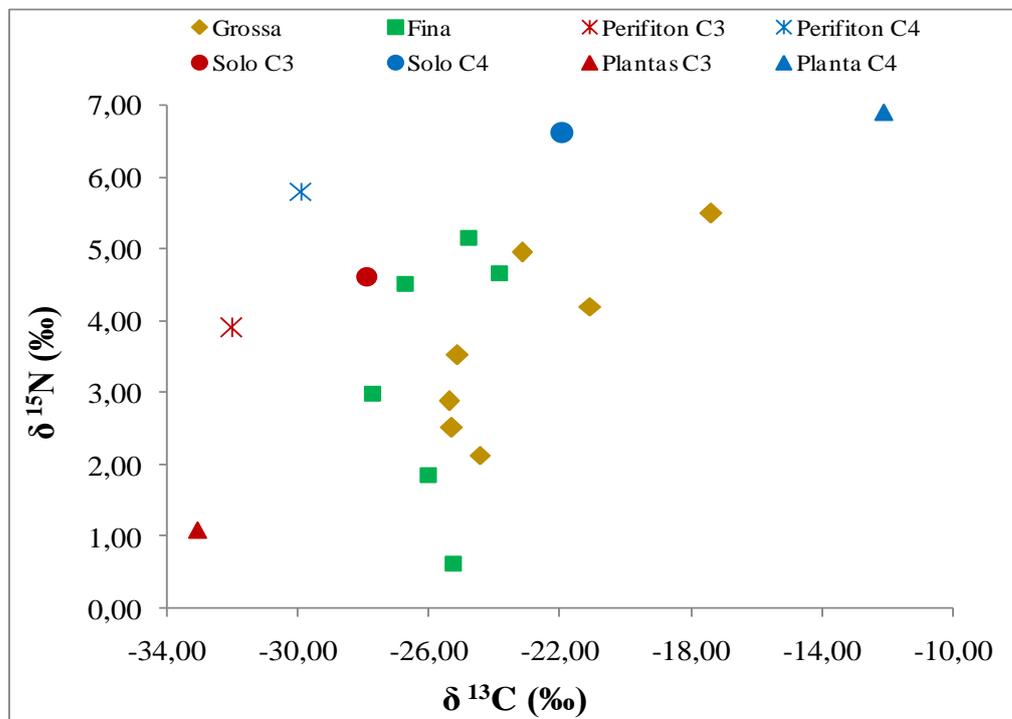


Figura 28 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras de material particulado em suspensão. Fração grossa (losango amarelo), fração fina (quadrado verde), e também nas possíveis fontes: perifíton sob substrato de planta C3 (asterisco vermelho), perifíton sob substrato de planta C4 (asterisco azul), solo sob substrato de planta C3 (círculo vermelho), solo sob substrato de planta C4 (círculo azul), plantas C3 (triângulo vermelho) e plantas C4 (triângulo azul)

O valor de $\delta^{15}\text{N}$ encontrado no sedimento de fundo dos rios pode ser reflexo dos valores isotópicos encontrados nas camadas superficiais do solo, que são as que normalmente sofrem erosão e acabam sendo carregadas aos ecossistemas aquáticos, onde poderão, por fim, sedimentar. Em solos tropicais, essa camada superficial apresenta os valores de $\delta^{15}\text{N}$ mais empobrecidos (MARTINELLI et al., 2009). No presente estudo, os valores de $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras de sedimento dos rios e nascentes localizados na área de floresta variaram entre 2,0‰ e 4,6‰, enquanto nos rios localizados em áreas de pastagem, esses valores foram maiores, de 2,7‰ a 6,4‰. A mesma tendência foi encontrada nas amostras de planta e solo. Nas plantas, os valores médios de $\delta^{15}\text{N}$ são de 1,1‰ e 6,9‰ (PEREIRA, 2011), nas espécies encontradas na floresta e na pastagem, respectivamente. Já nos solos, esses valores variam de 4,6‰ a 6,6‰, em áreas com predomínio de floresta (MARTINS et al., 2015) e áreas com presença de pastagem (BALBINOT, 2009), respectivamente (Figura 27).

Considerando os valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e da relação C:N encontrados e de acordo com os resultados dessas variáveis encontrados no solo, nas plantas e no perifíton de trabalhos realizados em áreas adjacentes (PEREIRA, 2011; MARTINS et al., 2015) e em pastagem estabelecida em área de Mata Atlântica no litoral norte do Paraná, muito similar à área aqui estudada (BALBINOT, 2009) (Tabela 13), pode-se inferir que a maioria das amostras de sedimento de fundo desses rios tem origem na matéria orgânica do solo oriunda de vegetação C3, porém com alguma contribuição de uma matéria orgânica mais fresca, que entra através de material vegetal pouco decomposto, com exceção apenas para os pontos P1, P2, P3 e RPB3, localizados em área de pastagem, cujo sedimento de fundo parece ser composto por material vegetal C4.

Tabela 13 - Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C:N de potenciais fontes de matéria orgânica para o sedimento de fundo.

Fonte de Matéria	Tipo	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C:N	Local de Amostragem	Referência
Perifíton	C3	-32,0 (\pm 2,5)	3,9 (\pm 1,3)		Mata Atlântica São Paulo	Pereira, L.A. (2011)
	C4	-29,9 (\pm 2,7)	5,8 (\pm 0,8)		Mata Atlântica São Paulo	Pereira, L.A. (2011)
Solo	C3	-27,9 (\pm 0,5)	4,6 (\pm 1,5)	12 a 14	Mata Atlântica São Paulo	Martins et al. (2015)
	C4	-21,9	6,6 (\pm 0,3)	11 a 13	Mata Atlântica Paraná	Balbinot, R. (2009)
Plantas	C3	-33,1 (\pm 2,3)	1,1 (\pm 2,0)		Mata Atlântica São Paulo	Pereira, L.A. (2011)
	C4	-12,1 (\pm 0,4)	6,9 (\pm 2,2)		Mata Atlântica São Paulo	Pereira, L.A. (2011)

Apenas os rios de 3ª ordem tiveram seu material particulado em suspensão coletado para análise isotópica, e essas amostras foram separadas em frações fina e grossa, pois segundo Hedges et al. (1986), elas possuem origens distintas.

Como já mencionado no item Material e Métodos, o material particulado em suspensão foi separado em fração grossa (MPS-G; > 63 µm) e fina (MPS-F; < 63 µm). Nos sistemas fluviais, o material particulado em suspensão é importante, pois grande quantidade de carbono é transportada na forma particulada (MEYBECK, 1982), fornecendo alimento para inúmeros organismos (NAIMAN, 1983) e integrando processos naturais e antropogênicos que ocorrem na bacia (HEDGES et al., 1994).

As concentrações de material particulado nos rios estudados foram bem maiores que os resultados encontrados por Andrade (2008), que estudou rios localizados no município de Ubatuba, e cujos valores foram, em média, 4,0 µg.L⁻¹, no caso da fração fina, e 2,0 µg.L⁻¹, no caso da fração grossa. No presente estudo a menor concentração estudada foi de 0,2 mg.L⁻¹, e ocorreu na estação seca. A partir dessa comparação, pode-se inferir que nos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul há maior aporte de matéria orgânica que nos rios localizados em Ubatuba, ou que há maior energia para o transporte desse material em suspensão. Comparando os rios Paraitinga e Paraíba do Sul, que apresentam usos do solo semelhantes em suas bacias, nota-se que o segundo apresenta menor concentração de material particulado, em ambas as frações e épocas de coleta. Isso pode ocorrer graças à presença da represa de Paraibuna, localizada a montante do ponto de coleta do rio Paraíba do Sul, que, segundo Salomão (2004), possibilita a maior ocorrência de mineralização da matéria orgânica particulada lábil (ITTEKOT, 1988) e a formação de ambientes deposicionais, o que favorece a retenção de material particulado (SULLIVAN et al., 2001).

Quando se compara os resultados aqui obtidos com o trabalho realizado por Richey e colaboradores (1986), em vários rios da bacia Amazônica, a conclusão é contrária, pois os valores encontrados variaram de 5 a 771 mg.L⁻¹, no caso da fração fina, e de quase zero a 205 mg.L⁻¹, quando se tratava da fração grossa. Assim como no trabalho de Salomão (2004), a concentração de MPS-F foi maior que a de MPS-G.

Martinelli et al. (1999a, b) relacionaram o aumento das chuvas com o aumento do escoamento superficial na bacia do rio Piracicaba, objeto de estudo desses autores. Nessa bacia, mais de 70% do total anual de precipitação ocorre no período de outubro a março, acarretando em maior carreamento de partículas do solo das áreas de cana-de-açúcar e pastagem até os rios. Os autores também encontraram, em um de seus pontos de coleta, um

aumento de 6 vezes entre o material coletado na seca e aquele coletado na época de chuvas. Além disso, os valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados na fração fina foram associados com o rápido aporte de sedimento na época de chuvas, proveniente das áreas de pastagem e cana-de-açúcar.

Os rios aqui estudados, que apresentam cobertura do solo dominada por pastagem, ou seja, os rios Paraitinga e Paraíba do Sul, assim como os rios estudados por Martinelli et al. (1999a, b) também tiveram um aumento do sinal isotópico do $\delta^{13}\text{C}$ do material particulado em suspensão na época de chuvas. A partir do mapeamento feito, pôde-se determinar que esses dois rios apresentam, respectivamente, 57% e 42% das áreas de suas bacias dominadas por pastagens (vegetação C4). Na época de chuvas, a falta, ou a presença de pouca cobertura florestal pode ser determinante para a maior entrada de partículas nos rios, principalmente partículas provenientes do solo (processos de erosão). Hedges et al. (1986) demonstraram que a fração fina do MPS tem origem nos solos, e é formada por material húmico bastante degradado (HEDGES et al., 1986; QUAY et al., 1992), e a fração grossa tem origem no material vegetal, principalmente folhas e madeiras (HAMILTON; LEWIS, 1992; HEDGES et al., 1986; THORP et al., 1998). Isso explicaria porque na época de chuvas há o enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$ do MPS, principalmente de sua fração fina, nos rios aqui estudados. Além disso, Lobbes et al. (2000) sugerem que o material particulado reflete bem mais a vegetação e o solo ao redor do rio do que outras possíveis fontes como, por exemplo, o fitoplâncton. Portanto, ele reflete as propriedades do solo, que são fortemente influenciadas pela vegetação e pelo clima da região (HEDGES, 1992; ITTEKKOT, 1988; MEYBECK, 1982). Observando a figura 28, é possível visualizar que as frações de material particulado apresentam sinais isotópicos mais próximos dos solos, mostrando que essa pode ser a principal fonte de matéria orgânica, principalmente no que diz respeito à fração fina (quadrado verde).

Ramaswamy et al. (2008) citam os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ encontrados no rio Yangon, um distributário do rio Ayeyarwady, que variaram de 3,3 a 4,3‰. Os autores atribuíram esses valores às contribuições do solo e do material vegetal (RAMASWAMY et al., 2008). Dessa maneira, considerando o baixo valor do sinal isotópico encontrado na vegetação do Núcleo Santa Virgínia, que é de 1,1‰ (PEREIRA, 2011) e considerando que o rio Paraibuna, onde foram determinados os sinais mais baixos de $\delta^{15}\text{N}$ (Tabela 7), encontra-se inserido neste núcleo, podemos atribuir o sinal isotópico do material em suspensão aí amostrado como reflexo da entrada de material vegetal (C3) (Figura 28). O único valor mais elevado no rio Paraibuna (4,5 ‰) foi encontrado na sua fração fina, na época chuvosa, refletindo a maior

entrada do solo, cujo valor de $\delta^{15}\text{N}$ é igual a 4,6 ‰ (MARTINS et al., 2015) (Figura 28). Já os resultados encontrados nos rios Paraitinga e Paraíba do Sul apresentaram valores mais elevados, refletindo o sinal isotópico da matéria orgânica do solo (6,6‰; BALBINOT, 2009) e da vegetação C4 (6,9‰; PEREIRA, 2011), encontrados em áreas cujo uso do solo seja pastagem, como é o caso dos rios Paraitinga e Paraíba do Sul.

Assim como no trabalho de Salomão (2004), a fração fina do material particulado apresentou os menores valores de relação C:N. Hedges et al. (1986) propuseram para os rios que estudaram na bacia amazônica que, apesar da fonte de matéria orgânica ser a mesma para as frações grossa e fina, elas podem passar por diferentes processos conforme são transportadas do solo para os rios. Nesse caminho, o material mais enriquecido em nitrogênio seria preferencialmente adsorvido aos minerais dos solos, gerando um material dissolvido pobre em N e um material particulado com mais nitrogênio. Essa tendência pode estar ocorrendo, também, nos solos das regiões aqui estudadas, refletindo nas baixas concentrações de N dissolvido encontradas nos rios, que é a característica que mais chama atenção nos resultados obtidos para as formas dissolvidas nos rios estudados, sejam eles de 3ª ou 1ª ordem, com cobertura florestal ou em áreas de pastagem. Outros estudos localizados em áreas muito próximas às áreas aqui estudadas, sob diferentes tipos de uso do solo, como pastagem (SALEMI, 2009), eucalipto (TREVISAN, 2009) e em áreas florestadas (GROPPO, 2010), também mostraram o mesmo padrão. No caso do estudo conduzido em área florestal, o autor estudou um rio também localizado a 1000 metros de altitude, no Núcleo Santa Virgínia, mesmo local dos rios de 1ª ordem aqui estudados. Foram encontradas concentrações baixas de nitrogênio, sendo que 88% das amostras de NH_4^+ encontravam-se abaixo do limite de detecção. O autor também atribuiu mais de 60% do N encontrado à forma orgânica desse elemento (GROPPO, 2010). Em alguns dos rios aqui estudados, como o Paraitinga, e nos rios de 3ª ordem quando agrupados, a concentração de N-orgânico foi maior que a concentração de N-NO_3^- , porém nos rios localizados nas áreas de floresta e nas áreas de pastagem, as concentrações de nitrato foram iguais ou maiores que as concentrações de N-orgânico.

Salemi (2009) estudou uma bacia hidrográfica com pastagem, também localizada bem próxima aos rios aqui denominados rios de pastagem e seus resultados mostraram baixíssimas concentrações de amônio (o valor mediano foi igual a 0,7 μM). Nesse caso, 93% das amostras estiveram abaixo do limite de detecção, assim como nos rios de pastagem do presente estudo, que apresentaram 89% das amostras analisadas com concentração menor que o limite de detecção do aparelho, no caso, 2,0 μM . Além dessas, 22% das amostras apresentaram concentração de nitrato abaixo do limite de detecção dessa variável, igual a 1,8 μM . Esse fato

é surpreendente, pois rios tropicais de diferentes tamanhos normalmente apresentam maiores concentrações de nitrogênio inorgânico quando comparados a rios similares localizados em regiões temperadas (LEWIS et al., 1999; MARTINELLI et al., 2010). Além disso, Andrade et al. (2010) estudou alguns rios que nascem a 1000 metros de altitude, mas cuja amostragem foi realizada a 100 metros de altitude, e os mesmos apresentaram maiores concentrações de nitrogênio inorgânico, compatíveis com concentrações encontradas em outros rios tropicais de tamanho semelhante. Nos rios aqui estudados, as concentrações de N foram, de maneira generalizada, baixas, porém, estão de acordo com o padrão dos autores supracitados: maiores concentrações de nitrato comparado à concentração de N orgânico.

Hedin et al. (1995) estudou florestas temperadas localizadas na região sul do Chile, com mínima influência antrópica, e encontraram baixas concentrações de N comparando-se com rios de outras florestas temperadas. Esses autores também observaram que a maior parte do nitrogênio dissolvido encontrava-se na forma orgânica (95% do total de N), enquanto as formas inorgânicas de N-NO_3^- e N-NH_4^+ foram responsáveis por 0,2 e 4,8% do total de N. De acordo com esses autores, esse fato sugere que as perdas de N desses ecossistemas não se devem exclusivamente aos mecanismos tradicionais de controle biótico, como mineralização e absorção vegetal, mas podem estar associados à acumulação a longo prazo, humificação e lixiviação do N orgânico do solo. Essa inibição da mineralização, segundo eles, explicaria as baixas concentrações de N encontradas considerando que, devido às baixas temperaturas e alta umidade do solo, os processos de liberação de nitrogênio (mineralização e nitrificação) podem ser mais lentos, reduzindo a concentração de N que é perdida ao sistema aquático. A partir dessas informações e considerando que na região onde estão os rios aqui estudados há a influência das baixas temperaturas nos processos como a decomposição da matéria orgânica (COLETTA, L. D., comunicação pessoal), juntamente com o fato de que os solos apresentam estoques de N relativamente altos (MARTINS et al., 2015), pode-se supor que as baixas temperaturas da região sejam responsáveis por limitar os fluxos de transferência de nitrogênio entre os reservatórios, resultando nas baixas concentrações de N encontradas em todos os rios estudados.

Em um estudo comparando as concentrações de nitrogênio dissolvido em duas regiões distintas – Estado de São Paulo, o mais desenvolvido do país, e a Floresta Amazônica, Martinelli et al. (2010) encontraram resultados muito diferentes entre as duas regiões: as concentrações de nitrogênio dissolvido total variaram entre 20 e 900 μM , o que mostra a grande diferença entre os rios localizados em regiões mais preservadas e aqueles localizados em áreas mais urbanizadas. A partir da comparação dos dados encontrados na região

Amazônica no estudo acima citado e das concentrações de NDT encontradas nos rios Paraitinga e Paraíba do Sul (28,6 e 27,0 μM , respectivamente), é possível afirmar que apesar desses rios apresentarem mudanças no uso do solo, apresentando mais pastagem que floresta em suas bacias, ainda não há a presença de muitas cidades, e seus lançamentos de esgotos, nem áreas industriais na região, o que permite que eles ainda apresentem características de rios bem preservados, como os encontrados na região Amazônica. No trabalho de Ometto et al. (2002), os autores puderam concluir que a urbanização foi o uso do solo mais impactante aos rios, em comparação com os plantios de cana-de-açúcar, que por sua vez, causaram mais impactos que as pastagens.

As baixas concentrações de nitrato encontradas nos rios de pastagens, sendo 22% delas abaixo do limite de detecção vão à contramão do que é relatado na literatura e que era esperado nessas áreas: maiores concentrações de nitrato em microbacias agrícolas e as menores concentrações nas microbacias florestadas (JORDAN; WELLER, 1996; JUSTIC et al., 1995; PEKÁROVÁ; PEKÁR, 1996; TURNER; RABALAIS, 1994) devido ao uso de fertilizantes inorgânicos.

As concentrações médias de carbono orgânico dissolvido (COD) aqui encontradas, independente do uso do solo, foram menores que as encontradas por Hedin e colaboradores (1995), cuja média foi de 6,6 mg.L^{-1} . No presente estudo, não foram encontradas concentrações de COD maiores que 5,0 mg.L^{-1} (Tabela 10), sendo esse valor encontrado apenas nos riachos de floresta, provavelmente pelo maior aporte de matéria orgânica fresca nas áreas de floresta. Esses resultados são similares aos encontrados por Krüger et al. (2006), que estudaram a variação espacial e a influência das marés na dinâmica dos nutrientes na região estuarina do rio Paraíba do Sul. As concentrações de COD ali encontradas estiveram entre 1,5 mg.L^{-1} e 5,6 mg.L^{-1} , mas os autores correlacionaram esses resultados com a influência das marés, o que não acontece no nosso caso. A concentração de COD pode ter sido maior nos rios de floresta porque há uma entrada significativa de material orgânico pelas folhas (McDOWELL; FISHER, 1976), além disso, em áreas de pastagens, a taxa de produção de liteira pode ser diferente das áreas de florestas, influenciando o aporte de COD biodisponível aos rios (WIEGNER; TUBAL, 2010).

Com relação às concentrações do CID, Ometto et al. (2000) encontraram resultados bem maiores que os obtidos no presente estudo, que foram iguais a 85,2 μM nos rios de Floresta, 101,1 μM nos rios de Pastagem, e 95,9 μM , 193,6 μM e 217,0 μM nos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul, respectivamente. No estudo acima citado, os autores estudaram dois ribeirões pertencentes à bacia do rio Piracicaba, com usos do solo distintos.

No primeiro, ribeirão das Cabras, onde o uso do solo predominante era a pastagem, os valores variaram de 414 a 599 μM , enquanto no segundo, ribeirão Pisca, localizado em área de intensa urbanização e presença de cana-de-açúcar, esses valores foram de 658 a 1636 μM . Os autores relacionaram essa diferença entre um ribeirão e outro com a maior influência antrópica que existe no Ribeirão Pisca, que fez com que as concentrações de todos os solutos fossem maiores nesse ribeirão. No trabalho de Daniel et al. (2002), os autores também estudaram alguns rios menores da bacia do rio Piracicaba, e da mesma maneira que Ometto et al. (2000) encontraram uma correlação positiva entre área urbanizada e concentração média de CID. Os resultados médios variaram de 382 a 980 μM nos rios menos urbanizados e 734 a 3743 μM nos rios mais urbanizados e com maior impacto devido ao lançamento de esgotos e aplicação de insumos no cultivo da cana-de-açúcar.

Em geral, as baixas concentrações de COD, CID, NDT, NH_4^+ e NO_3^- encontradas nos rios de 1ª ordem, sejam eles localizados nas áreas de pastagem ou floresta, mostram a baixa variação desses nutrientes, apesar das mudanças no uso do solo. Mesmo nos rios Paraibuna, Paraitinga e Paraíba do Sul, apesar da mudança na ocupação do solo com relação aos rios de 1ª ordem, essas concentrações são baixas. As únicas variáveis que mostraram diferença entre os rios de 1ª ordem e os de 3ª ordem foram CID, N- NO_3^- e NDT e, conseqüentemente, os maiores valores de condutividade elétrica nesses rios. Valores mais elevados de concentração de nitrato são esperados em bacias onde haja maior pressão antrópica, e conseqüentemente, maior aporte de N ao sistema (JORDAN; WELLER, 1996; JUSTIC et al., 1995; TURNER; RABALAIS, 1994). No presente estudo, a mudança na ocupação do solo entre rios de 1ª e 3ª ordem existe, mas não é suficiente a ponto de aumentar as concentrações de nitrato nas áreas de pastagem. No caso do uso urbano, este quase não existe nessas bacias, e quanto às pastagens aí encontradas, estas são subutilizadas, com poucas cabeças de gado por hectare, e não recebem aplicação de fertilizantes ou outros insumos agrícolas, que afetariam as concentrações encontradas nos rios. Segundo Salemi et al. (2015), mantendo as pastagens sem aplicação de fertilizantes, elas deixam de ser uma importante fonte de N inorgânico para os rios a jusante.

Já com relação à comparação que fizemos entre os rios localizados nas áreas florestais e os rios localizados nas áreas de pastagem, algumas características se sobressaem em ambos. Por exemplo, as concentrações de nitrogênio inorgânico, nitrogênio orgânico e nitrogênio dissolvido total, respectivamente, 7,4 μM , 7,7 μM e 15,1 μM nos rios da floresta 7,7 μM , 7,0 μM e 14,5 μM nos rios de pastagem, foram menores que as de outros riachos paulistas que se encontram em áreas menos preservadas (MARTINELLI et al., 2010), onde as concentrações

médias de NID, NOD e NDT foram iguais a 60,0 μ M, 64,0 μ M e 124 μ M, respectivamente, e também menores que nos rios localizados em áreas mais preservadas e menos povoadas da região Amazônica, onde as concentrações médias foram iguais a 11,0 μ M, 13,0 μ M e 24,0 μ M para NID, NOD e NDT, respectivamente (MARTINELLI et al., 2010). Os autores encontraram, para ambas as regiões estudadas, forte correlação entre densidade populacional e concentração de nitrogênio.

Por outro lado, as concentrações de N foram comparáveis a pequenos riachos que drenam áreas de Cerrado no Centro-Oeste brasileiro (SILVA et al., 2011). Os autores encontraram, nas áreas com cobertura natural, valores de NID e NDT iguais a 4,1 μ M e 19,0 μ M, respectivamente, enquanto nas áreas com uso rural (pastagem), esses valores foram de 5,6 μ M e 17,8 μ M, respectivamente. Esses valores são similares aos encontrados no presente estudo, que foram iguais a 7,4 μ M e 15,1 μ M de NID e NDT, respectivamente, na floresta, e 7,7 μ M e 14,5 μ M, respectivamente, na pastagem. Entretanto, nos rios estudados no cerrado, as formas inorgânicas de nitrogênio foram predominadas por NH_4^+ , enquanto nos rios deste estudo, o NH_4^+ esteve abaixo do limite de detecção em quase a totalidade das amostras analisadas. Os autores concluíram que há diferenças na química da água entre os diferentes usos do solo, entretanto essa diferença é maior quando se trata de ocupação urbana.

A condutividade elétrica, no geral, foi menor que em outros riachos do Estado de São Paulo situados na bacia do rio Piracicaba em condições relativamente preservadas (OMETTO et al., 2000). Os valores médios encontrados variaram de 14,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 18,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nos rios de floresta e pastagem, a 33,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nos rios de 3ª ordem. No trabalho de Ometto et al. (2000), os autores encontraram valores entre 56 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 82 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nos rios com maior ocupação por pastagem, e valores entre 82 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 273 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nos rios localizados onde há maior pressão urbana e uso do solo dominado por canaviais, mostrando mais uma vez uma correlação positiva entre uso do solo e maiores concentrações.

Os valores médios aqui encontrados foram mais condizentes com os valores encontrados por Silva et al. (2011), em rios com cobertura florestal, rural e urbana na região Central do Brasil. Os valores médios de condutividade elétrica encontrados nesses rios foram iguais a 4,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 7,0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e 21,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, na floresta, nas áreas com pastagem, soja e milho, e nas áreas próximas a centros urbanos, respectivamente. Os autores assumiram a partir desses resultados e das concentrações dos íons maiores encontradas que a conversão da floresta em outros usos do solo causou sim, impactos aos rios do cerrado (SILVA et al., 2011). Esses autores mostraram o mesmo padrão observado por Ometto et al. (200): com a alteração do uso do solo, que era inicialmente florestal, há uma alteração dos parâmetros da

variável analisada, e isso se torna mais intenso quando o uso do solo é dominado por centros urbanos. Os atuais valores, apesar de menores que os valores encontrados pelos autores acima citados, mostram uma tendência de correlação positiva com a conversão da floresta a pastagem. Além disso, há a hipótese de que a baixa condutividade encontrada se deva à baixa concentração de cátions básicos nos solos graníticos da Serra do Mar (MARTINS et al., 2015).

Finalmente, a temperatura nos rios de pastagem foi, em média, cerca de 2°C mais elevada que nos riachos florestados provavelmente pela falta de sombreamento com a retirada da vegetação (HILL; HARVEY, 1990, SWEENEY, 1992).

Outra característica evidente em ambos os grupos de riachos é a predominância de nitrato sobre o amônio (1,3 μM de amônio em ambos os grupos de riachos e 6,1 μM e 6,4 μM de nitrato nos rios de floresta e pastagem, respectivamente). Esses dados aliam-se a outros resultados de estudos realizados em riachos e rios situados em áreas preservadas (NEILL et al., 2001; MARTINELLI et al., 2010). Segundo Peterson et al. (2001) esta predominância de nitrato é geralmente encontrada em ambientes lóticos devido à rápida absorção de NH_4^+ pelos organismos bentônicos, aliado a altas taxas de nitrificação. Ainda segundo esses autores, o amônio que entra nos riachos é rapidamente removido da água por assimilação biológica, adsorção, e nitrificação, enquanto que a remoção do nitrato que entra no rio ocorre de maneira menos eficiente.

7. CONCLUSÕES

Quanto aos rios de 1ª ordem aqui estudados, é importante enfatizar que, no caso daqueles rios localizados em pastagens, estas se encontram, em sua grande maioria, abandonadas, isso quando não estão subutilizadas, com poucas cabeças de gado por hectare, e sem o manejo através do uso de fertilizantes e outros insumos agrícolas, que poderiam alterar em proporções bem maiores o aporte e concentração de N e C nesses rios.

Comparando os três principais rios da bacia do Paraíba do Sul, observa-se uma diferença entre o rio Paraibuna, cujo uso do solo é predominantemente florestal, e os rios Paraitinga e Paraíba do Sul, que apresentam maior predomínio de pastagem em suas bacias, no que diz respeito à entrada de material orgânico particulado e dissolvido, além das variáveis condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido. Esses resultados refletem o atual estado de preservação em que se encontra esse rio. Entretanto, é válido destacar que os rios Paraitinga e Paraíba do Sul apresentam características mais preservadas que outros rios do estado de São Paulo, localizados em áreas urbanas ou em áreas agrícolas dominadas pelo plantio de cana-de-açúcar, por exemplo (OMETTO et al., 2000).

Quando os três rios de 3ª ordem foram agrupados e comparados com os rios de 1ª ordem, foram observadas diferenças estatísticas em todas as variáveis, com exceção do carbono orgânico dissolvido, mostrando a influência dos diferentes usos do solo na química da água dos rios ou, o que também pode ser a influência do porte dos rios no aporte e transporte de nutrientes nesses rios pequenos e grandes.

REFERÊNCIAS

- ABER, J.; McDOWELL, W. H.; NADELHOFFER, K. J.; MAGILL, A.; BERNSTON, G.; KAMAKEA, M.; McNULTY, S. G.; CURRIE, W. S.; RUSTAD, L.; FERNANDEZ, I. Nitrogen saturation in temperate Forest ecosystems: Hypothesis revisited. **Bioscience**, Washington, DC, v. 48, p. 921-934, 1998.
- ALEXANDER, R. B.; SMITH, R. A.; SCHWARZ, G. E. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. **Nature**, London, v. 403, p. 758-761, 2000.
- ALLAN, J. D.; ERICKSON, D. L.; FAY, J. The influence of catchment land use on stream integrity across multiple spatial scales. **Freshwater Biology**, Chichester, v. 37, p. 149 – 161, 1997.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Hidro Web. Sistemas de Informações Hidrológicas. Séries Históricas**. Brasília, DF, no ar desde 2001. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/HidroWeb.asp?TocItem=1080&TipoReg=7&MostraCon=false&CriaArq=false&TipoArq=1&SerieHist=true>>. Acesso em: 26 ago. 2013.
- ANDRADE, T. M. B. **Dinâmica das formas dissolvidas de nitrogênio e carbono em microbacias da Mata Atlântica no município de Ubatuba (SP)**. 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- ANDRADE, T. M. B.; CAMARGO, P. B.; SILVA, D. M. L.; PICCOLO, M. C.; VIEIRA, S. A.; ALVES, L. F.; JOLY, C. A.; MARTINELLI, L. A. Dynamics of dissolved forms of Carbon and Inorganic Nitrogen in small watersheds of the coastal Atlantic Forest in southeast Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, Heidelberg, v. 214, p. 393-408, 2011. DOI 10.1007/s11270-010-0431-z.
- ASNER, G. P.; SEASTEDT, T. R.; TOWNSEND, A. R. The decoupling of terrestrial carbon and nitrogen cycles: human influences on land cover and nitrogen supply are altering natural biogeochemical links in the biosphere. **Bioscience**, Washington, DC, v. 47, p. 226 – 234, 1997.
- BALBINOT, R. **Carbono, nitrogênio e razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no solo e vegetação de estágios sucessionais de floresta ombrófila densa submontana**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- BALLESTER, M. V.; MARTINELLI, L. A.; KRUSCHE, A. V.; VICTORIA, R. L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P. B. Effects of increasing organic matter loading on the dissolved O_2 , free dissolved CO_2 and respiration rates in the Piracicaba River basin, southeast Brazil. **Water Resources**, Washington, DC, v. 33, p. 2119–2129, 1999.
- BIGGS, R. B.; SHARP, J. H.; CHURCH, T. M.; TRAMONTANO, J. M. Optical properties, suspended sediments, and chemistry associated with the turbidity maxima of the Delaware Estuary. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science**, Ottawa, v. 40, p. 172–179, 1983.

BLUTH, G. J. S.; KUMP, L. R. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 58, p. 2341 – 2359, 1994

BORDOWSKIY, O. K. Sources of organic matter in marine basins. **Marine Geology**, London, v. 3, p. 5-31, 1965a.

BORDOWSKIY, O.K. Accumulation of organic matter in bottom sediments. **Marine Geology**, London, v. 3, p. 33-82, 1965b.

BORMANN, F. H.; LIKENS, G. E.; FISHER, D. W.; PIERCE, R. S. Nutrient loss accelerated by clear-cutting in the forest ecosystem. **Science**, Washington, DC, v. 159, p. 882-884, 1968.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979. 333 p.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 13. ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 2002. p. 543-591.

BUENO, E. **Capitães do Brasil: a saga dos primeiros colonizadores**. 2. ed. Rio de Janeiro: Objetiva, 2006. 258 p.

CAMPOS, M. M. S. **Ecofisiologia do uso do nitrogênio em espécies arbóreas da Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas, Ubatuba, SP**. 2009. 102 p. Dissertação (Mestrado em Diversidade Vegetal e Meio Ambiente) - Instituto de Botânica, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2009.

CARACO, N. F.; COLE, J. J. Human impact on nitrate export: an analysis using major world Rivers. **Ambio**, Stockholm, v. 28, p. 167–170, 1999.

CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A.N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 8, p.559–568, 1998

CHRISTOPHER, S.F.; MITCHELL, M.J.; McHALE, M.R.; BOYER, E.W.; BURNS, D.A.; KENDALL, C. Factors controlling nitrogen release from two forested catchments with contrasting hydrochemical responses. **Hydrological Processes**, Hoboken, v. 22, p. 46-62, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo: balneabilidade das praias**, 2005. São Paulo: CETESB, 2006. 254p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, 2006**. São Paulo: CETESB, 2007. 327p.

COSTA, G. **Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do Rio Paraíba do Sul**. 1994. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

COSTA, J.P.O. **Caderno N° 6: Avaliação da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica – Cinco anos depois de seu reconhecimento pela MaB-UNESCO.** São Paulo: CETESB, 1997. 49p.

CRAVOTTA III, C. A. **Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania.** Middleton: US Geological Survey, 1977. 2.497 p. (Water Supply Paper).

DEAN, W. **A ferro e fogo: a história e a devastação da Mata Atlântica brasileira.** São Paulo: Companhia das Letras, 1996. 484p.

DEPETRIS, P. J.; GAIERO, D. M.; PROBST, J. L.; HARTMANN, J.; KEMPE, S. Biogeochemical output and typology of rivers draining Patagonia's Atlantic Seaboard. **Journal of Coastal Research**, Coconut Creek, v. 21, n. 4, p. 835-844, 2005.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DNAEE. **Boletim fluviométrico: Bacia do Rio Paraíba do Sul - dados atualizados até 1978.** Brasília, DF, 1983. 786 p. (Série F - 5.02).

DODDS, W.K.; EVANS-WHITE, M.A.; GERLANC, N.M.; GRAY, L.; GUDDER, D.A.; KEMP, M.J.; LOPEZ, A.L.; STAGLIANO, D.; STRAUSS, E.A.; TANK, J.L.; WHILES, M.R.; WOLLHEIM, W.M. Quantification of nitrogen cycle in Prairie streams. **Ecosystems**, New York, v. 3, n. 6, p. 574-589, 2000.

DOWNING, J. A.; MCCLAIN, M.; TWILLEY, R.; MELACK, J. M.; ELSER, J.; RABALAIS, N. N.; LEWIS, W. M.; TURNER, R. E.; CORREDOR, J.; SOTO, D.; YANEZ-ARANCIBIA, A.; KOPASKA, J. A.; HOWARTH, R. W. The impact of accelerating land use change on the N-cycle of tropical aquatic ecosystems: current conditions and projected changes. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 46, p. 109 – 148, 1999.

EATHERALL, A.; NADEN, P.S.; COOPER, D.M. Simulating carbon flux to the estuary: the first step. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 210/211, p. 519-533, 1998.

ELSER, J.J.; MARZOLF, E.R.; GOLDMAN, C.R. Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in the freshwaters of North America: a review and critique of experimental enrichments. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 47, n. 7, p. 1468-1477, 1990.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

FILOSO, S.; MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; BOYER, E. W.; DENTENER, F. Human activities changing the nitrogen cycle in Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 79, p. 61 – 89, 2006

FOLHES, M. T.; RENNÓ, C. D.; FISCH, G. Caracterização espaço-temporal do regime pluviométrico na parte paulista da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. In: SEMINÁRIO DE RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PARAÍBA DO SUL: O EUCALIPTO E O CICLO HIDROLÓGICO, 1, 2007, Taubaté. **Anais...** Taubaté: IPABHi, 2007. p. 359-361.

GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environmental Pollution**, London, v. 102, p. 15-24, 1998.

GALLOWAY, J.N.; COWLING, E.B. Nitrogen and the world. **Ambio**, Stockholm, v. 31, p. 64-71, 2002.

GALLOWAY, J. N.; ABER, J. D.; ERISMAN, J. W.; SEITZINGER, S. P.; HOWARTH, R. W.; COWLING, E.B.; COSBY, B.J. The nitrogen cascade. **Bioscience**, Washington, DC, v. 31 (4), p. 341-356, 2003.

GERGEL, S. E.; TURNER, M. G.; MILLER, J. R.; MELACK, J. M. ; STANLEY, E. H. Landscape indicators of human impacts to riverine systems. **Aquatic Sciences**, Dübendorf, v. 64, p. 118–128, 2002.

GINÉ-ROSIAS, M. F. G. **Determinação espectrofotométrica simultânea de nitrato e nitrito em águas e solos por injeção em fluxo contínuo**. 1979. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 1979.

GOLLER, R.; WILCKER, W.; FLEISCHBEIN, K.; VALAREZO, C.; ZECH, W. Dissolved nitrogen, phosphorus and sulfur forms in the ecosystem fluxes in a montane forest in Ecuador. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 77, p. 57–89, 2006.

GORDON, E. S.; GOÑI, M.A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 67, p. 2359–2375, 2003.

GORDON, E. S.; GOÑI, M. A. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 92, p. 331 – 352, 2004.

GRACE, J. Understanding and managing the global carbon cycle. **Journal of Ecology**, London, v. 92, p. 189 – 202, 2004.

GROPPO, J. D. **Caracterização hidrológica e dinâmica do nitrogênio em uma microbacia com cobertura florestal (Mata Atlântica), no Parque Estadual da Serra do Mar, núcleo Santa Virgínia**. 2010. 82 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

HAMILTON, S. K.; LEWIS JR., W. M. Stable carbon and nitrogen isotopes in algae and detritus from the Orinoco River floodplain, Venezuela. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 56, p. 4237–4246, 1992.

HARRIS, G. P. Biogeochemistry of nitrogen and phosphorus in Australian catchments, rivers and estuaries: effects of land use and flow regulation and comparisons with global patterns. **Marine and Freshwater Research**, Clayton South, Australia, v. 52, n. 1, p. 139-149, 2001.

HEDGES, J. I. Global biogeochemical cycles: Progress and problems. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v.39, p. 67–93, 1992.

HEDGES, J. I.; PARKER, P. L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 40, p. 1019–1029, 1976.

HEDGES, J.I.; ERTEL, J.R.; QUAY, P.D.; GROOTES, P.M.; RICHEY, J.E.; DEVOL, A.H.; FARWELL, G.; SCHMIDT, F.W.; SALATI, E. Organic carbon-14 in the Amazon River system. **Science**, Washington, DC, v. 231, p. 1129-1131, 1986.

HEDGES, J.I.; COWIE, G.L.; RICHEY, J.E.; QUAY, P.D.; BENNER, R.; STROM, M. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 39, p. 743-761, 1994.

HEDIN, L. O.; ARMESTO, J. J.; JOHNSON, A. H. Patterns of nutrient loss from unpolluted, old-growth temperate forests: Evaluation of biogeochemical theory. **Ecology**, Brooklyn, v.76, p. 493-509, 1995.

HILL, W. R.; RYON, M. G.; SCHILLING, E. M. Light limitation in a stream ecosystem: responses by primary producers and consumers. **Ecology**, Brooklyn, v. 76, p. 1297 – 1309, 1995.

HOPE, D.; BILLET, M.F.; CRESSER, M.S. A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. **Environmental Pollution**, London, v. 84, p. 301-324, 1994.

HOPKINSON, C.S.; VALLINO, J.J. The relationships among man's activities in watersheds and estuaries: a model of runoff effects on patterns of estuarine community metabolism. **Estuaries**, Solomons Island, v. 18, p. 598-621, 1995.

HORTON, R.E. Erosional development of streams and their drainage basins; hydrophysical approach to quantitative morphology. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 56, p. 275-370, 1945.

HOWARTH, R. W.; BILLEN, G.; SWANEY, D.; TOWNSEND, A.; JAWORSKI, N.; LAJTHA, K.; DOWNING, J. A.; ELMGREN, R.; CARACO, N.; JORDAN, T.; BERENDESE, F.; FRENEY, J.; KUDEYAROV, V.; MURDOCH, P.; ZHAO-LIANG, Z. Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean. Natural and human influence. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 35, p. 75-139, 1996.

HUNSAKER, C. T.; LEVINE, D. A. Hierarchical approaches to the study of water quality in rivers. **Bioscience**, Washington, DC, v. 45, p. 193 – 203, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FLORESTAS – IBF. Mata Atlântica. Disponível em: <<http://www.ibflorestas.org.br/bioma-mataatlantica.html>>. Acesso em: 29/10/2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos da Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Litoral Norte – UGRHI-3**. São Paulo, 2000. 30p. (Relatório 46.172).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos do Litoral Norte** – UGRHI-3. São Paulo, 2001. 19p. (Relatório 49.963).

ITTEKKOT, V. Global trends in the nature of organic matter in the river suspensions. **Nature**, London, v. 332, p. 436–438, 1988.

JOHNSON, G. D.; MYERS, W. L.; PATIL, G. P. Predictability of surface water pollution loading in Pennsylvania using watershed-based landscape measurements. **Journal of American Water Resources Association**, Malden, MA, v. 37, p.821–835, 2001.

JORDAN, T. E.; WELLER, D. E. Human contributions to terrestrial nitrogen flux. **Bioscience**, Washington, DC, v. 46, p. p. 655 – 664, 1996.

JORDAN, T. E.; CORREL, D. L.; WELLER, D. E. Effects of agriculture on discharges of nutrients from coastal plain watersheds of Chesapeake Bay. **Journal of Environmental Quality**, Madison, WI, v. 26, p. 836 – 848, 1997.

JUSTIC, D.; RABALAIS, N.; TURNER, E. Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, p. 41 – 46, 1995.

KEIL, R. G.; MONTLUÇON, D. B.; PRAHL, F. G.; HEDGES, J.I. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. **Nature**, London, v. 370, p. 549 – 552, 1994.

KENDALL, C.; SILVA, S.R.; KELLY, V.J. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. **Hydrologic Processes**, Chichester, v. 15, p. 1301-1346, 2001.

KENNEN, J. G.; KAUFFMAN, L. J.; AYRES, M. A.; WOLOCK, D. M.; COLARULLO, S. J. Use of an integrated flow model to estimate ecologically relevant hydrologic characteristics at stream biomonitoring sites. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v. 211, p. 57–76, 2008.

KRÜGER, G. C. T.; CARVALHO, C. E. V.; SUZUKI, M. S. Dissolved nutrient, chlorophyll a and DOC dynamic under distinct riverine discharges and tidal cycles regimes at the Paraíba do Sul river estuary, R.J. **Journal of Coastal Research**, Coconut Creek, special issue 39, p. 724-730, 2006.

LEWIS, W. M.; MELACK, J. M.; MCDOWELL, W. H.; MCCLAIN, M.; RICHEY, J. F. Nitrogen yields from undisturbed watersheds in the Americas. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 46, p. 149-162, 1999.

LIKENS, G.E.; BORMANN, F.H.; JOHNSON, N.M.; FISHER, D.W.; PIERCE, R.S. Effects of forest cutting and herbicide treatment on nutrient budgets in the Hubbard Brook watershed-ecosystem. **Ecological Monographs**, Durham, v. 40, n. 1, p. 23-47, 1970.

LINS, S. R. M. **O papel das leguminosas na dinâmica de nutrientes em uma Floresta Ombrófila Densa de Terras-Baixas e Montana situadas no Parque Estadual da Serra do Mar, núcleos de Picinguaba e Santa Virgínia**. 2013. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

- LITTLE, C.; SOTO, D.; LARA, A.; CUEVAS, J.G. Nitrogen export at multiple-scales in southern Chilean watershed (Patagonian Lakes District). **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 87, p. 297-309, 2008.
- LOBBES, J. M.; FITZNAR, H. P.; KATTNER, G. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 64, n. 17, p. 2973 – 2983, 2000.
- LOVETT, G.M.; WEATHERS, K.C.; SOBCHAK, W.V. Nitrogen saturation and retention in forested watersheds of the Catskill Mountains, NY. **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 10, p. 73-84, 2000.
- MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H.J. **Desordens nutricionais no cerrado**. Piracicaba: Potafos, 1985.
- MARKICH, S. J.; BROWN, P. L. Relative importance of natural and anthropogenic influences on the fresh surface water chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, south-eastern Australia. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 217, n. 3, p. 201-230, 2001
- MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P. B.; BERNARDES, M.; FERRAZ, E.S.; MORAES, J.M.; BALLESTER, M.V. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, Heidelberg, v. 110, p. 67-99, 1999a.
- MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.; OMETTO, J.P.H.B. Landcover changes and $\delta^{13}\text{C}$ composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River Basin (Southeast Region of Brazil). **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 44, p. 1826-1833, 1999b.
- MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009
- MARTINELLI, L. A.; COLETTA, L. D.; RAVAGNANI, E. C.; CAMARGO, P. B.; OMETTO, J. P. H. B.; FILOSO, S.; VICTORIA, R. L. Dissolved nitrogen in rivers: comparing pristine and impacted regions of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 70, n. 3, (suppl.), p. 709-722, 2010.
- MARTINS, S.C.; SOUSA NETO, E.R.; PICCOLO, M.C.; ALMEIDA, D.Q.A.; CAMARGO, P.B.; CARMO, J.B.; PORDER, S.; LINS, S.R.M.; MARTINELLI, L.A. Soil texture and chemical characteristics along an elevation range in the coastal Atlantic Forest of Southeast Brazil. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 5, p. 106-116, 2015.
- MAYER, L. M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 58, p. 1271 – 1284, 1994.

- McCLAIN, M. E.; ELSENBEEER, H. **Terrestrial inputs to Amazon streams and internal biogeochemical processing**. In: McClain, M. E., Victoria, R. L. and Richey, J. E. (eds.), *Biogeochemistry of the Amazon Basin*. Oxford University Press, New York, p. 185 – 208, 2001.
- McDOWELL, W. H.; ASBURY, C. E. Export of carbon, nitrogen, and major ions from three tropical montane watersheds. *Limnology and Oceanography*, New York, v. 39, n. 1, p. 111–125, 1994.
- McDOWELL, W.H.; FISHER, S.G. Autumnal processing of dissolved organic matter in a small woodland stream ecosystem. *Ecology*, Ithaca, NY, v. 57, p. 561-569, 1976.
- McGRODDY, M. E.; BAISDEN, W. T.; HEDIN, L. O. Stoichiometry of hydrological C, N and P losses across climate and geology: an environmental matrix approach across New Zealand primary forest. *Global Biogeochemical Cycles*, New York, v. 22, p. 1 – 14, 2008.
- MEDEIROS, P.R.P.; KNOPPERS, B.A.; DOS SANTOS JR., R.C.; DE SOUZA, W.F.L. Aporte fluvial e dispersão de matéria particulada em suspensão na zona costeira do rio São Francisco (SE/AL). *Geochimica Brasiliensis*, v. 21 (2), p. 212-231, 2007.
- MEYBECK, M. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by World Rivers. *American Journal of Science*, New Haven, v. 282, p. 401-405, 1982.
- MEYER, J. L.; LIKENS, G. E. Transport and transformation of phosphorus in a forest stream ecosystem. *Ecology*, Ithaca, NY, v. 60, p. 1255 – 1269, 1979.
- MEYER, J.L.; WALLACE, J.B. Lost linkages and lotic ecology: rediscovering small streams. In: PRESS, M.C.; HUNTLY, N.; LEVIN, S. (Ed.). *Ecology: achievement and challenge*. Oxford: Blackwell Science, 2001.chap. 14, p. 295-317.
- MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v. 27, p. 213–250, 1997
- MIDDELBURG, J.J., HERMAN, P.M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*, Amsterdam, v. 106 (1-2), p. 127–147, 2007.
- MINSHALL, G. W.; CUMMINS, K. W.; PETERSEN, R. C.; CUSHING, C. E.; BRUNS, D. A.; SEDELL, J. R. et al. Developments in stream ecosystem theory. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Ottawa, v. 42, p. 1045 – 1055, 1985.
- MORELLATO, L. P. C.; TALORA, D. C.; TAKAHASHI, A.; BENCKE, C. C.; ROMEA, E. C.; ZIPANO, V. B. Phenology of Atlantic Rain Forest trees: A comparative study. *Biotropica*, Washington, v. 32, n. 4b, p. 811-823, 2000.
- MOSIER, A R.; BLEKEN, M. A.; CHAINWANAKUPT, P.; ELLIS, E. C.; FRENEY, J. R.; HOWARTH, R. B.; MATSON, P. A.; MINAMI, K.; NAYLOR, R.; WEEKS, K. N. Policy implications of human-accelerated nitrogen cycling. *Biogeochemistry*, Dordrecht, v. 57, p. 477–516, 2002.

MÜLLER, P. J.C/N ratios in Pacific deep-seasediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v.41, p. 765–776, 1977.

MULHOLAND, P. J. The importance of in-stream uptake for regulating stream concentrations and output of N and P from a forested watershed: evidence from long-term chemistry records for Walker Branch Watershed. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 70, p. 403-426, 2004.

MURRAY-SMITH, C.; BRUMMITT, N. A.; OLIVEIRA-FILHO, A. T.; BACHMAN, S.; MOAT, J.; LUGHADHA, E. M. N.; LUCAS, E. J. Plant diversity hotspots in the Atlantic Coastal Forests of Brazil. **Conservation Biology**, Washington, v. 23, p. 151 – 163, 2009.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; FONSECA, G. A. B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, London, v. 403, p. 852-858, 2000.

NADELHOFFER, K.J.; DOWNS, M.; FRY, B.; MAGILL, A.; ABER, J.D. Controls on N retention and exports in a fertilized watershed. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 55, p. 187-210, 1999.

NAEEM, S.; WRIGHT, J.P. Disentangling biodiversity effects on ecosystem functioning: deriving solutions to a seemingly insurmountable problem. **Ecology Letters**, Oxford, v. 6, n. 6, p. 567-579, 2003.

NAIMAN, R.J. The influence of stream size on the food quality of seston. **Canadian Journal of Zoology**, Ottawa, v. 61, p. 1995-2010, 1983.

NAKAI, N.; OHTA, T.; FUJISAWA, H.; YOSHIDA, M. Paleoclimatic and sea-level changes deduced from organic carbon isotope ratios, C/N ratios and pyrite contents of cored sediments from Nagoya Harbor, Japan. **The Quaternary Research (Japan Association for Quaternary Research)**, Tokyo, v. 21, p. 169–177 (in Japanese with English abstract), 1982.

NEAL, C.; JARVIE, H. P.; NEAL, M.; HILL, L.; WICKHAM, H. Nitrate concentrations in river waters of the upper Thames and its tributaries. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 365, p. 15–32, 2006

NEILL, C.; DEEGAN, L.A.; THOMAS, S.M.; CERRI, C.C. Deforestation for pasture alters nitrogen and phosphorus in small Amazonian streams. **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 11, n. 6, p. 1817-1828, 2001.

NEILL, C.; ELSENBEER, H.; KRUSCHE, A. V.; LEHMANN, J. MARKEWITZ, D.; FIGUEIREDO, R. O. Hydrological and biogeochemical processes in a changing Amazon: results from small watersheds studies and the large-scale biosphere-atmosphere experiment. **Hydrological Processes**, Hoboken, v. 20, p. 2467-2476, 2006.

NEWBOLD, J.D.; ELWOOD, J.W.; O'NEILL, R.V.; VAN WINKLE, W. Measuring nutrient spiraling in streams. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 38, p. 860-863, 1981.

NEWMAN, M.; DIXON, P.M.; LOONEY, B.B.; PINDER, J.E. Estimating mean and variance for environmental samples with below detection limit observations. **Water Resources Bulletin**, Bethesda, v. 25, p. 905-916, 1989.

NÚCLEO DE PESQUISAS EM LIMNOLOGIA, ICTIOLOGIA E AQUICULTURA – NUPÉLIA – Universidade Federal do Paraná. Perifíton. Disponível em: <<http://www.nupelia.uem.br/setores/laboratorios/ecologia-do-perifiton>>. Acesso em 08 de junho de 2015.

OCAMPO, C. J.; OLDHAM, C. E.; SIVAPALAN, M.; TURNER, J. V. Hydrological versus biogeochemical controls on catchment nitrate: a test of the flushing mechanism. **Hydrological Processes**, Chichester, v. 20, p. 4269 – 4286, 2006.

OGAWA, N.; OGURA, N. Dynamics of particulate organic matter in the Tamagawa Estuary and Inner Tokyo Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 44, n. 3, p. 263-273, 1997.

OMETTO, J. P. H. B.; MARTINELLI, L.A.; BALLESTER, M.V.; GESSNER, A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; WILLIAMS, M. Effects of land use on water chemistry and macroinvertebrates in two streams of the Piracicaba river basin, southeast Brazil. **Freshwater Biology**, Chichester, v. 44, p. 327-337, 2000.

OREM, W. H.; BURNETT, W. C.; LANDING, W. M.; LYONS, W. B.; SHOWERS, W. Jellyfish Lake, Palau: Early diagenesis of organic matter in sediments of an anoxic marine lake. **Limnology and Oceanography**, New York, v. 36, p. 526–543, 1991.

OSTROM, N. E.; MACKO, S. A. **Sources, cycling, and distribution of water column particulate and sedimentary organic matter in Northern Newfoundland Fjords and bays: A stable isotope study.** In: Whelan, J. and Farrington, J. W. (eds.) *Organic Matter, Productivity, Accumulation, and Preservation in Recent and Ancient Sediments*, Columbia University Press, New York, p. 55–81, 1992.

PAN, Y. D.; STEVENSON, R. J.; HILL, B. H.; KAUFMANN, P. R.; HERLIHY, A. T. Spatial patterns and ecological determinants of benthic algal assemblages in Mid-Atlantic streams, USA. **Journal of Phycology**, Malden, MA, v. 35, p. 460–468, 1999.

PEIERLS, B. L.; CARACO, N. F.; PACE, M. L.; COLE, J. Human influence on river nitrogen. **Nature**, London, v. 350, p. 386 – 387, 1991.

PEKÁROVÁ, P.; PEKÁR, J. The impact of land use on stream water quality in Slovakia. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 180, p. 333-350, 1996.

PERAKIS, S. S.; HEDIN, L. O. Nitrogen loss from unpolluted South American forests mainly via dissolved organic compounds. **Nature**, London, v. 415, p. 416-420, 2002.

PEREIRA, A. L. **Fontes de carbono e nitrogênio para consumidores aquáticos nas microbacias da Mata Atlântica utilizando-se de isótopos estáveis.** 2011. 94 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

PETERS, K.E.; SWEENEY, R. E.; KAPLAN, I.R. Correlation of carbon and nitrogen stable isotopes in sedimentary organic matter. **Limnology Oceanography**. New York, v. 23, p. 598–604, 1978.

PETERSON, B.J.; WOLLHEIM, W.M.; MULHOLLAND, P.J.; WEBSTER, J.R.; MEYER, J.L.; TANK, J.L.; MARTÍ, E.; BOWDEN, W.B.; MAURICE VALETT, H.; HERSHEY, A.E.; McDOWELL, W.H.; DODDS, W.K.; HAMILTON, S.K.; GREGORY, S.; MORRALL, D.D. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. **Science**, Washington, DC, v. 292, p. 86, 2001. DOI: 10.1126/Science.1056874.

POST, W. M.; PASTOR, J.; ZINKE, P. J.; STANGENBERGER, A. G. Global patterns of soil nitrogen storage. **Nature**, London, v. 317, p. 613–616, 1985.

PUCKETT, L. Identifying the major sources of nutrient water pollution. **Environmental Science and Technology**, Berkeley, CA, v. 29, p. 408a – 414a, 1993.

QUAY, P.D.; WILBUR, D. O.; RICHEY, J. E.; HEDGES, J. I.; DEVOL, A. H. Carbon cycling in the Amazon River: implications from the ¹³C compositions of particles and solutes. **Limnology and Oceanography**, New York, v.37, p. 857–871, 1992.

RABALAIS, N.N. Nitrogen in aquatic ecosystems. **Ambio**, Stockholm, v. 31, n. 2, p. 102–112, 2002.

RAMASWAMY, V.; GAYE, B.; SHIRODKAR, P. V.; RAO, P. S.; CHIVAS, A.; WHEELER, D.; THWIN, S. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 111, n. 3 – 4, p. 137 – 150, 2008.

RASHID, M. A.; REINSON, G. E. Organic matter in surficial sediments of the Miramichi Estuary, New Brunswick, Canada. **Estuarine Coastal Shelf Science**, London, v. 8, p. 23 – 36, 1979.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. **Science**, Washington, v. 301, p. 88–91, 2003.

RIBEIRO, M.C.; METZGER, J.P.; MARTENSEN, A.C.; PONZONI, F.J.; HIROTA, M.M. The Brazilian Atlantic Forest: How much is left, and how is the remaining forest distributed? Implications for conservation. **Biological Conservation**, Barking, v. 142, p. 1141-1153, 2009.

RICHEY, J.E.; MEADE, R.H.; SALATI, E.; DEVOL, A.H.; NORDIN JUNIOR, C.F.; SANTOS, U. Water discharge and suspended sediment concentrations in the Amazon River: 1982 – 1984. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 22, p. 756-764, 1986.

ROCHA, A.A.; FELDMANN, F. **A Mata Atlântica é aqui**. E daí?: história e luta da Fundação SOS Mata Atlântica. São Paulo: Terra Virgem, 2006.

ROSSO, T.C.A.; NEVES, C.F.; ROSMAN, P.C.C. O estuário do rio Paraíba do Sul: perspectivas em um cenário de variação do nível do mar. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 9.; SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS, 5., 1991, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABRH/APRH, 1991. v.3, p. 578-586.

RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow injection analysis**. New York: Wiley Interscience, 1981. 395 p.

SALEMI, L. F. **Balço de água e de nitrogênio em uma microbacia coberta por pastagem no litoral norte do Estado de São Paulo**. 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

SALIMON, C. I.; NEGRELLE, R. R. B. Natural regeneration in quaternary coast plain in southern Brazilian Atlantic Rain Forest. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 44, p. 155-163, 2001.

SAMPEI, Y.; MATSUMOTO, E. C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan – usefulness as an organic source indicator. **Geochemical Journal**, Nagoya, v. 35, p. 189 – 205, 2001.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Meio Ambiente. **Unidades de Conservação da Natureza**. Organizado por: Luiz Roberto Numa de Oliveira. São Paulo, 2009. 104 p.

SARMA, V.V.S.S.; GUPTA, S.N.M.; BABU, P.V.R.; ACHARYA, T.; HARIKRISHNACHARI, N.; VISHNURVADHAN, K.; RAO, N.S.; REDDY, N.P.C.; SARMA, V.V.; SADHURAM, Y.; MURTY, T.V.R.; KUMAR, M.D. Influence of river discharge on plankton metabolic rates in tropical monsoon driven Godavari estuary, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 85, p. 515-524, 2009.

SAUNDERS, T.J.; McCLAIN, M. E.; LLERENA, C. A. The biogeochemistry of dissolved nitrogen, phosphorus, and organic carbon along terrestrial-aquatic flowpaths of a montane headwater catchment in the Peruvian Amazon. **Hydrological Processes**, Chichester, v. 20, p. 2549 – 2562, 2006.

SEITZINGER, S.P.; KROEZE, C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, DC, v. 12, n. 1, p. 93-113, 1998.

SETZER, J. **Atlas climatológico e ecológico do estado de São Paulo**. São Paulo: Ed. Comissão Interestadual da Bacia do Paraná-Uruguai em colaboração com as centrais elétricas de SP (CESP), 1966. P. 35 – 39.

SILVA, D.M.L.; CAMARGO, P.B.; MARTINELLI, L.A.; LANÇAS, F.M.; PINTO, J.S.S.; AVELAR, W.E.P. Organochlorine pesticides in Piracicaba River Basin (São Paulo, Brazil): a survey of sediment, bivalve and fish. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 214-219, 2008.

SILVA, J. S. O.; BUSTAMANTE, M. M. C.; MARKEWITZ, D.; KRUSCHE, A. V.; FERREIRA, L. G. Effects of land cover on chemical characteristics of streams in the Cerrado region of Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 105, p. 75-88, 2011. DOI 10.1007/s10533-010-9557-8

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; AMELUNG, W.; LOBE, I.; PELL, A.; RIHA, S.; NGOZE, S.; VERCHOT, L.; MBUGUA, D.; SKJEMSTAD, J.; SCHÄFER, T. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. **Global Change Biology**, Malden, MA, v. 13, p. 511–530, 2007.

SOLÓRZANO, L. Determination of ammonia in natural water by the phenol-hypochlorite method. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 14 p. 799-801, 1969.

STATSOFT, Inc. Tulsa, 2012. Disponível em:<<http://www.statsoft.com>>.

STEVENSON, F.J. **Nitrogen, element and geochemistry**. In: Fairbridge, R.W. (ed.), *Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 795 – 801, 1972.

STREAM SOLUTE WORKSHOP. Concepts and methods for assessing solute dynamics in stream ecosystems. **Journal of the North American Benthological Society**, Washington, DC, v. 9, n. 2, p. 95-119, 1990.

SULLIVAN, B.E.; PRAHL, F.G.; SMALL, L.F.; COVERT, P.A. Seasonality of phytoplankton production in the Columbia River: a natural anthropogenic pattern? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, San Diego, CA, v. 65, p. 1125 – 1139, 2001.

SWEENEY, B.W. Streamside forests and the physical, chemical, and trophic characteristics of Piedmont streams in eastern North America. **Water Science and Technology**, London, v. 26, p. 2653-2673, 1992.

TABARELLI, M.; MANTOVANI, W. A regeneração de uma floresta tropical montana após corte e queima (São Paulo - Brasil). **Revista Brasileira de Biologia**, Rio de Janeiro, v. 59, n. 2, p. 239-250, 1999.

THOMAS, S. M.; NEILL, C.; DEEGAN, L. A.; KRUSCHE, A. V.; BALLESTER, V. M.; VICTORIA, R. L. Influences of land use and stream size on particulate and dissolved materials in a small Amazonian stream network. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 68, p. 135 – 151, 2004.

THORNTON, S.F.; McMANUS, J. Application of organic carbon and nitrogen isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, v. 38, p. 219-233, 1994.

THORP, J. H.; DELONG, M. D.; GREENWOOD, K. S.; CASPER, A. F. Isotopic analysis of three food web theories in constricted and floodplain regions of a large river. **Oecologia**, New York, v.117, 551–563, 1998.

TORGENSEN, T.; CHIVAS, A.R. Terrestrial organic carbon in marine sediment: a preliminary balance for a mangrove environment derived from ^{13}C . **Chemical Geology: Isotope Geoscience Section**, v. 52, n. 3-4, p. 379-390, 1985.

TREVISAN, R. **Estudo do balanço hídrico e da dinâmica do nitrogênio em uma microbacia com plantação florestal de eucalipto no litoral norte do estado de São Paulo**. 2009. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TURGEON, J. M. L.; COURCHESNE, F. Hydrochemical behavior of dissolved nitrogen and carbon in a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions. **Hydrological Processes**, Chichester, v. 22, p. 327–339, 2008.

TURNER, R. E.; RABALAIS, N. N. Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. **Nature**, London, v. 386, p. 619 – 621, 1994.

VANNOTE, R. L.; MINSHALL, G. W.; CUMMINS, K. W.; SEDELL, J. R.; CUSHING, C. E. The river continuum concept. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 37, p. 130 – 137, 1980.

VICTOR, M. A. M. **A devastação florestal**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1977.

VIEIRA, S.A.; ALVES, L.F.; AIDAR, M.P. M.; ARAÚJO, L.S.; BAKER, T.; BATISTA, J.L.F.; CAMPOS, M.C.; CAMARGO, P.B.; CHAVE, J.; DELITTI, W.B.C.; HIGUCHI, N.; HONORIO, E.; JOLY, C.A.; KELLER, M. MARTINELLI, L.A.; MATTOS, E.A.; METZKER, T.; PHILLIPS, O.; SANTOS, F.A.M.; SHIMABUKURO, M. T.; SILVEIRA, M.; TRUMBORE, S.E. Estimation of biomass and carbon stocks: the case of the Atlantic Forest. **Biota Neotropica**, Campinas, v. 8, p. 21-29, 2008.

VILLELA, D. M.; NASCIMENTO, M. T.; ARAGÃO, L. E. O. C.; GAMA, D. M. Effect of selective logging on forest structure and nutrient cycling in a seasonally dry Brazilian Atlantic forest. **Journal of Biogeography**, Oxford, v. 33, p. 506-516, 2006.

VINK, S.; FORD, P. W.; BORMANS, M.; KELLY, C.; TURLEY, C. Contrasting nutrients exports from a forested and an agricultural catchment in south-eastern Australia. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 84, p. 247 – 264, 2007.

VITOUSEK, P. M.; MATSON, P. A. Agriculture, the global nitrogen cycle, and trace gas flux. In: OREMLAND, R. S. (Ed.). **Biogeochemistry of global change**. New York: Chapman and Hall, 1994. p. 193-208.

VITOUSEK, P.M.; ABER, J.D.; HOWARTH, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON, P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H. TILMAN, D.G. Human alteration of Global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 7, n. 3, p. 737-750, 1997.

VITOUSEK, P.M.; CASSMAN, K.; CLEVELAND, C.; CREWS, T.; FIELD, C.B.; GIMM, N.B.; HOWARTH, R.W.; MARINO, R.; MARTINELLI, L.A.; RASTETTER, E.B.; SPRENT, J.I. Towards an ecological understanding of biological nitrogen fixation. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 57, n. 1, p. 1-45, 2002.

WADA, E.; MINAGAWA, M.; MIZUTANI, H.; TSUJI, T.; IMAIZUMI, R.; KARASAWA, K. Biogeochemical studies on the transport of OM along the Otsuchi River watershed, Japan. **Estuarine Coastal Shelf Science**, London, v. 25, p. 321–336, 1987.

WEBSTER, J.R.; PATTEN, B.C. Effects of watershed perturbation on stream potassium and calcium dynamics. **Ecological Monographs**, Durham, v. 49, p. 51-72, 1979.

WEIB, A.; MATOUSKOVA, M.; MATSCHULLAT, J. Hydromorphological assessment within the EU-Water Framework Directive – trans-boundary cooperation and application to different water basin. **Hydrobiologia**, Oxford, v. 11, n. 4, p. 649 – 656, 2008.

WIEGNER, T.N; TUBAL, R.L. Comparison of dissolved organic carbon bioavailability from native and invasive vegetation along a Hawaiian river. **Pacific Science**, Honolulu, v. 64, p. 545-555, 2010

WOLLHEIM, W.M.; PETERSON, B.J.; DEEGAN, L.A.; HOBBIE, J.E.; HOOKER, B.; BOWDEN, W.B.; EDWARDSON, K.J.; ARSCOTT, D.B.; HERSHEY, A.E.; FINLAY, J. Influence of stream size on ammonium and suspended particulate nitrogen processing. **Limnology and Oceanography**, Grafton, v. 46, n. 1, p. 1-13, 2001.

WU, Y.; ZHANG, J.; LIU, S.M.; ZHANG, Z.F.; YAO, Q.Z.; HONG, G.H.; COOPER, L. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 71, p. 13 – 25, 2007.

ZHANG, J.; WU, Y.; JENNERJAHN, I, V.; HE, Q. Distribution of organic matter in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and their stable carbon and nitrogen isotopic ratios: Implications for source discrimination and sedimentary dynamics. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 106, p 111 – 126, 2007.