

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra

Adriana Azevedo Netto

Integração de indicadores geoquímicos na análise da contaminação de sedimentos e bivalves por Metais Pesados e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Complexo Estuarino de Santos - Cubatão, São Paulo – Brasil.

Niterói, RJ
2022

Adriana Azevedo Netto

Integração de indicadores geoquímicos na análise da contaminação de sedimentos e bivalves por Metais Pesados e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Complexo Estuarino de Santos - Cubatão, São Paulo – Brasil.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Biogeoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca

Co-orientador: Me. Leonardo da Silva Lima

Niterói, RJ
2022

Adriana Azevedo Netto

Integração de indicadores geoquímicos na análise da contaminação de sedimentos e bivalves por Metais Pesados e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Complexo Estuarino de Santos - Cubatão, São Paulo – Brasil.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Biogeoquímica.

Aprovada em

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca (Orientador)
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF

Me. Leonardo da Silva Lima (Co-orientador)
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF

Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF

Prof^a Dr^a. Sarah Dario Alves Daflon
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Niterói, RJ
2022

DEDICATÓRIA

Dedico esta Dissertação, ao meu amado Deus, pelo fôlego de vida em mim e por ter me capacitado na realização desta grande conquista; ao meu namorado Leonardo Lima e minha família, que incessantemente me revestiram de muito amor. Meu coração está repleto de Gratidão. Obrigada.

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

N472i Netto, Adriana Azevedo
Integração de indicadores geoquímicos na análise da contaminação de sedimentos e bivalves por Metais Pesados e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Complexo Estuarino de Santos - Cubatão, São Paulo ? Brasil. / Adriana Azevedo Netto ; Estefan Monteiro da Fonseca, orientador ; Leonardo da Silva Lima, coorientador. Niterói, 2022.
177 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGDOT.2022.m.07398496702>

1. HPAs - Metal Pesado. 2. Bivalves. 3. Sedimentos. 4. Estuário de Santos - Cubatão - São Paulo. 5. Produção intelectual. I. Fonseca, Estefan Monteiro da, orientador. II. Lima, Leonardo da Silva, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDD -

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, minha fortaleza em todos os momentos da minha vida, por todo direcionamento, por toda capacitação, sabedoria, saúde e determinação, para realização deste trabalho.

Meu agradecimento especial ao meu Co-orientador Me. Leonardo da Silva Lima, que antes de ser meu Co-orientador é meu namorado, obrigada pelos ensinamentos, pelo incentivo em momentos críticos do estudo, pelas palavras de motivação quando mais precisei, pela imensa paciência, por disponibilizar o seu tempo e por ter estado ao meu lado durante todo esse período, serei eternamente grata. Te amo!

Ao meu orientador Dr^o Estefan Monteiro da Fonseca, por acreditar que eu seria capaz de realizar esse grande desafio de fazer o Mestrado. O meu orientador é uma das pessoas mais generosas que já conheci e essa generosidade foi a minha principal motivação em honrar o compromisso, me dedicar até o fim e de concluir o que me foi proposto, mesmo que em alguns momentos a vontade de desistir tivesse rondado o meu pensamento.

À professora Mirian Crapez por ter me direcionado em relação a malha amostral e local de estudo, uma pessoa com grande sabedoria e que sempre se mostrou aberta a acrescentar tudo que fosse necessário para realização de um trabalho com qualidade.

À minha família, em especial a minha filha Sara Azevedo Segaloto e a minha sobrinha Beatriz Gomes de Azevedo Netto pela ajuda no dia a dia e aos meus pais, pela minha criação, educação e investimento durante todos esses anos de vida.

A toda equipe, pela parceria e descontração nas atividades de campo, em especial a Patrícia, por ter me motivado a aceitar esse desafio, ao Alcinei pela imensa ajuda na coleta de campo e ao Paulo pelo apoio logístico entre outros detalhes para um bom planejamento das atividades que foram realizadas.

Aos meus colegas de trabalho Renan e Khauê por terem me ajudado na parte de estatística à minha colega Carolina Ramos Menezes que me auxiliou com os mapas dos pontos analisados, e à todos que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão desta dissertação.

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo avaliar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais pesados em sedimentos superficiais e bivalves no estuário Santos – Cubatão.

A área de estudo foi selecionada devido à sua importância sócio-econômica e ambiental, além de abrigar a maior favela de palafitas da América do Sul e o maior terminal portuário da América Latina.

A utilização dos organismos bivalves como bioindicadores de poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais pesados vem sendo amplamente utilizada ao redor do mundo com ótimos resultados para o monitoramento desses poluentes. Em nosso país as espécies *Perna perna* e *Crassostrea* são comumente as mais utilizadas nos estudos que tem por objetivo avaliar ambientes impactados. Amplamente distribuídas pelo litoral brasileiro as duas espécies citadas apresentam condições satisfatórias para serem bioindicadores.

Constatou-se que concentrações mais elevadas de metais e HPAs em sedimentos foram encontradas nas áreas mais próximas ao canal de Piaçaguera, região que conta com a influência do polo industrial de Cubatão e está adjacente ao porto de Santos.

Os dados de HPAs registrados em sedimentos e nos bivalves estudados apontam que a região interna do estuário de Santos-Cubatão é a mais contaminada por HPAs. As razões de HPAs calculadas caracterizam os níveis de HPAs nos sedimentos como sendo compostos por uma mistura de fontes petrogênicas e pirolíticas.

Palavras-chave: HPAs, bivalves, estuário de Santos, Cubatão, sedimentos.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in surface sediments and bivalves in the Santos – Cubatão estuary.

The study area was selected due to its socio economic and environmental importance, in addition to housing the largest port terminal in Latin America.

The use of bivalve organisms as bioindicators of pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals has been widely used around the world with excellent results for monitoring these pollutants. In our country, the species *Perna Perna* and *Crassostrea* commonly used in studies aimed at evaluating impacted environments. Widely distributed along the Brazilian coast, the two species mentioned presents satisfactory conditions to be bioindicators.

It was found that higher concentrations of metals and PAHs in sediments were found in the areas closest to the Piaçaguera channel, a region that has the influence of the industrial hub of Cubatão and is adjacent to the port of Santos.

Data on PAHs recorded in sediments and in the bivalves studied indicate that the inner region of the Santos – Cubatão estuary is the most contaminated by PAHs. The calculated PAHs ratios characterize the PAHs levels in sediments as being composed of a mixture of petrogenic and pyrolytic sources.

Keywords: PAHs; bivalve organisms; Santos – Cubatão estuary; sediments

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Características Físicas e Químicas dos sedimentos que interferem na incorporação de poluentes.	29
Figura 2 – Esquema representando as estruturas químicas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários e seus possíveis efeitos tóxicos. Fonte: Fronza, 2006.....	31
Figura 3 – Representação gráfica das fontes de HPA e a exposição humana aos hidrocarbonetos. Fonte: Adaptada de Santos et al., (2019).....	35
Figura 4 – Representação da utilização do Co no ano de 2017 e o prognóstico para o ano de 2025. De acordo com Cobalt Institute – UE, em 2030 haverá um hiato entre a demanda e oferta do Cobalto.....	42
Figura 5 – Fluxograma representando as principais rotas do Chumbo (Pb) do ambiente até o ser humano. Fonte: Adaptado de COSTA, 2001.....	43
Figura 6 – Distribuição geográfica do mexilhão <i>Perna perna</i> . Fonte: Pierri et al., 2016	49
Figura 7 – Médias mensais de precipitação e temperatura na cidade de Santos. Em barras a precipitação média e em linhas as temperaturas referentes ao período de 1996 – 2017. Fonte: CIIAGRO.	52
Figura 8 – Resíduos flutuantes no estuário de Santos, próximo ao dique Vila Gilda – maior favela de palafitas do Brasil.....	54
Figura 9 – Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de sedimentos, localizados no estuário Santos – Cubatão.....	56
Figura 10 - Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de bivalves, localizados no estuário Santos – Cubatão.....	57
Figura 11 – Amostras de sedimentos sendo armazenadas em recipientes de alumínio.	58
Figura 12 – Registro dos parâmetros físico-químicos da água, analisados <i>in situ</i>	58
Figura 13 – Amostra de sedimento coletada no Canal de Santos.....	58
Figura 14 – Análise da transparência da água por meio do Disco de Secchi.	58
Figura 15 – Amostra de sedimentos sendo atacada por H ₂ O ₂ para a determinação de matéria orgânica – Laboratório de Sedimentologia da UFF.....	59
Figura 16 – Amostra sendo pesada após a finalização do processo de queima da matéria orgânica – Laboratório de Sedimentologia da UFF.....	59
Figura 17 – Concentração da salinidade (ppt) nas amostras de água da superfície e fundo.....	67
Figura 18 – Temperatura da água nas amostras de superfície e fundo do estuário Santos -	

Cubatão.....	68
Figura 19 – Oxigênio Dissolvido da água nas amostras de superfície e fundo do estuário Santos - Cubatão.....	69
Figura 20 – Composição granulométrica das amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	70
Figura 21 – Concentrações de matéria orgânica nas amostras de sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.....	72
Figura 22 – Concentrações de fósforo (P) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.	73
Figura 23 – Concentração do metaloide Arsênio (As) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	73
Figura 24 – Concentração de Bário (Ba) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	73
Figura 25 – Concentração de Cádmio (Cd) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	74
Figura 26 – Concentração de Chumbo (Pb) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	74
Figura 27 – Concentração do metal Cobre (Cu) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	74
Figura 28 – Concentração de Ferro (Fe) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	74
Figura 29 – Concentração do metal Manganês (Mn) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	74
Figura 30 – Concentração de Níquel (Ni) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	74
Figura 31 – Concentração do metal Zinco (Zn) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	75
Figura 32 – Concentração do metal Cobalto (Co) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	75
Figura 33 – Concentração do metal Cromo (Cr) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	75
Figura 34 – Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados nos sedimentos do estuário Santos – Cubatão. No eixo (x) estão representadas as estações amostrais e no eixo (y) os valores	

encontrados para o Igeo.....	82
Figura 35 – Fator de Contaminação de metais pesados nos sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão. No eixo (x) estão representadas as estações amostrais e no eixo (y) os valores encontrados para o FC	82
Figura 36 – Análise de Componentes Principais (PCA) considerando os elementos metálicos e parâmetros geoquímicos avaliados no estuário Santos – Cubatão.	83
Figura 37 – Concentração de Acenafteno (<i>Ace</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	84
Figura 38 – Concentração de Acenaftileno (<i>Aceft</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	84
Figura 39 – Concentração de Antraceno (<i>Ant</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 40 – Concentração de Benzo(A)Antraceno (<i>BaA</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 41 – Concentração de Benzo(B)Fluoranteno (<i>Bbft</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 42 – Concentração de Benzo(g,h,i)Perileno (<i>BghiPe</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 43 – Concentração de Benzo(k)Fluoranteno (<i>Bkft</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 44 – Concentração de Benzo(A)Pireno (<i>BaPi</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 45 – Concentração de Criseno (<i>Cri</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 46 – Concentração de Dibenzo(a,h)Antraceno (<i>DBahA</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	85
Figura 47 – Concentração de Fenantreno (<i>Fen</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	86
Figura 48 – Concentração de Fluoranteno (<i>Ft</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	86
Figura 49 – Concentração de Fluoreno (<i>Flu</i>), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	86
Figura 50 – Concentração de Indeno(1,2,3-cd) Pireno(<i>I-Pi</i>), em µg/kg nas amostras de	

sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	86
Figura 51 – Concentração de Naftaleno (<i>N</i>), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.	86
Figura 52 – Concentração de Pireno (<i>Pi</i>), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.....	86
Figura 53 – Rrazão entre os valores de Ant/Ant+Fen encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.....	88
Figura 54 – Rrazão entre os valores de Ft/Ft+Pi encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.....	89
Figura 55 – Rrazão entre os valores de BaA/BaA+Cri encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.....	89
Figura 56 – Fator de Bioacumulação de HPAs nos organismos estudados no estuário de Santos – Cubatão.....	93
Figura 57 – Somatório de 4 HPAs (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno).....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) considerados prioritários pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos - Environment Protection Agency	33
Tabela 2 – Níveis de HPA's nos sistemas costeiros do Brasil e no mundo.....	34
Tabela 3 – Teores de metais pesados potencialmente remobilizável (mg/kg ⁻¹) em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.....	38
Tabela 4 - Produtos gerados no Pólo Industrial de Cubatão e sua participação na produção nacional.....	53
Tabela 5 – Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos.	64
Tabela 6 – Valores de referência toxicológica da concentração de elementos traços em sedimentos de água salina/salobra	65
Tabela 7 – Resultados das concentrações da fração potencialmente remobilizável de metais em outros ambientes costeiros.....	80
Tabela 8 – Correlação da classificação de Spearman (R) entre elementos traços, sedimentos finos e variáveis geoquímicas. As correlações mais significativas foram realçadas.	81
Tabela 9 – Concentração dos HPAs em sedimentos superficiais nas áreas costeiras do Brasil e do mundo.....	90
Tabela 10 – Resultado do teste de Spearman para os HPA's em amostras de sedimentos.	91
Tabela 11 - Concentração dos HPAs em diferentes espécies de bivalves nas áreas costeiras do Brasil e do mundo.....	92
Tabela 12 – Correlação da classificação de Spearman (R) entre o HPAs presentes nos organismos, os HPAs presentes no sedimentos, granulometria, salinidade e matéria orgânica. As correlações mais significativas foram realçadas	93

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	IV
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	XII
Sumário.....	XIII
Lista de Abreviaturas e Símbolos	XV
1. Introdução.....	17
2. JUSTIFICATIVA.....	22
3. OBJETIVOS.....	23
3.1 Objetivo Geral.....	23
3.2 Objetivos Específicos.....	23
4. HIPÓTESE.....	24
5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
pH.....	26
Salinidade	26
Temperatura	27
5.3. Ecossistemas Estuarinos	29
5.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	30
Fontes e Origens dos HPA's	34
5.5. Metais Pesados.....	36
Arsênio	40
Cádmio	40
Cobalto	41
Chumbo	42
Cobre	43
Cromo.....	44
Ferro	45
Manganês	46
Níquel.....	46
Zinco.....	47
5.6. Bivalves (<i>Crassostrea</i>)	48
5.7. Bivalves (<i>Perna perna</i>).....	49
6 Material e método.....	51
6.1 Área de Estudo.....	51

6.2	Coleta e análises.....	57
6.2.1	Granulometria, Matéria Orgânica (M.O.) e Carbonato.....	58
6.2.2	Análises Químicas – digestão dos sedimentos para análise de metais e semimetais 60	
6.2.3	Preparação das amostras bivalves	60
6.3	Fator de Enriquecimento (FE)	61
6.4	Índice de Geoacumulação (IGEO).....	62
6.5	Fator de Contaminação (FC).....	63
6.6	Estatística	63
6.7	Diretrizes Nacionais e Internacionais da qualidade dos sedimentos	64
7	Resultados e Discussão	66
7.1	Parâmetros físico-químicos da água	66
7.2	Análise granulométrica dos sedimentos superficiais	69
7.3	Matéria Orgânica	71
7.4	Fósforo	72
7.5	Concentrações de metais pesados e As nos sedimentos superficiais	73
7.6	Concentrações de HPAs nas amostras de sedimentos superficiais	83
7.7	Concentrações de HPAs em bivalves	91
8	Conclusão.....	95
9	Referências	96
10	Artigo Submetido	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COSIPA	Companhia Siderúrgica Paulista
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DENATRAN	Departamento Nacional de Transito
EPA	Environmental Protection Agency
ERL	Effects range low
ERM	Effects range medium
FE	Fator de Enriquecimento
Fe	Ferro
GPS	Global Positioning System
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Inductively-coupled plasma optical emission spectrometry (Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)
Igeo	Índice de Geoacumulação
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
OD	Oxigênio Dissolvido
L	Litro
mg	miligrama
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
PCA	Principal Component Analysis
PEL	Probable Effect Level
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
TEL	Threshold Effect Level

UE	União Europeia
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

Mais da metade da população mundial (estimada em 7,8 bilhões de pessoas em 2020) e dois terços das principais cidades do mundo estão localizadas na zona costeira (ZC). Por consequência da densificação das capitais e cidades situadas nas ZCs, os ecossistemas costeiros estão mais suscetíveis aos impactos causados pelo aumento populacional das cidades, o desenvolvimento de atividades portuárias e industriais, associados às atividades turísticas e recreativas (CICIN-SAIN e KNECHT, 1998; BURUAEM e ABESSA, 2014).

A ocupação crescente sobre os ambientes costeiros tem sido objeto de pesquisas de diferentes campos acadêmicos, uma vez que essas áreas estão expostas a diferentes impactos por conta da introdução de grandes quantidades de poluentes (BURUAEM e ABESSA, 2014).

Localizados na interface entre os meios terrestres e marinhos, os estuários são ambientes de transição, cuja evolução está atrelada à parâmetros geomorfológicos, sedimentares e hidrodinâmicos (MIRANDA, 2002). Pritchard (1967) define estuários como corpo de água semi-fechado, localizado nos ambientes costeiros, e que possuem livre comunicação com o oceano proporcionando a diluição da água salgada oriunda dos oceanos com a água doce proveniente da drenagem continental.

Em contrapartida, Potter (2010) afirma que a maior parte das definições de estuários estão fundamentadas em características presentes nos ambientes do hemisfério norte, localizados nas regiões temperadas. Na primeira definição oferecida por Pritchard não se considerou os sistemas estuarinos localizados no hemisfério sul, bem como omitiu o fechamento e abertura de estuários de acordo com o fluxo sazonal (BRITO 2012).

Em razão da sua localização, os estuários são importantes para o desenvolvimento de atividades antrópicas como a ocupação urbana, atividades industriais e portuárias. Historicamente esses ambientes vêm sendo impactados por atividades, que ampliam a entrada de poluentes oriundos do lançamento de efluentes domésticos, agrícolas ou industriais (SALGADO-RAMÍREZET al. 2017). Como resultado, os estuários são continuamente degradados, principalmente os que estão nas adjacências de grandes centros

urbanos e que abrigam polos industriais e portos, como o estuário Santos – Cubatão, área investigada no presente estudo.

Os poluentes lançados em ambientes costeiros podem afetar a qualidade do ecossistema da região e da saúde humana, por meio da ingestão de organismos contaminados (Loureiro, et al. 2012; Salgado-Ramírez et al. 2017). Dentre os principais poluentes encontrados nos ambientes estuarinos, o presente estudo irá contemplar a poluição por HPAs e Metais Pesados. Estes representam um grave problema de escala global devido a sua capacidade de acumulação na biota, persistência e toxicidade (Araujo et al., 2018; Trevizani et al., 2019).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos persistentes, principalmente nos sedimentos fluviais com a granulometria fina, devido a sua grande capacidade de absorção. Apesar de estar presente no ecossistema de forma natural, provenientes de processos como erupções vulcânicas e queimadas, a contaminação por HPAs está associada a queima de combustíveis fósseis e relacionada às atividades humanas (Araujo et al., 2018). De acordo com o peso molecular e suas propriedades, os HPAs podem ser divididos em duas categorias. Os HPAs que possuem baixo peso molecular, de 2 a 3 anéis aromáticos em suas composições, são de proveniência petrogênica e possuem toxicidade aguda significativa aos organismos aquáticos. Os HPAs com alto peso molecular constituídos de 4 a 7 anéis aromáticos, são derivados de combustão e não apresentam toxicidade aguda intensa. (Rangel et al. 2012)

Os metais, por outro lado, são componentes naturais da terra e encontram-se presentes em todos os ambientes, porém suas concentrações são completamente alteradas por ações antrópicas (SUNDARAMANICKAM et al., 2016). No grupo de metais estão inclusos os metais chamados “pesados”, que diz respeito aos elementos com alta densidade se comparado com outros metais. Mais especificamente os metais pesados são aqueles que possuem densidades superiores a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ e, desta forma, estão situados na tabela periódica entre o cobre e o chumbo (MARTINS et al., 2011). Os metais, bem como outros elementos químicos, possuem importante função nos processos naturais que ocorrem na crosta terrestre. Alguns metais pesados como o Alumínio (Al), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe) e Zinco (Zn) possuem funções metabólicas essenciais para os organismos vivos (VIRGA et al., 2007). Já o Cádmio (Cd), o Mercúrio (Hg) e o Chumbo (Pb), apresentam alta toxicidade e a inserção

desses metais no ambiente é um problema comum em diversos países, por causarem distúrbios relacionados à saúde humana (JAISHANKAR et al., 2014; SOUZA et al., 2009).

O sedimento é considerado um importante compartimento do ambiente aquático, tendo por característica a acumulação de compostos orgânicos e inorgânicos, como os HPA e metais pesados, que tendem a ficar absorvidos nas frações finas dos sedimentos, que por sua vez fornecem o registro histórico da contaminação de determinadas áreas (GARCIA & AZEVEDO 2019). Assim sendo, a compreensão da distribuição espacial de poluentes nos sedimentos, incluindo os metais pesados, pode fornecer indícios de quão impactado o ecossistema se encontra (YEET et al., 2015).

Responsáveis por parte da dinâmica de poluentes nos ambientes estuarinos, os moluscos bivalves, possuem a capacidade de concentrar elementos traços e HPAs em níveis mais elevados que na água em várias ordens de grandeza, e ainda assim sobreviver nos ambientes contaminados (FERREIRA et al., 2013). Em razão de possuírem características filtradoras, absorvendo e retendo partículas sólidas, esses organismos são bastante utilizados como bioindicadores.

Em Cubatão estão instalados importantes pólos metalúrgicos e petroquímicos, além de indústrias igualmente poluidoras, que foram implantadas na região a partir da década de 1950 (VIRGA et al., 2007). Atualmente, o Pólo Industrial de Cubatão é considerado o maior da América Latina, contendo mais de uma centena de fábricas, além de uma grande siderúrgica (COSIPA), as quais são as principais fontes de contaminação do sistema local. (SIQUEIRA, et al., 2004). O rio Cubatão e seus afluentes estão situados junto às encostas da Serra do Mar, na baixada Santista, recebendo toda a descarga de esgotos domésticos e industriais. Além disso, recebem também, as águas procedentes do sistema alto Tietê, através do reservatório Billings, que constitui o corpo receptor de grande parte desses rejeitos da grande São Paulo (SILVA, et al. 2012).

Ao longo das últimas décadas, trabalhos foram publicados a respeito de elementos traços e HPA's acumulados em sedimentos, particularmente nos ambientes estuarinos com forte urbanização e altamente impactados por indústrias (MEDEIROS E BÍCEGO, 2004; MARTINS et al., 2011, CARDOSO et al., 2016; ANDRADE et al., 2017).

Considerando a importância na obtenção de dados sobre os níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Metais Pesados no sistema estuarino de Santos – Cubatão, o presente trabalho tem a proposta de apresentar o resultado das análises de sedimentos superficiais, além dos resultados dos parâmetros físico-químicos da água e das concentrações de HPAs nos moluscos bivalves.

Foram analisadas 20 (vinte) estações amostrais, ao longo do rio Cubatão, rio Perequê, canal de Piaçaguera e canal de Santos. Nos pontos escolhidos foram avaliados os seguintes metais pesados: bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn), além do semimetal arsênio (As).

Além disso, foram analisados os 16 (dezesesseis) HPA's, prioritários (*Naftaleno (N)*, *Acenafteno (Ace)*, *Acenaftileno (Aceft)*, *Fluoreno (Flu)*, *Antraceno (Ant)*, *Fenantreno (Fen)*, *Fluoranteno (Ft)*, *Pireno (Pi)*, *Benzo(A)Antraceno (BaA)*, *Criseno (Cri)*, *Benzo(B)Fluoranteno (Bbft)*, *Benzo(K)Fluoranteno (Bkft)*, *Benzo(A)Pireno (BaPi)*, *Indeno(1,2,3-Cd)Pireno (I-Pi)*, *Benzo(Ghi)Perileno (BghiPe)*, *Dibenzo(Ah)Antraceno (DBahA)*), a granulometria dos pontos amostrais e os parâmetros físico-químicos da água.

A bioacumulação de contaminantes orgânicos por organismos marinhos tem ganhado especial atenção quando se fala da avaliação dos impactos causados à biota por contaminantes, como os HPAs (GHAENI et al., 2015). Por essa razão foram investigadas, em 15 (quinze) pontos amostrais, as concentrações de HPAs nos moluscos bivalves.

Deste modo, o presente estudo busca contribuir academicamente com dados e informações que possam corroborar hipóteses apresentadas em outros trabalhos e aumentar o conhecimento da área estudada.

O presente trabalho é composto por quatro partes, sendo apresentada inicialmente esta introdução para a contextualização do tema, a justificativa, a hipótese e os objetivos geral e específicos.

A segunda parte aborda a fundamentação teórica necessária para embasar o estudo, aprofundando a discussão teórica a respeito de sistemas estuarinos, biogeoquímica de sedimentos, metais-traços e HPAs, a partir de uma revisão literária sobre os assuntos.

A partir dessa fundamentação, na terceira parte do trabalho é apresentada a caracterização da área de estudo, materiais utilizados e procedimentos metodológicos. Já a última parte do trabalho expõe os resultados encontrados e as respectivas discussões, comparando com resultados obtidos em outros estudos de conteúdo semelhante.

2. JUSTIFICATIVA

O estuário de Santos – Cubatão é caracterizado pelos altos níveis de poluição, reflexo das atividades urbanas, industriais e portuárias. A área em estudo ocupa uma posição importante no contexto nacional, sendo considerada atualmente uma das regiões brasileiras mais afetadas quanto à contaminação dos ecossistemas aquáticos. As propriedades físico-químicas dos sedimentos nesta área tem sido bastante pesquisadas, e foram diagnosticadas concentrações de poluentes propícias para causar efeitos biológicos adversos (BORDON *et al.*, 2011; GIANESELLA *et al.* 2008; BRAGA *et al.*, 2000).

As indústrias do Pólo de Cubatão durante décadas lançaram diferentes tipos de poluentes e resíduos tóxicos, tanto no solo como no ar e nos corpos d'água da região. Esses poluentes consistem em óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, e dióxido de carbono, metano, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ácidos, metais pesados e material particulado (GUIMARÃES, 2005).

Sabe-se que os sedimentos possuem significativa relevância nos ecossistemas aquáticos, por conta do seu papel no transporte e acumulação de metais pesados e compostos orgânicos, como os HPAs (BAIRD, 2012; CORINGA *et al.*, 2016). Ademais, devido possuírem características filtradoras, os moluscos bivalves acumulam em seus tecidos significativa quantidade de substâncias químicas, resíduos orgânicos e inorgânicos (EVANGELISTA-BARRETO *et al.*, 2008).

Assim, estudando os sedimentos superficiais e duas espécies de organismos filtradores (*Crassostrea rhizophorae* e *Perna Perna*) do estuário Santos-Cubatão será possível analisar o impacto que o sistema estuarino está suscetível em razão das ocupações urbanas e das atividades industriais realizadas nas áreas adjacentes.

Perante o exposto, considera-se que a investigação pela compreensão das possíveis fontes poluidoras, bem como a deposição dos poluentes no estuário Santos – Cubatão torna-se relevante para que se possa propor ações eficazes na gestão do ecossistema estuarino.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais pesados em sedimentos superficiais e bivalves no estuário Santos – Cubatão.

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência das atividades industriais realizadas no entorno do estuário na distribuição dos elementos metálicos (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn) e dos 16 HPAs prioritários nos sedimentos superficiais e bivalves;
- Identificar quais os elementos metálicos e HPAs são mais abundantes no sistema estuarino de Santos – Cubatão;
- Determinar a distribuição espacial das concentrações destes elementos nos sedimentos superficiais do estuário;
- Identificar as possíveis fontes de contaminação de HPAs e metais traços no estuário Santos – Cubatão.
- Análise da concentração de HPAs em duas espécies de bivalves (*Crassostera rhizophorae* e *Perna Perna*).
- Verificar as possíveis influências dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água, dos teores da matéria orgânica e da granulometria no acúmulo de contaminantes.

4. HIPÓTESE

Considerando que, o processo de industrialização e ocupação desordenada das grandes cidades tem sido motivo de grande preocupação, quanto a descarga de poluentes nos estuários;

Considerando que, os estuários são ecossistemas dinâmicos, onde as águas dos oceanos interagem com as águas dos rios, gerando complexas mudanças geoquímicas;

Levando em conta que os estuários possuem significativa importância ambiental, social e econômica, e que é de suma importância compreender como os poluentes se comportam em ambientes estuarinos;

Considerando que os estudos de metais associados aos sedimentos são de suma importância, visto que os metais pesados impactam os ecossistemas costeiros e a saúde humana através dos processos de bioacumulação e biomagnificação;

Considerando que os HPAs são classificados como compostos tóxicos, com potencial para causar efeitos carcinogênicos e mutagênicos à biota;

Considerando que os moluscos bivalves são organismos filtradores e que concentram em seus tecidos consideráveis quantidades de substâncias químicas, resíduos orgânicos e inorgânicos presentes na água;

Assim, a hipótese de trabalho é que devido a área de estudo ser altamente impactada por atividades antrópicas (ocupações irregulares, atividades portuárias e industriais), serão obtidos registros da poluição causada por essas atividades nos sedimentos e nos organismos filtradores.

5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1. Parâmetros Físico-Químicos da Água

A mistura da água oriunda da drenagem continental com a água do mar influencia nas características físico-químicas do estuário, proporcionando a deposição de material particulado e dos contaminantes associados a essas partículas (KIM et al., 2016).

A água sendo um excelente solvente, através do seu ciclo hidrológico permanece em contato com os constituintes do meio ambiente (ar e solo), dissolvendo muitos elementos e carreando outros em suspensão. (FREITAS et al., 2002).

A interferência das condições físicas e químicas do meio sobre a bioremobilização dos elementos traços encontrados nos sedimentos podem ser demonstradas por meio dos mecanismos físicos e químicos, conforme apresentado a seguir (Ver quadro 01).

Quadro 1 – Mecanismos e processos que influenciam na bioremobilização de elementos traços encontrados nos sedimentos.

MECANISMOS	PROCESSOS	AÇÕES
FÍSICOS	Remobilização dos Sedimentos	Marés, tormentas, fenômenos hidráulicos
	Bioturbação	Escavação de organismos bentônicos
	Atividades antrópicas	Dragagens, atividades portuárias, esgotos, pescas etc
QUÍMICO	Salinidade	Precipitação de determinados metais com o aumento da salinidade
		Com aumento da salinidade pode ocorrer dessorção
	pH	Aumento do pH cations de metais pesados podem se precipitar ou formar complexos
		Aumento do pH aumenta a adsorção dos cations
oxi-redução	Alto pH favorece a precipitação de hidróxidos, óxidos e sulfetos.	
		Diminuição do Eh causa a dissolução de hidróxidos de Fe ³⁺ , Mn ³⁺ e Al ⁴⁺

Fonte: a autora

No presente tópico será descrito apenas os fatores químicos, particularmente associados aos parâmetros físico-químicos da água. Segundo Duodu et al., (2017), as mudanças nas condições ambientais, representadas por parâmetros como o pH, a salinidade

e o potencial redox, podem influenciar na biodisponibilização dos metais de diferentes maneiras.

pH: O potencial hidrogeniônico simboliza a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido por meio da medição da presença de íons hidrogênio + . Os valores de pH influenciam na distribuição das formas livre e ionizada de diferentes compostos químicos, contribuindo para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias. As alterações de pH podem estar associadas à origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (efluentes domésticos e industriais). Segundo Gasparotto (2011), para a manutenção da vida aquática, o pH deve estar situado normalmente na faixa de 6 a 9. O pH pode ser visto como uma das variáveis ambientais mais significativas, além de ser uma das mais complexas de se interpretar. Tal fato resulta dos inúmeros fatores que podem influenciá-lo, podendo estar relacionados a fontes de poluição difusa ou pontual (MESSIAS, 2008 apud GASPAROTTO, 2011).

Salinidade: Consiste na concentração de sais minerais dissolvidos na água, principalmente particularmente por conta do NaCl. A salinidade, do mesmo modo que a temperatura, também é um parâmetro relativo, pois o sistema estuarino está sujeito ao regime de marés, o que causa variações drásticas de acordo com as condições climáticas e com o horário das medições.

Além disso, as modificações da salinidade podem gerar diferentes respostas fisiológicas nos moluscos bivalves, como a interferência na taxa de filtração e no consumo de oxigênio (FUNO et al., 2015), além de alterar o balanço osmótico desses organismos, o que provoca gasto energético para reajustar a concentração de sais e água no organismo (CHENG et al., 2002).

Para suportar as contínuas alterações de salinidade em seu habitat natural, os organismos usam métodos comportamentais e fisiológicos. A resistência dos bivalves estuarinos às alterações de salinidade deve-se ao fato desses organismos serem osmoconformistas, possuindo a capacidade de ajustar seu volume celular (HOSOI et al., 2003), assim como espécies eurihalinas, que toleram oscilações bruscas de salinidade (ODUM e BARRETT, 2008; FUNO et al., 2015).

Temperatura : consiste em um parâmetro bastante importante para os processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que acontecem nas águas, como a solubilidade de gases e sais minerais. Com a elevação da temperatura na coluna d'água, a solubilidade dos gases é diminuída (MACÊDO, 2001).

Juntamente com a salinidade, a temperatura desempenha grande influência na distribuição, abundância e sobrevivência de invertebrados marinhos e também intervem nas taxas de crescimento e sobrevivência de larvas de bivalves (BEGON et al., 2006; ALBUQUERQUE et al., 2012)

5.2. Sedimento como indicador de monitoramento ambiental

Sedimentos são constituídos pela deposição de partículas em suspensão proveniente dos rios, lagos, estuários e oceanos. São formados por minerais de tamanhos variados, incluindo argila, silte e areia, misturada com a matéria orgânica e de fragmentos de rochas extraídos por processos químicos e físicos (GARCIA et al. 2014). Os sedimentos constituem-se componente importante dos ecossistemas estuarinos, servindo de habitat, local de desova e crescimento para muitos organismos aquáticos. Ademais, servem também como reservatórios de poluentes e desse modo atuam como uma fonte potencial de poluentes para a coluna d'água, aos organismos e aos consumidores finais destes organismos (LACERDA e MALM, 2008; CORINGA et al., 2016).

Dentre várias fontes responsáveis por contaminar os ecossistemas, destacam-se os resíduos provenientes de processos produtivos industriais e dos efluentes domésticos, despejados nos corpos hídricos sem tratamento prévio, ou tratado inadequadamente. Esses resíduos são as principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos de ambientes costeiros, o que possibilitam um maior acúmulo hidrocarbonetos e metais pesados (HORTELLANI et al., 2008; ORIAS e PERRODIN, 2013; YAGUB et al., 2014).

Os sedimentos são importantes depósitos de poluentes, mas também atuam como fontes de liberação desses mesmos poluentes para o meio aquático, o que os torna disponíveis para serem incorporados na biota. Power & Chapman (1992), caracterizaram quatro componentes importantes dos sedimentos:

- **água intersticial**: está intimamente associada às partículas do sedimento, normalmente contribui com aproximadamente 50% do volume total de

sedimentos. A maior retenção ocorre nos sedimentos finos.

- **fase inorgânica:** formada por fragmentos de rochas e minerais. Esta fase que rege a disponibilidade de alguns metais na forma iônica divalente.
- **fase orgânica:** normalmente constitui uma pequena parcela do sedimento. Esta fase controla a absorção e a disponibilidade dos contaminantes orgânicos bem como dos metais.
- **materiais de origens antrópicas:** aqui estão inclusos os contaminantes como os metais.

No que diz respeito à granulometria, e os potenciais poluentes os sedimentos podem ser classificados em dois grupos principais conforme a classificação de Rawdkivi (RAWDKIVI, 1976).

Sedimentos grossos: partículas maiores que 63 µm, incluem areia e cascalho, composto principalmente por quartzo e feldspato, bem como carbonato de cálcio, oriundo dos fragmentos de conchas.

Sedimentos finos: são partículas menores que 63 µm (silte e argila), constituídos particularmente por minerais argilosos, matéria orgânica e carbonatos. Em razão das suas características físicas (grande superfície de contato) e químicas (características da matéria orgânica), as frações mais finas dos sedimentos possuem um enriquecimento nas concentrações de contaminantes se comparados com as frações mais grossas (CORINGA et al., 2016).

Em razão da alta capacidade de sorção e acumulação, os sedimentos finos são considerados como um compartimento de acúmulo de poluentes. Tais características viabilizam o uso dos sedimentos como um indicador de poluição ambiental tanto atual como pretérita (JESUS et al., 2004). Comumente os estudos de sedimentos costeiros exercem papel relevante na definição da extensão da poluição, bem como na determinação das possíveis fontes poluidoras (SUNDARAMANICKAM et al., 2016).

Compreender a ligação dos metais nos sedimentos é fundamental para analisar a fonte e os potenciais riscos às espécies aquáticas, uma vez que muitas espécies demersais se alimentam de detritos orgânicos, onde a concentração de contaminantes é mais alta (DUODU et al., 2017).

Dentre as características físicas e químicas dos sedimentos que interferem na remobilização dos poluentes pode-se evidenciar os apresentados na Figura 1.

Tamanho da partícula	Composição Química	Matéria Orgânica
<ul style="list-style-type: none">• Maiores concentrações de poluentes nas frações mais finas.• As variações nas concentrações são atribuídas à diferença no seu potencial de adsorção sobre minerais argilosos, óxidos metálicos e M.O.	<ul style="list-style-type: none">• Os sedimentos argilosos incorporam mais facilmente os metais.• Sedimentos com predominância de quartzo não agregam facilmente os poluentes.	<ul style="list-style-type: none">• Favorece a incorporação de poluentes devido à sua capacidade de interagir com íons metálicos.

Figura 1 – Características Físicas e Químicas dos sedimentos que interferem na incorporação de poluentes.

5.3. Ecossistemas Estuarinos

Os ambientes estuarinos historicamente tem sido alvos da intensa ocupação humana. O crescimento industrial e a urbanização em áreas litorâneas têm contribuído para a degradação de ambientes estuarinos, que são ambientes naturais de grande importância ecológica, econômica e social (MACHADO et al., 2016).

Förstner e Wittmann (1979 apud Machado et al., 2016), afirmaram que os estuários estão entre os seis ambientes mais impactados por contaminantes como HPAs e metais traços. Toneladas de metais foram despejadas nos estuários de países europeus com tradições de industriais. E recentemente os processos de contaminação são atenuados pelo aumento da urbanização, descarte de resíduos domésticos e industriais, além de atividades antrópicas como pesca, mineração e instalações de terminais portuários.

Dessa forma, em virtude da sua importância econômica, social e ecológica, e por serem ambientes complexos, compreende-se que é de grande importância compreender a definição

desse ecossistema bem como as suas características em função da geomorfologia, dos processos físico químicos e biológicos.

A definição de estuário com maior aceitação foi proposta por Pritchard (1971) e está pautada em três aspectos: o estuário é um corpo d'água costeiro semifechado; possui ligação permanente com o oceano e ocorrência da diluição mensurável das águas salinas com a água doce proveniente da drenagem continental; e o estuário está sujeito à ação das marés.

Os estuários são definidos como corpos d'água semifechados, onde ocorrem a interação da água salina oriunda dos oceanos e a água doce proveniente da drenagem continental (Machado et al., 2016). Os estuários são regiões primordiais na interação dos sedimentos continentais e oceânicos devido à enorme quantidade de partículas em suspensão e matéria orgânica presentes nas bacias hidrográficas (Cardoso et al., 2016).

5.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Um dos mais comuns e antigo poluente ambiental é a série de hidrocarbonetos conhecido como HPA's. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs) de distribuição global, e são bastante estudados por conta das suas características carcinogênicas e do alto nível de resistência à degradação microbiológica (FROEHNER et al., 2018).

No início da década de 1920 foram obtidas as primeiras informações a respeito dos riscos ambientais promovidos pelos HPA's. Estudos comprovaram que extratos orgânicos de fuligem eram carcinogênicos em animais. Além disso, foi constatado nas fuligens domésticas o benzo(a)pireno (BaP). Na década seguinte iniciou-se os estudos dos HPA's por meio do isolamento do benzo(a)pireno (BaP) a partir do carvão (CARUSO e ALABURDA, 2008).

Ainda que se tenha o conhecimento da existência de centenas de compostos de HPAs, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) listou 16 desses compostos como poluentes prioritários (CARDOSO, DAUNER E MARTINS, 2016) (Figura 2).

Os HPAs alcançam os ecossistemas costeiros através da entrada direta de petróleo e seus derivados, e como resíduos da combustão incompleta de carvão, óleo e biomassa. Além disso, os HPAs também estão relacionados às origens naturais como mudanças diagenéticas

de hidrocarbonetos já existentes e infiltrações de óleo (FROEHNER et al., 2018).

Considerados como marcadores geoquímicos orgânicos os hidrocarbonetos possuem resistência à degradação e transmitem informações de sua origem, formas de transportes e sua transformação no meio. Agregado nos sedimentos, os HPAs podem ser mobilizados para os organismos por meio de acúmulo ou pela cadeia trófica (CARDOSO, DAUNER E MARTINS, 2016).

Segundo Azevedo et al., (2013), a bioacumulação de contaminantes significa um risco latente à biota assim como à saúde humana. Dessa forma, a determinação dos HPA's em sedimentos é de suma importância para a avaliação da qualidade ambiental e de seus potenciais riscos.

A seguir são apresentadas as estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA.

















Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Figura 2 – Esquema representando as estruturas químicas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários e seus possíveis efeitos tóxicos. Fonte: Fronza, 2006.

Os 16 HPA's prioritários são divididos em dois grupos. Sendo o primeiro formado por sete compostos carcinogênicos: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno. Já o segundo grupo equivale a nove compostos que quando isolados não são conderados poluentes, porém quando presentes no meio podem alterar as respostas de outros HPA's carcinogênicos: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[g,h,i]perileno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, fenantreno e pireno (CAI et al., 2007)

Os HPA's que possuem dois ou três anéis apresentam baixa toxicidade, compostos de baixa massa molecular, como antraceno, acenafteno, acenaftaleno, fluoreno, naftaleno e fenantreno. Todavia os HPA's de maior peso molecular (4 – 6 anéis aromáticos) estão associados à processos de combustão e são demasiadamente tóxicos para os organismos por conta do seu potencial mutagênico e carcinogênico (MARTINS et al., 2011; YANG et al., 2008).

Os HPA's de baixa massa molar são mais facilmente degradados, enquanto que os que possuem massa molar mais alta são persistentes no meio (ALMEIDA, CENTENO, 2007)

Os HPA's são constituídos de uma variedade de poluentes orgânicos potencialmente tóxicos, e suas principais características são a baixa solubilidade em água, alta persistência no ambiente e baixa biodegradabilidade, ocasionando a capacidade de se acumularem no meio ambiente (OLMOS-ESPEJEL et al., 2012; PURCARO et al., 2013)

Distribuídos de forma abundante nos ecossistemas, esses poluentes raramente aparecem de formas isoladas, sendo encontrados como resultados de combinações complexas em diferentes matrizes ambientais como a água, o solo, sedimento, o ar e sendo capaz de estarem disponíveis em formas distintas (WANG et al., 2012; OLMOS-ESPEJEL et al., 2012). Já no que diz respeito à sua dispersão no meio ambiente, a mesma pode acontecer de maneira heterogênea, visto que o acúmulo em áreas urbanas e industrializadas é, frequentemente maior que em áreas menos desenvolvidas (GARBAN et al., 2002).

Uma vez lançados na atmosfera, os HPA's podem ser depositados como vapor, de forma particulada (seco) ou sob forma de precipitação (úmida) sobre os ambientes aquáticos e terrestres. O deslocamento desses poluentes ocorre preferencialmente por vias

atmosféricas e ligado à materiais particulados fino, o que facilita a distribuição dos elementos desses compostos no ambiente (GARBAN et al. 2002, LAWAL et al., 2017).

Os HPA's são classificados pelas agências IARC (Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer) e USEPA (Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos) de acordo com as evidências experimentais constatadas em humanos e animais, conforme apresentado na figura 3 (CHEN e CHEN, 2005).

Devido a ausência de grupos funcionais, os HPA's são considerados como um dos mais estáveis indicadores orgânicos. Logo as suas concentrações nos sedimentos registram com perfeição a entrada desses contaminantes nos sistemas estuarinos (PIETZSCH et al., 2010).

As características físico-químicas dos HPA's, como massa molar, solubilidade (S) e pressão de vapor (PV), são componentes importantes que conduzem a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (Tabela 1).

Os HPA's são sólidos à temperatura ambiente, por apresentarem baixa pressão de vapor (alto ponto de fusão e ebulição), baixa solubilidade em água, com exceção do naftaleno que é relativamente solúvel. Geralmente, a solubilidade dos HPA's diminui com o aumento do número de anéis. A solubilidade em água alterna entre os altamente insolúveis (benzo[g,h,i]perileno - 0,005mg/L) e os pouco solúveis em água (naftaleno - 30mg/L) (BRITO et al., 2005; MEIRE et al., 2007; LAWAL et al., 2017).

A volatilidade desses compostos diminui com o aumento da massa molecular e, dessa forma, HPA's de massas molares mais baixas são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os HPA's mais pesados (BRITO et al., 2005; SANCHEZ-BRUNETE et al., 2007).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) considerados prioritários pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos - Environment Protection Agency

HPAs	Nº de anéis Aromáticos	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Pressão de Vapor (Pa, 25 °C)	Solubilidade em água (mg/L ⁻¹)
Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈	128	218	80	1x10 ¹	30

Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	152	265	92	9x10 ⁻¹	3,93
Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154	279	96	3x10 ⁻¹	3,47
Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166	293	116	8x10 ⁻²	1,98
Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178	340	101	2x10 ⁻²	7x10 ⁻²
Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178	340	216	8x10 ⁻⁴	1,29
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202	393	111	1,2x10 ⁻³	2,6x10 ⁻¹
Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202	360	149	6x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻¹
Benzo[a]antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228	400	158	2,8x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻²
Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228	448	255	8,4x10 ⁻⁵	2x10 ⁻³
Benzo[b]fluoranten o	5	C ₂₀ H ₁₂	252	393	167	1,3x10 ⁻⁷	1,2x10 ⁻³
Benzo[k]fluoranten o	5	C ₂₀ H ₁₂	252	480	217	1,3x10 ⁻⁷	5,5x10 ⁻⁴
Benzo[a]pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252	496	179	7,3x10 ⁻⁷	3,8x10 ⁻³
Indeno[1,2,3- cd]pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276	534	163	1,3x10 ⁻⁸	2,6x10 ⁻⁴
Dibenzo[a,h]antrac eno	5	C ₂₂ H ₁₄	278	535	262	1,3x10 ⁻⁸	6,2x10 ⁻²
Benzo[g,h,i]perilen o	6	C ₂₂ H ₁₂	276	542	222	1,4x10 ⁻⁸	5x10 ⁻³

Fontes e Origens dos HPA's

Os hidrocarbonetos representam uma parte dos compostos orgânicos presentes na origem da matéria orgânica animal e vegetal, na composição do petróleo e em determinados produtos fabricados industrialmente (BÍCEGO et al., 2006; WANG et al., 2018).

Habitualmente consideráveis quantidades de HPA's são lançadas nos ambientes estuarinos, seja de origem natural (matéria orgânica detrítica), ou de origem antrópica (esgotos, hidrocarbonetos petrogênicos ou pirolíticos) (Figura 3) (Tabela 2).

Tabela 2 – Níveis de HPA's nos sistemas costeiros do Brasil e no mundo.

Area de Estudo	Níveis de HPA (ng/g)	Autores
Sistema estuarino de Santos – Brasil	N.D. – 1.711,79	Presente estudo
Sistema estuarino de Santos – Brasil	60 – 8.680	Martins et al., 2011
Baía de Todos os Santos – Brasil	6,9 – 2.226	Wagener et al., 2010
Baía de Todos os Santos – Brasil	8,29 – 4.163	Venturini et al., 2008
Baía de Guanabara – Brasil	96 – 135.000	Wagener et al., 2012

Estuário Itajaí-Açu – Brasil	63,9 – 1.459	Frena et al., 2016
Mundaú-Manguaba Sistema estuarino do rio Paraíba do Sul – Brasil	2,9 – 9.344,3	Maioli et al., 2010
Lagoa dos Patos – Brasil	7,3 – 92,8	Sanches Filho et al., 2012
Mar Mediterrâneo	3,40 – 14.100	Barakat et al., 2011
Baía de Santander – Espanha	20 – 25.800	Viguri et al., 2002
Baía de Daya – China	42 – 158	Yan et al., 2009
Porto de Kaohsiung – Taiwan	1.460 – 15.743	Chen et al., 2011
Estuário de Yangtze – China	107 - 663	Hui et al., 2008
Golfo Arábico – Qatar	2,6 – 1.025,6	Soliman et al., 2014
Hadhramount - Yemen	2,1 - 199	Mostafa et al., 2009

Por meio de suas concentrações e distribuição relativa podemos estabelecer as possíveis fontes e origens dos hidrocarbonetos (BÍCEGO et al., 2006; GAO e CHEN, 2008; MAIOLI et al., 2011). Frequentemente as concentrações de hidrocarbonetos naturais são reduzidas, quando comparada com as de origem antrópica.

Para estabelecer a fonte dos compostos são utilizadas razões, denominados como índices geoquímicos. Para os hidrocarbonetos alifáticos é feita a razão entre os n-alcenos obtidos a partir da soma de homólogos de cadeia ímpar dividido pela soma de homólogos de n-alcenos de cadeia par em um determinado intervalo (índice preferencial de carbono – IPC).

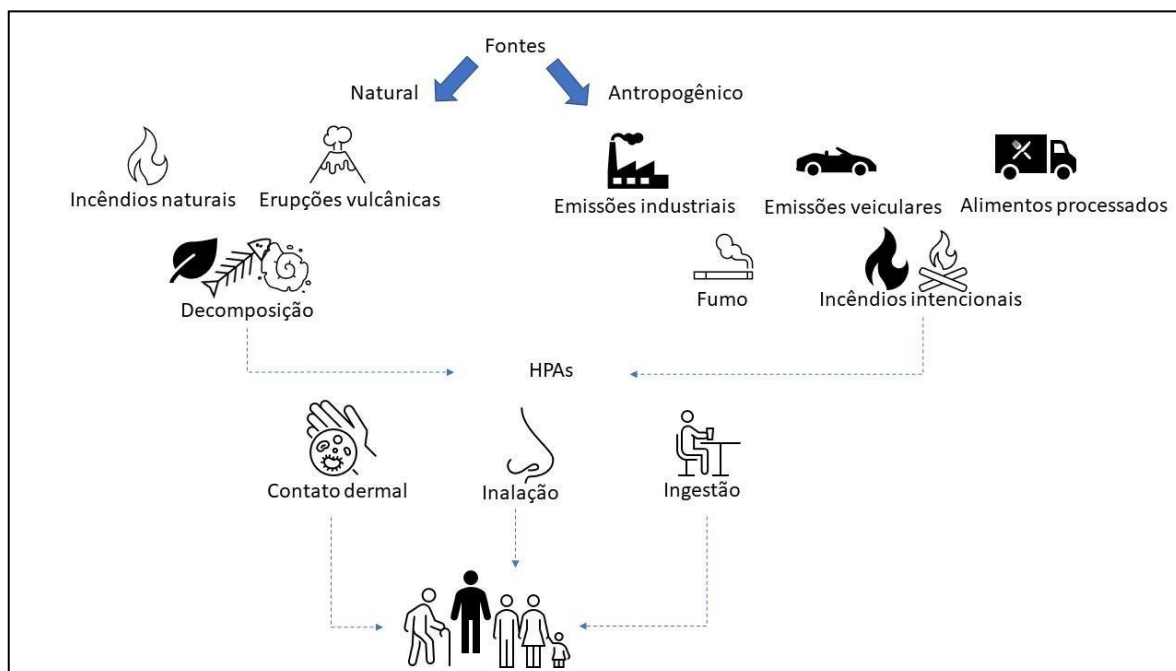


Figura 3 – Representação gráfica das fontes de HPA e a exposição humana aos hidrocarbonetos. Fonte: Adaptada de Santos et al., (2019).

Nos ambientes marinhos os hidrocarbonetos podem possuir diferentes origens, como:

- Indústria do petróleo;
- Lançamentos oriundos da combustão incompleta de combustíveis fósseis;
- Queima de florestas ou pastagens, onde os hidrocarbonetos são transportados para o ambiente aquático pela atmosfera.

Em ambientes costeiros, sobretudo estuários que possuem instalações portuárias como Santos e Cubatão, diferentes atividades podem contribuir no incremento da contaminação por HPAs, conforme listadas a seguir:

- emissões atmosféricas – colaboram consideravelmente no aporte de HPA para o ambiente aquático, podem ser oriundas de fontes estacionárias (chaminés e sistemas de exaustão de refinarias, terminais marítimos e terrestres), ou fontes móveis (veículos automotores - considerando principalmente a combustão incompleta dos motores).
- despejo operacionais de navios-tanque – limpeza de tanques após o desembarque de produtos e descarga de “lastro sujo” (água com teores de óleo)
- runoff urbano – contribuição por lixiviação das áreas urbanas (ruas, avenidas e estradas) que estão contaminadas por hidrocarbonetos oriundos da borracha residual dos pneus, além de pequenos vazamentos de óleos lubrificantes utilizados nos automóveis. De acordo com o DENATRAN os municípios de Santos e Cubatão possuem uma frota superior a 300.000 veículos. Logo pressupõe-se que é considerável a contribuição por runoff no estuário em estudo.

Assim, os hidrocarbonetos são associados ao material particulado na coluna d’água, e depois depositados nos sedimentos ou acumulados na biota.

5.5. Metais Pesados

Os metais são componentes naturais e estão presentes nos diferentes ambientes terrestres, porém suas concentrações foram modificadas pelas atividades antrópicas. Logo, é

interessante especificar as fontes naturais e distinguir as frações biodisponíveis (SUNDARAMANICKAM et al., 2016; DUODU et al., 2017). Os metais pesados de fontes naturais são provenientes de intemperismo da matriz geológica. Já os elementos de fontes antropogênicas pode-se destacar atividades agrícolas; descarga de efluentes industriais ou de esgoto; acidentes com resíduos químicos dentre outras, que fazem com que sejam carreados através da lixiviação do continente para o ecossistema estuarino (VELUSAMY et al., 2014)

Os metais pesados e metaloides, por possuírem características de não degradabilidade, bioconcentração e biomagnificação, representam um alto risco se comparado dentre todos os impactos que degradam os ecossistemas (TOWNSEND et al., 2013; YE et al. 2015). Os elementos traços são vistos como um dos principais contaminantes em ambientes costeiros e marinhos em todo o mundo, e seu grau de contaminação é agravado por conta das atividades antrópicas. Por esse motivo, muitos países tem implementado programas para controlar ou restringir o seu lançamento no ambiente (GAO e CHEN, 2012; BRADY et al., 2014).

Atualmente um dos maiores problemas ambientais diz respeito à contaminação por metais pesados nos solos e na água. A contaminação nos ecossistemas pode ser transferida para a teia alimentar e bioacumular nos organismos (GAO e CHEN, 2012; SHIRANI et al., 2020).

As interações entre os metais e os sedimentos podem ser divididas em quatro principais grupos (GIBBS, 1973; VINHAL-FREITAS et al., 2010), a saber:

- ligação por adsorção e troca iônica;
- precipitação/co-precipitação por óxidos metálicos e carbonatos;
- incorporação em metais cristalinos;
- complexação por matéria orgânica.

Os elementos traços são expostos como contaminantes em sedimentos estuarinos em diferentes lugares do mundo (FERNANDÉZ-CADENA et al., 2014) (Tabela 3). De modo geral os sedimentos possuem concentrações mais elevadas de metais se comparados com os corpos aquáticos. Assim, esses elementos são prejudiciais aos organismos bentônicos, devido à bioacumulação de metais e conseqüentemente são incorporados na teia trófica (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014).

Tabela 3 – Teores de metais pesados potencialmente remobilizável (mg/kg^{-1}) em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.

<i>Estuário</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Autor</i>
Sepetiba	- Nd - 54	1,64	- 1,08	- 4,47	- 60	Fonseca et al., 2013
Brasil		16,4	18,7	21,31	647,7	
Baía de Guanabara	13 - 30	Nd - 45		11 - 42		Fonseca et al., 2014
Brasil						
São Vicente	-	1,08	- 18,08	- 5,24	- 15,94	Carmo et al., 2011
Brasil		1,88	23,58	6,57	17,33	
Estuário rio Hugli	121,5	212,5	210	56,4	345,4	Sarkar et al, 2014
India						
Jaya - Malásia	11,81 - 15	3,7	- 12,53	-	17,59	Ashraf et al, 2012
		14,29	31,97		62,80	

Tendo em vista que a simples determinação das concentrações totais dos metais nos sedimentos não nos fornece informações detalhadas sobre a remobilização desses elementos muitos trabalhos tem apresentado extrações sequenciais buscando a especiação química dos metais (LOUREIRO et al., 2012; CORINGA et al., 2016). Em virtude das propriedades do sedimento e das condições ambientais da coluna d'água os metais presentes no sedimento podem ser encontrados sob diferentes formas químicas, denominadas fases geoquímicas (YE et al., 2015).

Dentre as fases geoquímicas, por apresentarem seu comportamento influenciado por condições específicas no ambiente, Tessier et al (1979) considerou as mais relevantes as 5 frações apresentadas a seguir.

- fração trocável;
- fração ligada à carbonatos;
- fração ligada à óxidos de ferro e manganês;
- fração associada à matéria orgânica; e

- fração residual.

Vale ressaltar a existência de dois problemas com o método de extração proposto por Tessier et al (1979). O primeiro diz respeito à não seletividade dos reagentes e o segundo à redistribuição dos elementos traços ao longo do processo da extração. Sob esse aspecto, a extração parcial - a frio - utilizando o HCl 0,1 mol L⁻¹ é uma opção rápida quando comparada à extração sequencial (BEVILACQUA et al., 2009).

Métodos de extração parcial liberam os metais mais fracamente ligados ao sedimento (associados à matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn e carbonatos) sem provocar ataques aos fragmentos cristalinos (MORTATTI et al., 2013).

O conhecimento dos níveis de metais nos sedimentos desempenha um importante papel na identificação de fontes poluidoras bem como na identificação da porção bioremobilizável dos elementos estudados (ANDRADE et al., 2018). Além disso, a determinação de metais em sedimentos pode ser empregada para traçar um gradiente ou mesmo um background nos níveis dos contaminantes tanto em uma escala temporal como espacial.

A fração bioremobilizável dos metais e metaloides está intimamente ligada às formas como os elementos estão associados aos sedimentos, bem como às condições físico-químicas da água. Dessa forma, para uma avaliação mais precisa acerca da área que está sendo pesquisada, outros parâmetros – além da definição da fração bioremobilizável – devem ser analisados.

O estudo de parâmetros como salinidade, pH, Eh e OD podem estar relacionados à fatores que definirão a dinâmica dos metais nos ambientes, sobretudo em relação à troca de metais entre as fases sólidas e dissolvidas (LOUREIRO et al., 2012).

A seguir serão apresentados as principais características de cada elemento estudado, visando uma melhor percepção de suas interações com os sedimentos e bivalves, justificando a importância do estudos desses elementos, bem como as suas principais utilizações.

Arsênio

O arsênio é um semi-metal, e suas propriedades são intermediárias entre os metais e não metais, e é apontado como o vigésimo elemento mais abundante na Terra. Nos séculos passados admitia-se que o arsênio possuía o poder de curar determinadas doenças, sendo utilizado como um profilático contra a peste. De fato, os compostos de arsênio são utilizados terapêuticamente há bastante tempo, e até os dias atuais o elemento é empregado em medicações (BAIRD e CANN, 2011).

As principais contribuições antropogênicas de arsênio para o ambiente se dão por meio das seguintes atividades:

- uso de compostos de arsênio como pesticidas para cultivos agrícolas;
- liberação de compostos arsênicos durante a mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel;
- combustão do carvão, principalmente nas áreas adjacentes onde o combustível fóssil é queimado;

Cádmio

O cádmio é um elemento químico, cujo o símbolo é Cd e possui 48 prótons e 48 elétrons. Logo seu número atômico é 48 e está localizado no grupo 12 (IIB) da tabela periódica, junto com o zinco (Zn) e o mercúrio (Hg) (VOGUEL, 2002).

Geralmente o cádmio (Cd) é gerado como subproduto da fundição do zinco (Zn), visto que os dois metais ocorrem juntos. Como acontece com outros elementos traços, a queima do carvão, bem como a incineração de resíduos que possuem cádmio também desencadeia o acúmulo do metal nos ambientes naturais (JAISHANKAR et al., 2014).

O cádmio é bastante utilizado junto com o níquel (Ni) em baterias de calculadoras e dispositivos equivalentes. Cada bateria NiCd contém aproximadamente 5g de cádmio, cuja grande parte é liberada no ambiente se forem incineradas. Com o objetivo de impedir que o cádmio seja liberado para a atmosfera durante a combustão, algumas cidades fazem a coleta dessas baterias de forma separada. Na União Europeia está proibido o uso dessas baterias, exceto em ferramentas sem fio, em sistemas de segurança e para fins médicos. Na forma

iônica o cádmio foi usado extensivamente na pigmentação de plásticos, e quando incinerados o metal é liberado, visto que é bastante volátil quando aquecido. (BAIRD e CANN, 2011).

Nos seres humanos a maior exposição ao cádmio ocorre no suprimento de alimentos. Os frutos do mar e algumas carnes de órgãos, como os rins, apresentam teores mais altos de Cd, quando comparado com outros alimentos. Porém, a maior parte da ingestão do Cd é proveniente do consumo de batatas, trigo e arroz, visto que são alimentos mais abundantes na dieta humana (NAGAJYOTI, LEE e SREEKANTH, 2010).

Cobalto

O cobalto é um elemento essencial desempenhando papel importante na nutrição animal. Calcula-se que o organismo humano possui de 0,7 a 1,1 mg de Co, sendo de 0,09 a 0,22 mg na forma de vitamina B12 (LIMA et al., 2010). De ocorrência natural o Co aparece na primeira série de transição do Grupo 9 da Tabela Periódica, junto com o Fe e o Ni (ATSDR, 2004).

O cobalto é um elemento relativamente incomum, encontra-se na crosta terrestre em teores de 1 a 2 ppm e está disponível na forma de minérios, tais como a cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs_2) e eritrina ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_{28}\text{H}_2\text{O}$) e pode ser obtido como subproduto dos processos de extração dos outros metais (ALVES & DELLA ROSA, 2003). Comumente o cobalto encontra-se associado ao Fe, e ocasionalmente a outros elementos metálicos como As, Ni e Se (LIMA et al., 2010).

De acordo com o Cobalt Institute o consumo do Co (elemento primordial para os modelos mais comuns de baterias de íon-lítio, utilizadas em veículos elétricos) tem aumentado consideravelmente. Isto deve-se às mudanças que estão ocorrendo na substituição dos veículos convencionais por modelos elétricos (Figura 4).

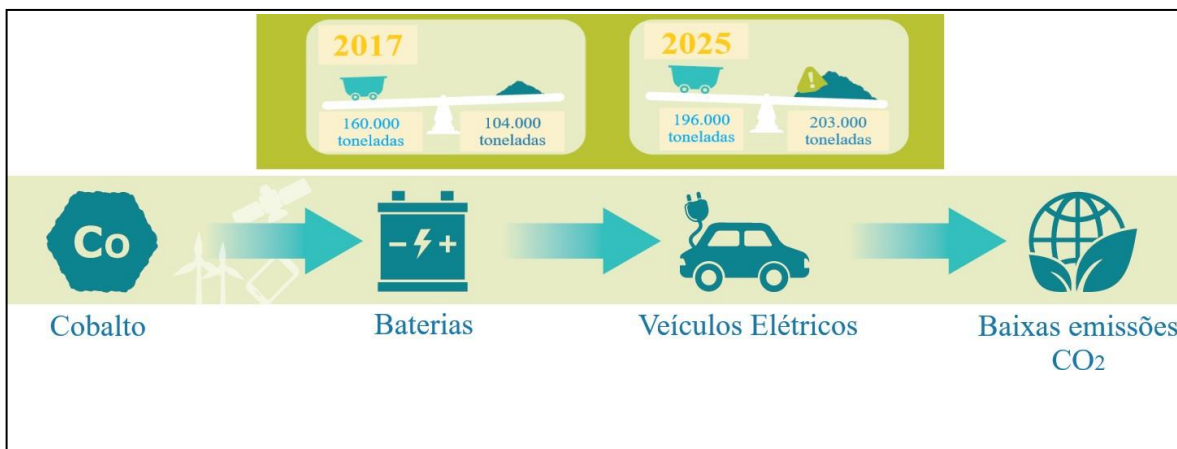


Figura 4 – Representação da utilização do Co no ano de 2017 e o prognóstico para o ano de 2025. De acordo com Cobalt Institute – UE, em 2030 haverá um hiato entre a demanda e oferta do Cobalto.

Chumbo

O Chumbo, do latim Plumbum, possui o símbolo de Pb, e número atômico 82 (82 prótons e 82 elétrons), e pertence ao grupo 14 da classificação periódica. A concentração de chumbo na litosfera é de aproximadamente 16 mg/kg no solo. Este elemento está concentrado nas rochas magmáticas e depósitos de argila, onde sua concentração oscila na faixa de 10 – 40 mg/kg (KABATA-PENDIAS, 2010).

O metal tóxico, de ocorrência natural na crosta terrestre, não possui função fisiológica no organismo humano, onde não é metabolizado, sendo diretamente absorvido. Uma vez absorvido, o chumbo se desdobra para o sangue, os tecidos dos rins, fígado e cérebro e para os ossos e dentes (MOREIRA E NEVES, 2008). Além disso, é um dos quatro metais que mais provocam danos à saúde e pode ser consumidos por meio da água (20% dos casos) e de alimentos contaminados (65% dos casos) (Figura 5) (MARCUS, 2001).

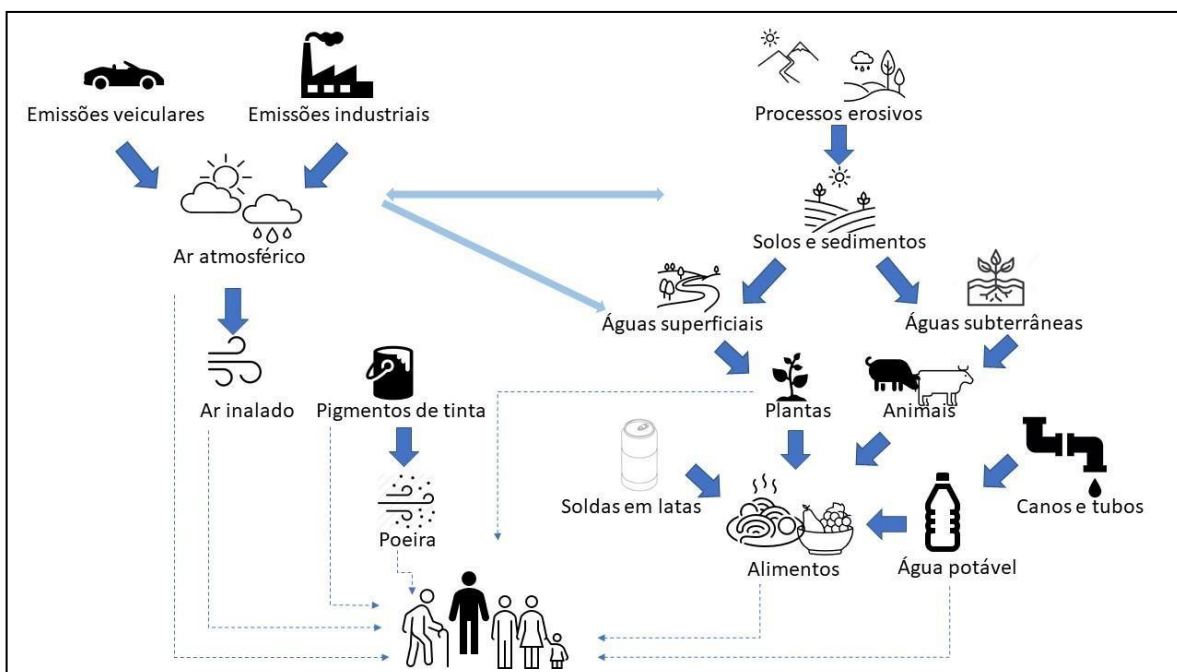


Figura 5 – Fluxograma representando as principais rotas do Chumbo (Pb) do ambiente até o ser humano. Fonte: Adaptado de COSTA, 2001.

Em tempos pretéritos o chumbo foi bastante utilizado para a impermeabilização de edifícios, em encanamentos de água e em utensílios de cozinha. Atualmente o metal ainda é usado em isolamentos acústicos de edificações, e em conjunto com o estanho para criar soldas utilizadas em equipamentos eletrônicos (BAIRD e CANN, 2011).

Apesar da concentração de chumbo estar aumentando em determinados locais do mundo, os usos e os descartes desordenados foram reduzidos nos últimos anos em países desenvolvidos. Logo a concentração de chumbo no ambiente tem diminuído consideravelmente (BAIRD e CANN, 2011).

Cobre

A palavra cobre é originária de *cuprum*, que significa metal da ilha do Chipre, local em que foi encontrado em estado natural durante a Antiguidade. A concentração média de Cobre (Cu) na litosfera é de 100 mg/kg e atualmente o cobre é obtido através de minérios. O metal apresenta estado de oxidação +1, +2 e +3 e altas condutividades elétricas e térmicas. Por apresentar estas características o Cu é bastante usado em ligas metálicas e os óxidos utilizados como pesticidas (COSTA, 2001; SIMPSON et al., 2012).

Segundo Clark (2001), estima-se que a inserção natural de Cu no ambiente marinho, proveniente da erosão de rochas, possa estar em torno de 325 mil toneladas anuais. Já as introduções oriundas de atividades antrópicas acontecem de forma pontual e divergem muito em sua natureza. O cobre pode ser utilizado em equipamentos elétricos, utensílios domésticos, em tubulações, ligas metálicas, em pinturas para cascos de navios, como fungicidas e inseticidas, e como conservante de madeiras.

Muitas das maneiras que o cobre é utilizado contribuem para a transferência deste elemento para o meio ambiente. A exemplo disto, o esgoto urbano, os efluentes da refinaria de petróleo e efluentes de indústrias de fertilizantes possuem quantidade expressiva de Cu (NIENCHESKI et al., 2004).

Os níveis de cobre em sedimentos marinhos e estuarinos não contaminados podem variar de 10 a 50 $\mu\text{g/g}$ -1 peso seco (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). A maneira como o cobre se encontra no sedimento é altamente influenciada pela quantidade de matéria orgânica disponível. Em sedimentos com altas concentrações de matéria orgânica o cobre liga-se preferencialmente aos sulfetos e à matéria orgânica (NAVFAC, 2000). Contudo, em sedimentos com concentrações reduzidas de matéria orgânica a maior parte do cobre está na fração residual associada à rede silicática das argilas (CHESTER et al., 1988). Em sedimentos com pouco ou nenhum oxigênio o cobre pode reagir com diferentes espécies orgânicas e inorgânicas de enxofre, estabelecendo diversos complexos solúveis e insolúveis (SHEA; HELZ, 1988).

O Cobre é um micronutriente primordial ao longo da fase de crescimento, atuando em determinados processos enzimáticos que agem na formação dos tecidos de conexão, no metabolismo do Fe e no sistema nervoso central. No entanto em demasia o cobre torna-se tóxico ao ser humano e organismos aquáticos.

Cromo

O cromo (Cr) é o sétimo mais abundante na Terra, e geralmente apresenta-se na forma de íons orgânicos. Suas formas mais conhecidas são o Cr (III) cromo trivalente e Cr (VI) cromo hexavalente (MOHANTY & KUMAR PATRA, 2013). O cromo é bastante utilizado nas técnicas de galvanoplastia, de proteção contra corrosão e no tratamento do couro. Nesta

última atividade o Cr (III) se fixa às proteínas da pele animal para formar o couro que é resistente à água, calor e bactérias (BAIRD e CANN, 2011).

Quanto ao seu comportamento nas partículas de solo, o Cr concentra-se nas camadas superficiais na forma de Cr³⁺, dado que, o estado hexavalente Cr⁶⁺ considerado tóxico por conta do seu alto poder oxidante e fácil permeação biológica, é bastante instável e rapidamente convertido em estado trivalente Cr³⁺ (BERGMANN, 1992).

O Cr é detectado naturalmente em plantas, rochas, animais, solos, poeiras e névoas vulcânicas, sendo as ações antrópicas a fonte da quase totalidade de cromo hexavalente encontrado no ambiente. Níveis consideráveis de cromo são encontrados nos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados. Nas atividades industriais encontram-se principalmente as formas hexavalente, trivalente e elementar (JAISHANKAR et al., 2014).

Além disso, o Cr é utilizado de forma abundante em indústrias como metalurgia, produção de tintas e pigmentos, na preservação de madeira e produção de papel e celulose (GHANI, 2011).

Ferro

O Ferro (Fe) é o segundo metal mais comum na crosta terrestre, atrás apenas do Alumínio (Al). Além disso, é um elemento fundamental para o crescimento e desenvolvimento de quase todos os organismos vivos (JAISHANKAR et al., 2014). Porém, a sobrecarga de Fe pode provocar lesão orgânica nos seres humanos e morte, por conta de lesões celulares, fibrose e insuficiência funcional (CANÇADO, 2007). A contaminação por Fe sempre foi um ponto de interesse principalmente para os pediatras, devido à suscetibilidade das crianças que eram altamente expostas a produtos que continham ferro (JAISHANKAR et al., 2014).

A concentração de Fe dissolvido nos oceanos profundos geralmente são de 0,6 nM, o que equivale à $33,5 \times 10^{-9}$ mg/L. Já na água doce a concentração é muito baixa, principalmente se comparado com as concentrações encontradas nas águas subterrâneas, que é em torno de 20 mg/L (JAISHANKAR et al., 2014).

Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nos meses chuvosos por conta do carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens. Também poderá ser importante a contribuição proveniente de efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças

antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido (JAISHANKAR et al., 2014).

Manganês

Como parte da composição dos organismos vivos, o manganês é um elemento essencial, sendo um nutriente necessário para determinados processos enzimáticos (SIVAPERUMAL et al., 2007). Todavia, altos níveis de exposição podem causar pneumonia por manganês, problemas cardiovasculares, hepáticos e neurológicos (ATSDR, 2000).

O manganês está presente em 11 estados de oxidação, sendo +2, +4 e +7 os mais importantes (CORNELIS e NORDBERG, 2007). O elemento é bastante utilizado nos processos metalúrgicos, sendo que cerca de 90% do metal é utilizado na manufatura do aço como um aditivo de desoxidação e como componente de ligas metálicas. Além disso, o Mn também é usado na manufatura de vidro; descoramento de material têxtil; fósforos e fogos de artifício (SANTAMARIA, 2008)

Níquel

O níquel é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre, e possui como características ser um metal dúctil, maleável, razoavelmente duro e com um fraco brilho amarelado. O níquel demonstra como estado de oxidação mais frequente o Ni^{2+} , mas pode ser encontrado, também, como Ni^{3+} e Ni^{4+} . A maior parte do níquel ocorre em conjunto com o ferro magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas (BAIRD e CANN, 2012).

O metal é disponibilizado para a atmosfera a partir das plantas em crescimento e das queimadas. Naturalmente o níquel, normalmente está em forma de óxidos; já o proveniente dos vulcões e das queimadas encontra-se na forma de poeiras (OLIVEIRA, RUBINGE, De BELLIS, 2003).

O níquel pode ser usado na fabricação do aço inoxidável; em catalisador de reações de hidrogenação na fabricação de margarinas e manteiga a partir de gorduras líquidas; na produção de ligas de níquel para emprego em componentes para marinha, motores de avião a jato, fornos e fogões; como catalisadores na indústria de alimentos, na fabricação de vidros e na produção de utensílios domésticos; na manufatura de baterias alcalinas; e fabricação de moedas; pigmentos inorgânicos para o esmalte e a cerâmica .

O níquel está presente no solo, na água, no ar e na biosfera em diferentes concentrações. Os solos agrícolas podem conter entre 3 e 1.000 mg/kg. Já os níveis naturais do metal encontrados na água doce variam de 2 a 10 µg/L e de 0,2 a 0,7 µg/L na água do mar (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

A exposição da população ao níquel pode acontecer por inalação de ar, ingestão de água e de alimentos ou mesmo em contato com a pele. A exposição dérmica pode causar dermatite de contato, muito comum na utilização de adereços de roupas e de bijuterias contendo o metal. Outra importante via de exposição ao níquel é o tabaco. O cigarro pode conter de 1,3 a 4,0 µg de Ni/kg. Além disso, o níquel pode ser liberado de materiais em contato com os alimentos como embalagens e utensílios de aço inox utilizados para o cozimento (CARRAPATOSO, 2004).

Zinco

O Zn é um micronutriente, elemento fundamental para o crescimento do ser humano, é um micronutriente, parte integrante de muitas enzimas. Em altas concentrações o elemento pode ser fitotóxico e em concentrações acima de 5,0 mg/L, concede sabor à água e uma certa opalescência à águas alcalinas.

O Zn ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação +2 e combina-se com cloro, oxigênio e enxofre, formando compostos. O metal pode ser encontrado no ar, no solo, na água e nos alimentos. No ambiente natural, a maior parte pode ser encontrada como sulfeto de zinco (SILVA et al., 2003).

O zinco metálico é aplicado no revestimento do ferro e de outros metais para prevenir a corrosão, na formação de ligas, produção de moedas e baterias.

As fontes antrópicas de zinco para o ambiente são: mineração; purificação do zinco, chumbo e cádmio; produção de aço; queima de carvão e de lixo; resíduos industriais, principalmente da produção de metais e materiais elétricos. O metal pode ser absorvido por animais por meio da alimentação ou ingestão de água contaminada, entrando na cadeia alimentar (BYRNE; REID; WOOD, 2010).

As concentrações de zinco em sedimentos não contaminados podem variar de 1,2 $\mu\text{g/g}^{-1}$ em sedimentos arenosos com grossa granulação até 100 $\mu\text{g/g}^{-1}$ de zinco total em sedimentos argilosos (LARSEN; GAUDETTE, 1995). O zinco não residual na maior parte dose sedimentos oxidados encontra-se ligados principalmente às frações de óxidos de ferro e manganês. Já nos sedimentos reduzidos, há a preponderância do zinco se associar com sulfetos e matéria orgânica (ROSENTAL; EAGLE; ORREN, 1986).

5.6. Bivalves (*Crassostrea*)

Em razão de algumas características como alimentação por filtração e o sedentarismo, os bivalves são bastante utilizados como indicadores de poluição marinha. Os compostos como metais e HPAs podem ser absorvidos de forma direta (por meio das brânquias que absorvem compostos presentes na fase aquosa) e de maneira indireta (através do sistema digestivo).

As ostras do gênero *Crassostrea* são importantes fonte de renda para a população costeira, sendo retirada de seu ambiente natural para consumo e comercialização (FUNO et al., 2015). De acordo com Rios (1994) a *C. rhizophorae* está distribuída nas áreas costeiras situadas entre o Caribe e o Uruguai, e seus principais habitats são as raízes aéreas do *Rhizophorae* mangle e os substratos duros, como rochas no médio litoral, na região entremarés.

Fundamentado nos caracteres morfológicos, Rios (1994) presumiu que na costa brasileira há somente a espécie *Crassostrea rhizophorae*, e os demais morfotipos são sinônimas. As espécies do gênero *Crassostrea* são conhecidas como eurihalinas e euritéricas, podendo residir em diferentes ambientes especialmente em estuários onde há interação entre a água salgada e doce ocorrendo grandes variações de salinidade (PRITCHARD, 1967).

Os estuários são ambientes favoráveis para as ostras, pois apresentam áreas abrigadas, com aporte de matéria orgânica e alta produtividade primária. A produção primária nos ecossistemas aquáticos está sempre associada aos efeitos sinérgicos dos fatores meteorológicos, físicos, químicos e biológicos, que determinam as atividades dos organismos planctônicos clorofilados, bem como de todos os seres aquáticos (PASSAVANTE; FEITOSA, 2004).

5.7. Bivalves (*Perna perna*)

Popularmente denominado como ‘marisco preto’, ‘ostra de pobre’, ou apenas ‘mexilhão’, o molusco *Perna perna* encontra-se presente na costa do Brasil, da Venezuela, Uruguai, Argentina, litoral atlântico da África do Sul e próximo ao golfo do Aden (Figura 6) (SZEFER et al., 2006; PIERRI et al., 2016).

A sua distribuição no Brasil, de acordo com Manzoni (2005), é abundante nos litorais do Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina. No Rio Grande do Sul limita-se a poucas áreas como Torres e Tramandaí (PIERRI et al., 2016)

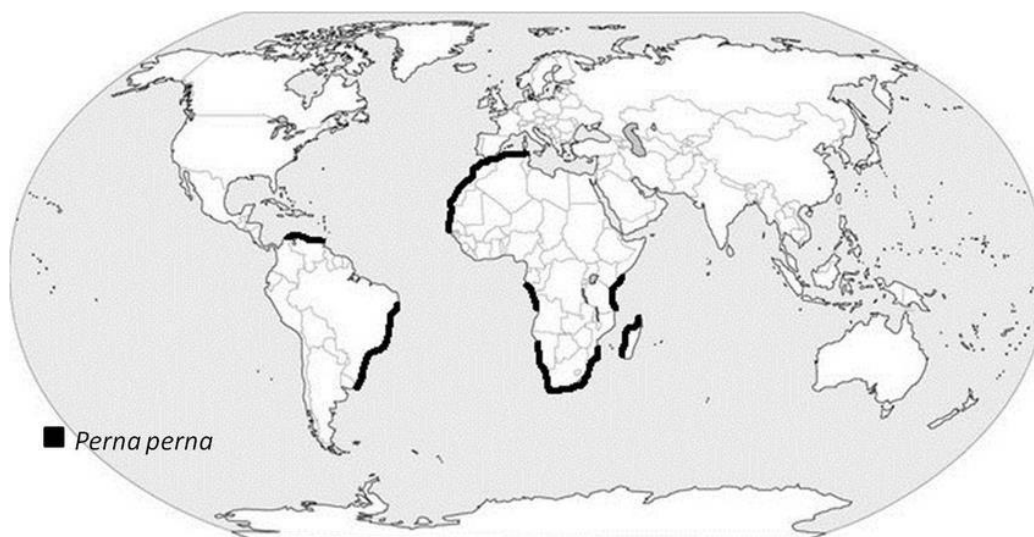


Figura 6 – Distribuição geográfica do mexilhão *Perna perna*. Fonte: Pierri et al., 2016

Existente em áreas com intenso hidrodinamismo, os bivalves *perna perna* criam densas colônias nas zonas entremarés e infralitoral (SEMMLER, 2007). O bisso (semelhante a cordões) é a estrutura encarregada por sua fixação ao substrato rochoso formando-se através da secreção protéica produzida por uma glândula presente no pé do animal e que à medida que é secretada se polimeriza com a água do mar (SEMMLER, 2007; PIERRI et al., 2016).

O *Perna perna* é considerada uma das espécies mais abundante na costa brasileira e de maior interesse comercial principalmente para o consumo humano, sendo importante fonte de proteína para as populações costeiras (RESGALLA JR & BRASIL et al., 2007)

Por serem filtradores, tanto a respiração como a alimentação ocorrem por meio do batimento dos cílios branquiais que formam uma corrente através do corpo do animal sendo

a ingestão de partículas limitada apenas pelo seu tamanho (FURLAN, 2007). Constituído por dois pares paralelos de lâminas, as brânquias são responsáveis pela captura do alimento e se estendem desde a boca até a região posterior do corpo (MANZONI, 2005)

6 MATERIAL E MÉTODO

6.1 Área de Estudo

O presente estudo foi realizado no estuário de Santos – Cubatão, que está localizado numa região de Planície Costeira, sendo limitada pelas Serra do Mar e pelo Oceano Atlântico. O citado estuário possui uma configuração morfológica complexa, contendo diversos rios, extensas área alagáveis, diferentes ligações com o oceano e áreas de manguezais (ROVERSI et al., 2016).

No contexto geológico regional, a área de estudo está fixada no compartimento geológico litorâneo. Segundo a caracterização geomorfológica do Estado de São Paulo (IPT, 1981) o domínio da Província Costeira subdivide-se nas subzonas Serra do Mar e Baixada Litorânea.

A subzona da Serra do Mar exhibe relevo abrupto, composto predominantemente por escarpas festonadas. Os desníveis entre as bordas do Planalto Atlântico e as Baixadas Litorâneas podem oscilar de 800m a 1200m (ALMEIDA E CARNEIRO, 1998).

Nesta região serrana estão presentes vales em “V”, que em conjunto com desnível acentuado condicionam a drenagem da região, e tornam-se núcleos exportadores de materiais terrígenos que penetram a planície costeira santista.

A subzona da Baixadas Litorâneas apresenta relevo de terrenos menos elevados em relação ao nível do mar, predominantemente planos, com baixa densidade de drenagem e de padrão meandrante.

O canal do estuário de Santos apresenta um fluxo de água doce que varia de $24\text{m}^3/\text{s}^{-1}$ a $127\text{m}^3/\text{s}^{-1}$, incluindo o rio Cubatão e a descarga da Usina Hidrelétrica Henry Borden (MASUDA et al., 2011).

O regime de maré é caracterizado como semidiurno e se propaga simultaneamente pelos canais de Santos, São Vicente e Bertioga, ocorrendo uma variação extrema de aproximadamente 3m (MOSER et al., 2005). Entretanto, as amplitudes médias são de 0,27m na maré de quadratura e 1,23m em maré de sizígia (HARARI et al., 2008).

Em relação à circulação existente na área em estudo verifica-se que no alto estuário, as águas provenientes da Serra do Mar penetram no sistema estuarino, criando um fluxo

unidirecional que se propaga em direção à baía de Santos. Na parte central o fluxo segue em direção à Ponta do Munduba, encontrando o oceano na parte do Guarujá.

No estuário santista, a maré vazante provoca a predominância da água doce. Já no período de maré enchente ocorre a manutenção das águas salobras, proporcionando uma circulação estuarina homogênea (MASUDA et al., 2011).

A área de estudo está localizada em um região tropical e, de modo geral, com altos índices pluviométricos, especialmente por causa da proximidade com a Serra do Mar (DAEE, 2010).

De acordo com a figura 7, o mês com maior média de precipitação é o mês de janeiro e a maior média de temperatura está registrada no mês de fevereiro. Os dados de temperatura e precipitação foram obtidos através do CIIAGRO e são relativos ao período compreendido entre os anos de 1996 – 2017.

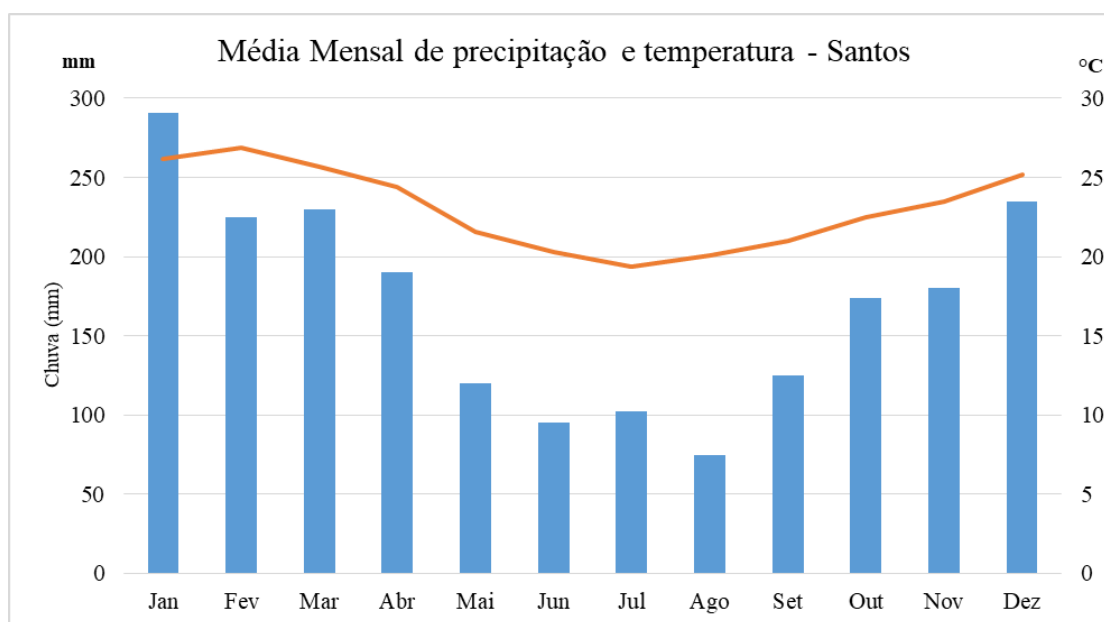


Figura 7 – Médias mensais de precipitação e temperatura na cidade de Santos. Em barras a precipitação média e em linhas as temperaturas referentes ao período de 1996 – 2017. Fonte: CIIAGRO.

O estuário está inserido na Região Metropolitana da Baixada Santista, que é formada por nove municípios, somando um total de aproximadamente 1.600.000 habitantes. Nesse sentido, destacam-se as cidades mais povoadas, como São Vicente, Cubatão, Santos, Guarujá

e Bertioga (SIQUEIRA, *et al.*2005). Durante as temporadas de verão e férias contabiliza-se a população flutuante de aproximadamente 1,6 milhão de pessoas.

Na área de estudo está localizado o maior complexo portuário da América Latina e uma das mais importantes zonas industriais do país, o complexo industrial de Cubatão, constituído por aproximadamente 1.100 indústrias, abrangendo indústrias farmacêuticas, siderúrgicas e petroquímicas (KIM *et al.*, 2016) (Tabela 4).

Segundo Martins *et al.*, (2011), o estuário de Santos está situado em uma das áreas mais urbanizadas e de grande importância econômica da América do Sul. Deste modo, a crescente urbanização e a ocupação da área estuarina pelas indústrias tem sido os principais responsáveis pelos impactos causados ao estuário (AZEVEDO *et al.*, 2013).

Todas estas atividades antrópicas apontam para uma possível contaminação por metais pesados desde o fim do século XIX, quando o porto de Santos foi instalado no estuário (TESSLER *et al.*, 2006). A intensificação na industrialização e no processo de urbanização ocorreu em meados da década de 1950, quando foi realizada a ampliação do Porto de Santos e a construção do Complexo Industrial de Cubatão (MARTINS *et al.*, 2011).

Tabela 4 - Produtos gerados no Pólo Industrial de Cubatão e sua participação na produção nacional.

Produtos	(%) da produção nacional
Ácido Sulfúrico	13%
Amônia	17%
Cloro	25%
Diesel Marítimo	48,5%
Enxofre	10,4%
Soda Caústica	25%
Solventes	45,3%

Fonte: Relatório CIESP, 2018.

O estuário Santos – Cubatão se caracteriza como um ambiente onde coexistem as áreas de manguezais e as atividades antrópicas como turismo, indústrias, portos e ocupações irregulares (KIM *et al.*, 2016). Estes episódios resultaram no acréscimo da entrada de efluentes industriais e domésticos no estuário (HORTELLANI *et al.*, 2008). Em razão disso,

ao longo da década 1980 a região de Cubatão ficou conhecida como uma das áreas mais poluídas do mundo (MARTINS et al., 2011).

Até os dias atuais significativa quantidade de resíduos, provenientes das atividades domésticas, são descartados nas áreas localizadas nas margens do estuário (figura 8). Dessa forma, a drenagem das áreas adjacentes ao estuário torna-se um dos principais pontos de introdução de resíduos, bem como de poluentes no ecossistema em estudo (MARTINS et al., 2008). Diferentes contaminantes orgânicos, como hidrocarbonetos de petróleo e pesticidas, foram incorporados no estuário em estudo devido ao aporte de efluentes industriais não tratados (BÍCEGO et al., 2006).



Figura 8 – Resíduos flutuantes no estuário de Santos, próximo ao dique Vila Gilda – maior favela de palafitas do Brasil.

A seleção dos pontos amostrais foi feita de acordo com os diferentes graus de influência antropogênica sobre o estuário. A parte mais interna, onde estão localizados os pontos 01 a 06, correspondem aos rios Cubatão e Perequê. Esses dois corpos hídricos e seus afluentes nascem na Serra do Mar e cruzam a zona industrial de Cubatão. Ao atingirem a planície costeira, os dois corpos hídricos deixam de ter a sua configuração retilínea e passam a ter canais meândricos, e a interferência das marés (ROVERSI et al., 2016) (Figura 9).

Nas margens desses canais meândricos, constatou-se a formação de depósitos de sedimentos que dão origem a baixios que ficam na maior parte do tempo submersos, sendo expostos nas marés baixas de sizígia (FRF, 2004).

Particularmente, no rio Cubatão são lançados rejeitos domésticos e industriais, além das descargas dos canais 1 e 2 da Usina Hidroelétrica Henry Borden. As águas drenadas para esses canais são provenientes do sistema Alto Tietê, que recebe parte considerável dos dejetos industriais e domésticos da RM de São Paulo (GARAGNANI, 1999; SILVA et al., 2012). Dessa forma, as águas do rio Cubatão tem os seus parâmetros físico-químicos, e conseqüentemente a sua qualidade, influenciados pelo regime operacional do sistema Alto Tietê.

O rio Perequê possui planícies fluviais afuniladas e são constituídas por seixos, blocos e areia. A ausência de sedimentos finos nos canais fluviais evidenciam que o rio transporta constantemente sedimentos finos que são depositados na foz (FRF, 2004).

A parte do Canal de Piaçaguera, correspondente aos pontos 07 a 11, é afetada diretamente pelos impactos causados pelas indústrias, instalações de armazenamento de petróleo e pela proximidade da cava subaquática (MARTINS et al., 2011).

Além disso, a região do Canal de Piaçaguera recebe efluentes de industriais, e sofre impactos oriundos das atividades de dragagem e do Porto de Santos. O Canal de Piaçaguera, antes um canal natural, foi aprofundado e alargado na década de 1960 com o objetivo de facilitar o acesso de embarcações aos terminais das indústrias do pólo industrial de Cubatão (GOLDENSTEIN, 1972).

O ponto 12 está situado em frente a Ilha Barnabé, onde está instalado o terminal marítimo da AGEO que é composto por tanques que recebem derivados de petróleo, dentre outros produtos.

Os pontos 13 a 20 estão localizados no canal do Porto de Santos. Os pontos 13 e 14 estão situados próximos aos terminais açucareiros e de passageiros. Já os pontos 15 a 17 estão junto ao Complexo TGG, que movimenta grãos e fertilizantes, e ao complexo de armazéns que exportam açúcar, soja e farelo cítrico. Os pontos 18 a 20 estão localizados na desembocadura do estuário.

Para as análises de bivalves foram excluídos os pontos posicionados no rio Cubatão (pontos 1, 2 e 3 de sedimentos) e dois pontos no rio Perequê (pontos 4 e 5 de sedimentos) (Figura 10).

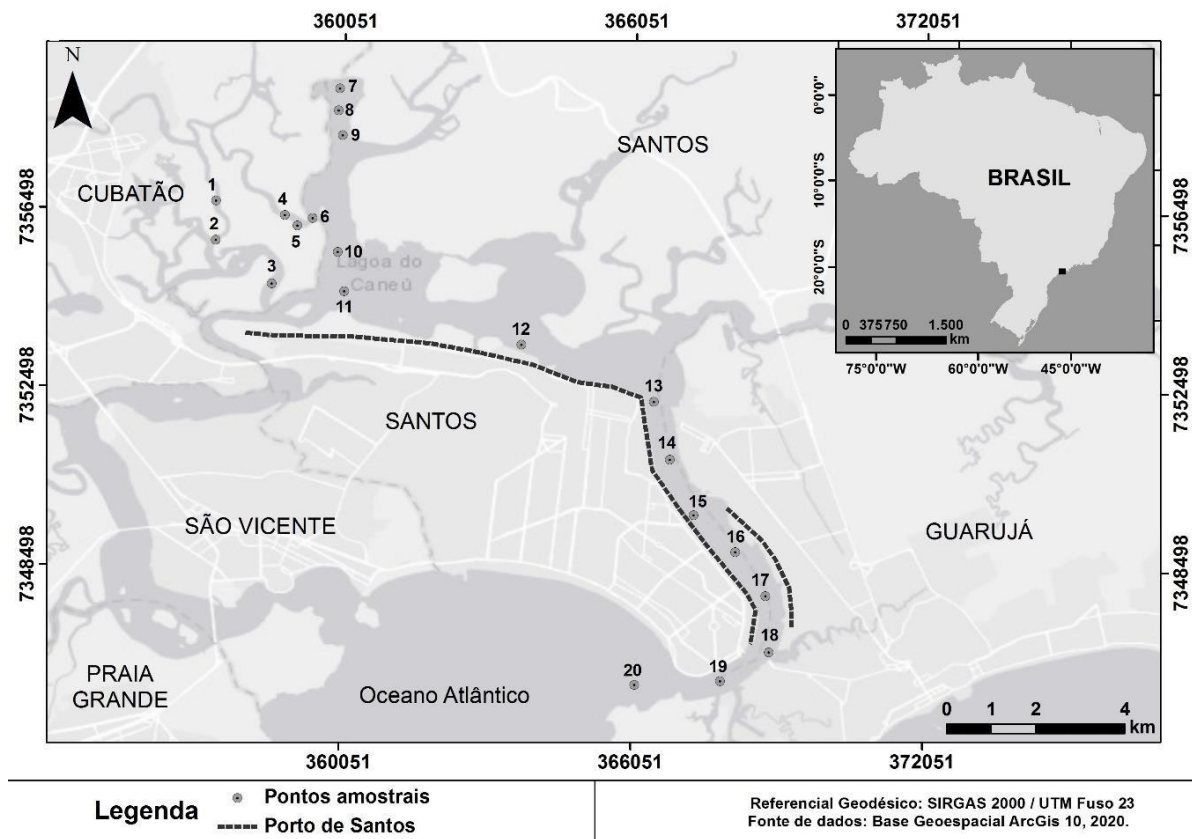


Figura 9 – Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de sedimentos, localizados no estuário Santos – Cubatão.

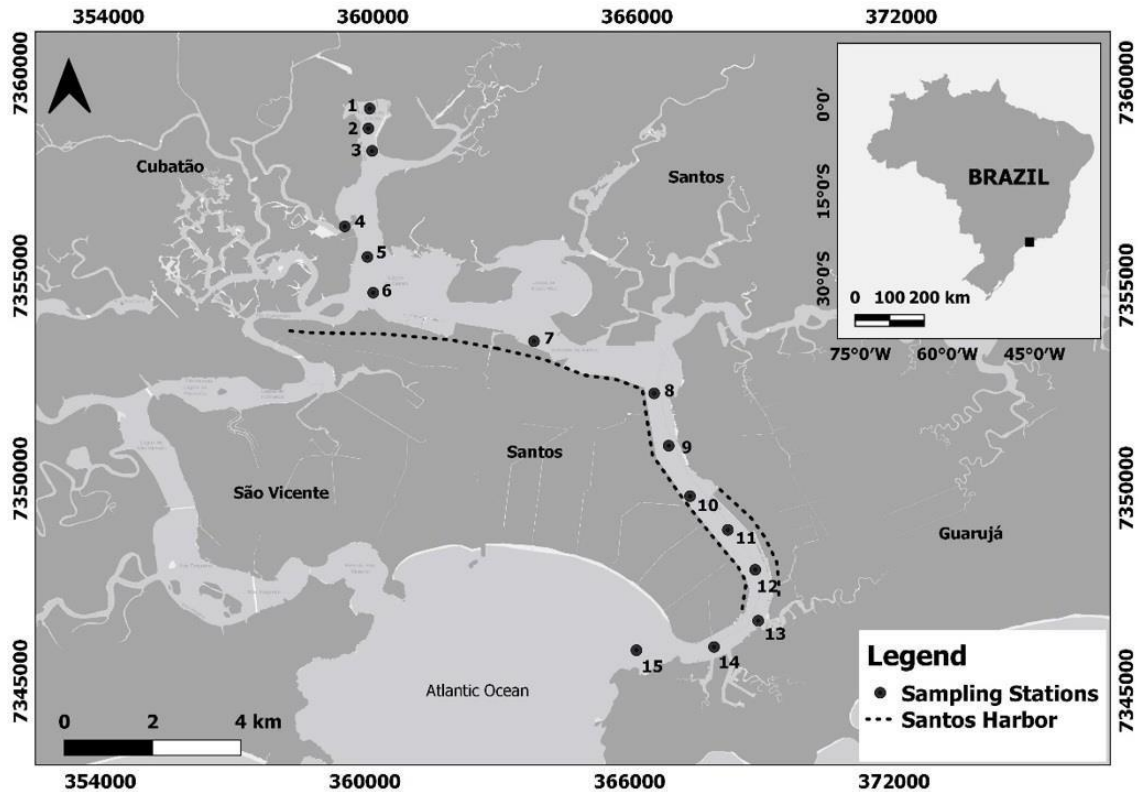


Figura 10 - Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de bivalves, localizados no estuário Santos – Cubatão

6.2 Coleta e análises

Para realização deste estudo foram coletadas amostras superficiais em 20 pontos ao longo do sistema estuarino, em setembro de 2019. Foram obtidos aproximadamente 250g de amostras de sedimentos com o auxílio de um buscador do tipo "Van Veen", e as amostras foram denominadas de P1 a P20 (Figuras 11, 12 e 13). Os pontos foram georreferenciados com GPS para melhor localização em campo.

Para análise *in situ* dos parâmetros físico-químicos da água, foi utilizada uma sonda multiparâmetro, para aferir os seguintes parâmetros: sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade, oxigênio dissolvido, pH, potencial redox, salinidade e temperatura e para estimar a transparência da água o disco de Sechi (Figura 14).

Para análise de HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), todo material sedimentar foi guardado a baixa temperatura, em embalagens de alumínio devidamente limpas e rotuladas (Figura 11).

Para análise de metais pesados, todo material sedimentar foi armazenado em recipientes de polietileno à baixa temperatura até serem transportadas para o laboratório.



Figura 11 – Amostras de sedimentos sendo armazenadas em recipientes de alumínio.



Figura 12 – Registro dos parâmetros físico-químicos da água, analisados *in situ*.



Figura 13 – Amostra de sedimento coletada no Canal de Santos.



Figura 14 – Análise da transparência da água por meio do Disco de Secchi.

6.2.1 Granulometria, Matéria Orgânica (M.O.) e Carbonato

Tendo em vista que o termo granulometria corresponde à medida do tamanho dos grãos, a análise granulométrica consiste no estabelecimento de uma expressão quantitativa dos componentes areia, silte e argila, expressos em percentagem.

As determinações das frações granulométricas, do teor de matéria orgânica e do carbonato foram realizadas de acordo com a metodologia estabelecida por Suguio (1973).

Para se determinar a distribuição granulométrica da fração dos sedimentos finos, as amostras foram peneiradas e posteriormente as análises granulométricas foram realizadas por meio da técnica de difração a laser no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern. Para a determinação dos parâmetros estatísticos granulométricos (diâmetro médio e grau de seleção) utilizou-se como recurso o software GRADISTAT (BLOTT & PYE, 2001).

Para análise de matéria orgânica, pesou-se aproximadamente 20g de amostra e fez-se o ataque inicialmente com H_2O_2 . Após o período de 3 dias, adicionou-se algumas gotas de H_2O_2 concentrado a fim de verificar se ainda havia ocorrência de reação. Quando sim, a amostra foi mais uma vez tratada com ácido, até que toda matéria orgânica fosse consumida. Finalizada a queima, a amostra passou por um processo de lavagem, para que depois de seca fosse pesada novamente (Figuras 15 e 16).



Figura 15 – Amostra de sedimentos sendo atacada por H_2O_2 para a determinação de matéria orgânica – Laboratório de Sedimentologia da UFF.

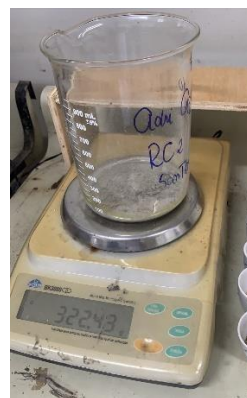


Figura 16 – Amostra sendo pesada após a finalização do processo de queima da matéria orgânica – Laboratório de Sedimentologia da UFF.

O processo realizado para a determinação do teor de carbonato presente nas amostras, ocorreu a partir da digestão em ácido clorídrico (HCl), com sua posterior lavagem e pesagem.

O resultado foi obtido através da diferença entre as massas das amostras observadas antes e depois do processo de acidificação.

6.2.2 Análises Químicas – digestão dos sedimentos para análise de metais e semimetais

No laboratório de sedimentologia da UFF as amostras foram liofilizadas e posteriormente homogeneizadas no almofariz e peneiradas em uma malha de aço inoxidável (250 μm) e armazenadas em recipientes de vidro.

A abertura das amostras foi realizada por meio do ataque ácido, segundo método SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996). Este método compreende em uma digestão ácida eficiente para dissolver a maior parte dos elementos de origem antrópica. Os elementos associados às estruturas silicáticas não são dissolvidos nesse procedimento.

Para cada amostra de sedimento foram realizadas três réplicas. Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma ICP-OES, em laboratório externo.

Foram analisados os metais e semimetais: Arsênio (As), Bário (Ba), Cadmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). Os resultados encontrados foram apresentados em mg/kg de peso seco.

6.2.3 Preparação das amostras bivalves

A fim de evitar contaminações, toda a vidraria utilizada foi imersa em banho ácido durante 24 horas, sendo posteriormente enxaguado com água destilada.

As amostras de tecido de bivalves foram liofilizadas no laboratório da UFF durante cinco dias. Logo após a secagem as amostras foram maceradas e armazenadas em recipientes com tampa metálica.

As amostras foram pesadas antes e após a liofilização para a determinação do teor de umidade. Após a secagem as amostras foram enviadas para análise em laboratório externo.

Os 16 HPAs prioritários foram determinados neste estudo, através do método descrito por Nakata e colaboradores (2003), com algumas adaptações. Em resumo, aproximadamente 3-5 g de tecido de bivalve foram homogeneizados com sulfato de sódio anidro e, em seguida, extraídos através do método Soxhlet por cinco horas com uma mistura de diclorometano:hexano (8:1).

O extrato foi concentrado para 10 mL e uma alíquota foi analisada para lipídios extraíveis. Padrões surrogates de quatro HPAs deuterados (acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d14) foram então adicionados ao extrato de amostra antes de ser fracionado usando cromatografia de permeação em gel (com 1:1 diclorometano:hexano como fase móvel) e cromatografia em coluna de sílica gel. O eluato foi concentrado para 20-30 µL. Em seguida, os HPAs foram determinados por cromatografia gasosa (Agilent 6980, Agilent Technologies, EUA) acoplado a espectrometria de massa (Agilent 5973) (CG-EM) no modo SIM (Select Ion Monitoring - monitoramento do íon selecionado).

6.3 Fator de Enriquecimento (FE)

Avaliar as concentrações de metais pesados nos sedimentos é bastante válido para a análise da qualidade ambiental. Ao longo das últimas décadas variados índices de avaliação foram desenvolvidos com o intuito de estudar o nível de poluentes (KIM et al., 2016). Nesse sentido, o Fator de Enriquecimento (FE) vem sendo bastante aplicado na estimativa dos níveis de contaminação (ISLAM et al., 2015).

Para fins de normalização foram utilizadas as concentrações de Fe, que é o elemento mais indicado por sua distribuição não estar associada a outros metais pesados (Abraham & Parker, 2008), pois, naturalmente, a concentração do Fe é alta no ambiente.

Para cada elemento o Fator de Enriquecimento foi obtido através da razão entre o metal estudado (M) e o elemento normalizador (N) na amostra dividido pela mesma razão no background (ERGIN et al., 1991).

$$FE = (M/N)_{amostra} / (M/N)_{background}$$

Neste procedimento, fatores de enriquecimento próximos a 1,0 sugerem que o elemento encontrado no sedimento é de origem litológica. Valores superiores a 1,0 apontam que o elemento é de origem antropogênica.

6.4 Índice de Geoacumulação (IGEO)

Os índices utilizados nas avaliações dos níveis de contaminação de uma determinada área proporcionam interpretações a respeito dos teores de contaminantes a partir de diferentes níveis basais (CAEIRO et al., 2005).

O Igeo, calculado por meio de teores totais (Armid et al., 2014; Usman et al., 2013), parciais ou potencialmente biodisponíveis (Fonseca et al., 2014; Delgado et al., 2020), é frequentemente utilizado na avaliação preliminar da contaminação por metais.

Objetivando localizar os metais pesados em sedimentos, o Igeo proposto por Müller (1979) é um importante índice para a compreensão do grau ou intensidade da poluição do local.

A análise da contaminação em sedimentos através do Igeo está pautada em uma comparação entre as concentrações de metais em épocas ou lugares com baixas pressões antropogênicas com os valores atuais encontrados na área em estudo (MÜLLER, 1979).

O Igeo é expresso da seguinte forma:

$$Igeo = \log_2 \left[\frac{Cn}{1.5Bn} \right]$$

onde Cn é a concentração do elemento nas amostras de sedimentos e Bn são os valores de background. Com base nos valores encontrados as amostras são classificadas da seguinte forma: $Igeo < 0$ (praticamente não poluído); $0 < Igeo < 1$ (não poluído a moderado poluído); $1 < Igeo < 2$ (moderadamente poluído); $2 < Igeo < 3$ (moderadamente a fortemente poluído); $3 < Igeo < 4$ (fortemente poluído); $4 < Igeo < 5$ (fortemente a extremamente poluído); e $Igeo > 5$ (extremamente poluído) (MÜLLER, 1969 apud FONSECA et al., 2014).

6.5 Fator de Contaminação (FC)

O nível de contaminação dos sedimentos por metais também podem ser mensurado por meio do Fator de Contaminação, encontrado através da razão entre a concentração do elemento selecionado no sedimento superficial e a sua concentração no seu nível de base natural (BELO, QUINAIÁ e PLETSCHE, 2010). Dessa forma consegue-se verificar em que ordem de grandeza o nível natural dos metais foi excedido, apontando o enriquecimento ou não do elemento no sedimento. O Fator de Contaminação foi estabelecido a partir da seguinte equação:

$$C_f = C_e / C_b$$

Onde C_e é a concentração do elemento nas amostras de sedimentos e C_b são os valores de background.

6.6 Estatística

O tratamento estatístico foi feito através do software Past v.3, integrado às planilhas Excel (Microsoft). Inicialmente, foi feito o teste de normalidade Shapiro-Wilkis em todos os parâmetros geoquímicos, a fim de averiguar a natureza paramétrica ou não dos dados. Uma matriz de correlação, então, foi calculada com base no R de Spearman. Não foi executada nenhuma transformação prévia dos dados para a avaliação das correlações e o nível de significância estabelecido foi $p < 0.05$.

Foi empregada a estatística multivariada da análise de componentes principais (PCA) no mesmo software, Past v.3. Para essa análise, os dados foram padronizados subtraindo cada valor da média e dividindo o resultado pelo desvio padrão respectivo a cada parâmetro geoquímico. Esse procedimento visa anular a influência de unidades distintas, permitindo assim, uma melhor visualização dos resultados.

A PCA consiste numa manipulação da matriz de dados com o objetivo de simplificar as variações presentes em muitas variáveis, representando-as em um número menor de fatores, componentes principais, contendo informações para representar as amostras ou ainda auto vetores contendo informações sobre como cada variável se relaciona com as demais variáveis.

6.7 Diretrizes Nacionais e Internacionais da qualidade dos sedimentos

Para uma análise preliminar das contaminação dos sedimentos por metais, são regularmente utilizados os parâmetros internacionais de qualidade dos sedimentos (ERL, ERM, TEL e PEL). No âmbito nacional, órgãos brasileiros tem estabelecido valores orientadores no estabelecimento dos níveis de contaminação dos sedimentos (BIONDI et al., 2011).

Estudos de todo o mundo evidenciam que além dos índices geoquímicos (Igeo, Fe e Fc), devam-se utilizar diretrizes da qualidade dos sedimentos como uma evidência do potencial de toxicidade e efeitos deletérios à biota marinha (FÉRNANDEZ et al., 2014).

De acordo com Burton (2002) os parâmetros ERL/ERM e TEL/PEL são genuínos, mas devem ser analisados de uma forma mais abrangente, considerando os parâmetros físico-químicos e outros fatores (uso da terra , hidrodinâmica, etc) para uma melhor compreensão dos metais e seus efeitos.

O ERL e ERM (Long et al., 1998) e o TEL e PEL (Macdonald et al., 2000) foram determinados com o propósito de analisar a qualidade dos sedimentos e conceder concentrações aceitáveis de contaminantes, com a finalidade de proteger a biota (CHAKRABORTY et al., 2014) (Tabela 5).

Os valores propostos para ERL e TEL caracterizam concentrações de metais inferiores às que causam efeitos adversos à biota. Em contrapartida os valores de ERM e PEL representam teores em que os efeitos nocivos à biota são mais frequentes (ZAHRA et al., 2013).

Tabela 5 – Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos.

^A Threshold effect level (TEL)	Concentração máxima em que não se observam efeitos tóxicos
^A Probable effects level (PEL)	Limite inferior de concentrações em que são observados efeitos tóxicos
^B Probable effects level (ERM)	Valor do percentil 50 onde efeitos ou toxicidade podem começar a ser observado em determinadas espécies
^B Effects range low (ERL)	Valores do percentil 10 onde efeitos ou ou toxicidade podem começar a ser observado em espécies sensíveis.
^C Nível 1 – CONAMA	Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota

^C Nível 2 - CONAMA	Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota
-------------------------------	---

^A MacDonald et al (2000); ^B Long et al (1998); ^C CONAMA (2012)

Com o objetivo de verificar ambientes contaminados que devam ser monitorados, determinadas diretrizes internacionais podem ser ajustadas pelas agências reguladoras. Dessa forma, a legislação brasileira passou a estabelecer na Resolução CONAMA 454/12 dois valores orientadores que estão classificados em dois níveis (CONAMA, 2012). O nível 1 refere-se à concentrações menores em que há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Já o nível 2 diz respeito à concentrações superiores há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Tabela 6).

Tabela 6 – Valores de referência toxicológica da concentração de elementos traços em sedimentos de água salina/salobra.

Diretrizes Elementos	TEL	PEL	ERL	ERM	CONAMA Nível 1	CONAMA Nível 2
Cd	0,68	4,2	1,2	9,6	1,2	7,2
Cr	52,3	160,4	81	370	81	370
Co	-	-	-	-	-	-
Cu	18,7	108,2	34	270	34	270
Fe	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6	20,9	51,6
Pb	30,2	112,2	46,7	218	46,7	218
Zn	124	271	150	410	150	410
As	7,2	41,6	8,2	70	19	70

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Parâmetros físico-químicos da água

O processo de conservação do contaminante é determinado pelas características físico-químicas dos sedimentos acrescido do conteúdo das matrizes de ligantes, como matéria orgânica, óxidos, sulfetos, carbonatos e minerais de granulação fina (ZHANG et al., 2014).

Essas particularidades governam as reações de sorção/precipitação, influenciando também a biodisponibilidade e potencial toxicidade dos contaminantes (DU LAING et al., 2008).

O gradiente de salinidade é uma das propriedades fundamentais de qualquer ambiente estuarino (TELESH e KHLEBOVICH, 2010). O impacto da salinidade na dinâmica de transporte de metal foi estudado em detalhes em solos e estuários por diversos autores. Porém, pesquisas sobre o impacto da alteração da salinidade na dinâmica do metal em sedimentos subaquáticos não estão facilmente disponíveis (ZWOLSMAN & VAN ECK, 1999; ACOSTA et al., 2011; WANG et al., 2016).

No tocante à mobilidade de metais pesados, o aumento da salinidade é proporcional ao aumento dos níveis de cátions principais (por exemplo, Na, K, Ca, Mg). Estes, por sua vez, competem pelos espaços de sorção com elementos metálicos, melhorando a mobilidade dos metais traço (ZHANG et al., 2014).

No presente estudo constatou-se que a salinidade aumenta em direção ao mar, sendo significativamente menor no rio Cubatão, onde o fluxo fluvial parece ser mais intenso, fato confirmado por Garcia et al., (2014), que obtiveram resultados tão baixos quanto no presente estudo. A estratificação salina da coluna d'água, por outro lado, ficou clara em todas as estações de amostragem, sugerindo a influência da água do mar ao longo de todo o sistema estuarino (Figura 17).

No geral, é possível observar que, como esperado, os valores obtidos na superfície da coluna d'água foram mais baixos quando comparado com as camadas mais profundas. Em ambas as camadas analisadas, observou-se que os níveis de salinidade aumentaram consideravelmente em seus valores à medida que se aproximava da saída do estuário, próximo do encontro com o mar.

Salienta-se que a salinidade apresentada corresponde ao período seco pois a coleta foi realizada no início de setembro, logo após o mês com menor precipitação na região, de acordo com as Normais Climatológicas do INMET.

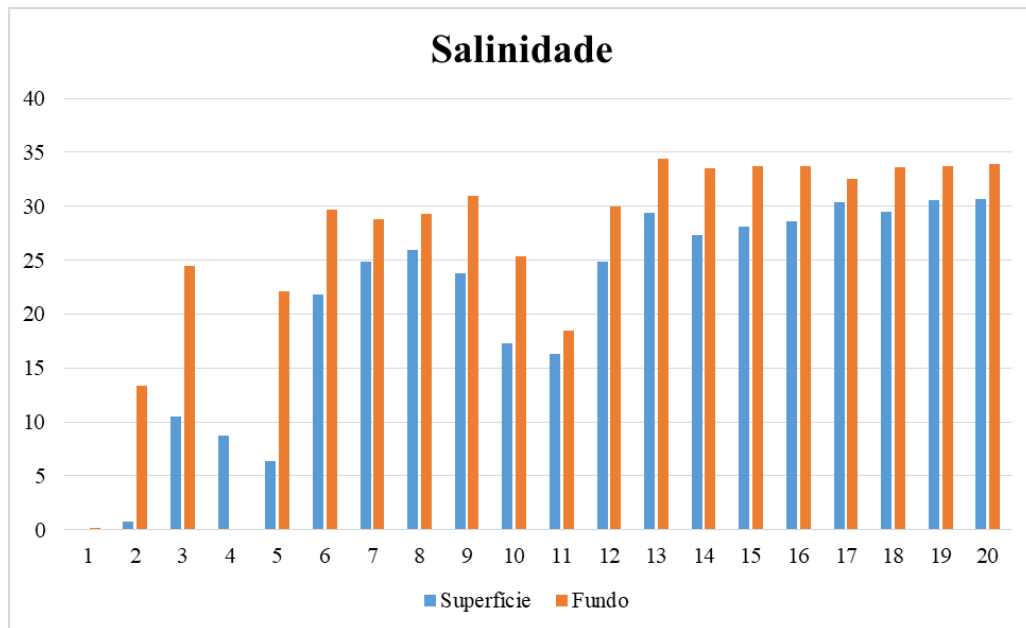


Figura 17 – Concentração da salinidade (ppt) nas amostras de água da superfície e fundo.

A temperatura é um parâmetro capaz de indicar se um sistema está ou não em equilíbrio com outros sistemas. Este parâmetro está diretamente relacionado à solubilidade de gases na água, diminuindo à medida que a temperatura aumenta. A temperatura é indispensável para os processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que acontecem na coluna d'água (MACÊDO, 2001). (Figura 18)

Os valores de temperatura variaram de 21,02°C a 25,08°C na superfície da coluna d'água e de 20,4°C a 24,93 °C no fundo.

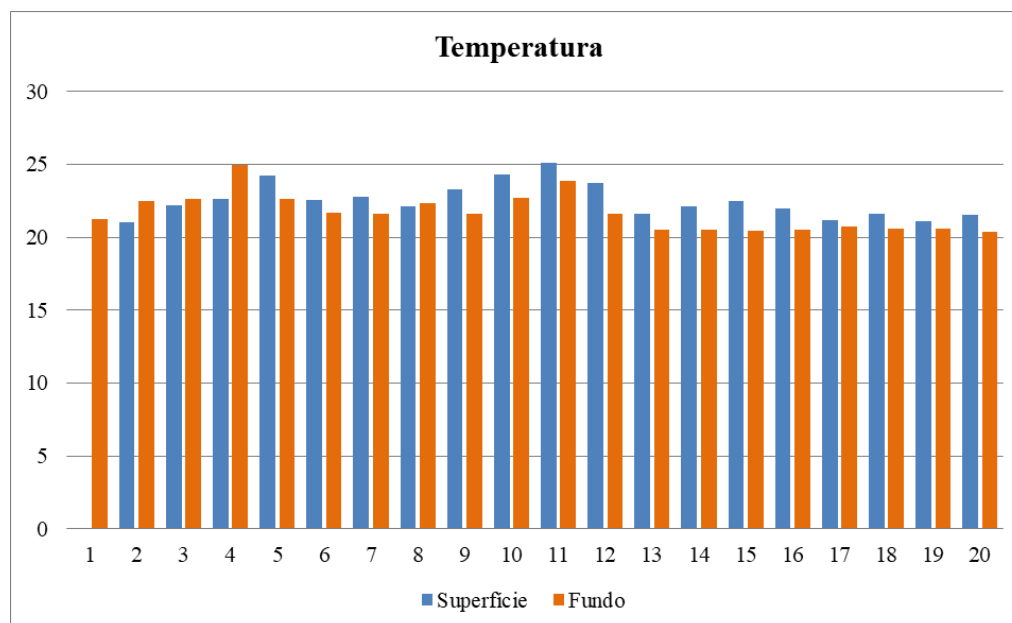


Figura 18 – Temperatura da água nas amostras de superfície e fundo do estuário Santos - Cubatão.

O Oxigênio Dissolvido é um dos parâmetros mais importantes para a manutenção da qualidade do ambiente estuarino, além de ser fundamental na oxidação, decomposição e ciclagem da matéria orgânica (ESTEVES, 1998).

As concentrações de Oxigênio Dissolvido (OD) dizem respeito ao oxigênio molecular (O_2) dissolvido na água. A concentração do OD nos corpos hídricos está ligada à temperatura, salinidade, pressão atmosférica, atividades biológicas, interferências antrópicas dentre outros aspectos (MACEDO et al., 2000).

A atmosfera e a fotossíntese são as principais fontes de oxigênio para a água, ao passo que as perdas podem ocorrer por conta do consumo para decomposição da matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos, como ferro e manganês (ESTEVES, 1998).

No presente estudo os valores de oxigênio dissolvido variaram de 1,02 mg/L (ponto 2) a 7,66 mg/L (ponto 5) na superfície e de 1,33 mg/L (ponto 1) a 9,80 mg/L (ponto 13) no fundo. As concentrações mais baixas de OD, apontam a presença de matéria orgânica, provavelmente originadas de esgoto (alta biomassa de bactérias aeróbicas decompositoras).

Foram verificadas certas variações verticais nas concentrações de OD nos pontos 2, 4 e 12 (Figura 19), o que pode ser atribuída a processos biológicos locais de consumo ou produção fotossintética de oxigênio (NORIEGA et al., 2014).

De acordo com Miranda et al. (2002), os estuários renovam periodicamente suas águas durante o ciclo da maré. Assim, OD tende a aumentar estuário adentro durante a entrada da água mar (enchentes), o que pode fundamentar os níveis de OD nas áreas mais internas do estuário, que recebem grande quantidade de carga orgânica.

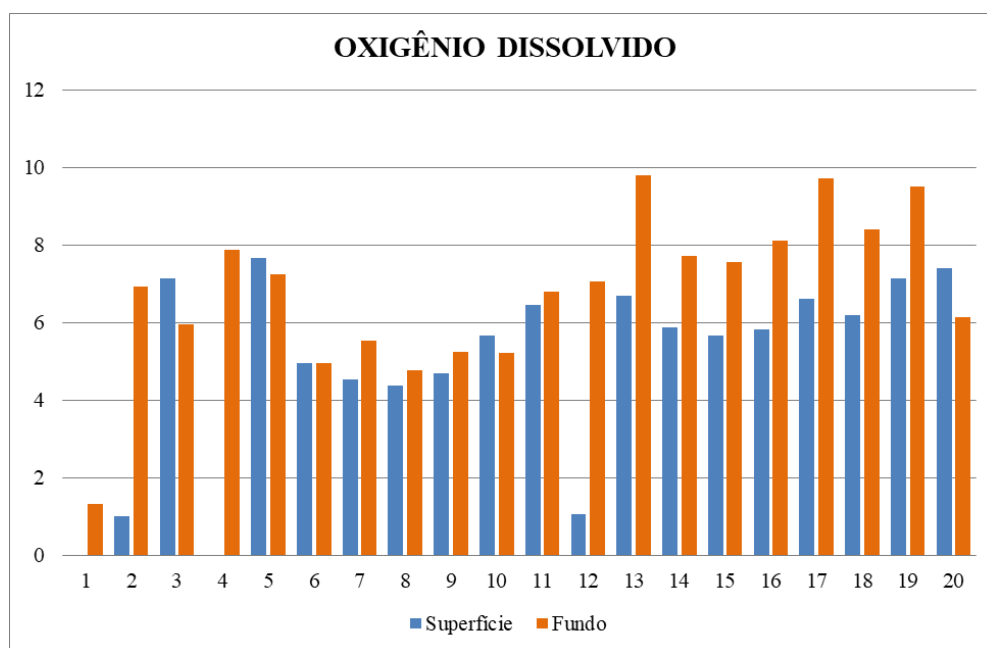


Figura 19 – Oxigênio Dissolvido da água nas amostras de superfície e fundo do estuário Santos - Cubatão.

7.2 Análise granulométrica dos sedimentos superficiais

O uso da análise textural para a caracterização granulométrica dos sedimentos superficiais é relevante para o melhor entendimento da área de estudo, no que refere-se às zonas de deposição sedimentar (FERNANDEZ et al., 2014; BLAIR & MCPHERSON, 1999).

Além disso, o acúmulo e distribuição de oligoelementos são bastante influenciados pelas características físicas e químicas dos sedimentos, particularmente as porções que contêm a fração fina (MASLENNIKOVA et al., 2012).

As características granulométricas dos sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão estão representadas na figura 20, de acordo com a classificação de Shepard (Shepard & Moore, 1954).

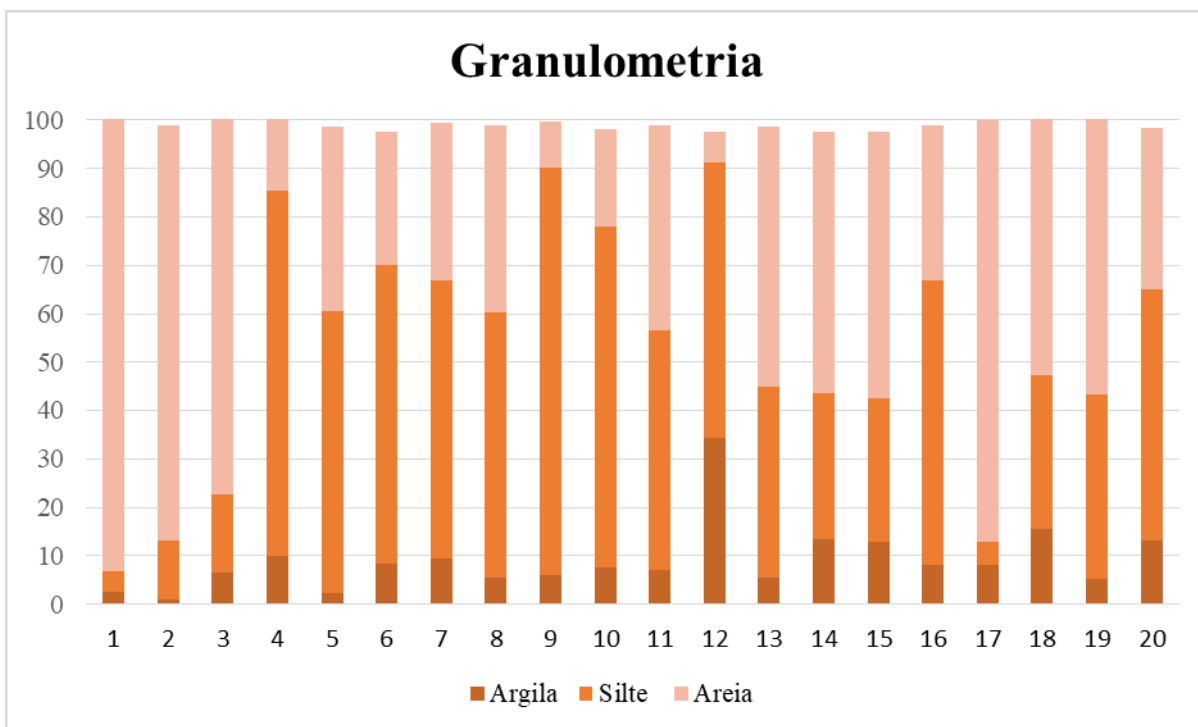


Figura 20 – Composição granulométrica das amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

A distribuição granulométrica variou consideravelmente entre os pontos amostrais, predominando a fração silte nas áreas mais internas do sistema estuarino. A fração arenosa foi mais representativa nos pontos amostrais localizados na baixada santista e na foz dos rios Cubatão (Pontos 1, 2 e 3) e Perequê (Ponto 5), sugerindo uma hidrodinâmica mais intensa. Os mesmos corpos hídricos foram pesquisados por Borrely et al. (2018), comprovando a granulometria mais grossa no local.

De acordo com as análises granulométricas, à exceção dos pontos localizados na parte externa do estuário, constata-se que a área de estudo se assemelha à ambientes deposicionais com o predomínio de frações de silte e argila. Os resultados aqui apresentados são semelhantes aos encontrados por Souza et al. (2007).

As atividades de dragagens são um dos fatores que mais alteram as condições sedimentológicas (CASTRO e ALMEIDA, 2012). Na área em estudo há uma diferenciação

entre os trechos dragados, que são de responsabilidade da CODESP - porto de Santos – e das empresas USIMINAS e Ultrafertil – canal de Piaçaguera.

Analisando as modificações nas características composicionais dos sedimentos, é possível observar que a dragagem contribui para a mudança do padrão deposicional. Com as atividades de aprofundamento do canal de navegação há um aumento significativo no fluxo de massa. Esse aumento no fluxo propicia a remobilização de sedimentos finos para a coluna d'água, que passam a se acumular em áreas propícias para a sedimentação (pontos 12 e 16).

7.3 Matéria Orgânica

Em ambientes estuarinos parâmetros ambientais como salinidade, pH, potencial redox e presença de matéria orgânica podem interferir no comportamento dos metais e metaloides ligados aos sedimentos (LOUREIRO *et al.* 2012). A matéria orgânica exerce papel significativo na retenção de metais traços em sedimentos (FERNANDES *et al.*, 2020).

Os depósitos de matéria orgânica estuarina apresentam origens terrestres e marinhas. Portanto, sua composição pode variar drasticamente dependendo das fontes e do destino (GRAHAM *et al.*, 2001; LAMB *et al.*, 2006). Além disso, a entrada de descargas antropogênicas pode contribuir significativamente para as concentrações de matéria orgânica em sedimentos intertidais (RUMOLO *et al.*, 2011; PRADHAN *et al.*, 2014).

A decantação dessas matrizes segue as mesmas regras das partículas finas, que tendem a se acumular em zonas de baixas correntes (DALIA *et al.*, 2014). Os níveis matéria orgânica na área estudada variam entre 10,76 mg/kg no ponto 1 e 87mg/kg na foz do canal de Santos (Figura 21).

Os produtores primários em estuários são compostos por uma variedade grande de organismos (nanofitoplâncton, plantas superiores, macroalgas bentônicas entre outros). Essa diversidade de produtores primários, somado ao enriquecimento provocados pelas bacias de drenagem possibilita a alta produtividade primária (TUNDISI, 2008). Os baixos valores registrados em algumas estações de amostragem, podem indicar que as condições oxidantes são dominantes como resultado das fortes correntes e baixas taxas de sedimentação (Figura 21) (El Nemr *et al.*, 2013).

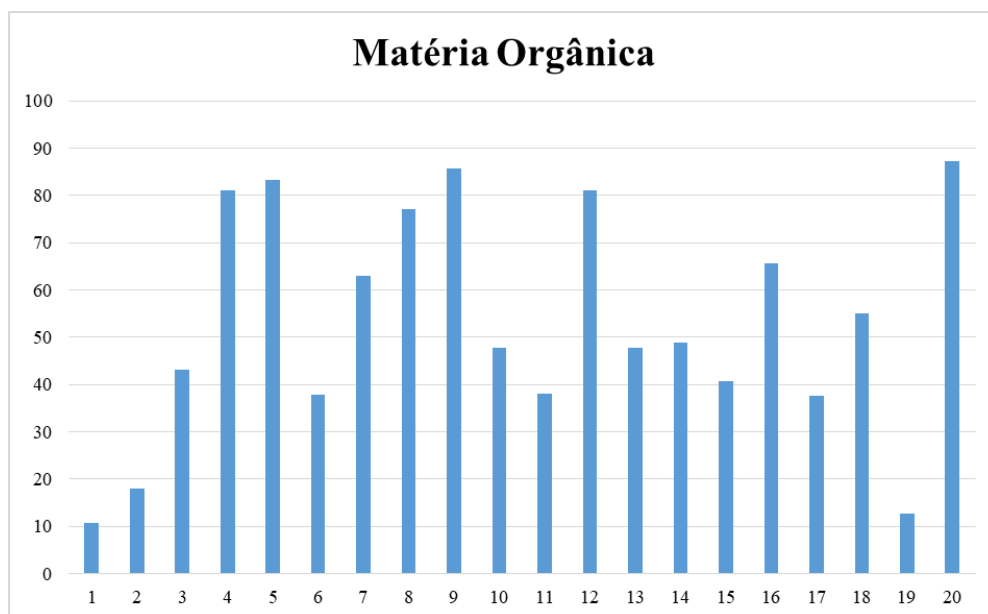


Figura 21 – Concentrações de matéria orgânica nas amostras de sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.

7.4 Fósforo

Ao longo das últimas décadas os ambientes costeiros vem sendo fortemente impactados por elevados aportes de nutrientes, particularmente o fósforo (P), principalmente por conta do uso de fertilizantes nas plantações (LU e TIAN, 2017).

Yan et al., (2016) salientaram que aparentemente o fósforo se acumula mais rápido que o nitrogênio nos ambientes aquáticos. Os resultados das concentrações de fósforo (Figura 22) variaram de 142,9 mg/kg – Ponto 2 – a 2.632,5 mg/kg – Ponto 8.

Sugere-se que as concentrações mais elevadas no Ponto 8 deve-se ao fato do mesmo estar localizado próximo à indústria de fertilizantes fosfatados. Azevedo e Braga (2011) afirmam que os insumos das indústrias de fertilizantes são um dos principais contaminantes na área (Figura 22).

Essa indústria de fertilizantes possui terminais marítimos que possuem a capacidade de receber 500t/hora de amônia e 1200t/hora de granéis sólidos. Dessa forma, há uma grande rotatividade no transporte de matéria prima como as rochas fosfáticas, também produtos como os fertilizantes (ARAÚJO et al.,2019).

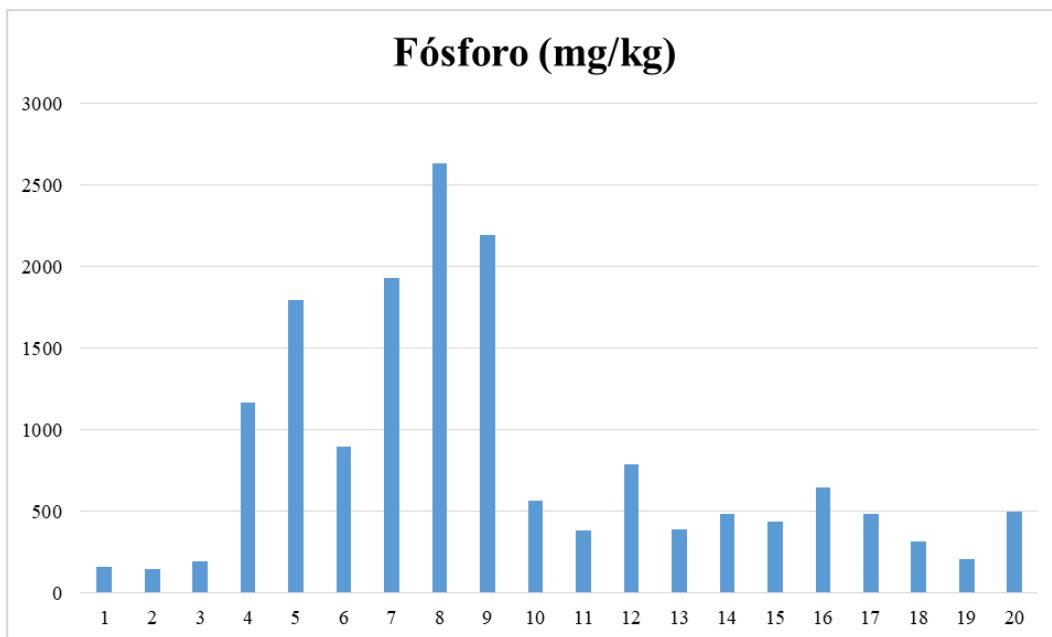


Figura 22 – Concentrações de fósforo (P) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.

7.5 Concentrações de metais pesados e As nos sedimentos superficiais

A variabilidade espacial na concentração dos metais nos sedimentos refletem as atividades antrópicas desenvolvidas e seus respectivos impactos no meio ambiente. Além disso, possibilita uma avaliação dos resíduos gerados e descartados (LUO et al., 2010).

As concentrações de metais pesados e do semimetal arsênio detectados nas amostras de sedimentos superficiais no Sistema Estuarino de Santos – Cubatão, estão apresentado nas figuras 23 a 33.

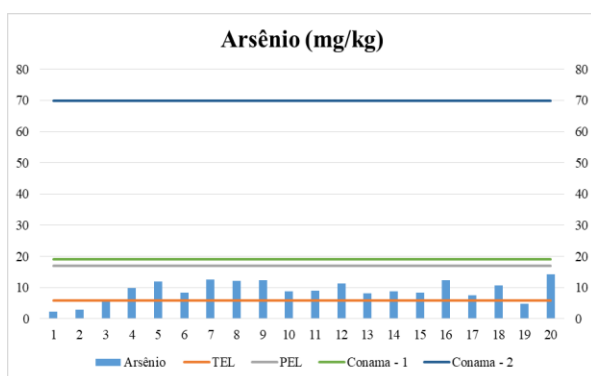


Figura 23 – Concentração do metaloide Arsênio (As) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

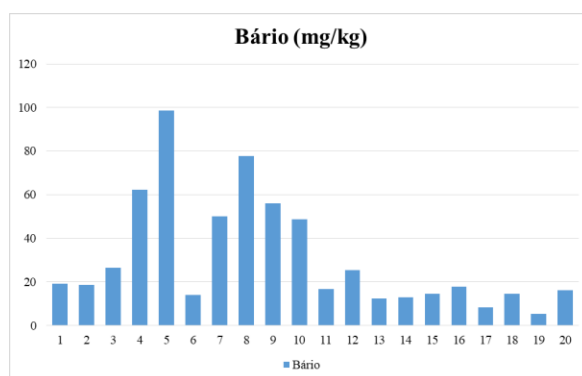


Figura 24 – Concentração de Bário (Ba) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

4,80 – 7,98

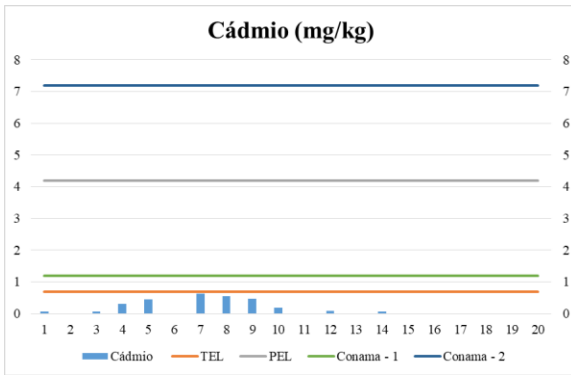


Figura 25 – Concentração de Cádmiu (Cd) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

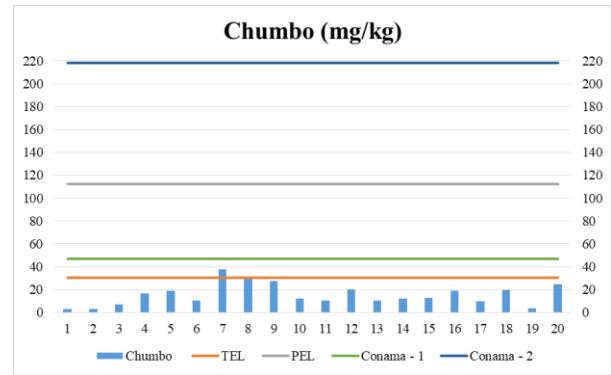


Figura 26 – Concentração de Chumbo (Pb) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

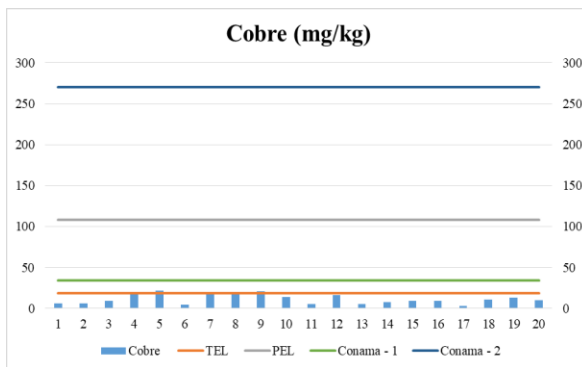


Figura 27 – Concentração do metal Cobre (Cu) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

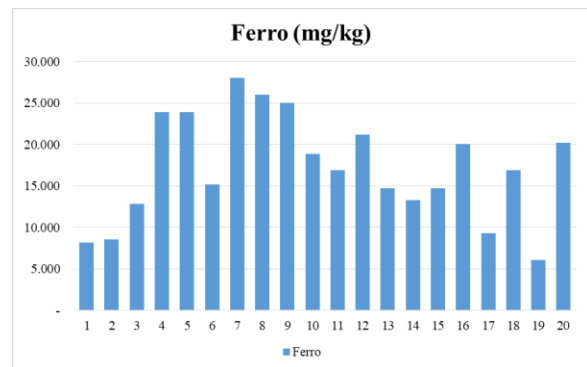


Figura 28 – Concentração de Ferro (Fe) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

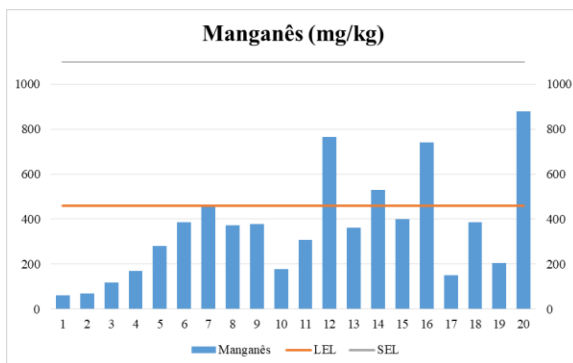


Figura 29 – Concentração do metal Manganês (Mn) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

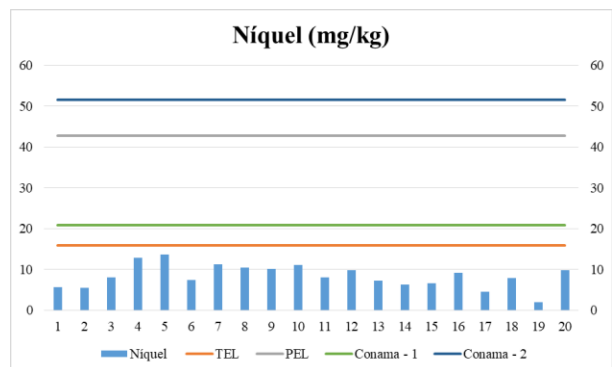


Figura 30 – Concentração de Níquel (Ni) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

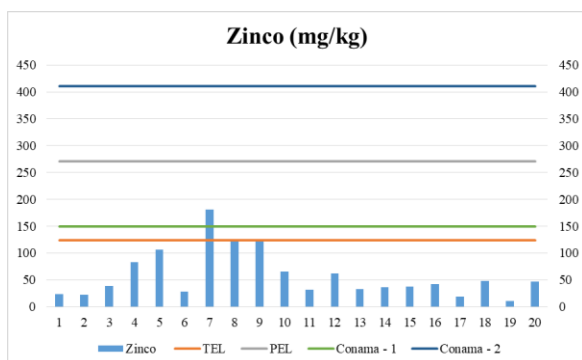


Figura 31 – Concentração do metal Zinco (Zn) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

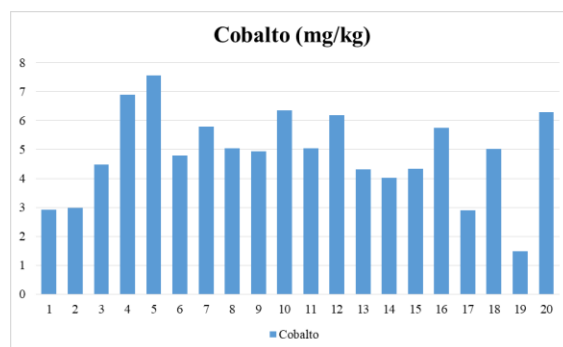


Figura 32 – Concentração do metal Cobalto (Co) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

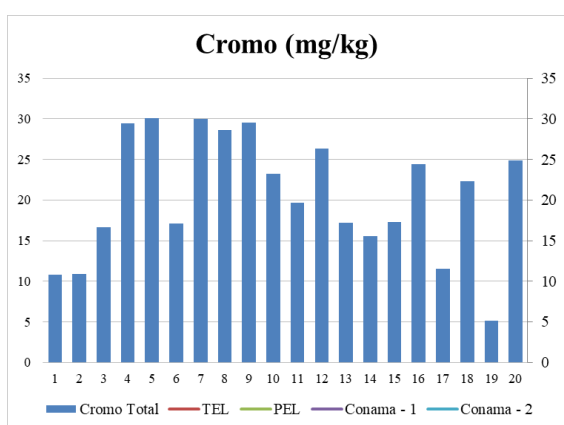


Figura 33 – Concentração do metal Cromo (Cr) nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão

Geralmente a maior parte do Fe no meio ambiente está associada à fração carbonática, possivelmente absorvida nas superfícies das partículas, ou certamente substituindo o Ca nos cristais da calcita (DE BAAR e DE JONG, 2001).

Wang et al., (2018) expõe que a matéria orgânica possui influência na complexação desse metal. Fato comprovado no presente estudo por meio da alta correlação encontrada entre o Fe e a matéria orgânica (Tabela 8). No presente estudo as concentrações de Ferro oscilaram de 6.034,80 mg/kg a 28.039,30 mg/kg (Figura 28). As análises estatísticas não apresentaram uma relação direta entre o ferro e a fração carbonática.

A dinâmica do Fe é mais suscetível às condições redox, que em resposta às atividades biológicas pode ter a sua disponibilidade aumentada ou diminuída. A bioturbação que ocorre nos estuários influencia diretamente na oxidação do meio (FERREIRA et al., 2007). Assim, os

óxidos de Fe são formas que proporcionam uma maior disponibilidade de metais, seja presentes nas camadas óxidas da superfície, ou em profundidade – proporcionado pela bioturbação (FERREIRA et al., 2010).

As concentrações de Mn na área estudada variaram de 63,064 mg/kg, no ponto 01 – rio Cubatão, a 879,567 mg/kg, no ponto 20 (Figura 29). Os valores mais elevados foram encontrados nos pontos 12, 14, 16 20 nas áreas mais externas do estuário, e podem estar associados às atividades portuárias. Outros autores comprovaram valores anômalos de Mn em ambientes potencialmente impactados por portos (JAHAN e STREZOV, 2019). Luiz-Silva et al., (2006) também encontrou altas concentrações de manganês no estuário Santos-Cubatão, 160 mg/kg no rio Casqueiro e 5.699 mg/kg no rio Morrão.

De acordo com as análises estatísticas, as concentrações de Mn estão intimamente ligadas à salinidade e às características geoquímicas dos sedimentos (matéria orgânica e fração fina) (Tabela 8). Em contrapartida Zhao et al., (2013) sugeriram em estudo feito no estuário do Yangtze que a única variante na geoquímica do Mn é o conteúdo químico do sedimento. De forma semelhante Beck et al., (2010) destacaram a importância da matéria orgânica no processo de retenção do Mn nos sedimentos.

O Zinco possui papel importante na produção de enzimas e proteínas, e é um elemento amplamente disponível no ambiente (IRWIN et a., 1997). Mesmo assim, é continuamente encontrado em resíduos industriais e de descarte de mineração (MULLIGAN et al., 1999).

No presente estudo as concentrações de Zinco variaram de 11,20 mg/kg – ponto 19 – a 181,60 mg/kg – ponto 7 (canal de Piaçaguera). Apenas o ponto 7 apresentou concentrações acima do TEL, o que pode estar associado à proximidade da fonte desse metal (Figura 31). Os demais valores encontrados para Zn foram inferiores aos limites TEL, PEL, ERM e ERL.

No que diz respeito às análises estatísticas, o teor de matéria orgânica e os sedimentos mais finos tiveram relação direta com os teores de Zn encontrado nas amostras coletadas (Tabela 8).

Assim como o Zn, o Cobalto possui papel importante para os seres vivos. Nos estuários os sedimentos podem liberar o Co para a fração dissolvida devido à dessorção de metais provocadas por variações na salinidade (ZHANG et al., 2014; KRAEPIEL et al., 1997). Estudos tem demonstrado que a entrada de esgotos também pode afetar a distribuição de Co ao longo

do estuário (MARTINO et al., 2002; AUDRY et al., 2006; SANTOS-ECHEANDIA et al., 2009).

Ainda, foi sugerido que a ressuspensão dos sedimentos pode ser uma fonte significativa de Co durante o processo da mistura estuarina (MARTINO et al., 2002). Os sedimentos amostrados no estuário de Santos-Cubatão apresentaram baixas concentrações de Co, variando entre 1,48 mg/kg e 7,56 mg/kg (Figura 32). A análise estatística sugeriu relação direta entre os sedimentos de granulometria fina e o metal Co, bem como a relação com a matéria orgânica. Em contrapartida não constatou-se nenhuma relação significativa entre o Co e a salinidade (Tabela 8).

Mais de 90% do arsênio presente no ecossistema pode permanecer nos sedimentos. Devido o As poder chegar ao meio ambiente por meio do ar, de descargas de efluentes, escoamento continental e do runoff, segundo Karageorgis et al., (2002), o acúmulo do semimetal pode ser maior em corpos d'água fechados e semifechados, onde a troca de água com o oceano é restrita. No presente estudo as concentrações de As variaram de 2,22 mg/kg a 14,29 mg/kg (Figura 23). Na maioria dos pontos amostrais o As apresentou concentrações superiores à faixa de ERL e TEL (NOAA, 2012). Os resultados estatísticos reforçaram a importância da matéria orgânica e das partículas mais finas do sedimento na distribuição de As no estuário Santos – Cubatão (Tabela 8).

O cobre é um metal necessário à fisiologia dos organismos, visto que participa da síntese da hemoglobina (Liu et al., 2017). Porém altas taxas de Cu podem acarretar em problemas de saúde adversos (Gorell et al., 1997). No presente estudo os níveis de Cu variaram de 2,6 mg/kg a 21,30 mg/kg (Figura 27). Em todos os pontos amostrais foram constatadas concentrações inferiores ao ERL, o que expressa que os efeitos biológicos não são prováveis, bem como aos níveis TEL e PEL.

Ao compararmos os valores encontrados no presente estudo com as concentrações disponíveis na literatura, verifica-se que os valores de Cu são menores que os encontrados na Baía de Guanabara e lagoa Rodrigo de Freitas (Tabela 7). Mesmo assim, os valores foram significativos em relação à outras áreas do mundo.

Efluentes domésticos despejados no ambiente estuarino são importantes fontes de matéria orgânica, que podem agir como um eficiente ligante para o Cu (HATJE et al., 2012). A alta

correlação entre o Cu e o carbono orgânico (0,70), sugere que grande parte do material orgânico pode estar disponível para a associação com o Cu (Tabela 8).

Ao contrário dos demais metais pesquisados no presente estudo, o cádmio (Cd), o chumbo (Pb), o níquel (Ni) e o cromo (Cr) são classificados como elementos tóxicos (EC, 2001; USFDA, 1993).

O Cd possui importante papel nas indústrias de baterias, pigmentos, galvanizações e estabilizadores, o que reforça a crescente demanda do Cd, que são potenciais causadores de impactos ambientais (LIN et al., 2012).

Na área de estudo as concentrações mais elevadas de Cd foram detectadas nos pontos 7, 8 e 9, localizados no canal de Piaçaguera. Em todos os pontos as concentrações foram inferiores ao ERL, sugerindo que impactos biológicos causados por este metal raramente são esperados (Figura 25). Embora baixas, quando comparadas com outros metais verifica-se que as concentrações de Cd foram influenciadas pelos mesmos fatores de outros metais do presente estudo.

De acordo com Laing et al., (2008), a salinidade aumenta a mobilidade do Cd. Porém, no presente estudo as análises estatísticas os valores de correlações entre os dois parâmetros apresentaram-se inversas (Tabela 8).

O cromo é bastante utilizado em processos industriais que incluem cromagem, fabricação de pigmentos, preservação da madeira e curtimento de couro (LIN et al., 2008). Em ambientes naturais, a maior parte do Cr nos ecossistemas de águas superficiais pode ser originário da fase particulada dos sedimentos (ATSDR, 2000). De acordo com Corbi et al. (2011), em solos os níveis naturais de Cr variam em torno de 40mg/kg e não são esperados negativos abaixo de 75mg/kg. Leslie et al., (1999) sugeriram que níveis mais elevados de Cr resultam em impactos negativos sobre os organismos aquáticos, diminuindo a diversidade ou mesmo causando efeitos subletais nos organismos sobreviventes.

No presente estudo foram diagnosticadas concentrações de Cr em todos os pontos amostrais. As concentrações variaram de 5,14 mg/kg a 30,06 mg/kg. Todas as amostras coletadas apresentaram concentrações abaixo dos limites TEL e PEL.

As concentrações de chumbo (Pb) nos pontos estudados variaram entre 3,61 mg/kg e 37,53 mg/kg. Os níveis de Pb em todos os pontos permaneceram abaixo dos limites do TEL e PEL.

A distribuição terrestre de Pb aponta para uma tendência desse elemento se concentrar em rochas magmáticas e em sedimentos argilosos, por volta de 10 a 40 ppm. Já em rochas ígneas e depósitos calcáreos a variação é em torno de 0,1 a 10 ppm (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2010).

Assim como o Cu, o Pb possui alta afinidade com as substâncias húmicas presentes na matéria orgânica (ZAHRA et al., 2013). Essa relação é confirmada pela alta correlação (0,87) entre este elemento metálico e o COT (Tabela 8).

Os índices de contaminação utilizados de maneira global como uma importante ferramenta para o entendimento da poluição foram aplicados no presente estudo e de acordo com o Índice de Geoacumulação (Igeo) o Mn foi classificado como altamente poluído em todos os pontos amostrais. O Zn foi categorizado como moderadamente poluído principalmente nos pontos mais internos do estuário (Figura 34).

Segundo o Fator de Contaminação (FC), os pontos 5, 7, 8 e 9 apresentaram níveis moderados de Cd, Zn e Pb e o ponto 20 mostrou níveis moderados de Pb, As e Mn. Os demais metais analisados apresentaram baixos níveis de contaminação no restante do estuário (Figura 35).

De acordo com a análise multivariada, a Análise de Componentes Principais – PCA resultou em uma variância de 70,39%, sendo 59,67% referente à componente principal 1 e 10,72% para a componente principal 2. A interação envolvendo metais e a fração fina dos sedimentos e a matéria orgânica foi constatada como fortemente relacionada e explica mais da metade da variação do conjunto de dados (Figura 36).

Tabela 7 – Resultados das concentrações da fração potencialmente remobilizável de metais em outros ambientes costeiros.

	As (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
Presente estudo min-max (média)	2,23 – 14,30 (9,07)	n.d. – 0,63 (0,14)	5,15 – 30,06 (20,52)	2,60 – 21,30 (11,14)	63,06 – 879,56 (360,00)	2,0– 13,6 (8,39)	3,16– 37,5 (15,55)	11,2-181,6 (58,40)	6.034,80 – 28.039,30 (17.188,43)	1,92 – 7,56 (4,85)
Baía de Guanabara Brasil ¹	-	-	86,6 – 234,6	45,3 - 123	301,6 - 821	28,2–44,2	51,7–101,8	200,8 – 424,9	25.451– 45.379	-
Lagoa Rodrigo de Freitas Brasil ²	-	-	7,0 – 40,0	9,5 – 51,0	26,0 – 224,5	8,5 – 29,0	n.d. – 45,0	27,0 – 438,0	3.050– 24.415	-
Lagoa Lagos Nigéria ³	-	18,51	33,55	-	-	14,3	44,3	137,85	-	-
Estuário do rio Pearl China ⁴	-	-	-	16,92	-	9,54	-	48,91	-	7,96
Estuário do rio Hugli Índia ⁵	22,16	9,74	210,0	212,5	339,9	56,4	121,5	345,4	8.232,8	7,14
Lagoa Al Shabab Arábia Saudita ⁶	-	59,6	-	74,6	-	-	67,2	64,5	-	-
Bestari Jaya Malásia ⁷	0,10 – 0,22	-	12,53–31,97	3,7 – 14,29	-	-	11,81–15,0	17,59–62,8	-	-
Kolkata wetlands Índia ⁸	-	-	65,98	13,69	77,58	7,8	14,14	59,26	4.031,41	-

1 – Fonseca E.M. et al. (2009); 2 - Fonseca E.M. et al. (2014); 3 - Ladigbolu et al. (2014); 4 – Li et al. (2000); 5 – Sarkar et al. (2014); 6 – Turki A.J. (2007); 7 – Ashraf et al. (2012); 8 – Kumar et al., 2011

Tabela 8 – Correlação da classificação de Spearman (R) entre elementos traços, sedimentos finos e variáveis geoquímicas. As correlações mais significativas foram realçadas.

	Fe	Cu	Ni	Zn	Ca	Cd	Pb	Cr	Mn	Co	As	SF*	SP**	SS***	COT	P
Fe																
Cu	0,70															
Ni	0,91	0,76														
Zn	0,92	0,83	0,92													
Ca	-0,07	-0,29	-0,29	-0,29												
Cd	0,67	0,77	0,73	0,79	-0,55											
Pb	0,91	0,70	0,75	0,89	0,10	0,55										
Cr	0,98	0,75	0,93	0,93	-0,12	0,65	0,89									
Mn	0,48	0,17	0,24	0,37	0,53	-0,01	0,69	0,44								
Co	0,83	0,61	0,92	0,78	-0,14	0,48	0,68	0,87	0,35							
As	0,90	0,59	0,76	0,80	0,17	0,43	0,94	0,88	0,71	0,76						
SF	0,80	0,55	0,75	0,68	0,12	0,45	0,67	0,77	0,50	0,77	0,72					
SP	-0,09	-0,15	-0,30	-0,13	0,75	-0,45	0,22	-0,10	0,62	-0,23	0,20	-0,01				
SS	-0,06	-0,11	-0,28	-0,12	0,81	-0,41	0,26	-0,08	0,56	-0,20	0,24	-0,04	0,92			
TOC	0,85	0,70	0,80	0,83	-0,03	0,52	0,87	0,88	0,56	0,76	0,88	0,71	0,15	0,13		
P	0,88	0,60	0,75	0,76	0,08	0,66	0,78	0,83	0,42	0,63	0,75	0,76	-0,02	0,02	0,71	

*SF – Sedimento Fino

**SP – Salinidade do Fundo

***SS – Salinidade da Superfície

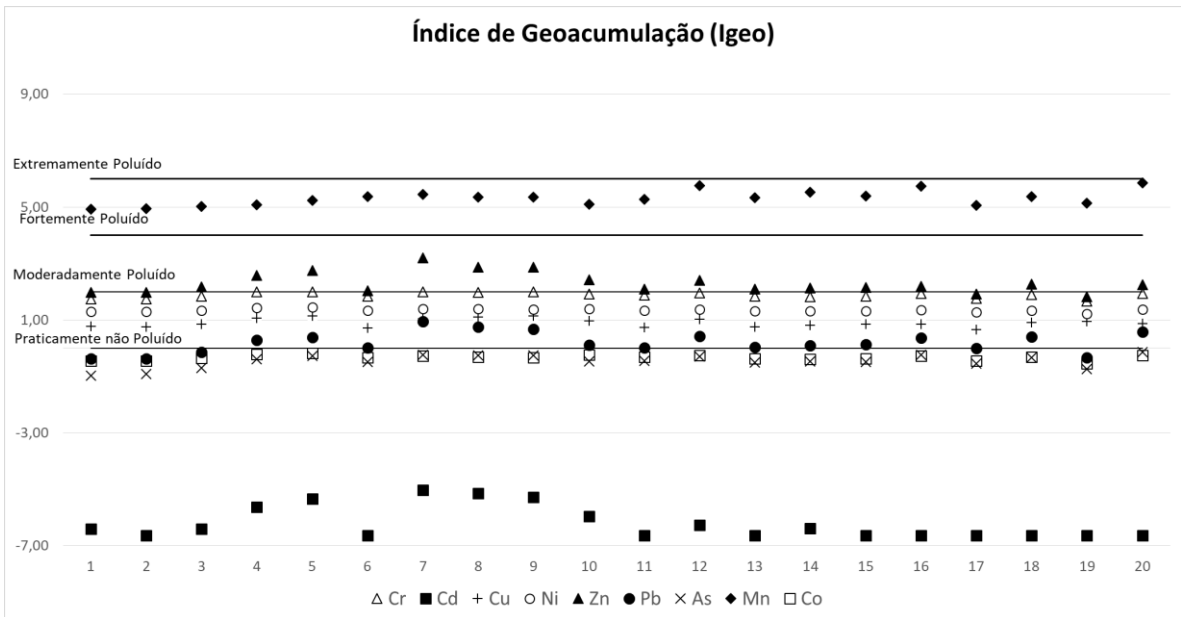


Figura 34 – Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados nos sedimentos do estuário Santos – Cubatão. No eixo (x) estão representadas as estações amostrais e no eixo (y) os valores encontrados para o Igeo.

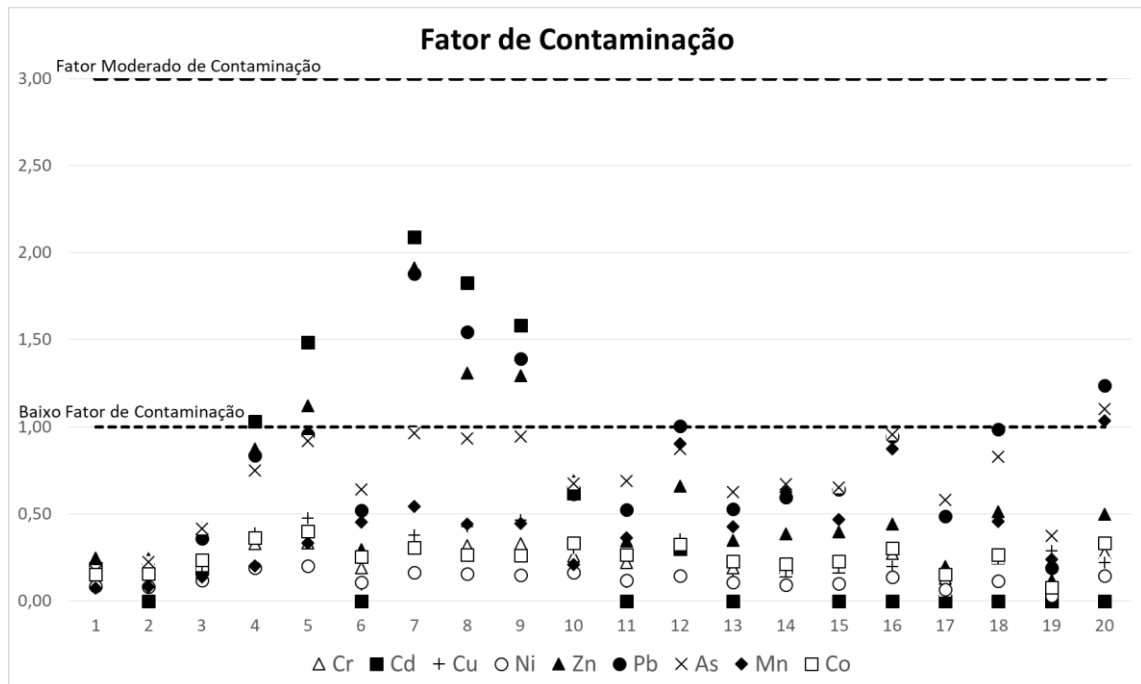


Figura 35 – Fator de Contaminação de metais pesados nos sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão. No eixo (x) estão representadas as estações amostrais e no eixo (y) os valores encontrados para o FC.

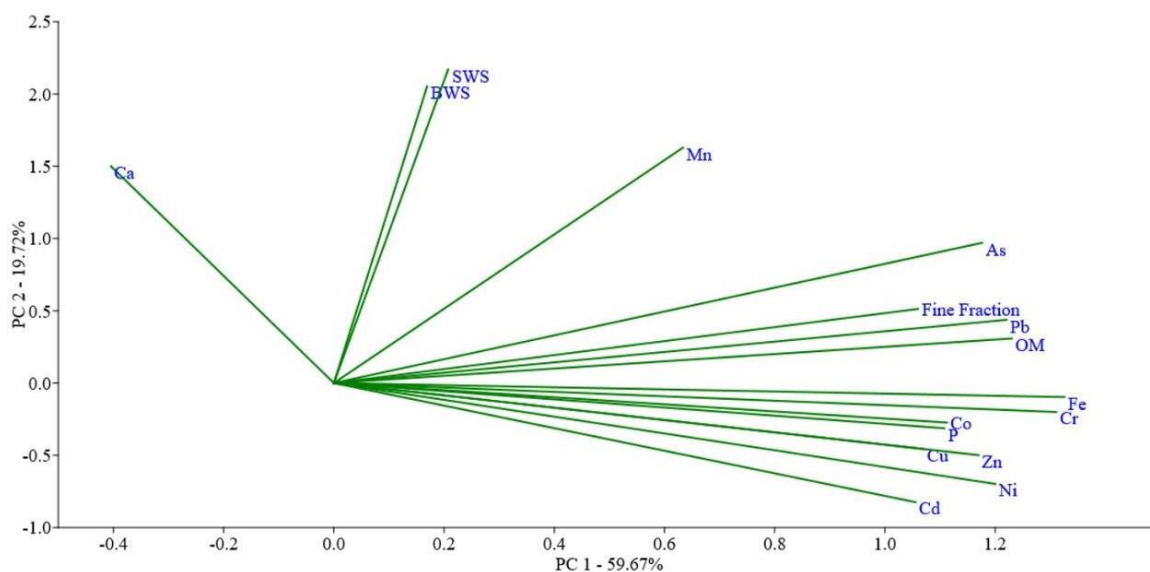


Figura 36 – Análise de Componentes Principais (PCA) considerando os elementos metálicos e parâmetros geoquímicos avaliados no estuário Santos – Cubatão.

7.6 Concentrações de HPAs nas amostras de sedimentos superficiais

Em razão dos gradientes de salinidade os ambientes estuarinos agem como receptores biogeoquímicos, retendo parte dos poluentes orgânicos oriundos do continente, como os HPAs (CHEN et al., 2020). Como consequência os ambientes estuarinos são propensos a acumularem HPAs nos sedimentos se comparados a outros ecossistemas costeiros (CHIZHOVA et al., 2020).

As maiores concentrações de HPA's foram diagnosticadas nos pontos 7, 8 e 9, localizados no canal de Piaçaguera – pontos mais internos do estuário, com níveis totais de HPA superiores a 1.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. De acordo com alguns autores (Notar et al., 2001), ambientes com concentrações acima de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ podem ser classificados como áreas altamente contaminadas.

Outro modelo de classificação foi proposto por Baumard et al., (1998) para caracterizar a qualidade do sedimento em termos do nível de contaminação: 0-100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (baixa contaminação); 100-1.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (moderado); 1.000-5.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (alto); >5.000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (muito alto).

Referente à esta classificação, e apoiado no somatório dos 16 HPA's prioritários, os pontos 3, 4 (rio Cubatão) e 5 (rio Perequê) são considerados como moderadamente poluído. Os pontos 7, 8 e 9 – todos localizados no canal de Piaçaguera – são tidos como altamente poluído. De acordo com os resultados do presente estudo, constatou-se que as atividades portuárias não representam as maiores fontes de hidrocarbonetos na área em questão.

Uma maneira diferente de avaliar as concentrações de HPA's nos sedimentos é comparando os resultados encontrados com as diretrizes internacionais de qualidade de sedimentos (SQGs). Trata-se de uma abordagem útil para avaliar a contaminação em sedimentos marinhos e estuarinos (McDonald et al., 2000).

Nos resultados apresentados, visando avaliar os potenciais riscos dos HPA's existentes no estuário em estudo, foram utilizados as diretrizes do ISQG e dos níveis de efeitos prováveis (PEL), e no âmbito nacional os níveis estabelecidos na CONAMA.

Quando comparamos os níveis de HPA com o tamanho do grão e com os resultados de % de COT, verifica-se influência direta entre as características físicas e químicas dos sedimentos na concentração dos contaminantes. Os pontos amostrais com as mais altas concentrações de hidrocarbonetos estão situados próximos às bacias de drenagem dos contribuintes. Dessa forma, os presentes registros sugerem que o acúmulo de hidrocarbonetos está relacionado à proximidade da fonte poluidora (Figuras 37 a 52).

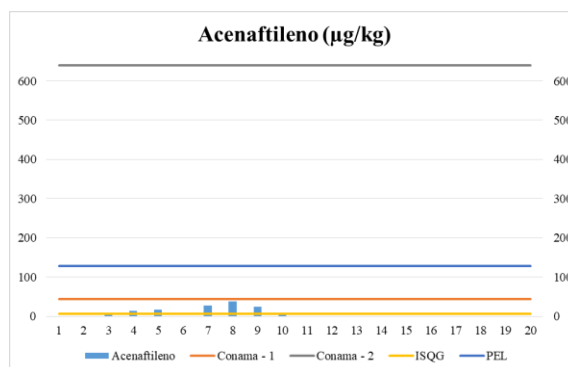
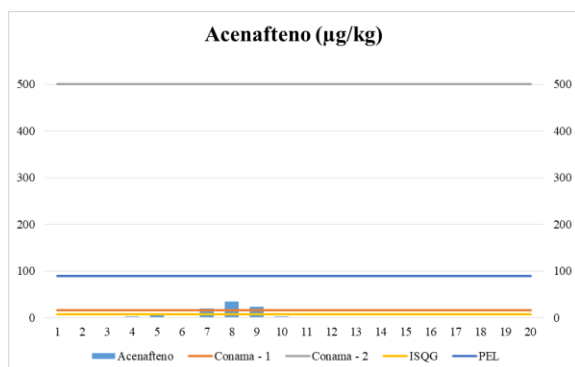


Figura 37 – Concentração de Acenafeno (*Ace*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

Figura 38 – Concentração de Acenaftileno (*Aceft*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

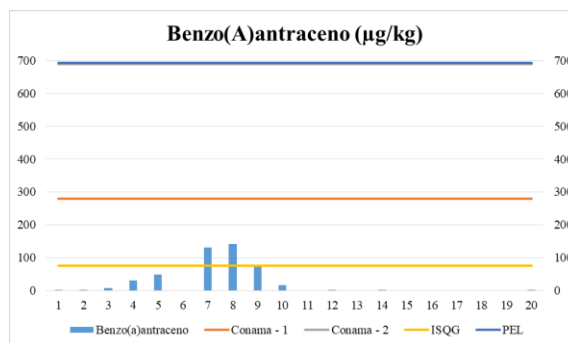
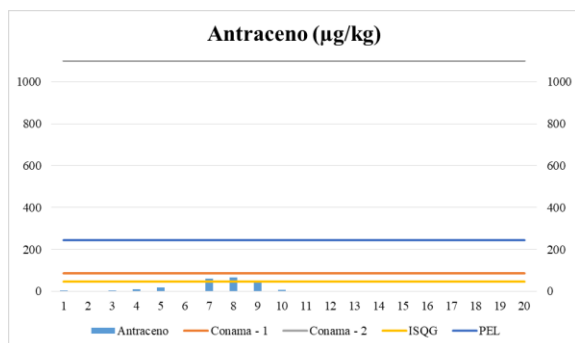


Figura 39 – Concentração de Antraceno (*Ant*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

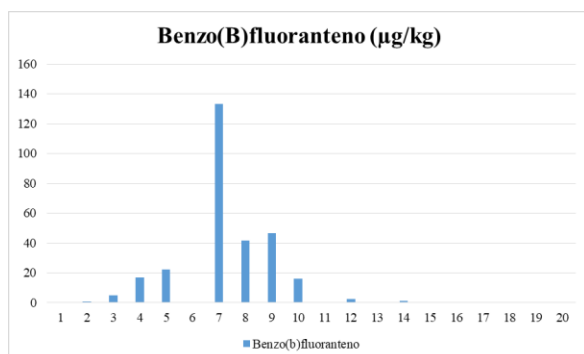


Figura 40 – Concentração de Benzo(A)Antraceno (*BaA*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

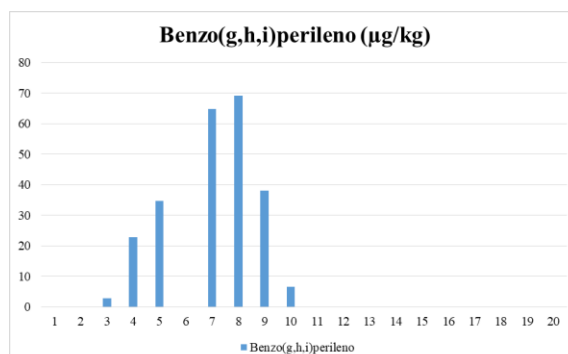


Figura 41 – Concentração de Benzo(B)Fluoranteno (*Bbft*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

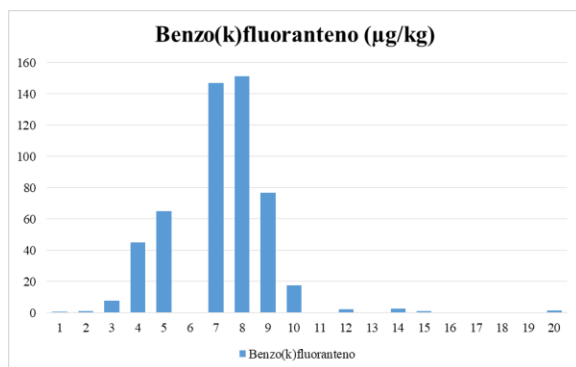


Figura 42 – Concentração de Benzo(g,h,i)Perileno (*BgHiPe*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

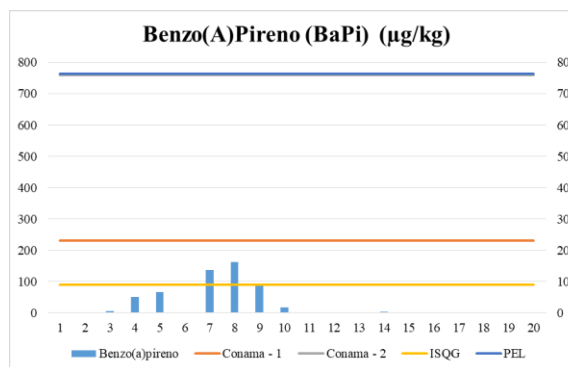


Figura 43 – Concentração de Benzo(k)Fluoranteno (*Bkft*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

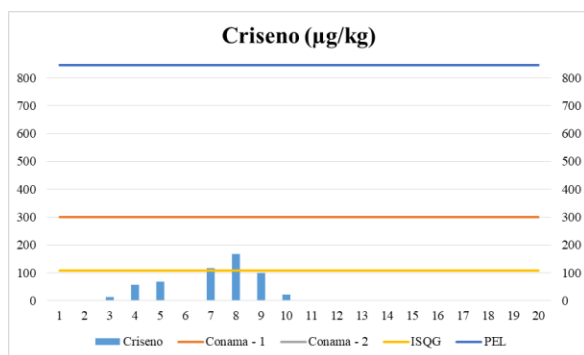


Figura 44 – Concentração de Benzo(A)Pireno (*BaPi*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

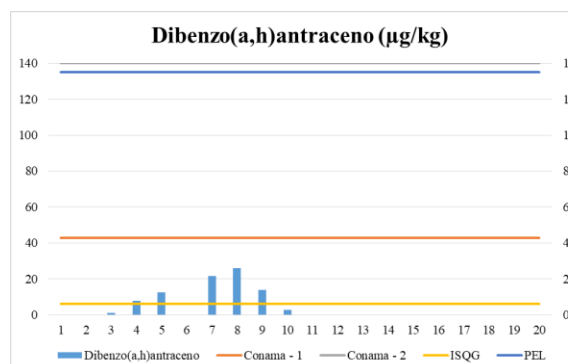


Figura 45 – Concentração de Criseno (*Cri*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

Figura 46 – Concentração de Dibenzo(a,h)Antraceno (*DBaA*), em $\mu\text{g}/\text{kg}$ nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

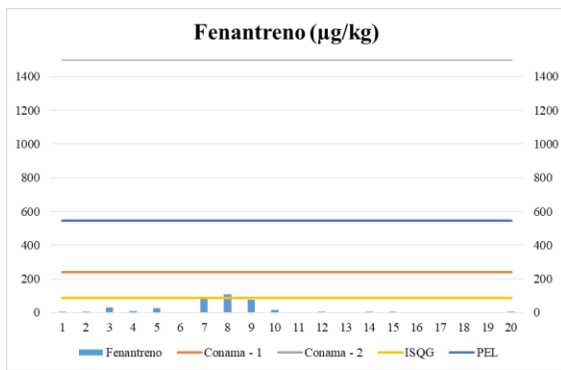


Figura 47 – Concentração de Fenantreno (*Fen*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

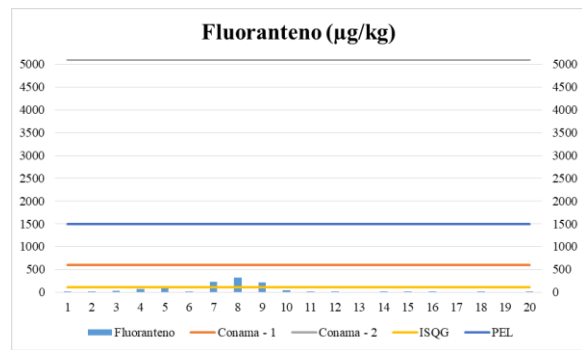


Figura 48 – Concentração de Fluoranteno (*Ft*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

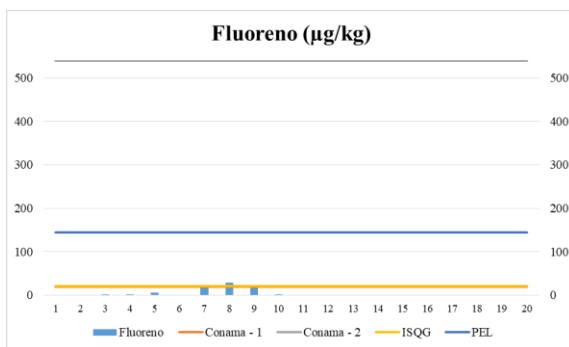


Figura 49 – Concentração de Fluoreno (*Flu*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

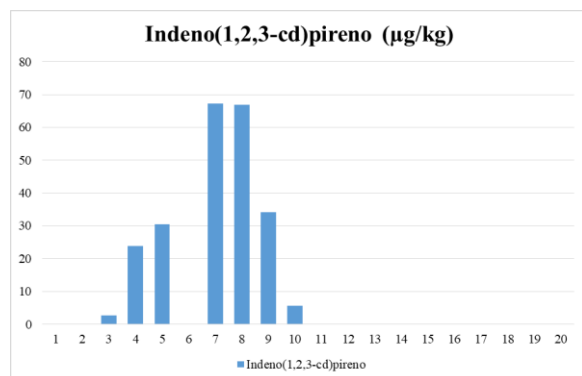


Figura 50 – Concentração de Indeno(1,2,3-cd) Pireno (*I-Pi*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

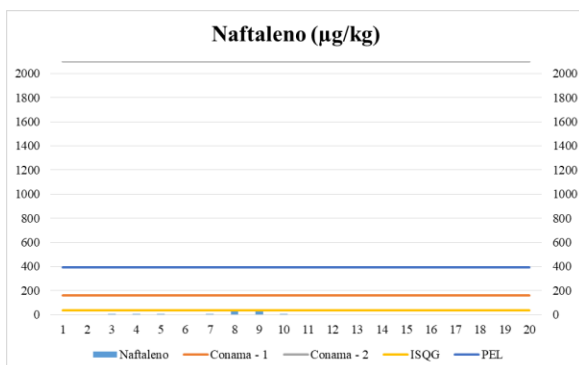


Figura 51 – Concentração de Naftaleno (*N*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

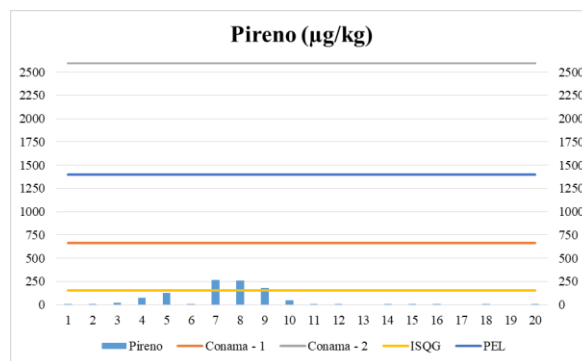


Figura 52 – Concentração de Pireno (*Pi*), em µg/kg nas amostras de sedimentos superficiais do estuário Santos – Cubatão.

Ao observar as concentrações de HPA's em sedimentos na área de estudo, constata-se que as mesmas estão centralizadas nos pontos 3, 4, 5, 7, 8 e 9. Nos demais pontos do estuário as concentrações são menores e dois aspectos podem ser inferidos. Primeiro, que os pontos citados anteriormente estão localizados em áreas mais abrigadas que o canal portuário. Isso facilita a dispersão do poluente por meio da turbulência gerada pela ação das correntes e dos ventos. Nishigima et al., (2001), estudando os estuários de Santos e Cananéia, evidenciaram que o padrão de distribuição dos hidrocarbonetos poderia estar relacionado à circulação de correntes costeiras.

Outra perspectiva apontada por esses autores é a associação da distância da fonte de contaminação com as concentrações encontradas. Deve-se levar em consideração que os demais pontos podem ter sofrido alterações nos teores de hidrocarbonetos por conta do processo de dragagens periódicas.

As concentrações mais altas dos 16 HPA's analisados foram detectadas nos pontos 7, 8 e 9, localizados próximos à Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA). Certamente devido a estarem em uma área mais abrigada com circulação restrita. Lamparelli et al (2001), diagnosticaram concentrações elevadas de benzo(a)pireno nos sedimentos, próximo ao canal da COSIPA.

De acordo com Nishigima et al., (2001), a área próxima a COSIPA é uma área com intensa deposição de resíduos industriais e despejo de óleo. De modo geral os autores indicam que as concentrações de hidrocarbonetos nos sedimentos diminuem progressivamente em direção à Baía de Santos.

As análises individuais apontam que o pireno é um dos compostos que apresentou concentrações mais elevadas. Trata-se de um dos compostos tidos como prioritário pela EPA (Environmental Protection Agency) por conta do seu potencial carcinogênico ou mutagênico para uma vasta variedade de organismos, abrangendo peixes, anfíbios, invertebrados, aves entre outros (US-EPA, 1993).

Em níveis celulares o pireno pode provocar danos no DNA, reduzindo consideravelmente a reprodução e provocando alterações no comportamento dos organismos marinhos (Xie et al., 2017).

Buscando auxiliar na averiguação da origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes na área em estudo foram calculadas algumas razões que facilitam a distinção entre as diferentes fontes.

A utilização das razões diagnósticas das concentrações de HPAs na identificação de fontes de contribuição no sedimento está pautada em conhecimentos termodinâmicos, entre a relativa estabilidade dos isômeros e características da fonte.

Razões diagnósticas tem sido bastante usadas para avaliar a origem dos HPAs em diferentes ambientes. Na literatura encontramos diferentes estudos que as aplicam, Baratak et al. (2011), Viñas et al. (2009), Yunker et al. (2002), Readman et al. (1987). Estas razões são calculadas utilizando compostos que possuem propriedades físico-químicas definidas ou semelhanças estruturais.

No presente estudo foram elaboradas 3 razões diagnósticas (figuras 53, 54 e 55) para verificar fontes petrogênicas, e queima de combustíveis fósseis ou biomassa. Utilizou-se as seguintes razões para distinguir entre os aportes de combustão e petróleo: $Ant/Ant+Fen$; $Ft/Ft+Pi$; e $BaA/BaA+Cri$.

Na razão $Ant/Ant+Fen$, os valores menores que 0,10 geralmente indicam fontes petrogênicas. Valores acima de 0,10 por outro lado apontam para origem pirolítica (PIES et al., 2008). A razão $Ant/Ant+Fen$ não foi calculada para a maioria dos pontos por conta da ausência de um ou ambos os compostos. Nos demais pontos amostrais o valores encontrados para a razão foi superior a 0,10, sugerindo fontes pirolíticas.

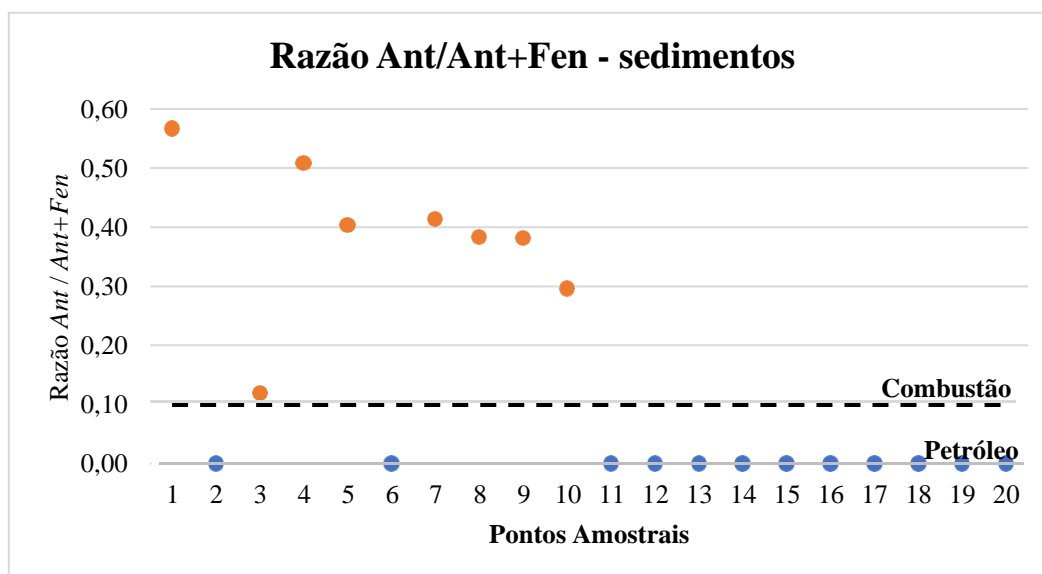


Figura 53 – Razão entre os valores de $Ant/Ant+Fen$ encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.

Na razão Fluoranteno/Fluoranteno+Pireno compreende-se que valores maiores que 0,5 estão ligados a combustão de grama, madeira ou carvão (figura 54). Valores abaixo de 0,4 indicam

fontes petrogênicas, e resultados entre 0,4 e 0,5 são sugestivos de combustão de combustíveis fósseis (De La Torre-Roche et al., (2009).

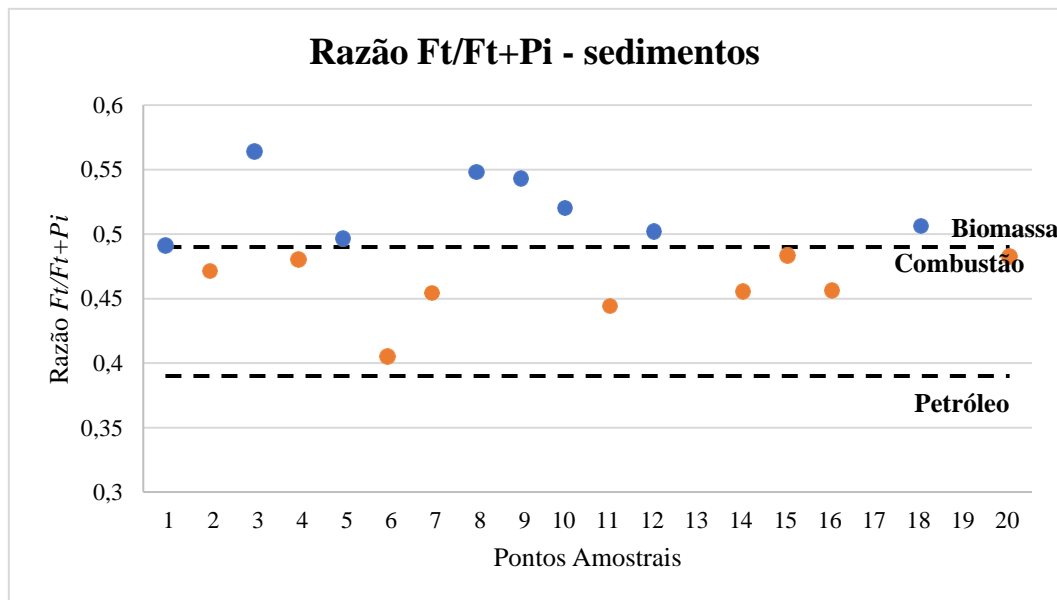


Figura 54 – Rrazão entre os valores de Ft/Ft+Pi encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.

A terceira razão feita foi BaA/BaA+Cri, na qual os valores menores que 0,20 estão associados à fontes petrogênicas. Já os valores situados entre 0,20 e 0,35 equivalem a “Mistura de Fontes”, que podem ser considerados como óleos de fontes marinhas ou terrestres. Por último os valores superiores a 0,35 apontam para atividades de combustão.

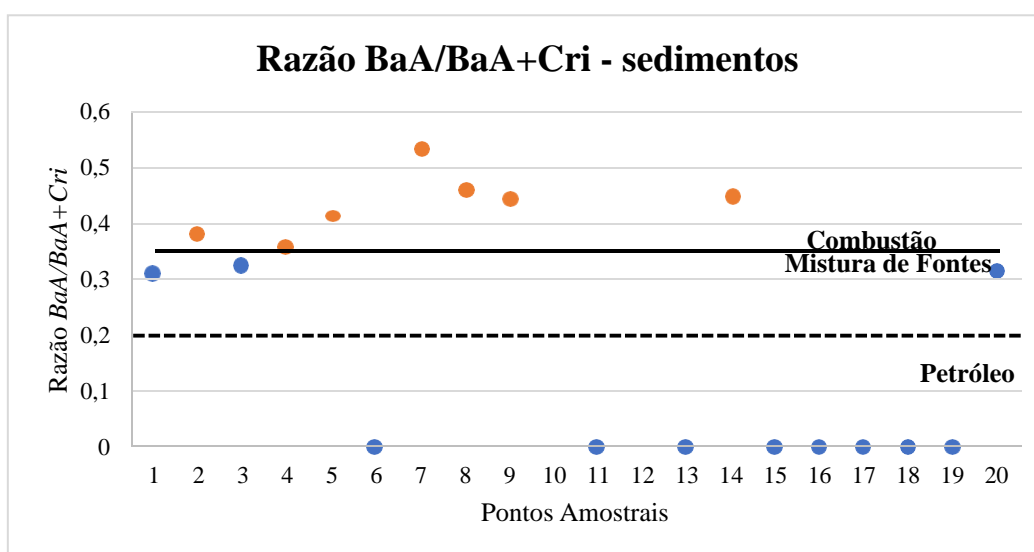


Figura 55 – Rrazão entre os valores de BaA/BaA+Cri encontrados nos sedimentos superficiais do estuário de Santos – Cubatão.

Segundo Martins et al. (2011), as razões de pares de isômeros aplicadas no mesmo estuário demonstra que os HPA's são derivados da combustão e não do petróleo. Por outro lado, os autores, compreendem que as fontes de hidrocarbonetos modificam ao longo da evolução histórica da área.

As concentrações de HPAs totais encontradas no presente estudo quando comparadas com outros estudos são menores do que as relatadas para o mesmo estuário, de acordo com Martins et al., (2011). Uma comparação das concentrações totais de HPAs no estuário de Santos com outros ambientes estuarinos e costeiros no Brasil e em demais locais do mundo pode ser encontrada na (tabela 9).

Tabela 9 – Concentração dos HPAs em sedimentos superficiais nas áreas costerias do Brasil e do mundo.

Área de Estudo	Níveis de HPA's (ng/g)	Autores
Estuário de Santos, Brasil	N.D. – 1,711	Presente estudo
Estuário de Santos, Brasil	60 – 8.680	Martins et al., 2011
Baía de Todos os Santos – Brasil	6,9 – 2.226	Wagener et al., 2010
Baía de Todos os Santos – Brasil	8,29 – 4.163	Venturini et al., 2008
Baía de Guanabara - Brasil	96 – 135.000	Wagener et al., 2012
Sistema Estuarino Itajaí-Açu - Brasil	63,9 – 1.459	Frena et al., 2016
Estuário e lagoa Mundaú-Manguaba – e rio Paraíba do Sul, Brasil	2,9 – 9.344	Maioli et al., 2010
Lagoa dos Patos, Brasil	7,3 – 92,8	Sanches Filho et al., 2012
Mar Mediterrâneo	3,40 – 14.100	Barakat et al., 2011
Baía de Santander – Espanha	20 – 25.800	Viguri et al., 2002
Baía de Daya - China	42 – 158	Yan et al., 2009
Porto de Kaohsiung - Taiwan	1.460 – 15.743	Chen et al., 2011
Estuário de Yangtze - China	107 - 663	Hui et al., 2008
Golfo Pérsico - Qatar	2,6 – 1.025	Soliman et al., 2014

Segundo Botello et al. (1988), os HPAs, particularmente os de maior peso molecular, são propensos a se associarem com o sedimento através da adsorção à M.O., consequentemente, locais com altos percentuais de fração fina de sedimentos e material orgânico tendem a apresentar concentrações elevadas de HPA's. Porém, no presente estudo o teste de Spearman não confirmou essa hipótese, visto que as correlações não apresentaram significância elevada (Tabela 10).

Tabela 10 – Resultado do teste de Spearman para os HPA's em amostras de sedimentos.

	HPA organismos	HPA sedimentos	Fração Fina	Salinidade Superfície	Salinidade Fundo	Matéria Orgânica
HPA organismos	1					
HPA sedimentos	0,556	1				
Fração Fina	0,383	0,315	1			
Salinidade Superfície	-0,509	-0,573	-0,611	1		
Salinidade Fundo	-0,455	-0,607	-0,399	0,896	1	
Matéria Orgânica	0,192	0,459	0,617	-0,222	-0,170	1

7.7 Concentrações de HPAs em bivalves

A biota marinha é capaz de incorporar hidrocarbonetos de sedimentos subaquáticos e material particulado em suspensão, bem como da coluna d'água (De Mora et al., 2010). A capacidade de assimilação dos organismos não deriva exclusivamente da presença dos compostos poluentes, como também está associada aos parâmetros fisiológicos e ambientais (taxas de infiltração, metabolismo, físico-química da coluna d'água). Ao utilizarmos estes organismos como sentinela, se determina uma relação entre a concentração encontrada no meio e a constatada em seus respectivos tecidos (Neff, 2002, Hussein et al. 2016).

Logo o biomonitoramento representa uma abordagem eficaz para a avaliação da contaminação do ambiente. Na presente pesquisa utilizou-se duas espécies de moluscos (*Perna Perna* e *Crassostera Rhizophorae*) para avaliar a presença de biodisponibilidade de HPA. Esta abordagem implica que a comparação quantitativa entre as estações de amostragem é limitada por conta das diferenças fisiológicas entre as duas espécies estudadas. A dinâmica de assimilação do HPA é influenciada pelo caráter hidrofóbico desses compostos. Eles são propensos a se associarem com outras partículas flutuantes presentes na coluna d'água, favorecendo o seu acúmulo em partículas flutuantes e no tecido lipídico dos organismos (Rubio-Clemente et al. 2014).

Visto que os mexilhões são menos seletivos em seu processo de filtração eles seriam mais propensos à assimilação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Kehrig et al., 2003). Ainda assim, os resultados foram importantes, uma vez que foi detectada a presença de HPA em ambas as espécies, em todas as estações amostrais, sugerindo a biodisponibilidade do HPA na coluna d'água. Os valores de acumulação dos HPAs variaram entre 88,38 e 133,62 ng/g⁻¹ nas ostras, e nos mexilhões oscilaram entre 97,68 e 988,76 ng/g⁻¹. Os resultados encontrados apresentaram níveis relativamente concordantes se comparados à literatura disponível (Tabela 11).

Em estudos realizados de HPAS com a espécie *Perna Perna* na região costeira do Rio de Janeiro foram detectados valores entre 58,83 ng/g⁻¹ e 139,23 ng/g⁻¹ (Yoshimine et al., 2012), e a área foi considerada como de baixa à moderada contaminação. No mesmo estudo, na região da Baía de Guanabara – considerado como altamente contaminado, foram diagnosticadas concentrações variando de 166,28 a 1409,86 ng/g⁻¹.

Portanto as concentrações encontradas no presente trabalho são harmônicas com aquelas de grandes centros urbanos.

Tabela 11 - Concentração dos HPAs em diferentes espécies de bivalves nas áreas costeiras do Brasil e do mundo.

Espécie de Bivalves	Total HPA	Referência
<i>Crassostrea rhizophorae</i>	88,38 – 133,62 ng.g ⁻¹	Presente estudo
<i>Perna perna</i>	97,68 – 988,76 ng.g ⁻¹	Presente estudo
<i>Crassostrea sp</i>	300 - 1400(µg.kg ⁻¹)	Cortazar et al, 2008
<i>Saccostrea cucullata</i>	6.600 (ng.g ⁻¹)	Tolosa et al., 2005
<i>Barbatia helblingii</i>	129,5 – 634,7(ng.g ⁻¹)	Safahieh et al., 2011
<i>Arca senilis</i>	3,0-16,0(ng.g ⁻¹)	Moslen et al., 2019
<i>Crassostrea brasiliiana</i>	671,0 – 1928,7 (ng.g ⁻¹)	Fontenelle et al., 2019

O teste de correlação de Spearman foi aplicado utilizando o programa SPSS Statistics 17.0 a fim de avaliar a potencial relação entre as matrizes de sedimentos, a matéria orgânica, a salinidade da coluna d'água e os níveis de HPA em amostras de bivalves e de sedimentos.

Comparando os níveis de HPA com a granulometria e os percentuais de matéria orgânica pode-se apontar a influência direta das características dos sedimentos nas concentrações dos contaminantes.

As correlações de Spearman não apresentaram alta significância, não confirmando a hipótese de que o maior conteúdo de sedimentos finos e as maiores porcentagens de matéria orgânica estão tornando essas estações amostrais em depósitos efetivos de contaminantes (Tabela 12).

Os resultados encontrados sugerem que o acúmulo de HPA na área estudada está associado à proximidade da fonte e não à granulometria ou percentual de material orgânico.

Tabela 12 – Correlação da classificação de Spearman (R) entre o HPAs presentes nos organismos, os HPAs presentes no sedimentos, granulometria, salinidade e matéria orgânica. As correlações mais significativas foram realçadas

	<i>HPA organismo</i>	<i>HPA sedimento</i>	<i>Fração fina</i>	<i>Salinidade Superfície</i>	<i>Salinidade Fundo</i>	<i>Matéria Orgânica</i>
HPA organismo	1					
HPA sedimento	0,556	1				
Fração Fina	0,383	0,315	1			
Salinidade Superfície	-0,509	-0,573	-0,611	1		
Salinidade Fundo	-0,455	-0,607	-0,399	0,896	1	
Matéria Orgânica	0,192	0,459	0,617	-0,222	-0,170	1

Os valores do Fator de Bioacumulação estão apresentados na figura 56, os valores encontrados variaram entre 0,00 e 50,5. Os resultados obtidos por Shilla e Routh (2018) apresentaram valores semelhantes variando entre 0,20 e 69,5, que foi considerado baixo pelos autores.

Logo, estudos comparativos adicionais pelos quais os níveis de HPAs em animais, sedimentos e material particulado em suspensão da mesma área de estudo precisam ser correlacionados e comparados com outros locais e em diferentes estações do ano.

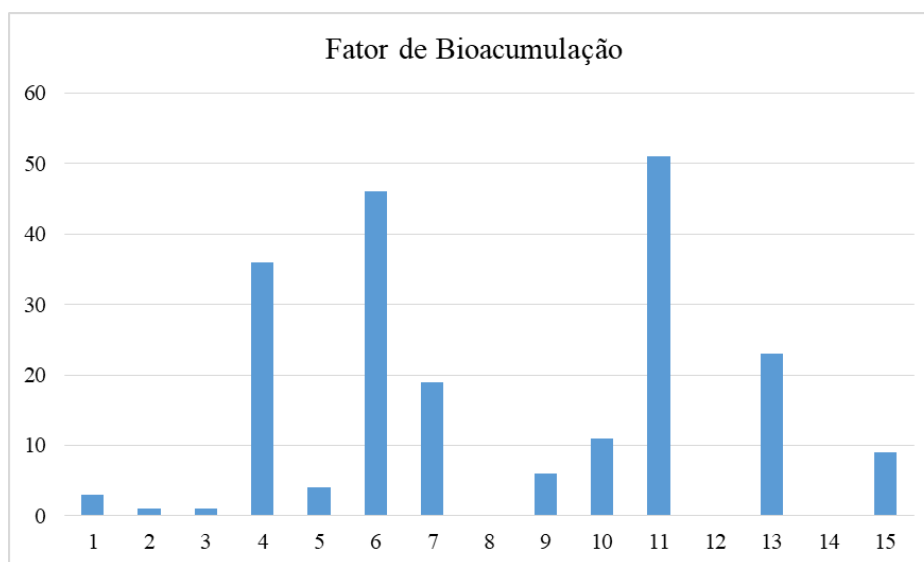


Figura 56 – Fator de Bioacumulação de HPAs nos organismos estudados no estuário de Santos – Cubatão.

A soma de 4 HPAs (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno) nos organismos estudados está exposta na figura 57. Os dados de concentração do presente estudo foram registrados em peso seco e posteriormente convertidos em peso úmido e comparados com

os valores limites estabelecidos por agências regulatórias internacionais. Essa conversão foi feita dividindo o valor obtido em peso seco por 6,80 – valor indicado para a espécie *Crassostrea* (PHELPS & WRIGHT, 1985). A soma dos 4 HPAs variou de 4,90 ng/kg⁻¹ a 58,12 ng/kg⁻¹.

Os valores alcançados no presente estudo foram inferiores aos limites regulamentares da União Européia que estabelece os Níveis Máximos em 30 µg/kg⁻¹ (Regulamento da Comissão UE n° 835/2011).

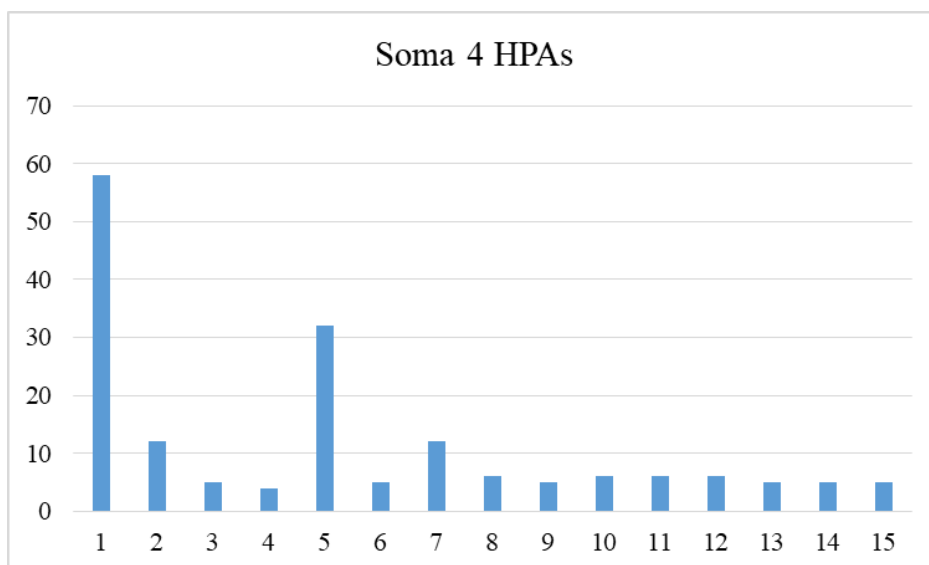


Figura 57 – Somatório de 4 HPAs (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno).

Informações da literatura apontam que a contaminação por HPAs aumenta nas áreas caracterizadas por atividades antropogênicas. Em particular, notou-se que as áreas portuárias e o fluxo constante de embarcações podem influenciar nas concentrações de HPAs na camada superficial da água (Wurl & Obbard, 2004).

Os pontos amostrais 1 e 2 (COSIPA), 5 (cava subaquática) e 7 (Canal de Santos) foram os que apresentaram maiores valores no somatório dos HPAs BaA, Cri, Bbft e BaA.

As concentrações de HPAs e sua respectiva distribuição nos organismos retrata as condições ambientais local, bem como os processos envolvidos na absorção e liberação de HPAs na coluna d'água (localização de indústrias, circulação de embarcações e lançamento de esgotos).

8 CONCLUSÃO

Por meio da presente pesquisa constatou-se que os sedimentos, assim como os moluscos bivalves são matrizes eficazes no estudo de compostos bioacumuláveis como os metais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

Esses compostos ao serem introduzidos na coluna d'água podem se associar à matéria orgânica particulada, se depositarem nos sedimentos ou se acumularem nos organismos, a depender das forçantes hidrodinâmicas e dos parâmetros físico-químico do meio.

Como previsto, verificou-se concentrações mais elevadas de metais e HPAs em sedimentos nas áreas mais próximas ao canal de Piaçaguera, região que conta com a influência do polo industrial de Cubatão e está adjacente ao maior porto da América Latina.

Os dados de HPAs registrados em sedimentos e nos bivalves estudados apontam que a região interna do estuário de Santos-Cubatão é a mais contaminada por HPAs. As razões de HPAs calculadas caracterizam os níveis de HPAs nos sedimentos como sendo compostos por uma mistura de fontes petrogênicas e pirolíticas.

Os resultados encontrados para HPAs, se devem possivelmente ao tráfego de embarcações no canal de acesso ao polo industrial de Cubatão e ao lançamento de efluentes urbanos e industriais no estuário, conjugado ao transporte eólico e fluvial de resíduos pirogênicos.

De acordo com o Igeo, os sedimentos da área de estudo estão fortemente poluído por Zn. O Fator de Contaminação (FC) revela que as áreas amostradas no Canal de Paiçaguera e nas proximidades da cava subaquática estão moderadamente contaminadas por Cd, Pb e Zn.

O presente estudo também pode identificar uma forte relação espacial entre os níveis de fósforo nos sedimentos e as fontes industriais (fertilizantes).

A região de Santos apresenta um histórico de contaminação por compostos diversos, dentre eles HPA e metais pesados, como consequência das múltiplas atividades industriais, descarte de resíduos urbanos, associados às atividades portuárias e aos processos biogeoquímicos do sistema estuarino.

9 REFERÊNCIAS

- ABRAHIM, G. M. S., & PARKER, R. J. **Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 227–238, 2008
- ACOSTA, J., et al., **Salinity increases mobility of heavy metals in soils.** *Chemosphere*. 85: 1318-24, 2011
- ALBUQUERQUE, M.C.P.; et al. **Influência da temperatura e da salinidade na sobrevivência e crescimento de larvas da ostra perliífera *Pteria hirundo*** *Boletim do Instituto de Pesca, São Paulo*, 38 (3), pp. 189-197, 2012.
- ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. D. R. **Origem e Evolução da Serra do Mar.** *Rev. Bras. Geociências*, v. 28, n.2, p.135-150, 1998.
- ALMEIDA, F. A., et al. **Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil.** *Química Nova*, v. 30, p. 1976-1985, 2007.
- ALVES, A. N. L., e DELLA ROSA, H. V. **Cobalt exposure: toxicological aspects.** *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 39, 129-139, 2003.
- ANDRADE, L.C., et al. **Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(1), 3, 2018.
- ARAÚJO, L. S., et al. **Avaliação de HPAs nos manguezais dos Estuários dos Rios São Paulo e Jaguaripe, Bahia de Todos os Santos, Bahia.** *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 5 (10), p. 599 – 606, 2018.
- ARAÚJO, L.; SILVA, W.; MARTELETO, T. **Níveis de fosfato, silicato e ferro em águas estuarinas (superficiais) e de manguezais (intersticiais): aplicação de espectrofotometria UV-vis na análise de águas salinas em estuários da Baixada Santista (SP).** *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, SP*, n. 27, p. 1–1, 2019.
- ARMID, A., et al **The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments.** *Marine Pollution Bulletin*. 84: 373– 378, 2014.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Manganese.** www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.html. 2000.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile For Cobalt.** U.S. Department Of Health And Human Services, Atlanta, GA. p. 9. abr./2004.

AUDRY, S., et al. **Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary.** *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70: 2264-2282, 2006.

AZEVEDO J.S. e BRAGA E.S. **Caracterização hidroquímica para qualificação ambiental dos estuários de Santos-São Vicente e Cananéia.** *Arq. Ciên. Mar.* 44(2): 52-61, 2011.

AZEVEDO, J. S.; et al. **Biochemical changes in the liver and gill of *Cathorops spixii* collected seasonally in two Brazilian estuaries under varying influences of anthropogenic activities.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 96, p. 220-230, 2013.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (eds). **Metais: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

BAIRD, C. **Environmental chemistry.** New York: W. H. Freeman and Company, 557 p, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAUMARD, P., et al. **Concentrações de PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em vários organismos marinhos em relação aos sedimentos e ao nível trófico.** *Mar. Pollut. Touro.* 36, 951, 1998.

BECK, A., COCHRAN, J., SAÑUDO-WILHELMY, S. **The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary.** *Marine Chemistry.* 121. 145-156, 2010.

BEGON, M., TOWNSEND, C. R. e HARPER, J. L. **Ecology: from individuals to ecosystems.** Blackwell Publishing, Oxford, 759 pp, 2006.

BELO, A.; et al. **Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010 .

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants: developments, visual and analytical dignosis.** New York: Gustav Fischer Verlag Jena, 741 p, 1992.

BEVILACQUA, J.E., et al. **Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo.** *Química Nova*, 32:26-33, 2009.

BHATTI SS., et al. **Comparative analysis of tissue compartmentalized heavy metal uptake by common forage crop: a field experiment.** *Catena* 160:185–193, 2018.

BÍCEGO, M.C., et al. **Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin* 52, 1804–1816, 2006.

BIONDI, C. M., et al. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco.** *R Brasileira Ci. Solo*, 35, p 1057 – 1066, 2011.

BLAIR, T.C. & MCPHERSON, J.G. **Grain-size and textural classification of coarse sedimentary particles.** *Journal of Sedimentary Research* 69, 6–19, 1999.

BLOTT, S. & PYE, K.. **GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments.** *Earth Surface Processes and Landforms*. 26. 1237 - 1248. 10.1002/esp.261, 2001.

BORRELY, S.I., et al. **Metals, trace elements and ecotoxicity in sediments of the Cubatão River, Brazil.** *Ecotoxicol. and Environ. Contam.* 13. 49-61, 2018.

BOTELLO, A. V., et al. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico.** *Marine Pollution Bulletin*, 36, 554–558, 1998.

BRADY, J.P., et al. **Temporal trends and bioavailability assessment of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia.** *Mar. Pollut. Bull.* 89 (1), 464–472, 2014.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 454**, 1º de novembro de 2012.

BRITO, E. M. S., et al. **Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil.** *Química Nova*, v. 28, p. 941-942, 2005.

BRITO, A. C. **A Changing Definition of Estuary. Adjusting Concepts to Intermittently Closed and Open Coastal Systems.** *J Ecosys Ecograph* 2:e106, 2012.

- BURTON JR G.A. **Sediment quality criteria in use around the world.** *Limnology*;3:65–76, 2002.
- BURUAEM, L. M., ABESSA, D. M. S. **Water toxicity assessment of Santos Bay under different climate conditions.** *Ecotoxicol. Environ. Contam.*, v 9, n 1, 2014.
- BYRNE P., REID I., WOOD P.J. **Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/zinc mines in central Wales: the Afon Twymyn.** *J Soils Sediment* 10:683–697, 2010.
- CAEIRO, S., et al. **Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach.** *Ecol. Indic.* 5, 151–169, 2005.
- CAI, Q. Y., et al. **Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants.** *Chemosphere*, v. 68, p. 1751–1762, 2007.
- CANÇADO, R. D. **Mieloma Múltiplo e Anemia.** *Rev. Bras. Hematol. Hemoter.* São Paulo, SP, v. 29, n. 1, 2007.
- CARDOSO, F.D., DAUNER, A.L., MARTINS C.C. **A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary.** *Environ. Pollut.*, 214, pp. 219-229, 2016.
- CARRAPATOSO, I. et al. **Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel . A propósito de dois casos clínicos.** p. 261–270, 2004.
- CASTRO, S. M.; ALMEIDA, J. R.. **Dragagem e conflitos ambientais em portos clássicos e modernos: uma revisão.** *Revista Sociedade & Natureza*, Uberlândia, ano 24 n. 3, p. 519-534, set/dez 2012.
- CARUSO, M.S.F., ALABURDA, J. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo(a)pireno: uma revisão** *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 67, pp. 1-27, 2008.
- CHAKRABORTY, P., et al. **Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India — an assessment.** *Mar. Pollut. Bull.* 78, 15–25, 2014.
- CHEN, J., & CHEN, S. **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat.** *Food Chemistry*, 90(3), 461–469, 2005.

CHENG, W.; et al. **Osmotic and ionic changes in Taiwan abalone *Haliotis diversicolor supertexta* at different salinity levels.** *Aquaculture*, 203(1): 349-357, 2002.

CHESTER, R.; et al. **The solid-state speciation of copper in surface water particles and oceanic sediments.** *Marine Chemistry*. v. 24. p.: 261-292, 1988.

CHIZHOVA, T., et al. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Estuaries of Two Rivers of the Sea of Japan.** *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17, no. 17, 2020.

CIIAGRO Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas 2021. CLARK,

R. B. **Marine Pollution.** Oxford: Oxford University Press, 161p. 2001.

CORINGA, J.E.S., et al. **Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil.** *Acta Amazonica*, v.46, n.2, p.161 – 174; 2016.

CORNELIS, R., NORDBERG, M. **General chemistry of metals sampling, analytical methods and methodology including speciation analysis.** In: *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3rd edition (Eds.), Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M, Friberg, L.T., Elsevier, pp. 11–38, 2007.

COSTA, A.C. **A Avaliação de alguns aspectos do passivo ambiental de uma metalurgica de chumbo em Santo Amaro da Purificação, BA.** 152f, 2001.

DAEE, **Departamento de Água e Energia Elétrica** 2010.

DALIA M.S., et al. **The monitoring and risk assessment of aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Red Sea, Egypt.** *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 71. 10.1016/j.ejar.2014.11.003, 2014.

DE BAAR H.J.W, de & DE JONG, J.. **Distributions, sources and sinks of iron in seawater. The biogeochemistry of iron in seawater.** Edition: IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 7 Chapter: Distributions, sources and sinks of iron in seawater. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK. Editors: D. Turner, K. Hunter, 2001.

DELGADO J de F., et al. **Evaluation of Metal Pollution in Sediments and Water of Sao Marco Harbor (Maranhão, Brazil)**. *Oceanogr Fish Journal*, Volume 12 , 2020.

DE MORA S., et al. **Distribution of petroleum hydrocarbons and organochlorinated contaminants in marine biota and coastal sediments from the ROPME Sea Area during 2005**. *Mar. Pollut. Bull.*, 60 (12), 2323, 2010.

DUODU, G.O., GOONETILLEKE, A., AYOKO G.A. **Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia**. *Mar. Pollut. Bull.*, 117 (1–2), pp. 523-531, 2017.

EL NEMR, A. et al. **Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons**. *Enviro. Moni. and Assess.* 185: 4571– 4589, 2013.

ERGIN M.; et al. **Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horne Estuary and Izmit Bay) of the north-eastern Sea of Marmara**. *Chemical Geology*, 9 (3): 269-285, 1991.

FERNANDES, M., et al. **Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil)**. *Regional Studies in Marine Science*, v. 35, p. 101143, 2020.

EVANGELISTA-BARRETO N.S., SOUSA O.V., VIEIRA R.H.S.F. **Moluscos bivalves: microrganismos bioindicadores da qualidade microbiológica das águas: uma revisão**. *Rev Bras Hig Sanid Anim* ; 2(2): 18-31, 2008.

FERNÁNDEZ-CADENA, J.C., et al. **Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America**. *Mar. Pollut. Bull.* 82, 221–226, 2014.

FERREIRA, T. O., et al. **Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate**. *Geoderma*. v. 142, p. 36-46, 2007.

FERREIRA, T. O., et al. **Spatial patterns of soil attributes and componentes in a mangrove system in Southeast Brazil (São Paulo)**. *J Soils Sediments*. v. 10, p. 995–1006, 2010.

FERREIRA, M.S., et al. **Trace metal contamination in mussel *Perna perna* from brazilian coast** *Ciência Rural*, 43 (6), 2013.

- FONSECA E.M., et al. **Bioavailability of Heavy Metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil)**. Journal of Coastal Research. 56, 802-806, 2009.
- FONSECA, E. M., et al. **Bioavailability Of Pollutants In Bacterial Communities Of Rodrigo De Freitas Lagoon – Rio De Janeiro, Brazil**. Brazilian Journal of Microbiology Online, v. 45, p. 953-962, 2014.
- FONSECA, E.M., et al. **Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System; SE Brazil**. Marine Pollution Bulletin, v. 82, p. 45-54, 2014.
- FREITAS, P.S., et al. **Padrão FísicoQuímico da Água de Abastecimento Público da Região de Campinas**. Rev. Inst. Adolfo Lutz, Inst. Adolfo Lutz. 61, 51-58, 2002.
- FROEHNER, S., RIZZI, J., VIEIRA, L.M. et al. **PAHs in Water, Sediment and Biota in an area with Port Activities**. Arch Environ Contam Toxicol 75, 236–246 (2018).
- FUNDAÇÃO RICARDO FRANCO. **Estudo de Impacto Ambiental para a obras de Dragagem de aprofundamento do canal de navegação, bacias de evolução e berços de atracação do Porto Organizado de Santos**. 2004.
- FUNO, I. C., et al. **Influência da salinidade sobre a sobrevivência e crescimento de *Crassostrea gasar***. Bol. do Inst. Pesca, 41, pp. 837-847, 2015.
- FURLAN, É.F., et al. **Estabilidade físico-química e mercado do mexilhão (*Perna perna*) cultivado em Ubatuba –SP**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 27(3): 516-523, 2007.
- GAO, X.; CHEN, S. **Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 80(1), 95-102, 2008.
- GARAGNANI, Celso. **Uso da água na Indústria uma experiência com um novo sistema de gestão**. Junho 1999.
- GARBAN, B., et al. **Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites**. Atmospheric Environment, v. 36, p. 5395-5403, 2002.
- GARCIA, V.S.G., et al. **Avaliação da toxicidade em sedimento do rio Cubatão-SP**. Rev. O Mundo da Saúde, São Paulo - 38 (1): págs 56-65, 2014.

GARCIA, K.S., et al. **Variação espacial de sulfetos voláteis acidificados e biodisponibilidade de metais extraídos simultaneamente em sedimentos ao norte da Baía de todos os Santos, Bahia.** Cadernos de Geociências, v.11, n 1 e 2, págs 36 - 48, 2014.

GARCIA, J.P.B., AZEVEDO, M.R.A. **Avaliação de chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e cádmio (Cd) no sedimento de margem da represa do Guarapiranga, uma questão de saúde pública.** Rev. Holos Enviroment, v. 19 (1), p. 131 - 144, 2019.

GASPAROTTO, F. A. **Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP.** Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 90. 2011.

GHAENI, M., POUR, N.A., HOSSEINI, M. **Bioaccumulation of polychlorinated biphenyl (PCB), polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), mercury, methylmercury, and arsenic in blue crab Portunus segnis from Persian Gulf.** Environmental Monitoring and Assessment. v. 5, p.187- 253, 2015.

GHANI, A. **Effect of chromium toxicity on growth, chlorophyll and some mineral nutrients of Brassica juncea L.** Egyptian Acad J Biol Sci, v. 2, n. 1, p. 9-15, 2011.

GIBBS, R. **Mechanisms of trace metals transport in rivers.** Science – vol 180:71-73, 1973.

GOLDENSTEIN, L.. **A industrialização da baixada santista: estudo de um centro industrial satélite. (Série Teses e Monografias, nº 7).** Tese de Doutorado, Instituto de Geografia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1972.

GORELL M., et al. **Occupational exposures to metals as risk factors for Parkinson's disease.** Neurology, 48 pp.650-658, 1997.

GRAHAM M., et al.. **A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland** Estuar. Coast. Shelf Sci., 52, pp.375-380, 2001.

HARARI, J.; FRANÇA, C.A.S. & CAMARGO, R. **Climatology and Hydrography of Santos Estuary.** In: Ramiro N.R.; Baretta, J. & Mateus, M. (eds.) Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America. IST Press, Lisboa. 603 p, 2008.

HATJE, V.; BARROS, F. **Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios.** Marine Pollution

Bulletin. 64: 2603–2614, 2012.

HORTELLANI, M, et al. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente.** Quimica Nova, v. 31, n. 1, p.10-19, 2008.

HOSOI, M., et al. **Effect of salinity change on free amino acid content in Pacific oyster Fish.** Sci., 69, pp. 395-400, 2003.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo.** 2 volumes. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, v. 1, 126p, 1981.

ISLAM, M.S., et al. **Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country.** Ecol. Indic. 48, 282–291, 2015.

IRWIN, R.J., et al. **Environmental contaminants encyclopedia: zinc entry.** National Park Service, Water Resources Division. Fort Collins, CO, 1997.

JAHAN S. e STREZOV V. **Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators.** Scientific Reports 9:1416, 2019.

JAISHANKAR, M., et al. **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals** Interdiscip. Toxicol., 7 (2), pp. 60-72, 2014.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants.** Fourth Edition. Boca Raton, Florida. CRC Press, 548 p, 2010.

KARAGEORGIS, et al. **Sedimentology and geochemistry of surface sediments from the Pagassitikos Gulf.** Pangea, 2002.

KEHRIG H. A., PINTO F. N., MOREIRA I. & MALM O. **Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil.** Organic Geochemistry, v.34, p.661-669, 2003.

KIM, B.S.M., et al., **Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil.** Mar. Pollut. Bull. 103, 333 e 338, 2016.

KRAEPIEL, A.M.L., et al. **Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary.** *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61: 1421-1436, 1997.

LACERDA, L. D. de; MALM, O. **Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas.** *Estud. Av., São Paulo* , v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.

LAING, G., et al. **Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary.** *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 77: 589-602, 2008.

LAMB, L., WILSON, G.P., LENG, M.J. **A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material.** *Earth Sci. Rev.*, 75, pp. 29-57, 2006.

LAMPARELLI M.L., et al. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente.** São Paulo: Relatório Técnico CETESB;. 178 p, 2001.

LARSEN, P. F; GAUDETTE, H. **Spatial and temporal aspects of sedimentary trace metal concentrations in mid-coast Maine.** *Marine Pollution Bulletin.* v. 30. p.: 437-444, 1995.

LAWAL, A.T. **Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review.** *Cogent Environ. Sci.* 3 1 e 89, 2017.

LIMA, M.B.S., et al. **Remoção de Cádmio e Cobalto de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN.** Natal, p. 11-13, 2010.

LIN L., et al. **Selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice.** *J. Hazard. Mater.* 235 343–351, 2012.

LIN, C., et al. **Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China.** *Environ. Monit. Assess.* v.137, p. 329–420, 2008.

LIU Y., et al. **Selective Removal of Hemoglobin from Blood Using Hierarchical Copper Shells Anchored to Magnetic Nanoparticles.** *BioMed Research International.*, 2017.

LONG E.R., MACDONALD, D.D. **Recommended uses of empirically derived sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems.** *Human Ecol Risk Assess* 4:1019–1039, 1998.

LOUREIRO, D., et al. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas.** Rev. Oecologia Australis 16(3) págs. 353-364, 2012.

LU, C., & TIAN, H. **Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance.** *Earth System Science Data*. 9: 181–192, 2017.

LUIZ-SILVA, W., et al. **Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP).** Química Nova, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.

LUO W., et al. **Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas, China.** AMBIO 39:367–375, 2010.

MACDONALD, D.D., C.G. INGERSOLL, e T.A. BERGER. **Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems.** Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39:20-31, 2000.

MACÊDO, J. A. B. de. **Águas e Águas.** São Paulo: Livraria Valera, 2001.

MACHADO, de S., et al. **Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity.** Sci. Total Environ. 541, 268–281, 2016.

MAIOLI, O. L., et al. **Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems.** Continental Shelf Research, 31(10), 1116-1127, 2011.

MANZONI, G.C. **Cultivo de mexilhões *Perna perna*: evolução da atividade no Brasil e avaliação econômica da realidade de Santa Catarina.** UNESP. Tese (Doutorado em Aquicultura) – Centro de Aquicultura – Universidade Estadual Paulista. 264 p., 2005.

MARCUS, S. **Toxicity, lead.** eMed. J. Jun 4; 2 (6):7, 2001.

MARTINO, M., et al. **Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK.** *Mar. Chem.* 77: 171-186, 2002.

MARTINS, C.A.S., et al. **A Dinâmica de metais-traço no solo.** Rv. Bras. Agrociência, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.

MARTINS, C.C., et al. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em um grande litoral industrial da América do Sul área (Estuário de Santos, Sudeste do Brasil): fontes e história deposicional.** Mar. Pollut., 2011.

MASLENNIKOVA, S., LARINA, N. & LARIN, S. **The effect of sediment grain size on heavy metal content.** Lakes Reservoirs and Ponds. 6: 43-54, 2012.

MASUDA, L. S. M.; MOSER, G. A. O., BARRERA-ALBA, J. J. **Variação temporal do fitoplâncton no canal estuarino de Santos (SP).** Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology, v. 15, n. 1, p. 79-93, 2011.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M.C. **Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil.** Marine Pollution Bulletin (49) 761–769, 2004.

MEIRE, R.O., AZEVEDO A., TORRES, J.P.M. **Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos.** Oecol Brasil 11(2):188-20, 2007.

MIRANDA, L. B. de; CASTRO B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários.** São Paulo: EdUSP, 2002.

MOHANTY, M., KUMAR PATRA, H. **Effect of ionic and chelate assisted hexavalent chromium on mung bean seedlings (Vigna Radiata l. Wilczek. Var k-851) during seedling growth.** JSPB 9(2): 232–241, 2013.

MOREIRA, M. F. R.; NEVES, E. B. **Uso do chumbo em urina como indicador de exposição e sua relação com chumbo no sangue.** Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro , v. 24, n. 9, p. 2151-2159, 2008.

MORTATTI, J., et al. **Distribution of heavy metals in the geochemical phases of sediments from the Tietê River, Brazil.** Chemical Speciation & Bioavailability, 25:3, 194-200, 2013.

MOSER, G.A.O., et al. **Instantaneous transport of salt, nutrients, suspended matter and chlorophyll-a in the tropical estuarine system of Santos.** Braz. J. Oceanogr. 53(3/4):115-127, 2005.

MULLER, G. **Schwermetalle in den sediments des Rheins-Veranderungen seitt 1971.** Umschan, 79, 778- 783, 1979.

- MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., e GIBBS, B. F. **On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil contaminated soil.** Environ. Progress. 18(1): 50–54, 1999.
- NAGAJYOTI, P.C., LEE, K.D., SREEKANTH, T.V.M. **Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review.** Environ Chem Lett 8(3): 199–216, 2010.
- NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND (NAVFAC). **Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities. Part 1: overview of metals bioavailability.** NAVFAC. User's Guide UG-2041-ENV. Washington, DC: U. S. Navy and Marine Corps, 2000.
- NEFF, J.M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: effect of contaminants from oil well produced water.**2002.
- NIENCHESKI, L.F. et al. **Background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the Southern area of Patos Lagoon.** J. Coast. Res. 39: 1040-1043, 2004.
- NISHIGIMA, F.N. & WEBER, R. & BICEGO, M.. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéa, SP, Brazil.** Mar. Pollut. Bull.. 42. 11064-11072, 2001.
- NOAA. **Screening Quick Reference Tables. National Oceanic and Atmospheric Administration.** Available from:http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf, 2012.
- NORIEGA, C., et al. **Spatial and temporal variability of CO₂ fluxes in tropical estuarine systems near areas of high population density in Brazil.** Regional Environmental Change , v. 15, p. 619-630, 2014.
- NOTAR, M., LESKOVSEK, H., FAGANELI, J.. **Composição, Distribuição e Fontes de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Sedimentos do Golfo de Trieste, Norte do Mar Adriático.** Mar. Pollut. Touro. 42, 36, 2001
- ODUM, E.P. e BARRETT, G.W. **Fundamentos de Ecologia.** 5ª ed. São Paulo: Cengage Learning. 612p., 2008.
- OLIVEIRA, M.R. L.; RUBINGER, M.M.M.; De BELLIS, V.M. **Transition Metal Chemistry.** 28, 455-459, 2003.

OLMOS-ESPEJEL, J. J.; LLASERA, M. P. G.; VELASCO-CRUZ, M. **Extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzo[a]pyrene metabolites in microalgae cultures by off-line/online methodology based on matrix solid-phase dispersion, solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography.** Journal of Chromatography A, v. 1262, p. 138-147, 2012.

ORIAS, F., PERRODIN Y. **Characterisation of the ecotoxicity of hospital effluents: a review.** Sci. Total Environ., 454, pp. 250-276, 2013.

PASSAVANTE, J.Z.O.; FEITOSA, F.A.N. **Dinâmica da Produtividade Fitoplanctônica na Zona Costeira Marinha.** In: EskinaziLeça, E.; Neumann-Leitão, S.; Costa, M.F. (Org.). Oceanografia - Um cenário tropical. Recife, UFPE. p. 353-373. 2004.

PHELPS, H.; Wright, D. & Mihursky, J.A. **Factors affecting trace metal accumulation by estuarine oysters *Crassostrea virginica*.** Marine Ecology-progress Series - MAR ECOL- PROGR SER. 22. 187-197, 1985.

PIERRE, B.S.; FOSSARI, T.D.; MAGALHÃES A.R.M. **The brown mussel *Perna perna* in Brazil: native or exotic.** Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. 68 (2), 2016.

PIETZSCH, R., PATCHINEELAM, S.R., TORRES, J.P.M.. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil.** Marine Chemistry 118, 56–66, 2010.

POTTER, I.C., et al.. **The concept of an estuary: a definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline.** Estuar. Coast Shelf Sci. 87 (3), 497–500, 2010.

POWER, E.A. & CHAPMAN, P.M. **Assessing sediment quality.** In: Sediment toxicity assessment. G. Allen Burton, Jr (ed.), chapter 1, p.1- 18, 1992.

PRADHAN, U., et al. **Sources and distribution of organic matter in thirty five tropical estuaries along the west coast of India-a preliminary assessment.** Estuar. Coast. Shelf Sci. 151, 21–33, 2014.

PRITCHARD, D. W. **What is an Estuary Physical Viewpoint.** In: LAUFF, G. H. (Ed.) Estuaries. Washington D.C.: American Association for the advancement of Science, nº 83, 1967.

PURCARO, G.; MORET, S.; CONTE, L. S. **Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods.** Talanta, v. 105, p. 292–305, 2013.

RANGEL, C. **Estudo Geoambiental das Concentrações de Hidrocarbonetos de Petróleo (Policíclicos Aromáticos – HPAs) Ao longo do rio Estrela, Baía de Guanabara, RJ.** Rev. Tamoios, São Gonçalo (RJ), ano 08, n. 1, pags. 40-51, jul/dez. 2012

REGALLA JÚNIOR, C.; BRASIL, E. **Efeito da concentração e da qualidade do alimento nas taxas fisiológicas do mexilhão *Perna Perna* (Linnaeus, 1758).** Atlântica (Rio Grande), v. 29, n. 1, p. 47–59, 2011.

RIOS, E. C. **Seashells of Brasil.** Fundação cidade do Rio Grande. Museu Oceanográfico, 328p, 1994.

ROSENTAL, R.; EAGLE, G. A.; ORREN, M. J. **Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments.** Estuarine, Coastal and Shelf Science. v. 22. p.: 303-324, 1986.

ROVERSI, F.; ROSMAN, P.C.C.; HARARI, J. **Análise das Trajetórias das Águas Continentais Afluentes ao Sistema Estuarino de Santos.** RBRH, Porto Alegre , v. 21, n. 1, p. 242-250, Mar., 2016.

RUBIO-CLEMENTE, A., TORRES-PALMA, R.A., PEÑUELA, G.A.. **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review.** Sci Total Environ. 2014.

RUMOLO P., et al.. **Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact.** J. Environ. Monit., 13, pp. 3399-3408, 2011.

SALGADO-RAMÍREZ, C. A., MANSILLA-RIVERA, I., & RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. **Comparison of trace metals in different fishtissues of *Scomberomorus* spp. (Bsierra) and *Lutjanussynagris* (Barrayado) from Jobos Bay and La Pargueracoastal areas in Southern Puerto Rico.** Regional Studies in Marine Science, 13 1 - 11, 2017.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.. **Metals in the hydrocycle.** Berlin; Heidelberg. New York; Tokyo: Springer Verlag, v. 13. n. 2. p.: 267, 1985.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. **Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-**

mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid. Journal of chromatography. A, v. 1148, n. 2, p. 219-227, 2007.

SANDILYAN e KATHIRESAN. S. SANDILYAN, K. KATHIRESAN. **Decline of mangroves — a threat of heavy metal poisoning in Asia Ocean Coast.** Manag., 102 (2014), pp. 161-168, 2014.

SANTAMARIA, A. B. **Manganese exposure, essentiality e toxicity.** Indian Journal of Medical Research, v.128, p.484-500, 2008.

SANTOS-ECHEANDIA, J., et al.. **Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn).** Mar. Chem. 117: 77-87, 2009.

SEMMLER, M. G. M. C. **Biomonitoração de Hg, Cd, Pb e outros elementos em áreas costeiras do Estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado - *Perna perna*.** (Linnaeus, 1758), 2007.

SHEA, D.; HELZ, G. R. **The solubility of copper in sulfidic water: sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite.** Geochimica et Cosmochimica Acta. v. 52. p.: 1.815-1825, 1988.

SHEPARD, F. P.. **Nomenclature based on sand-silt-clay ratios.** Journal of Sedimentary Research, 24, 151 – 158, 1954.

SHIRANI, M., et al. **Pollution and contamination assessment of heavy metals in the sediments of Jazmurian playa in southeast Iran.** Sci Rep 10, 4775, 2020.

SILVA, M.A.G., et al. **Extratores para a quantificação do zinco e do cobre em solos cultivados com soja.** Acta Sci., 26:361-366, 2003.

SILVA, C.R.C., et al. **A importância da bacia hidrográfica dos principais poluentes do rio Cubatão - SP,** Rev. Ceciliana, Jun 4(1): 48-51, 2012.

SIMPSON, S.L., et al. **Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melitaplumulosa*.** Chemosphere 88:953–61, 2012.

SIQUEIRA, G .W., et al. **Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema Estuarino de Santos**, Rev. Geochim. Brasil., 18(1) págs 054-063, 2004.

SIQUEIRA, G.M, et al., **Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos – SP-Brasil**, REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 58(4): págs - 309-316, 2005.

SIVAPERUMAL, P., et al.. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chemistry*. 102: 612–620, 2007.

SOUZA, S. N. de P., et al.. **Determinação de Cd e Pb: avaliação de sedimentos do Rio Jundiá - SP e Ribeirão Pirai - SP e lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgotos**. Quím. Nova, São Paulo , v. 32, n. 9, p. 2367-2372, 2009.

SUNDARAMANICKAM, A., et al., **Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India**. Rev.Environmental Pollution, volume 218, , Pages 186-195, 2016.

Szefer, P. et al., **A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments** Environmental Pollution, 139, pp. 70-78, 2006.

Telesh, I. & Khlebovich, V.. Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review. *Mar. Poll. Bull.* 61: 149-55, 2010.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry, v. 51, p. 844-851, 1979.

Tessler, M.G., et al., **Sedimentation rates and contamination levels by heavy metals at the shallow sedimentary columns from Santos Estuary and Bay, SP, Brasil**. J. Coast. Res. Spec. Issue 29, 713–717, 2006.

Townsend, J.M.; Rimmek, C.C; Driscoll, C.T.; Mc Farland, K.P. **Mercury concentrations in tropical resident and migrant songbirds on Hispaniola**. *Ecotoxicology*. 22:50-59, 2013.

TREVIZANI, T. H., et al. **Assessment of metal contamination in fish from estuaries of southern and southeastern Brazil**. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(308), 1–16, 2019.

- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- U.S. EPA. “**Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**” Revision 2. Washington, DC, 1996.
- USFDA. **Food and drug administration. Guidance document for arsenic, chromium, nickel in shellfish**. Washington, DC: DHHS/PHS/FDA/CFSAN/Office of Sea Food. 1993.
- USMAN, A. R. A.; ALKREDA, R. S.; AL-WABEL, M. I. **Heavy metal contamination in sediments and mangroves from the coast of red sea: Avicennia marina as potential metal bioaccumulator**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.97, p. 263-270, 2013.
- VELUSAMY, A.; SATHEESH KUMAR, P.; RAM, A.; CHINNADURAI, S. **Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 81, n. 1, p. 218–224, 2014.
- VIÑAS L. , et al. **Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends** *Environmental Pollution*, 158, pp. 1551-1560, 2010.
- VINHAL-FREITAS, I. C.; RODRIGUES, M. B. **Fixação biológica do nitrogênio na cultura do milho**. *Agropecuária Técnica*, v. 31, n. 2, p. 143–154, 2010.
- VIRGA, R. H. P., GERALDO, L.P., SANTOS, F. H., **Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis**. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, 27(4): 779-785, 2007.
- VOGUEL, A.I. **Análise química quantitativa**. 6º Ed. Rio de Janeiro: LTC 462 p, 2002.
- YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S. H.M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review**. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, pp. 172-184, 2014.
- YAN, Z., et al. **Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts**. *Ecology Letters*. 19. 10.1111/ele.12658, 2016.
- YANG, Z., et al. **Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension**. *Environmental Pollution* 155, 366–374, 2008.

YE, H., et al. **Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloids in the sediments of Zhalong Wetland in China.** International Journal Environment. Science Technology, 12:115-124, 2015.

YOSHIMINE, R.V., et al. **Regional assessment of PAHs contamination in SE Brazil using brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758).** Marine Pollution Bulletin, 2012.

Yunker M.B., et al. **PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition** Organic Geochemistry, 33, pp. 489-515, 2002.

WANG, Y., et al. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment.** Science of the Total Environment, v. 439, p.187–193, 2012.

WANG, L. et al. **Halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables: levels, dietary intakes, and health risk assessments.** Sci. Total Environ. 616 e 617 288 e 295, 2018.

WURL, O., OBBARD, J.P. **A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms.** Mar Pollut Bull. Jun;48(11-12):1016-30, 2004.

ZAHRA, A., et al. **Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan.** Sci Total Environ, 470–471C:925–33, 2013.

ZHANG, C., et al. **Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability.** *Environment International*. 73: 270-281, 2014.

ZHAO, S., et al. **Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments' properties and metal speciation.** Chemosphere, Volume 91(7): 977-984, 2013.

ZWOLSMAN, J. J. G. & VAN ECK, G. T. M. **Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands.** Marine Chemistry 66, 91–111, 1999.

10 ARTIGO SUBMETIDO

ANEXO A – ARTIGO 1

Pollutants Potential Mobilization in Santos Bay/Brazil: Subsidies for the environmental management of a highly anthropized estuary

Azevedo Netto, A.¹; Lima, L. S.¹; Vieira, K.S.¹; Delgado, J.F.¹; De Souza, P.F.¹; Amorim R.M.¹; Menezes, C.R.¹; Corrêa, T.R.¹; Baptista Neto, J.A.¹; Gaylarde C.C.²; Fonseca, E.M.*¹

¹Graduate Program in Dynamics of Oceans and Earth, Fluminense Federal University, Niterói/RJ, Code 24230-971, Brazil.

²Department of Microbiology and Plant Biology, Oklahoma University, 770 Van Vleet Oval, Norman, OK, 73019, USA

*Corresponding author e-mail address: oceano25@hotmail.com

Phone number: 552126295917

Fax: 26040214

ABSTRACT

Understanding the spatial variation of sedimentary pollution in the Santos Estuarine System is of interest to environmental scientists, marine, estuary and river managers because, individually or together, the compounds and elements have been implicated to have adverse effects on human health. So, in the present study, water column salinity and some sediment geochemical properties (calcium content, grain size and organic matter levels) of Santos Estuarine System were compared to heavy metals concentration (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn and Fe) in order to understand the relationship between the potential toxic elements and the estuarine mixing dynamic. To assess the potential relationship between metals and the other studied environmental parameters, Spearman's correlation test and Principal Component Analysis between the evaluated variables were applied. Finally, the heavy metal concentrations were evaluated by Contamination Factor, Geoaccumulation index and Enrichment Factor were applied. Results revealed an extremely heterogeneous particle size between the studied sampling stations. Most of the heavy metals concentrations obtained in the present study did not present critical values. The only exception was arsenic, which reached levels higher than threshold effect level. Based on the results of the statistical analysis applied in the present study, the influence of organic matter and granulometry on the dynamics of heavy metal deposition is clear. The values between these binding matrices and metals were mostly significant. Bottom water salinity, on the other hand, had no apparent influence on the distribution of metals. Finally, the various pollution indices applied were contradictory, with particular cases presenting critical results.

Keywords: *pollution, estuary, heavy metals, sediment*

INTRODUCTION

Estuaries consist of transitional environments, composed by the mixture of fluvial fresh and marine salty water. Riverine freshwater influx carries nutritional compounds into these ecosystems, providing necessary components to maintain productivity and habitats of estuarine environment (Nixon et al. 2010). As a result, these ecosystems support ecologically and economically important animal species' populations (Wallner-Kersanach et al. 2016).

Compounds originated from fluvial drainage are transported and transformed during their way along the estuarine course (Regnier et al., 2013). The innermost estuarine areas receive a wide range of different materials from continental watershed, which under drastically aquatic physical-chemical gradients, resulted from water mixing, suffers a variety of water/sediment interface transformations (Mosley and Peter, 2019). The main processes that controls sources and deposits character of these materials in the estuary are: advective and diffuse fluxes; physical-chemical reactions (precipitation, adsorption, desorption and flocculation); biological incorporation; and organic matter degradation (Pritchard & Schubel, 1981).

The spatial variability of pollutants in estuarine environments is straightly associated to fluvial/marine water flux balance, resulting in a marked salinity gradient, strongly impacting the estuarine hydrodynamic and influencing the biological and biogeochemical processes (Cloern et al., 2017). The physical-chemical transformations of water and molecules interactions are straightly influenced by salinity, resulting, as an example, in the organic matter mineralization (Telesh et al., 2010). The water column ion concentrations present a fundamental role in chemical processes within the salinity gradient. In this sense, one of the most used way to calculate the balance between gains and losses of these compounds in estuarine environments, allowing the understanding of transformation spots across the mixing zones, is through the correlation of the levels of a chemical species of interest in function of the salinity variation (Brandini et al., 2016).

Lastly, the deposition and potential accumulation of pollutants in subaquatic sediments results from a complex physical and chemical mechanisms of absorption, influenced by the sediment characteristic, like it's composition, structure and properties, as well as on the properties of the contaminant compounds (Ghrefat and Yusuf, 2006). The accumulation might occur through interaction with the solid phase, following the mechanisms of ion exchange and complex formation with humic acids, adsorption by clay and other minerals, iron and manganese hydroxides, (Sountharajah et al., 2015).

Due to rapid global industrialization, significant amounts of pollutants are released into estuaries, either through the river inflow, which can be strongly accumulated and biomagnified along all ecologic compartments (water, sediment, and aquatic food chain), causing serious damages in the local biota community (Jiao et al 2018). Sediment is known as an important deposit for various pollutants in estuarine environment, including heavy metals. After accumulated on the underwater floor, heavy metals potentially

mobilizable fraction can be released from sediments into waterbodies and, consequently, to living organisms depending on the speciation of metals and other factors such as organic matter (Shaheen and Rinklebe2014; Rinklebe and Shaheen2014).

During the last decades, the coastal region of Santos (SE Brazil) has suffered the release of domestic wastes and industrial effluents on the estuarine waters. These impacts are accelerating the contamination by toxic compounds, like metals and hydrocarbons. This region is considered as one of the major examples of coastal degradation in Brazil, in relation to inorganic contaminants loading (Casarini 2010). The present work aimed to evaluate the heavy metal potentially remobilization fraction (PRF) in sediments of Santos Estuarine System (SES) and the estuarine physical-chemical gradient in order to evaluate the contaminant's distribution dynamic and its relationship with characteristics of the environment.

STUDY SITE

The Santos Estuarine System (Figure 1) is a region exposed to many potential pollution sources, once it presents a large industrial park, large population and also has agricultural and livestock activities. Along the history, the main sources of pollution were concentrated in Cubatão industrial park, located in Santos watershed basin. Parallely the region presents irregular dispositions of industrial solid waste, port activities, sewage treatment stations, submarine outfall, in addition to discharges clandestine domestic sewage and sanitary landfills. Santos Estuarine System also has areas where contaminated sediments from dredging estuary rivers occur (Figure 1). The Port of Santos complex represents the largest port in Latin America, with several terminals for product shipments.

On the other hand, the region comprises the main tourist coastal area of São Paulo State; its metropolitan region encompasses nine municipalities, with Santos and São Vicente being the most heavily populated (Muto et al., 2014). The main beaches in the cities of São Vicente and Santos are important tourism spots during the summer (Braga et al., 2000). Marine and estuarine fisheries are another important economic activity existing in the area. Due to its economic and ecological importance, and environmental pollution existence, Santos Bay has been intensely studied (Hortellani et al., 2008).

MATERIALS AND METHODS

Sampling was carried out in September of 2019. The sampling strategy (Fig. 1) consisted of 20 stations characterizing the three of the main contributors' rivers (Paçaguera, Perequê and Cubatão) in the watershed and the Santos canal. The salinity data analyzed in the present article were acquired during a field campaign

that happened during September 2019. Salinity was evaluated with a multiparameter Horiba U10 probe (Figure 1). Physico-chemical measurements were made at surface and bottom water depth, during the ebb and flow tides.

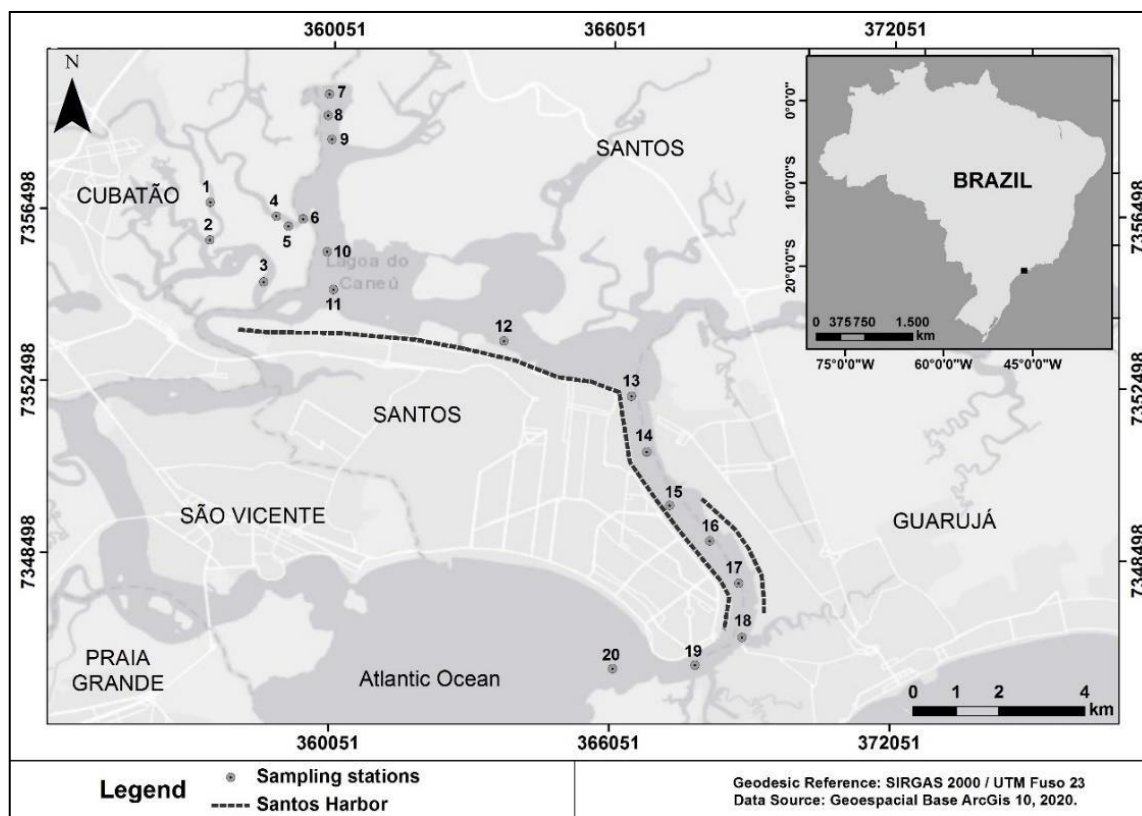


Figure 1. Santos estuarine complex and sampling stations

Additionally, data from past monitoring were used to increase the accuracy of the physical diagnosis of the waters of the environment under study. Two other data groups were used, corresponding to January and March months, in the same spots considered in the present study sampling. Subsequently, the averages of the 3 data groups were compared with the heavy metal's concentrations and other geochemical parameters.

Sediment samples were collected at each site using a Van Veen grab to determine the sediment grainsize, Total Organic Carbon (TOC) levels, Total Phosphorus content, Calcium content and Metals (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn and Fe) and As. After sampling, sediment samples were properly stored in a cooler boxes.

The sediment grainsize was measured by wet sieving and pipette analysis as described by Hsieh (1995). The samples were transferred to the laboratory and frozen ($\sim -20^{\circ}\text{C}$) until analysis. Freeze-dried sediment samples were first heated at a relatively low temperature (60°C), after 2-3 treatments with 2 N HCl to remove inorganic carbon. TOC concentrations were determined using a Perkin Elmer Series II CHNS/O

analyzer, Model 2400. Total Phosphorus was obtained after the sample ignition at 550 °C during 12 hours. Ashes were digested by HCl 1.0 M under stirring.

Heavy metal samples were placed into acid-washed plastic bags and transported to the laboratory where they were wet-sieved and fractions <0.063mm analyzed for geochemical parameters. The digestion method to extract heavy metals was based on the USEPA Method 3051A (USEPA, 1992; CEM, 1994). Each sample was extracted with concentrated nitric acid and concentrated hydrochloric acid, using microwave heating with a suitable laboratory microwave unit. The sample and acid(s) are placed in a fluorocarbon polymer (such as PFA or TFM). The vessel was sealed and heated in the microwave. After cooling, the vessel contents were centrifuged and then diluted to volume and analyzed. The heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn and Fe) concentrations of the solutions were measured by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, Perkin Elmer Optima, 2000DV), and Cd and Hg were measured by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, Thermo Fisher Scientific X series 2)

For quality control, reagent blanks, standard reference materials (GBW07333), and sample replicates were inserted in the analysis. All reagents were ultrapure and glassware/plastic ware/filters cleaned according to the method of Harrison and Laxen (1980). The recovery rates for the heavy metals in the GBW07333 standard were higher than 82%. Mean recoveries were as follows: Pb, 92.0%; Cu, 95%; Co, 85%; Cd, 82%, As, 78%, Cr, 89.0%; Ni, 85%; Zn, 84%; Mn, 85% and Fe, 92%. The detection limits of the method are respectively: As, 1mg.Kg⁻¹; Cd, 0.1mg. Kg⁻¹; Pb, 0.4mg.Kg⁻¹; Cu, 0.1mg.Kg⁻¹; Cr, 0.1mg.Kg⁻¹; Hg, 0.02mg.Kg⁻¹; Ni, 0.4mg.Kg⁻¹ and Zn, 0.4mg.Kg⁻¹.

To evaluate the sediment contamination and potential ecotoxicological effects associated with the observed concentration of contaminants, three sets of SQGs developed for marine and estuarine ecosystems (Persaud et al. 1993, CCME, 2002; MacDonald et al. 2000; NOAA, 2012) were applied in this study to assess the ecotoxicological potential of heavy metal concentrations in sediments (a) the effect range—low (ERL)/effect range—median (ERM); and (b) the threshold effect level (TEL)/probable effect level (PEL) values; and the Guidelines for Metals in sediments (LEL/SEL) for metals not included in the other indexes (Mn) (Figures 6 and 7). In parallel, the residual metal phase of other references was suppressed for purposes of comparison with the results obtained in the present study.

Normality of the data was tested with the Shapiro-Wilk test prior to analysis. Spearman's correlation analysis was used to evaluate the relativity between heavy metals elements. Principal component analysis (PCA) was used to reduce the dimension of data and extract highly correlated heavy metal elements into independent factors. Multivariate analysis was carried out using the software Past v.3.

Finally, the assessment of sediment elements enrichment was carried out through the calculation of some environmental index. The contamination factor (*CF*), a single index, is considered to be a simple and

effective tool in monitoring the heavy metal contamination (Hakanson et al., 1980). CF was calculated using the following equation:

$$CF_i = C_i/B_i$$

Where C_i and B_i are the measured concentration and the background value of metal i , respectively, based on Turekian and Wedepohl (1961) values. CF_i is a contamination factor of heavy metal in the sediments. The contamination factor distinguishes four classes of quality for sediments as given in Table 1 (Hakanson, 1980).

Table 1. The classes of contamination factor (CF) and potential ecological risk.

CF	Contamination Degree
$CF_i < 1$	Low
$1 \leq CF_i < 3$	Moderate
$3 \leq CF_i < 6$	Considerable
$CF_i \geq 6$	Very high

The Geoaccumulation Index (I_{geo}) was originally used in bottom sediments by Muller (1969) enabling the contamination assessment by comparing the current levels of metal concentrations and the original preindustrial concentrations in the soils. This index is computed by the following equation:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

where:

C_n = Measured concentration of the element in the tested sediment, and;

B_n = Geochemical background value of the element in fossil argillaceous sediment.

The present work considered the values reached by Rudnick & Gao (2003). The constant 1.5 is introduced to minimize the effect of possible variations in the background values that may be attributed to lithologic variations in the sediments. The following interpretation for the I_{geo} is given (Muller, 1969 *apud* Fonseca et al., 2014):

Table 2. Enrichment Factors (EF) results interpretation (Birch and Olmos,2008)

Geoaccumulation Index (I_{geo})	Classification
< 0	practically unpolluted
$0 < I_{geo} < 1$	unpolluted to moderated polluted
$1 < I_{geo} < 2$	moderately polluted
$2 < I_{geo} < 3$	moderately to strongly polluted
$3 < I_{geo} < 4$	strongly polluted
$4 < I_{geo} < 5$	strongly to extremely polluted
> 5	extremely polluted

In this study, we used the I_{geo} index using grain fraction < 0.063 mm according to González-Macías et al. (2006).

Lastly, the enrichment factor (EF) was applied to evaluate the level of pollutants and the potential anthropogenic impact in sediments of Santos Estuarine System. To verify anomalous metal levels and to access abundance of metals, geochemical normalization of the trace metals data to a conservative element (Fe) was used. According to Ergin et al (1991), the metal enrichment factor (EF) is defined as follows:

$$Enrichment\ Factor\ (EF) = \frac{C(sample)/Fe(sample)}{C(crust)/Fe(crust)}$$

Where:

- $C_{(sample)}$ = trace element concentration in the sample;
- $C_{(crust)}$ = trace element concentration in the continental crust;
- $Fe_{(sample)}$ = Fe content in the sample;
- $Fe_{(crust)}$ = Fe content in the continental crust (Taylor and McLennan, 1998).

In the present study, the background concentrations of metals for EF calculation were taken again from the average shale (Turekian and Wedepohl, 1961) to quantify the extent and degree of metal pollution. EF values were interpreted as the levels of trace metal pollution as suggested by where:

Table 3. Enrichment Factors (EF) results interpretation (Birch and Olmos,2008)

Enrichment Factor	Classification
< 1	no enrichment
< 3,	is minor
3 – 5	is moderate
5 – 10	is moderately severe
10 – 25	is severe
25 – 50	is very severe
> 50	is extremely severe

RESULTS AND DISCUSSION

Metal stability in the sediments is resulted of bottom materials capacity to bind or release metallic elements. The contaminant retaining process is determined by soil/sediment physical-chemical conditions summed to ligand matrixes content (such as organic matter, oxide, sulfides, carbonates and clay or silt minerals) (Zhang et al., 2014). These properties govern metal sorption/precipitation processes, also impacting bioavailability and potential toxicity (Du Laing et al., 2008). The effects of salinity on metal mobility have been studied extensively in upland soils and estuarine surface waters (e.g. for the Scheldt estuary by Van Eck, 1999 and Gerringa et al., 2001). However, studies of the effects of changing salinity on metal fate in intertidal sediments have been scarce. The salinity gradient is one of the main properties of any estuarine

environment (Telesh and Khlebovich, 2010). Most of time, the salinity decreases from the ocean toward the head of the estuary due to freshwater discharge. Regarding to heavy metal mobility, the increase of salinity is proportional to the major cation's levels (e.g., Na, K, Ca, Mg) enhancement. These, in turn, compete for the sorption sites with metallic elements, improving the mobility of trace metals (Zhang et al., 2014). In the present study the salinity increases seaward, being significantly minor in Cubatão river (Figure 2), where the riverine flux looks to be more intense. Garcia et al. (2014) confirmed this fact. The authors obtained results as low as in the present study. The water column saline stratification, on the other hand, became clear at all sampling stations, suggesting the influence of the sea water along the whole SES.

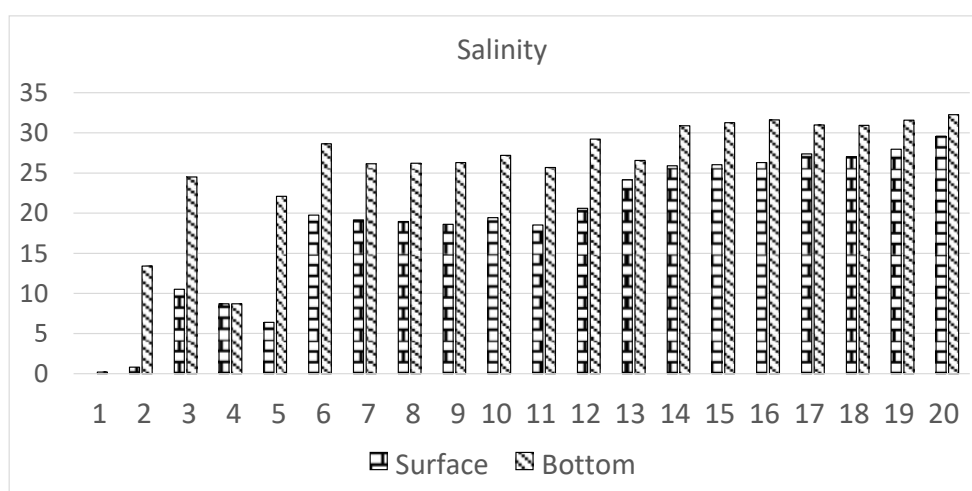


Figure 2. Salinity variation along Santos Estuarine System

The accumulation and distribution of trace elements is greatly influenced by different physical and chemical characteristics of the sediment, such as grain size (particularly the content of fine fraction) (Maslennikova et al., 2012), the content of organic carbon (Zhang et al., 2014), carbonates and other parameters (Rzetala et al., 2019). Particles texture of estuarine sediments, in its turn, are determined by many factors, including source area composition, climatology, water flux and redox conditions in the depositional ecosystem (Dickhudt et al. 2011). Many studies have studied grain size properties in order to evaluate sources and hydrodynamic conditions of marine sediments (Carranza-Edwards et al. 2005). In other words, grainsize variation is function of the availability of different characteristics of particles and the forces involved in the physical distribution dynamic, in the area where particles were deposited (Mansour et al., 2013). The results obtained in the present study are presented in Figure 3.

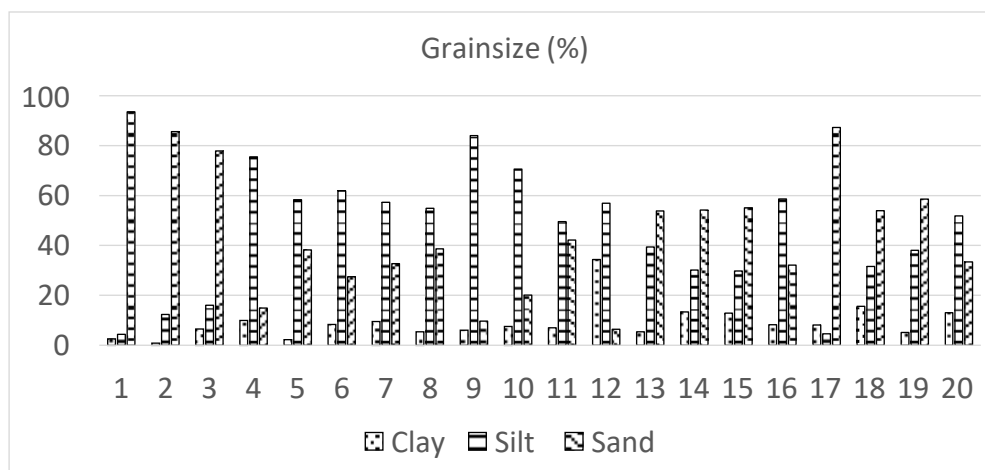


Figure 3. Grain Size percentages levels obtained in the present study

The surface sediment fractions in the studied area vary from very fine silt to very coarse sand through the estuarine system. The values in the interior sampling stations showed coarse grains, suggesting a more intense hydrodynamics, mainly in the Cubatão and Perequê rivers (Sampling stations 1, 2, 3 and 4). The same rivers were studied by Borrelly et al. (2018), confirming local coarser grain size. Sometimes, the change of mean grain size may reflect different erosions and accretions, as well as the influence of shell fragments (El Nemr et al., 2013). In the present study, on the other hand, the results suggested higher river flux intensity, since, the low concentrations of calcium in this area inhibit the existence of biogenic material (Figure 3). The statistical analysis confirmed this statement, since the Ca concentrations did not show inverse correlation with fine particle size fraction (Table 6).

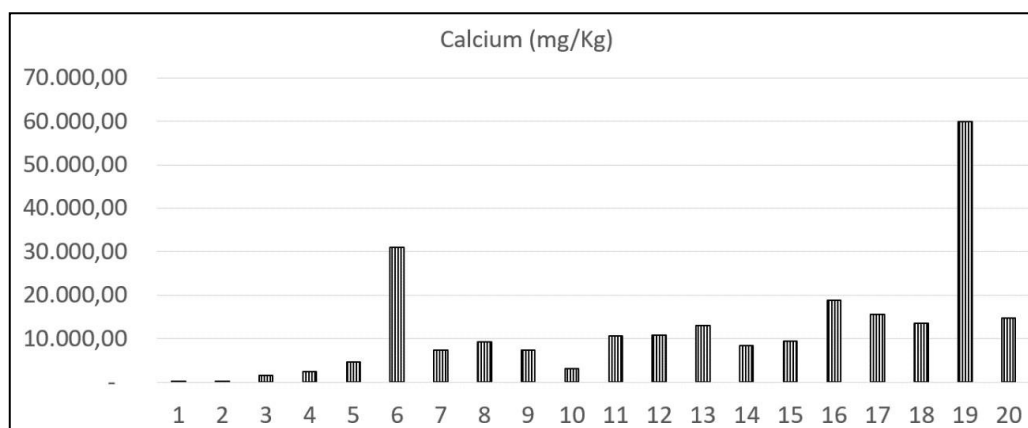


Figure 3. Calcium levels obtained in the present study

Although various researches focused the dynamics of sedimentary organic matters in estuaries, it is still subject to debate (Krishna et al., 2013). Estuarine bottom organic matter deposits present both terrestrial and marine origins. So, its composition can vary drastically depending on the sources and fate (Graham et al., 2001; Lamb et al., 2006). Also, the supply of anthropogenic discharges can contribute significantly to

the organic matter concentrations in intertidal sediments (Rumolo et al., 2011; Pradhan et al., 2014). Usually, it is constituted of lightweight compounds.

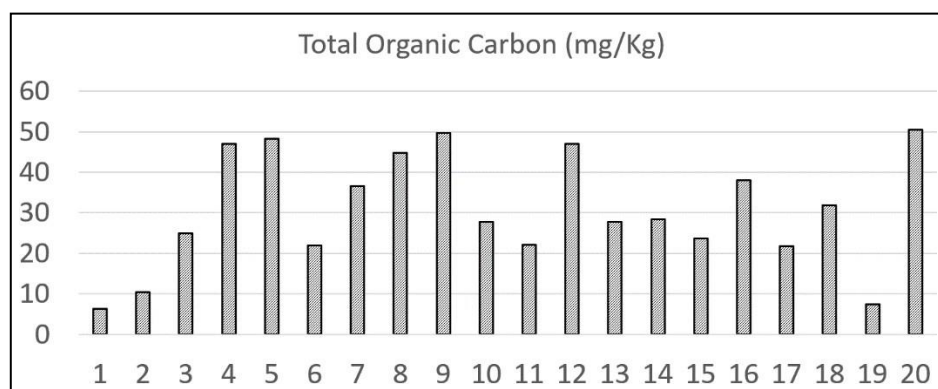


Figure 4. Obtained Total Organic Carbon levels

Decantation of these matrixes goes under the rules as those of fine particles, which both accumulate in low currents zones (Dalia et al., 2014). Total organic carbon of studied area ranges between 6.2mg/Kg at Cubatão River and 50.5mg/Kg in the Santos canal mouth. The low values recorded in some sampling stations, may indicate that the oxidizing conditions is dominance due to strong currents and resulting low sedimentation rates besides permanent sediment reworking (El Nemr et al., 2013).

Table 4. Total Organic Carbon sediment content along Brazilian coast

Author	Study Site	Total Organic Carbon Content (%)
Present Study	Santos Bay, Brazil	6.2 – 50.5
Delgado et al., 2020	Harbor area São Marco Bay, Brazil	0.54–0.91
Ribeiro et al., 2008	Guanabara Bay, Brazil	0.82–10.60
Martins et al., 2018	NE Sector of Guanabara Bay, Brazil	1.0–6.1
Vilela et al., 2003	Guanabara Bay, Brazil	0.05–6.13
Rodrigues et al., 2017	Sepetiba Bay, Brazil	0.06–4.79
Costa et al., 2011	Todos os Santos Bay, Brazil	0.95–2.7
Venturini et al., 2004	Todos os Santos Bay, Brazil	0.12–3.5
Burone et al., 2003	Ubatuba Bay, Brazil	0.10–2.86
Alexandre et al., 2006	Babitonga Bay, Brazil	0.67–4.64

Along the last decades, global environments are intensively impacted by high anthropogenic nutrient inputs especially nitrogen (N) and phosphorus (P) (Childers et al., 2011; Lu and Tian, 2017), mainly due to the artificial enrichment of the plantations. Even the most positive future scenarios indicate to an overall increased use of fertilizers worldwide (Van Vuuren et al., 2010). Additionally, Yan et al. (2016) highlighted the fact that P seems to accumulate faster than N in aquatic systems, which means that even reduced P loads can still increase the P background within systems. The results of phosphorus are presented in Figure 4. The TP ranged from 142.9mg/Kg, at sampling station 2 and 2632.5mg/Kg at sampling station 8.

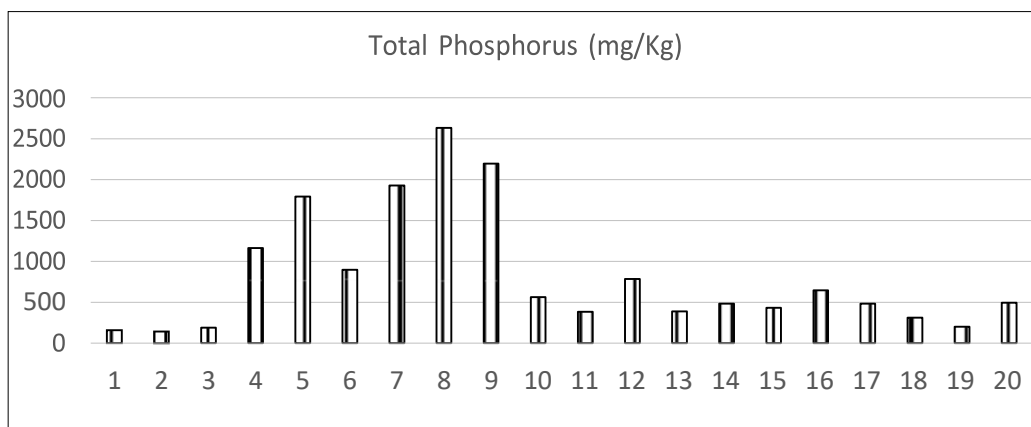


Figure 5. Obtained Total Phosphorus content

Distributions of metals in sediments can provide evidence of human activities and their effects on ecosystems and aid in assessing the risks associated with discharged human waste (Luo et al., 2010). The levels of the studied heavy metals detected in the surface sediments of the Santos Estuarine System are presented in Table 5.

Normally, most of the iron in the environment is associated with the carbonate fraction, probably sorbed on the surface of the particles or more likely substitutes Ca in the calcite crystals (De Baar and De Jong, 2000). Additionally, Wang et al. (2019) expose the influence of organic matter on the complexation of this metal. In the present study, iron was detected in an amount that fluctuated between 6034.80 and 28039.30mg/Kg. According to the statistical analysis there is no determinant straight relation between iron and the carbonate fraction (Table 6) in the studied area. Still, the influence exerted by organic matter was proven by the high correlation reached in the Spearman test. (Table 6).

Present in all living organisms, manganese is an essential element being a cofactor required for some enzymatic reactions (Sivaperumal et al., 2007). High levels of exposure, on the other hand, can cause often-fatal manganese pneumonia (ATSDR, 2000). The manganese concentrations in sediments of the studied stations ranges between 63.064 mg/Kg, in the estuarine Cubatão sampling station and 879.567mg/Kg in the outermost sampling station in Santos Bay (Table 5). The concentration levels of Mn in some collected sediment samples were above LEL, lowest effect level (Persaud et al., 1993) (Figure 4). The highest values were obtained at the most external points in Santos bay and may be associated with port activities. Other authors confirmed anomalous Mn values in environments potentially impacted by ports (Jahan and Strezov, 2019). With respect to environmental factors, Mn concentrations were shown to be closely linked to both salinity and the geochemical characteristics of the sediment (organic matter content and fine grain size) (Table 6). Zhao et al. (2013), on the other hand, suggested the chemical content of the sediment of Yangtze Estuary as the only influencer of Mn geochemistry. In the same way, Beck et al. (2010) highlighted the importance of organic matter in the Mn sediment retention process.

Zinc presents a basic role for enzyme and protein productions in the living organisms (Vallee, 1978), promoting a detoxifying effect against both cadmium and lead (Calabrese et al., 1985). Additionally, this element is widely distributed in nature (Irwin et al., 1997). It is repeatedly recorded in industrial and mining disposal waste (Cameron, 1992; Mulligan et al., 2001). In the present study, the concentrations of zinc recorded values between 11.2 and 181.6mg/Kg. The average concentration of Zn in the present study was lower than the effect range medium (ERM), the effect range low (ERL), threshold effect level (TEL), probable effect level (PEL) (NOAA, 2012; CCME, 2002, Mac Donald et al., 2000; Persaud et al., 1993) (Table 4). Only the sampling station 7 presented higher concentration (Figure 4), which may be related to the proximity of the source of this metal. With regard to statistical analysis, once again both the content of organic matter and the percentage of fines were directly related to the levels of metals found in the samples (Table 6).

In the same way as Zn, Co presents an essential role for living organisms (Underwood, 1977). In estuaries, sediment may release Co to the dissolved fraction due to desorption of metals by salinity variations (Kraepiel et al., 1997). An increasing number of researches have demonstrated that Co sediment flux dynamic and sewage inputs could also affect Co distributions during estuarine mixing (Martino et al., 2002; Tovar-Sánchez et al., 2004; Audry et al., 2006; Santos-Echeandia et al., 2009). Additionally, it has been suggested that resuspension of metal-enriched, fine bed sediment may be a significant agency for Co remobilization during estuarine mixing (Chiffolleau et al., 1994; Martino et al., 2002). Thus, the potential for the desorption of Co which is attributable to riverine suspended particulate matter is not totally comprised. Sediments sampled in Santos bay recorded low Co concentrations, varying between 1.48 and 7.56mg/Kg (Figure 4). Regarding to the Co variation dynamic, statistical analysis suggested straight relation between this metal and sediment features like fine grained size percentages and organic matter levels. Salinity variation, on the other hand, didn't demonstrate any relation (Table 6).

More than 90% of the arsenic in marine environment can be accumulated in suspended particulate matter and sediment via several sources like atmospheric deposition, discharge of liquid effluents, terrestrial runoff, and leachate from numerous urban, industrial, and agricultural activities. According to Karageorgis et al. (2002), such accumulation can be greater in enclosed and semi-enclosed water bodies, where exchange of water with the adjacent sea is restricted. In the present study, As concentrations varied between 2.22 and 14.29mg/Kg. In most sampling stations, As presented concentrations higher than the effect range low (ERL) and the threshold effect level (TEL) (NOAA, 2012; CCME, 2002) (Figure 7). Additionally, in comparison with the literature, despite the scarce studies available on this metal with the same extraction methodology, the values obtained demonstrate expressive values. Finally, the statistical results reinforced the importance of sediment matrixes in the As distribution in the SES (Table 6).

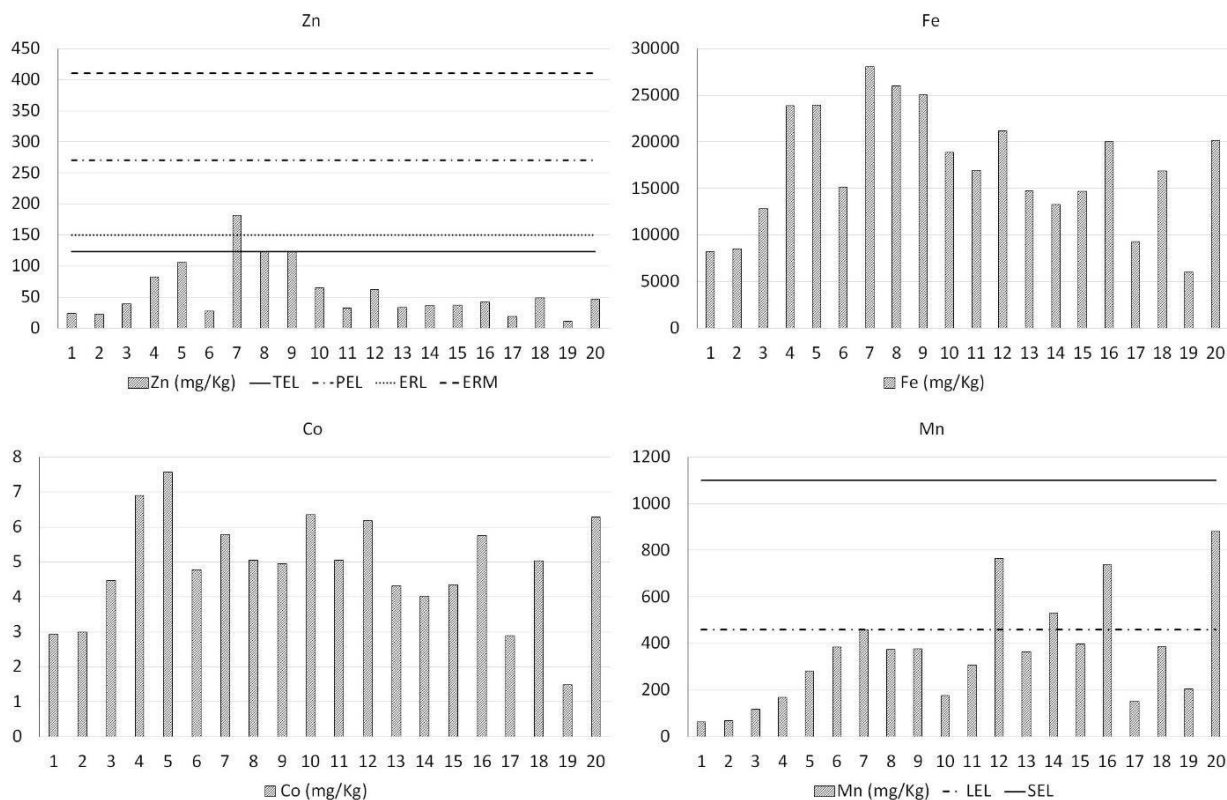


Figure 6. Heavy metals concentrations recorded in the present study (Zn, Fe, Co and Mn)

Similar to other cited metals, Cu is necessary in the living organism's physiology once it participates in the synthesis of hemoglobin (Liu et al., 2017). Additionally, it represents an important constituent of several enzymes (Underwood, 1977). However, high assimilation rates of Cu can result in adverse health problems (Gorellet al., 1997). Copper levels varied from 2.6 and 21.3mg/Kg (Figure 3). The concentration levels of copper in all studied stations were below ERL which means that biological effects are rarely observed. It is also lower than Threshold effect level (TEL) (CCME, 2002) and PEL, probable effect level (CCME, 2002) (Figure 7). If compared to the values available in the literature, the present study did not present Cu values as large as the Guanabara Bay and the Rodrigo de Freitas Lagoon, both environments located in Brazil (Table 5). Even so, the values were significant in relation to other points around the world. Finally, once again factors such as particle size and organic matter content were found to be decisive in the distribution of Cu in Santos bay (Table 6)

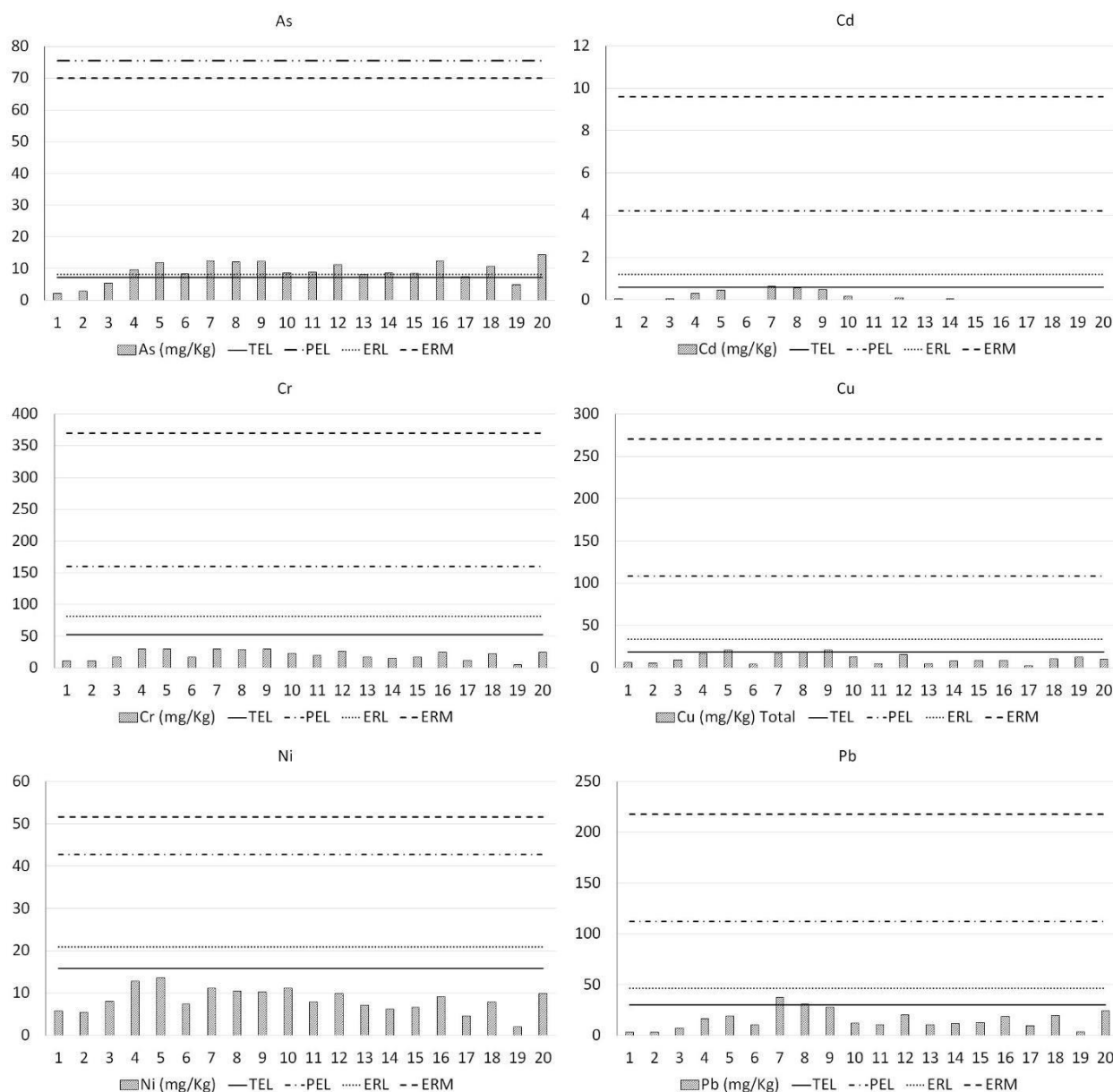


Figure 7. Heavy metals concentrations recorded in the present study

Among the different metals evaluated in the present research, cadmium, lead, nickel and chromium are considered as toxic (EC, 2001; USFDA, 1993). The use of Cd in batteries, pigments, plating, and stabilizers ensures the continuing demand for Cd in the market which are possible sources for its environmental occurrence (Lin et al., 2013). In the present study, the Cd concentrations showed to be low. The Cd concentrations in the sediments of studied area may be attributed to the terrigenous source. The concentration level of cadmium in all collected sediment samples is below ERL indicating that biological effects are rarely observed. It is also lower than Threshold effect level (TEL) (CCME, 2002); probable effect level (PEL) (CCME, 2002) (Table 4). Although low, when compared to other studies, Cd concentrations were influenced by the same factors as other metals in the present study. According to Laing

et al. (2008), salinity enhances Cd mobility. In the present study, this affirmation didn't confirm, since the correlation values between both parameters showed an inverse correlation (Table 6).

Chromium is generally produced by industrial processes, including chrome plating, dye and pigment manufacture, leather tanning, and wood preserving (Lin et al., 2013). In the current study, chromium was recorded in all the studied samples and ranged between 5.14 and 30.06mg/Kg. All the collected samples showed Cr concentrations below ERL. Also, in relation to the other references available in the literature, the values obtained in the present study were relatively low.

Lead occurs naturally from the decomposition of parent rocks and may accumulate from anthropogenic sources, including traffic exhaust, lead-zinc smelters, dumps and other sites receiving industrial and household lead, e.g., paints and batteries (Cameron, 1992). Adsorption on organic matter and clay minerals effectively removed Lead from the water column to the sediment (Irwin et al. (1997). The Pb concentrations of the marine sediments in the studied stations range between 3.61 and 37.53mg/Kg. Lead concentrations in all sediment samples were below ERL value where biological effects are rarely observed. It is also lower than ERM, TEL and PEL; (Table 5) (Figure 7). Similar to other metals, its distribution was directly related to particle size and organic matter content (Table 6).

The essential function of nickel, in enzymes such as urease and hydrogenase, in most plants and some microorganisms is well-known. On the other hand, nickel is a carcinogenic metal and overexposure to it can cause heart and liver damage, decreased body weight and skin irritation (Homady et al., 2002). The nickel levels in studied samples showed a wide variation where the highest concentration was detected inside the estuarine area; while the lowest was observed at Santos canal mouth. Nickel concentrations in all studied samples were below ERL values as well as other indexes (figure 5).

Table 5. Potentially Remobilizable Fraction results available in the literature

	As (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
Present Study min-max (mean)	2.23 - 14.30 (9.07)	N.D. - 0.63 (0.14)	5.15 - 30.06 (20.52)	2.60 - 21.30 (11.14)	63.06 - 879.56 (360.00)	2.00 - 13.60 (8.39)	3.16 - 37.53 (15.55)	11.20 - 181.60 (58.40)	6034.80 - 28039.30 (17188.43)	1.92 - 7.56 (4.85)
Guanabara Bay, Brazil¹	-	-	86.6 – 234.6	45.3 - 123	301.6 - 821	28.2 – 44.2	51.7 – 101.8	200.8 – 424.9	25451.0 – 45379.0	-
Rodrigo de Freitas Lagoon, Brazil²	-	-	7.0 – 40.0	9.5 – 51.0	26.0 – 224.5	8.5 – 29.0	N.D. – 45.0	27.0 – 438.0	3050.0 – 24415.0	-
Lagos Lagoon, Nigeria³	-	18.51	33.55	-	-	14.3	44.3	137.85	-	-
Pearl River Estuary, China⁴	-	-	-	16,92	-	9.54	-	48.91	-	7.96
Hugli River Estuary, India⁵	22.16	9.74	210.0	212.5	339.9	56.4	121.5	345.4	8232.8	7.14
Al Shabab Lagoon, Saudi Arabia⁶	-	59.6	-	74.6	-	-	67,2	64,5	-	-
Bestari Jaya, Malaysia⁷	0.10 – 0.22	-	12.53 – 31.97	3.7 – 14.29	-	-	11.81 – 15,0	17.59 – 62.80	-	-
Kolkata wetlands, India⁸	-	-	65.98	13.69	77,58	7.8	14.14	59.26	4031.41	-

1 – Fonseca E.M. et al. (2009); 2 - Fonseca E.M. et al. (2014); 3 - Ladigbolu et al. (2014); 4 – Li et al. (2000); 5 – Sarkar et al. (2014); 6 – Turki A.J. (2007); 7 – Ashraf et al. (2012); 8 – Kumar et al., 2011

Table 6. Correlation of Spearman Classification (R) between metals, fine grains and geochemical variables. Significant correlations for p <0.05 were marked.

	Fe	Cu	Ni	Zn	Ca	Cd	Pb	Cr	Mn	Co	As	FGS	BWS	SWS	TOC	P
Fe																
Cu	0,70															
Ni	0,91	0,76														
Zn	0,92	0,83	0,92													
Ca	-0,07	-0,29	-0,29	-0,29												
Cd	0,67	0,77	0,73	0,79	-0,55											
Pb	0,91	0,70	0,75	0,89	0,10	0,55										
Cr	0,98	0,75	0,93	0,93	-0,12	0,65	0,89									
Mn	0,48	0,17	0,24	0,37	0,53	-0,01	0,69	0,44								
Co	0,83	0,61	0,92	0,78	-0,14	0,48	0,68	0,87	0,35							
As	0,90	0,59	0,76	0,80	0,17	0,43	0,94	0,88	0,71	0,76						
FGS	0,80	0,55	0,75	0,68	0,12	0,45	0,67	0,77	0,50	0,77	0,72					
BWS	-0,09	-0,15	-0,30	-0,13	0,75	-0,45	0,22	-0,10	0,62	-0,23	0,20	-0,01				
SWS	-0,06	-0,11	-0,28	-0,12	0,81	-0,41	0,26	-0,08	0,56	-0,20	0,24	-0,04	0,92			
TOC	0,85	0,70	0,80	0,83	-0,03	0,52	0,87	0,88	0,56	0,76	0,88	0,71	0,15	0,13		
P	0,88	0,60	0,75	0,76	0,08	0,66	0,78	0,83	0,42	0,63	0,75	0,76	-0,02	0,02	0,71	

FGS -Fine Grain Size

BWS - Bottom Water Salinity

SWS - Surface Water Salinity

TOC - Total Organic Carbon

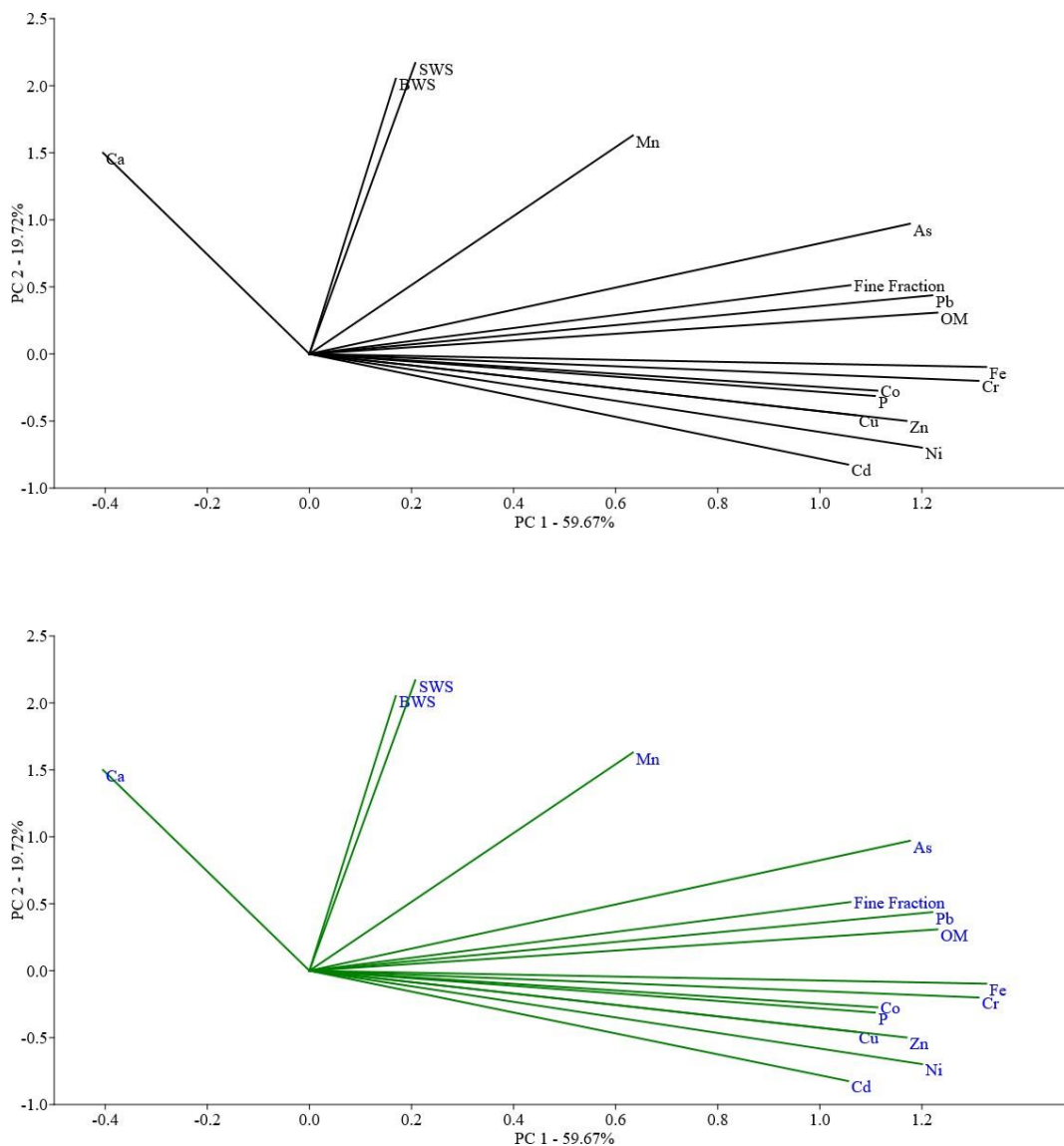


Figure 8: Principal component analysis (PCA) considering all metallic elements and geochemical parameters evaluated in this study in the Santos estuary.

The principal component analysis (Figure 8) resulted in a total variance of 70.39%, with 59.67% related to main component 1 and 19.72% for component 2 (vertical axis). The interaction involving metals and the fine fraction and the organic content in the sediment confirmed, as exposed before, to be strongly related and explains more than half of the variation in the data set.

Contamination indexes are globally used as a powerful approach for the understanding of the degree of pollution. Moreover, they can have a fundamental importance in the assessment of sediment quality and the prediction of future ecosystem sustainability (Kowalska et al., 2018). To understand the current

status of the environment and the heavy metal contamination with respect to the natural environment Contamination Factor (CF) (Figure 9), Geoaccumulation index (I_{geo}) (Figure 10) and Enrichment Factor (EF) (Figure 11) were applied.

According to the Contamination Factor (CF), the collection stations 5, 7, 8 and 9 presented moderate levels of Cd (Figure 8). The other metals presented low levels of contamination at all points along the studied estuarine system.

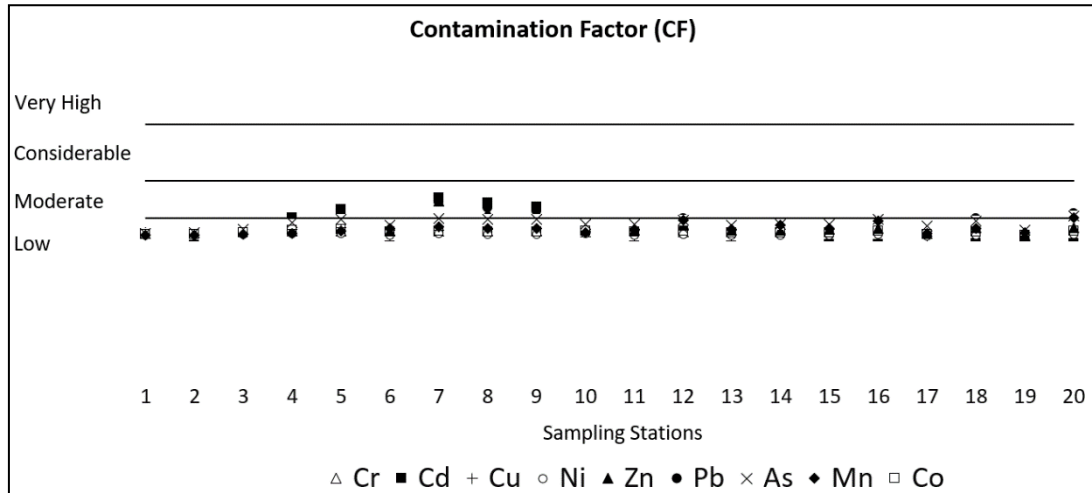


Figure 9. Contaminant Factor recorded in the present study

Regarding the Geoaccumulation Index (I_{geo}), Mn was classified as highly polluted in all sampling stations (Figure 9). Then, Zn could be classified as Moderately polluted, mainly in the innermost points of the bay. The other metals were classified as "practically unpolluted" or "unpolluted".

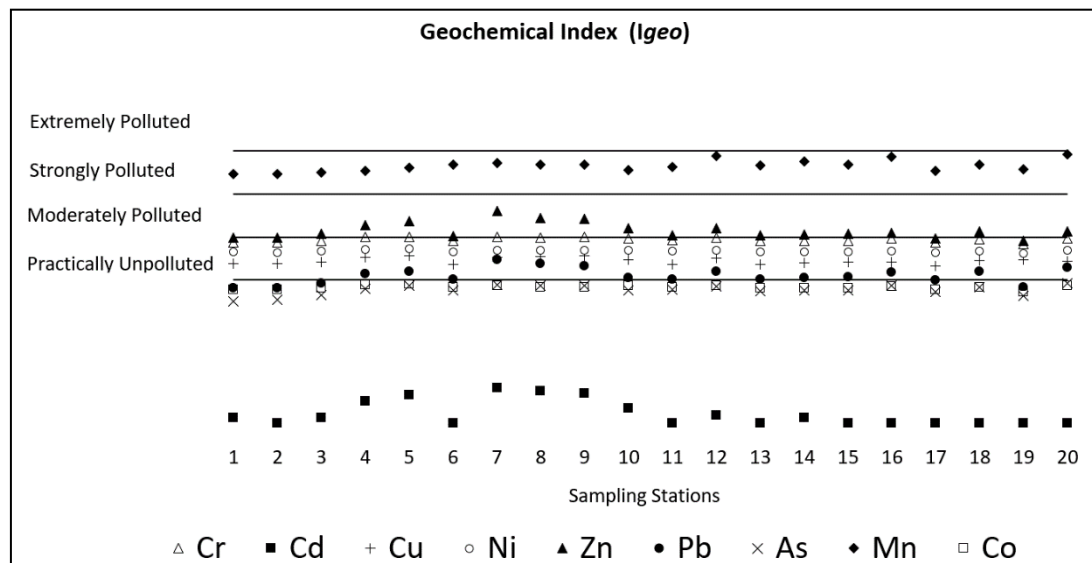


Figure 10. Geochemical Index recorded in the present study

Finally, according to the Enrichment Factor (Figure 10), Cd once again stood out, presenting itself as moderately enriched in the innermost points of the bay. This was followed by As and Pb, both classified as less enriched.

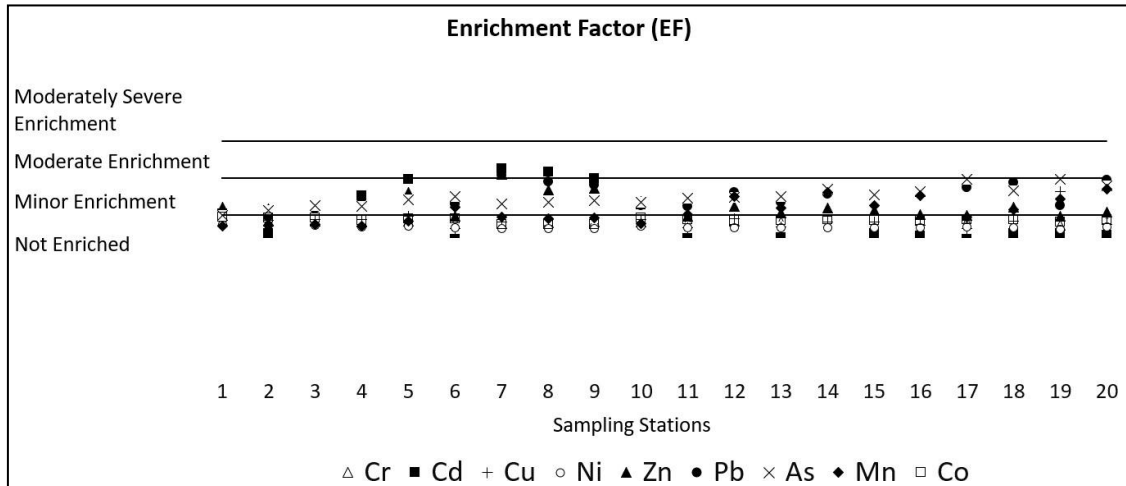


Figure 11. Enrichment Factor recorded in the present study

CONCLUSION

The present study presented an extremely heterogeneous particle size between the studied collection points, varying mainly between silt and sand. Most of the levels of heavy metals obtained in the present study did not present critical values. The only exception was arsenic, which reached levels higher than TEL. Based on the results of the statistical analysis applied in the present study, the influence of organic matter and granulometry on the dynamics of heavy metal deposition is clear. The values between these binding matrices and metals were mostly significant. Bottom water salinity, on the other hand, had no apparent influence on the distribution of metals. Finally, the various pollution indices applied were contradictory, with particular cases presenting critical results.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by SNP (Secretaria Nacional de Portos). The authors are as well thankful for the Geology Department/LAGEMAR at UFF (Universidade Federal Fluminense) for the infrastructure and administrative support.

REFERENCES

- Alexander CS. Cobalt-beer cardiomyopathy. A clinical and pathologic study of twenty-eight cases. *Am J Med.* 1972;53:395-417.
- Alexandre MR, Huang Y, Madureira L A S. 2006. Avaliação De Compostos Orgânicos Em Sedimentos Superficiais Da Baía De Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochim Bras* 20(2): 208-218.
- Ashraf M. A., Maah M. J., Yusoff I. 2012. Speciation of heavy metals in the sediments of former tin mining catchment. *Iranian Journal of Science & Technology.* A2: 163-180
- ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Manganese. September. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.html
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2264e2282.
- Beck, A., Cochran, J., Sañudo-Wilhelmy, S. (2010). The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Marine Chemistry.* 121. 145-156.
- Beltagy, A. I., 1984. Elemental geochemistry of some recent marine sediments from north Red Sea. *Bull. Inst. Oceanogr and Fish., ARE,* 10: 1-12
- Borrelly, Suieli & Garcia, Vanessa & Borrelly, Thales & Favaro, Deborah. (2018). Metals, trace elements and ecotoxicity in sediments of the Cubatão River, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination.* 13. 49-61. 10.5132/eec.2018.02.07.
- Braga, E. S., Bonetti, C. V. D. H., Burone, L., Bonetti Filho, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System-Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 40, n.2, p.165-173, 2000.
- Brandini N., Rodrigues A. P. de C., Abreu I. M., Cotovicz Junior L. C., Knoppers B. A., Machado, W. Nutrient behavior in a highly-eutrophicated tropical estuarine system. *Acta Limnol. Bras.* vol.28 Rio Claro 2016 Epub Nov 03, 2016
- Burone L, Muniz P, Pires-Vanin AMS and Rodrigues M. 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). *An Acad Bras Ciênc* 75(1): 77-90.
- Calabrese EJ, Canada AT, and Sacco C. 1985. Trace elements and public health. *Annual Review of Public Health,* 6: 131- 146.
- Cameron, R. E. (1992). Guide to site and soil description for hazardous waste site characterization, vol 1: metals. Washington, DC: Environmental Protection Agency EPA/600/4-91/029
- Carranza-Edwards A, Rosales-Hoz L, Urrutia-Fucugauchi J, SandovalFortanel A, Morales de la Garza E, Lozano Santa Cruz R (2005) Geochemical distribution pattern of sediments in an active continental shelf in Southern Mexico. *ContShelf Res* 25:521–537

- Casarini, L.M.; Henriques, M.B.; Graça-Lopes, R.; Souza, M.R. de. Chemical and bacteriological evaluation of the water and mussels from Santos bay, São Paulo, Brazil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.69, p.297-303, 2010.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables, Updated. In: *Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg
- Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47, 145e158.
- Childers DL, Corman J, Edwards M & Elser JJ (2011). Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience*, 61: 117-124.
- Childers, D. L., Corman, J., Edwards, M., and Elser, J. J. (2011). Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience* 61, 117–124. doi: 10.1525/bio.2011. 61.2.6
- Cloern J. E., Jassby A. D., Schraga T. S., Nejad E., Martin C. 2017. Ecosystem variability along the estuarine salinity gradient: Examples from long-term study of San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.* 62, 2017, S272–S291
- Costa AB, Novotny EH, Bloise AC, Azevedo ER, Bonagamba TJ, Zucchi MR, Santos VLCS, Azevedo AEG. 2011. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and ¹³C NMR. *Marine Poll Bull* 62 (2011) 1883–1890.
- Dalia M.S. Salem A., Abou-Elmagd F. Morsy M., El Nemr A., El-Sikaily A., Khaled A. (2014). The monitoring and risk assessment of aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Red Sea, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 71. 10.1016/j.ejar.2014.11.003.
- Dancey, C., Reidy, J., 2006, *Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows*. Porto Alegre, Artmed.
- De Baar H.J.W, de & De Jong, Jeroen. (2001). Distributions, sources and sinks of iron in seawater. The biogeochemistry of iron in seawater. Edition: IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Volume 7 Chapter: Distributions, sources and sinks of iron in seawater. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK. Editors: D. Turner, K. Hunter
- Delgado J de F, Lima L da S; Britto E B C C, Almeida M P, Vieira K S, Amorim R M, Baptista Neto J A and Fonseca E M (2020). Evaluation of Metal Pollution in Sediments and Water of Sao Marco Harbor (Maranhão, Brazil). *Oceanogr Fish Open Access J*. Volume 12 , 3
- Dickhudt PJ, Friedrichs CT, Sanford LP (2011) Mud matrix solids fraction and bed erodibility in the York River estuary, USA, and other muddy environments. *Cont Shelf Res* 31:3–13

- Du Laing G, De Vos R., Vandecasteele B., Lesage E., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2008. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77 (2008) 589-602
- E.C. (2001). Commission Regulation No. 466/2001, 08.03.2001. Official Journal of European Communities, L 77/1.
- El Nemr, A., El-Sadaawy, M.M., Khaled, A., Draz, S.O., 2013. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. *Environ. Monit. Assess.* 185, 4571– 4589.
- El Nemr, A., El-Sadaawy, M.M., Khaled, A., Draz, S.O., 2013. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. *Environ. Monit. Assess.* 185, 4571– 4589.
- Fonseca E.M., Baptista Neto J.A., Crapez M.C., McAllister J.J., Fernandez M.A., Bispo M.G. 2009. Bioavailability of Heavy Metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil). *Journal of Coastal Research*. 56, 802-806.
- Fonseca, E. M. Da; Baptista Neto, J. A. ; McAllister, J. J. ; Smith, B. J. ; Crapez, Miriam . Bioavailability Of Pollutants In Bacterial Communities Of Rodrigo De Freitas Lagoon – Rio De Janeiro, Brazil. *Brazilian Journal of Microbiology (Online)*, v. 45, p. 953-962, 2014.
- Fonseca, E.M.; Baptista Neto, J.A. ; Pereira, M.P.S.; Silva, C.G.; Arantes Junior, J.D.. Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System; SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 82, p. 45-54, 2014.
- Ghrefat, H.A. and Yusuf, N. (2006) Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere*, 65(11), 2114–2121.
- González-Macías, C & Schifter, Isaac & Lluch-Cota, Daniel & Mendez, Lia C & Hernández-Vázquez, S. (2006). Distribution, Enrichment and Accumulation of Heavy Metals in Coastal Sediments of Salina Cruz Bay, México. *Environmental monitoring and assessment*. 118. 211-30.
- González-Macías, C, Schifter, Isaac, Lluch-Cota, Daniel, Mendez, Lia C, Hernández-Vázquez, S. (2006). Distribution, Enrichment and Accumulation of Heavy Metals in Coastal Sediments of Salina Cruz Bay, México. *Environmental monitoring and assessment*. 118. 211-30. 10.1007/s10661-006-1492-8.
- Gorell M., Johnson C.C., Rybicki B.A., Peterson E.L., Kortsha G.X., Brown G.G. Occupational exposures to metals as risk factors for Parkinson's disease *Neurology*, 48(1997), pp.650-658
- Graham M., Eaves M., Farmer J., Dobson J., Fallick A. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 52(2001), pp.375-380

- Graham, M., Eaves, M., Farmer, J., Dobson, J., Fallick, A., 2001. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52, 375–380. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0742>.
- Hakanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sediment ecological approach. *Water Res.* 1980, 14, 975–1001.
- Homady, M., Hussein, H., Jiries, A., Mahasneh, A., Al-Nasir, F., Khleifat, K., 2002. Survey of some heavy metals in sediments from vehicular service stations in Jordan and their effects on social aggression in prepubertal male mice. *Environ. Res. A* 89, 43–49.
- Hortellani, M. A.; Sarkis, J. E. S.; Abessa, D. M. S.; Sousa, E. C. P. M., 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente, *Química Nova* 31(1), 10-19.
- Irwin, R.J., Mouwerik, M.V., Stevens, L., Seese, M.D., Basham, W., 1997. Environmental contaminants encyclopedia: zinc entry. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, CO. Available from: <http://www.Nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/zinc.pdf>
- Jahan S. and Strezov V., 2019. Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators. *Scientific Reports* 9:1416.
- Jiao Z, Li H., Song M., Lin Wang, 2018. Ecological risk assessment of heavy metals in water and sediment of the Pearl River Estuary, China. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 394 052055
- Kowalska J. B., Mazurek R., Gasiorek M., Zaleski T. 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environ Geochem Health* (2018) 40:2395–2420
- Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.-M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1421e1436.
- Krishna M., Naidu S., Subbaiah C.V., Sarma V., Reddy N. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of the eastern continental margin of India *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 118 (2013), pp. 1484-1494, 10.1002/2013JG002424
- Krishna, M., Naidu, S., Subbaiah, C.V., Sarma, V., Reddy, N., 2013. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of the eastern continental margin of India. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 118, 1484–1494. <https://doi.org/10.1002/2013JG002424>.
- Kumar B., Shah R., Mukherjee D. 2011. (2011) Geochemical distribution of heavy metals in sediments from sewage fed fish ponds from Kolkata Wetlands, India, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 23:1, 24-32

- Ladigbolu I.A., Appia J., Balogun K.J., Adedeji A.K. 2014. Geochemical fractionation of Heavy metals in the sediment at the point of discharge of Iyalaro stream into Lagos Lagoon. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. Volume 8, Issue 8 Ver. I
- Laing G. Du, De Vos R., Vandecasteele B., Lesage E., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2008. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77 (2008) 589e602
- Lamb L., G.P. Wilson, Leng M.J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material *Earth Sci. Rev.*, 75 (2006), pp. 29-57, 10.1016/j.earscirev.2005.10.003
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth Sci. Rev.* 75, 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>.
- Li X., Shen Z., Wai O.W.H., Li Y. 2000. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemical Speciation and Bioavailability* (2000), 12(1)
- Liu Y., Wang Y., Yan M., Huang J. 2017. Selective Removal of Hemoglobin from Blood Using Hierarchical Copper Shells Anchored to Magnetic Nanoparticles. *BioMed Research International*. Volume 2017, Article ID 7309481, 11 pages
- Long ER, MacDonald DD (1998) Recommended uses of empirically derived sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human Ecol Risk Assess* 4:1019–1039
- Lu, C., and Tian, H. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth Syst. Sci. Data* 9, 181–192. doi: 10.5194/essd-9-181-2017
- Lu, Chaoqun & Tian, Hanqin. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: Shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data*. 9. 181-192. 10.5194/essd-9-181-2017.
- Luo W., Lu Y., Wang T., Hu W., Jiao W., Naile J. E., Khim J. S., Giesy J. P. 2010. Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas, China. *AMBIO* (2010) 39:367–375
- MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39:20-31.
- Mansour, Abbas & Askalany, Mohamed & Madkour, Hashem & Assran, Bakheit. (2013). Assessment and comparison of heavy-metal concentrations in marine sediments in view of tourism activities in Hurghada area, northern Red Sea, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*. 39. 91–103. 10.1016/j.ejar.2013.07.004.

- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E., 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* 77,171e186
- Martins MVA, Rodrigues R, Pereira E, Miranda P, Laut L, Belart P, Villena HH, Geraldés MC, Sousa SHME, Duleba W, Bergamashi S. 2018. Organic Pollution in the NE Sector of Guanabara Bay (SE, Brazil). *J of Sedimentary Environments* 3 (3): 138-154.
- Maslennikova, Svetlana & Larina, Natalia & Larin, Sergey. (2012). The effect of sediment grain size on heavy metal content. *Lakes Reservoirs and Ponds*. 6. 43-54.
- Mosley Luke M., Liss Peter S. (2019) Particle aggregation, pH changes and metal behaviour during estuarine mixing: review and integration. *Marine and Freshwater Research* 71, 300-310.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (1999). On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil contaminated soil. *Environmental Progress*, 18(1), 50–54.
- Muto, E.Y., Corbisier T. N., Coelho L. I., Arantes, L. P. L., Chalom, A., Soares, L. S. H., 2014. Trophic Groups of Demersal Fish of Santos Bay and Adjacent Continental Shelf, São Paulo State, Brazil: Temporal And Spatial Comparisons. *Brazilian Journal of Oceanography* 62(2), 89-102.
- Nixon S. W., Oviatt C. A., Frithsen J. and Sullivan B. 2010. Nutrients and the productivity of estuarine and coastal marine ecosystems. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa*. Volume 12, 1986 - Issue 1-2
- NOAA, 2012. Screening Quick Reference Tables. National Oceanic and Atmospheric Administration. Available from: <http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf>
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A (1993) Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 27 pp
- Pradhan U., Wu Y., Shirodkar P., Zhang J., Zhang G.. Sources and distribution of organic matter in thirty five tropical estuaries along the west coast of India-a preliminary assessment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 151 (2014), pp. 21-33,
- Pradhan, U., Wu, Y., Shirodkar, P., Zhang, J., Zhang, G., 2014. Sources and distribution of organic matter in thirty five tropical estuaries along the west coast of India-a preliminary assessment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 151, 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.09.010>.
- Pritchard, D.W. and Schubel, J.R. Physical and geological processes controlling nutrient levels in estuaries. In B.J. NEIL-SON and L.E. CRONIN, eds. *Estuaries and nutrients*. New York: Human Press, 1981, pp. 47-69.
- Regnier P.; Arndt S.; Goossens, N.; Volta C.; Laruelle G. G.; Lauerwald, R.; Hartmann J. Modelling Estuarine Biogeochemical Dynamics: From the Local to the Global Scale. *Aquat Geochem* (2013) 19:591–626

- Ribeiro, LGL, Carreira, RS., Wagener, ALR. 2008. Conteúdo e distribuição de carbono negro em sedimentos do litoral brasileiro (Baía de Guanabara). *J. Braz Chem So.* 19(7):1277-1283.
- Rinklebe J, Shaheen SM (2014) Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the Central Elbe river, Germany. *Water Air soil Pollut* 225:2039
- Rodrigues, CAL, Ribeiro RP, Santos, NB, Almeida, ZS. 2016. Patterns of mollusc distribution in mangroves from the São Marcos Bay, coast of Maranhão State, Brazil. *Acta Amaz.* .46(4):391-400.
- Rudnick R, Gao S (2003) Composition of the continental crust. *Treatise Geochem* 3:1–64
- Rumolo P., Barra M., Gherardi S., Marsella E., Sprovieri M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. *J. Environ. Monit.*, 13 (2011), pp. 3399-3408,
- Rumolo, P., Barra, M., Gherardi, S., Marsella, E., Sprovieri, M., 2011. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. *J. Environ. Monit.* 13, 3399–3408. <https://doi.org/10.1039/C1EM10568J>.
- Rzetala M., Babicheva V. A., Rzetala M. A. 2019. Composition and physico-chemical properties of bottom sediments in the southern part of the Bratsk Reservoir (Russia). *Scientific Reports* 9:12790.
- Santos-Echeandia, J., Prego, R., Cobelo-García, A., Millward, G.E., 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). *Marine Chemistry* 117, 77e87.
- Sarkar S.K., Favas P.J.C., Rakshit D., Satpathy K.K. 2013. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments. *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*.
- Shaheen SM, Rinklebe J (2014) Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe. *Geoderma* 228–229:152–159
- Sivaperumal P, Sankar TV, Viswanathan Nair PG (2007) Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chem* 102:612–620
- Sountharajah DP, Loganathan P, Kandasamy J, Vigneswaran S. Effects of Humic Acid and Suspended Solids on the Removal of Heavy Metals from Water by Adsorption onto Granular Activated Carbon. *Int J Environ Res Public Health*. 2015;12(9):10475-10489. Published 2015 Aug 27. doi:10.3390/ijerph120910475
- Szefer P, Glasby GP, Kusak A, et al. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into puck bay, southern baltic. *Applied Geochemistry*. 1998;13(3):293–304.
- Taylor SR, McLennan SM. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*. 1995;33(2):241–265.

- Telesh, Irena & Khlebovich, Vladislav. (2010). Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review. *Marine pollution bulletin*. 61. 149-55. 10.1016/j.marpolbul.2010.02.008.
- Tovar-Sánchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, R.A., 2004. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60, 717e728.
- Turki A.J. 2007. Metal Speciation (Cd, Cu, Pb and Zn) in Sediments from Al Shabab Lagoon, Jeddah, Saudi Arabia. *Mar. Sci.*, Vol. 18, pp: 191-210
- Underwood, E.J. Trace elements in human and animal nutrition. 4.ed. New York: Academic Press, 1977. 545p.
- USFDA. (1993). Food and drug administration. Guidance document for arsenic, chromium, nickel in shellfish. Washington, DC: DHHS/PHS/FDA/CFSAN/Office of Sea Food.
- Van Vuuren, D. P., Bouwman, A. F., and Beusen, A. H. W. (2010). Phosphorus demand for the 1970-2100 period: a scenario analysis of resource depletion. *Glob. Environ. Chang.* 20, 428–439. doi: 10.1016/j.gloenvcha.2010.04.004
- Van Vuuren D.P., Bouwman A.F., Beusen A.H.W. Phosphorus demand for the 1970-2100 period: a scenario analysis of resource depletion *Global Environ. Change*, 20 (2010), pp. 428-439
- Venturini N, Tommasi LR, Bícigo MC, Martins CC. 2004. Characterization of the Benthic Environment of a Coastal area Adjacent to an Oil Refinery, Todos Os Santos Bay (Ne-Brazil). *Braz J of Oceanography*, 52(2):123-134.
- Vilela CG, Sanjinés AES, Ghiselli Jr RO, Mendonça Filho JG, Baptista Neto J A, Barbosa CF. 2003. Search for Bioindicators of Pollution in the Guanabara Bay: Integrations of Ecologic Patterns. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*. 26:25-35.
- Wallner-Kersanacha M., Mirlean N., Baumgarten M. da G. Z., Costa L. D. F., Baisch P. Temporal evolution of the contamination in the southern area of the Patos Lagoon estuary, RS, Brazil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, Vol. 16, N° 3 (2016).
- Yan, Z., Han, W., Penuelas, J., Sardans, J., Elser, J., Reich, P., Fang, J. (2016). Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts. *Ecology Letters*. 19. 10.1111/ele.12658.
- Yan, Zhengbing & Han, Wenxuan & Penuelas, Josep & Sardans, Jordi & Elser, James & Reich, Peter & Fang, Jingyun. (2016). Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts. *Ecology Letters*. 19. 10.1111/ele.12658.
- Yung-Chang Lin, Guo-Ping Chang-Chien, Pen-Chi Chiang, Wei-Hsiang Chen, Yuan-Chung Lin, Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 76, Issues 1–2, 2013, Pages 266-275

Zhang C., Yu Z., Zeng G., Jiang M., Yang Z., Cui F., Zhu M., Shen L., Hu L., Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability, *Environment International*, Volume 73, 2014, Pages 270-281

Zhao S., Feng C., Wang D., Liu Y., Z. Shen. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments' properties and metal speciation, *Chemosphere*, Volume 91(7): 977-984.

ANEXO B – ARTIGO 2

Regional Studies in Marine Science

Distribution Dynamic and Potential Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Bivalves from a Highly Anthropized Estuary --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Keywords:	polycyclic aromatic hydrocarbon; contamination; industrial activities
Corresponding Author:	Estefan Monteiro da Fonseca Universidade Federal Fluminense Niterói, Brazil
First Author:	Azevedo Netto
Order of Authors:	Azevedo Netto Patricia Souza Leonardo da Silva Lima Khaue S Vieira Jessica de Freitas Delgado Carol R Menezes Thulio Correa José Antônio Baptista Neto Estefan Monteiro da Fonseca
Abstract:	<p>The Santos Estuarine System (SES) located southwest Brazil, presents a strategic economic importance for the country as a result of the presence of the major Brazilian Port and of one of the most industrialized area. On the other hand, this environment is adversely impacted by industrial and dredging activities, which can cause the environment pollutants enrichment and potential hazard compounds bioavailability. In this context, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) were assessed in fifteen sampling stations distributed along the estuary. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) concentrations were analyzed in surface sediment samples and in two bivalve's species (<i>Crassostrea rhizophorae</i> and <i>Perna Perna</i>). Additionally, water column salinity, sediment organic matter and grain size were analyzed in order to check its influence over the contaminant accumulation. Total PAH's sediment concentrations ranged between N.D. and 1711.79 ng g⁻¹ dry weight (d.w.). Bivalve's hydrocarbon's levels varied between 88.38 and 988.76 ng g⁻¹ dry weight (d.w.). Based on calculated PAH ratios, the sedimentary PAH composition reflects a mixture of both petrogenic and pyrolytic sources. A comparison of the PAH concentrations found in this study with those listed in the sediment quality guidelines (SQGs) indicated that adverse biological effects on the biota are eventually expected.</p>
Suggested Reviewers:	Daniele Maia Bila danielebilauerj@gmail.com John McAlister johnmcalister6@gmail.com Alex Bastos alexcardosobastos@gmail.com

Dear Editor,

We would like to submit our manuscript entitled “Distribution Dynamic and Potential Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Surface Sediments and Bivalves from a Highly Anthropized Estuary”. We confirm that this work is original and has not been published elsewhere.

Going through the scientific literature we found that our article suits “Regional Studies in Marine Science” scope since it deals with environmental chemistry concerning sediments and biota contamination. There is limited information regarding the current distribution and sources of petroleum in the sediments and biota of the Santos Estuarine System (SES). In fact, the scarcity of studies related to tropical developing countries coastal ecosystems in general is one of the incentives for the present research. In this context, the main object of the present study is to determine the distribution of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) between the sediment/biological interface, and the main influencing parameters involved in the contaminant pool’s distribution in SES.

Yours sincerely,

Estefan Monteiro da Fonseca DSc.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

Distribution Dynamic and Potential Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Surface Sediments and Bivalves from a Highly Anthropized Estuary

Azevedo Netto, A.¹; De Souza, P.F.¹; Lima, L. S.¹; Vieira, K.S.¹; Delgado, J.F.¹; Menezes,
C.R.¹; Corrêa, T.R.¹; Baptista Neto, J.A.¹; Fonseca, E.M.*¹

¹Graduate Program in Dynamics of Oceans and Earth, Fluminense Federal University, Niterói/RJ, Code
24230-971, Brazil.

*Corresponding author e-mail address: oceano25@hotmail.com

Phone number: 552126295917

Fax: 26040214

ABSTRACT

29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

*The Santos Estuarine System (SES) located southwest Brazil, presents a strategic economic importance for the country as a result of the presence of the major Brazilian Port and being one of the most industrialized area. On the other hand, this environment is adversely impacted by industrial and dredging activities, which can cause the environment pollutants enrichment and potential hazard compounds bioavailability. In this context, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) were assessed in fifteen sampling stations distributed along the estuary. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) concentrations were analyzed in surface sediment samples and in two bivalve's species tissues (*Crassostrea rhizophorae* and *Perna Perna*). Additionally, water column salinity, sediment organic matter and grain size were analyzed in order to check its influence over the contaminant accumulation. Total PAH's sediment concentrations ranged between N.D. and 1711.79 ng g⁻¹ dry weight (d.w.). Bivalve's hydrocarbon's levels varied between 88.38 and 988.76 ng g⁻¹ dry weight (d.w.). Based on calculated PAH ratios, the sedimentary PAH composition reflects a mixture of both petrogenic and pyrolytic sources. A comparison of the PAH concentrations found in this study with those listed in the sediment quality guidelines (SQGs) indicated that adverse biological effects on the biota are eventually expected.*

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbon; contamination; industrial activities

INTRODUCTION

Pollution levels in aquatic ecosystems are increasing rapidly caused by the presence of human activities, like residues discharges, industrial and commercial processes, navigation activities, etc. (Lewis et al., 2011). As a result, toxic compounds have been released into the ecosystem, leading to water and sediment contamination and, lastly, to the pollution transference through the trophic chain in such areas (Loureiro and Hepp, 2020).

Organic compounds such as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) are globally dispersed environmental pollutants (Slezakova et al., 2013; Nakata et al., 2014). The origin of these compounds in the coastal aquatic ecosystems can be pyrolytic (thermal decomposition of organic materials at elevated temperatures), petrogenic (associated with petroleum products or sources) or diagenetic (direct extrusion of the earth's crust) (Souza et al., 2015). They may enter the marine environment through several ways including atmospheric deposition, surface water and runoff, domestic and industrial outfalls, and direct spillage of petroleum or petroleum products (Maioli et al., 2010). As a result of the rapid spread of PAH contamination, the study of these hazard compounds in the various ecosystems has been incremented during the last 50 years (Maioli et al., 2010).

PAH's are classified as toxic compounds, with the potential to cause carcinogenic and mutagenic effects to biota (Rengarajan et al., 2015; Devi et al., 2016). These compounds are divided into two groups, based on their weight: Low (LMW) and high molecular weights (HMW). The first group, although less carcinogenic than the second, also offers toxic risks to many aquatic organisms (Brown and Peake, 2006). The HMW PAHs, on the other hand, are more recalcitrant, presenting greater persistence in an aqueous ecosystem and so, tending to bioaccumulate in aquatic organisms like fish and shrimps (Rocher et al., 2004).

Due to the compounds hydrophobic character and resulting tendency to associate with floating particles, PAHs tend to be incorporated by aquatic filtering organisms and concentrate in their fatty tissues (Olayinka et al., 2019). In this sense, bivalve mollusks have been extensively used as sentinel organisms of pollution, mainly polycyclic aromatic hydrocarbons and other compounds (Baumard et al., 1998a).

Therefore, it is fundamental to evaluate the processes which govern the behavior of these contaminants in aquatic systems to establish their potential toxic effects on water and biota.

Previous researches have suggested that the patterns of transference and fate of PAHs are strongly influenced by the circulation dynamics of inflowing particles in estuarine systems (McGroddy and Farrington, 1995; McGroddy et al., 1996; Countway et al., 2003; Shilla, 2011; Allan et al., 2016; Rügner et al., 2019). Once inside the aquatic environment, hydrocarbons present a tendency to adsorb to particulate matter due to their hydrophobic nature and decant, accumulating in the

1 bottom sediments (Tam et al., 2001; Nogami et al., 2002), which are globally considered potential
2 reservoirs for such contaminants (Maioli et al., 2010).

3 There is limited information regarding the current distribution and sources of petroleum in the
4 sediments and biota of the Santos Estuarine System (SES). In fact, the scarcity of studies related
5 to tropical developing countries coastal ecosystems in general is one of the incentives for the
6 present research. In this context, the main object of the present study is to determine the
7 distribution of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) between the sediment/biological
8 interface, and the main influencing parameters involved in the contaminant pool's distribution in
9 SES.

16 **Study Area**

18 Santos Bay is situated in Brazil, on the central coastal area of southeastern São Paulo State (Figure
19 1), representing one of the most metropolitan and economically important areas in South America.

21 The riverine and estuarine systems in this area have been seriously contaminated since the 1950's
22 (Martins et al., 2011), when the activities of the largest industrial complex in Latin America were
23 initiated around the city of Cubatão. Nowadays this area represents one of the most industrialized
24 sites in Brazil (Perina et al., 2018). Additionally, as a consequence of intensive harbor activities,
25 huge amounts of polluted sediment have been historically dredged up and discarded in the
26 adjacent marine area (Lamparelli et al., 2001; Torres et al., 2009).

34 *Figure 1. Santos estuarine complex and sampling stations*

36 Still, the region comprises the main tourist coastal area of São Paulo State (Muto et al., 2014).
37
38 The main beaches in the cities of São Vicente and Santos are important tourism spots during the
39 summer (Braga et al., 2000). Lastly, marine and estuarine fisheries represent another important
40 economic activity existing in the area. Due to its economic and ecological importance, as well as
41 the existence of environmental pollution in the area, Santos Bay has been intensely studied
42 (Hortellani et al., 2008).

50 **Material and Methods**

51 Salinity is the predominant parameter impacting the PAH partition between aqueous and solid
52 phases in freshwater, estuaries and seawater (Cloern et al., 2017), since it influences the
53 adsorption behavior of PAHs, changing the solubility of the compounds and the physicochemical
54 properties of sediments (Wang et al., 2014). So, in the present study, the salinity data analyzed
55 were acquired during a field campaign that occurred during September 2019. Salinity was
56
57
58
59

60
61
62
63
64
65

1 evaluated at 15 sampling spots using a multiparameter Horiba U10 probe (Figure 1). Physico-
2 chemical measurements were made at surface and bottom water depth, during the ebb and flow
3 tides. Past monitoring data were added to increase the accuracy of the physical analysis results; 2
4 other groups of data, corresponding to measurements in January and March, were used.
5

6
7 Sediment and bivalve specimens were sampled in the same spots. Sediment samples were
8 collected at each site using a Van Veen grab to determine the sediment grain size, Total Organic
9 Carbon (TOC) levels, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons concentrations.
10

11
12 1 gram of homogenized sediment samples were acidified with 0.1 mol L⁻¹ HCl solution, in order
13 to remove carbonates, rinsed with deionized water and dried at 60 °C before the determination of
14 total organic carbon (TOC). TOC were determined using an elemental analyzer (Carlo Erba EA
15 1110, Wigan, Reino Unido). Grain size analysis (clay, silt and sand fractions) was carried out
16 using the conventional method described by Suguio (1973). Briefly, the classic methods of sieving
17 and pipetting were used. The grading scale used for the separation of the grain size was the
18 Wentworth scale.
19

20
21 In the case of the bivalve's samples, soft tissue, up to a total of 200g per monitoring station, was
22 extracted from mussels and oyster specimens. These samples were oven-dried at 60°C and ground
23 to a fine powder with a porcelain pestle and mortar, to be sent later for analysis of PAHs.
24

25
26 A standard PAH mixture containing acenaphthene, acenaphthylene, anthracene,
27 benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[g,h,i]perylene,
28 benzo[k]fluoranthene, chrysene, dibenzo[a,h]anthracene, fluoranthene, fluorene,
29 indeno[1,2,3,cd]pyrene, naphthalene, phenantrene and pyrene, each one at 2.0 mg mL⁻¹ in
30 dichloromethane: benzene, was obtained from AccuStandard (New Haven, CT, USA). A blend
31 containing the perdeuterated hydrocarbons acenaphthene-d10, chrysene-d12, naphthalene-d8,
32 perylene-d12 and phenantrene-d10 was acquired from AccuStandard (New Haven, CT, USA).
33

34
35 In order to investigate the presence and distribution of PAH, 5 g of sediments were extracted in
36 triplicate through ultrasonication for 30 min into 15 mL of a mixture of dichloromethane:methanol
37 (2:1) (adapted from EPA 3540C). Extracts were concentrated in a rotary evaporator and
38 fractionated using a chromatographic column containing activated silica (10 g), alumina (1 g) and
39 metallic copper (2 g).
40

41
42 The PAH was analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (trace 2000 GC-
43 MS, Thermo Finnigan, USA) under the following conditions: A fused-silica DB-5MS capillary
44 column (30m×0.32mmi.d., 0.25µm film thickness) was used. Helium was used as the carrier gas
45 at a constant flow of 1.0 mL/min. A 2µL volume was injected by applying a hot splitless injection
46 technique. The temperature program of the oven was started at 70 °C (for 1 min) and increased at
47 a rate 10 °C/min to 300°C and was held for 10 min. The mass spectrometer was operated in the
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1 electronic impact (EI) mode with an ion source at 200 °C and the electron impact energy was set
2 at 70 eV. Identification of the PAH compounds was performed by comparing GC retention time
3 with those of authentic standards. Quantification of individual compounds was based on
4 comparison of peak areas with those of the recovery standards. Quality assurance procedures
5 included analytical curves for the quantification of n-alkanes and PAH in the sediment samples.
6
7

8 Spearman correlation test was applied using SPSS Statistics 17.0 in order to evaluate the potential
9 relation between sediment matrixes and PAH's levels in sediment and bivalve's samples.
10
11 Posteriorly PAH's diagnostic ratios were used as a tool for identifying and assessing pollution
12 emission sources.
13
14

15 The transfer factor (BAF) in biota tissues from the aquatic ecosystem, which includes water and
16 sediments, was calculated according to Kalfakakour and Akrida-Demertzi (2000) and Rashed
17 (2001) as follows:
18
19

$$20 \text{ BAF} = \frac{\text{PAH concentration in aquatic animal}}{\text{PAH concentration in sediment}}$$

21
22
23
24

25 Lastly, in order to investigate the potential adverse health effects risk resulting from the ingestion
26 of the bivalve's tissues by local community the PAH4 sum was calculated through the summation
27 of benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene and benzo[a]pyrene (Tongo et al., 2018).
28
29 Them, the obtained results in organisms' samples were compared with regulatory limits to
30 evaluate possible risk of bivalve's consume.
31
32
33

34 **Results and Discussion**

35

36 Due to the typical salinity gradients, estuaries act as biogeochemical receptors, trapping a fraction
37 of the continental material, especially suspended particles, containing anthropogenic organic
38 substances such as PAHs (Chen et al., 2020). As a result, estuarine ecosystems tend to accumulate
39 PAHs in the sediment to a greater level than near ecosystems (Chizhova et al., 2020). In the
40 present study, the increase in salinity values towards the sea became clear, as well as the
41 stratification of the water column, suggesting the great influence of marine waters within the
42 estuarine system. The influence of ocean water in deeper strata became clear even in the interior
43 (Figure 2).
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 *Figure 2. Salinity values recorded in Santos Estuarine System*

55

56 The grain size distribution varied significantly between sampling stations, with the silt fraction
57 predominantly located in the innermost region of the estuarine system. The sandy fraction, on the
58 other hand, became more represented in the outermost sampling stations located in the Santos
59
60
61
62
63
64
65

1 channel (Figure 3). Clay, silt and sand fractions varied between 5.17 and 34.34%, 4.64 and
2 84.05% and 6.43 and 87.25% respectively. Then, in general, except for the stations located in the
3 outermost sector, the sampling area appears to be a depositional environment, with a
4 predominance of silt + clay fractions. Dredging activities along the Santos channel may be
5 responsible for the sandy character of the sediments in this area. Sousa et al. (2007) reported very
6 similar results in the same area.
7
8

9
10
11
12 ***Figure 3. Grain Size results along the Santos Estuarine System***
13

14
15
16
17 ***Figure 4. Grain Size descriptive statistical***
18

19 TOC levels represent the part of organic matter that didn't complete the remineralization process,
20 during the decantation. This parameter is impacted by both initial production of biomass and
21 subsequent degree of degradation. The Total Organic Carbon (TOC) percentages, which are a
22 fundamental proxy for describing the abundance of organic matter in sediments (Barcellos et al.,
23 2018), ranged from 0.74% (station 14) to 5.06% (station 15). Regarding TOC% results, these are
24 concordant with studies previously reported for the same region (between 0.9 and 8.6%) (Perina
25 et al., 2018).
26
27
28
29

30
31 ***Figure 5. Total Organic Carbon percentages***
32

33
34
35 ***Figure 6. Total Organic Carbon percentages descriptive statistical***
36

37 The total PAH levels in sediments, expressed as the sum of the 16 priorities compounds, ranged
38 from N.D. (Not Detected) to 1.711.79 ng g⁻¹ d.w. (Figure 5). The highest concentrations were
39 observed at stations 1, 2 and 3, located in the estuarine innermost sampling stations, with total
40 PAH levels upper than 500 ng.g⁻¹. According to some authors (Notar et al. 2001) concentrations
41 higher than 500ng g⁻¹ can classify the area as relatively highly contaminated. Another PAH
42 classification pattern has been suggested by Baumard et al. (1998b) to characterize sediment
43 quality in terms of the contamination level as low, moderate, high or very high (0-100, 100-1000,
44 1000-5000 and > 5000 ng.g⁻¹, respectively). Relatively to this classification and based on the 16
45 PAH summatory, stations 7 to15 can be classified in terms of the contamination level as low,
46 station 5 as moderate, and stations 1 to 3 as high. According to the present study, port activities
47 no longer represent the largest sources of hydrocarbons in the area.
48
49
50
51
52
53
54
55

56
57
58 ***Figure 7. PAH's total concentrations in the sediments of SES***
59

60
61
62
63
64
65

1 Comparing PAH's levels to grain size and COT% results, it can be pointed the direct influence of
2 the sediment features to the contaminant concentrations. Apparently, the higher fine sediment
3 content and the greater organic matter percentages are turning those sampling stations effective
4 pollution deposits. The Spearman test didn't confirm this hypothesis, since the correlations did
5 not show high significance (Table 1). Another explanation may be the proximity to the potential
6 sources of contaminants. The sampling stations with high concentrations of hydrocarbons were
7 found in the vicinity of the contributing basin. So, the present records suggest that the PAH
8 accumulation in the study area is related to the source proximity rather than to grain size or organic
9 matter levels. This hypothesis is supported by the positive correlation between sediment and
10 bivalves HPA's concentrations (Table 1).

11 Another way to evaluate PAH's concentrations in sediments is the comparison to the international
12 sediment quality guidelines (SQGs), which is an useful approach to assess the pollution in marine
13 and estuarine sediments (McDonald et al., 2000). In the present research, two quality guidelines
14 (the effects range-low value (ERL) and effects range-median value (ERM) and the probable
15 effects level (PEL) and the threshold effects level (TEL) values) were applied to assess the
16 potential ecotoxicological risks of PAH existent in SES (Figure 7). Results of this study suggested
17 that adverse effects on the local benthic communities are expected to occur in the innermost area
18 of the estuarine system (Figures 5, 6 and 7). The probable effect level (PEL) and the effect range—
19 median (ERM) were exceeded at the innermost points of the estuary (sampling stations 1,2,3 and
20 5) (Figure 5). A similar pattern was detected in the evaluation of the priority PAH's (Figures 6
21 and 7).

22 A comparison of the total PAH concentrations in the Santos Estuarine System with other estuarine
23 and coastal environments along Brazilian coast and around the world can be found in Table 2.
24 Exposed data suggests that the obtained concentrations of PAH in the presents study are lower
25 than those reported for the same estuary, as recorded by Martins et al., (2011). The present study
26 also presented values lower than the other estuaries along the Brazilian coast, with the exception
27 of Itajaí-Açu estuarine system and Patos Lagoon, both environments located south of Brazil. With
28 regard to other areas around the globe, the values found in the literature were extremely variable,
29 making it difficult to establish comparative standards with the present study (Table 2).

30 *Figure 8. Eight PAH's priority compounds values recorded in sediments of ESSE (ng/g) (Benzo(a)
31 anthracene, Anthracene, Acenaftylene, Acenaftene, Pyrene, Naphthalene, Indene(1,2,3-cd)pyrene and
32 Fluorene)*

33 *Figure 9. Eight PAH's priority compounds values recorded in sediments of ESSE (ng/g)
34 (Fluoranthene, Phenantrene, Dibenzo(a,h)anthracene, Chrysene, Benzo(k)fluoranthene,
35 Benzo(g,h,i)perylene, Benzo(b)perylene and Benzo(a)pyrene)*

36 As writhen before, there are three main PAH sources in estuaries: pyrolytic, petrogenic and
37 natural sources (Yunker et al., 2002). The PAH compounds profile is caused by the reactions
38 during PAHs production (Manoli et al., 2004). As a result of low temperature processes, like
39

1 wood burning, low molecular weight PAHs are normally produced. Still, at high temperature
2 combustion, higher molecular weight PAH compounds are released (Mostert et al., 2010). Several
3 ratios have been proposed as an approach to identify potential sources of PAH in marine
4 sediments. The Table 3 presents the PAH's ratios applied to evaluate the sediment:
5

6
7 Ratios between low and high molecular weight PAHs, as well as those of their specific isomers,
8 have often been used to identify sources, such as petrogenic or pyrolytic (Tobiszewski and
9 Namieśnik (2012). According to Zhang et al. (2008), results derived from the ratio Low Molecular
10 Weight (LMW) / High Molecular Weight (HMW) under 1 suggest pyrogenic origin. Values over
11 1, on the other hand, indicate petrogenic sources (Soclo et al., 2000) (Table 3). In the present
12 study, most of results indicated petrogenic sources (Figure 10).
13
14

15
16 With the aim of decreasing the influence of particular compounds characteristics (for example
17 differences in volatility, water solubility and adsorption), the ratio between isomer pairs, such as
18 phenantrene and anthracene (Pies et al., 2008) and fluoranthene and pyrene, can be applied (De
19 La Torre-Roche et al., 2009).
20

21 In the particular case of anthracene to anthracene plus phenantrene (Ant/Phe + Ant) ratio, values
22 under 0.10 normally indicates of petrogenic sources. Values over 0.10, on the other hand, suggests
23 pyrolytic origin (Pies et al., 2008). Although the (Ant/Phe + Ant) ratio could not be calculated for
24 most stations due to the absence of one or both compounds, all stations where the ratio application
25 were possible presented values over 0.10, suggesting pyrolytic sources, as opposition to the first
26 applied ratio.
27
28
29
30
31
32

33 *Figure 10. HPA's Ratios*

34
35 The third used ratio in the present study was fluoranthene to fluoranthene plus pyrene (Fluo/Fluo
36 + Pyr). According to De La Torre-Roche et al. (2009) values greater than 0.5 suggest grass, wood
37 or coal combustion. Values under 0.4 indicates petrogenic sources. Finally, ratio results between
38 0.4 and 0.5 are suggestive of liquid fossil fuel combustion. As shown in Figure 10, the results for
39 this ratio were between 0.4 and 0.5 at all stations, suggesting that the sources of the PAH in the
40 present study area are mainly from the liquid fossil fuel combustion, reinforcing the Fluo/Fluo +
41 Pyr ratio results. The fact that contradictory results were achieved with different diagnostic ratios
42 doesn't indicate that the results are wrong, once light PAHs are released from different sources
43 than heavy ones (Tobiszewski and Namiesnik, 2012). According to Martis et al. (2011) the isomer
44 pair ratios applied in the same estuary showed PAHs are derived primarily from combustion and
45 not petroleum. The same authors, on the other hand, concluded that the hydrocarbons sources
46 varied along the area historic evolution.
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59

1 Marine biota is able to incorporate hydrocarbons from subaquatic sediments and suspended
2 particulate material, the water column, and food sources (De Mora et al., 2010). Organisms
3 assimilation capacity depends not exclusively on the presence of the pollutant compounds but
4 also on several physiologic and environment parameters (filtration rate, metabolism, water
5 column physic-chemistry, etc.) (Neff, 2002, Hussein et al. 2016). So, biomonitoring represents an
6 effective approach to contamination evaluation. In the present study, two mollusk species (*Perna*
7 *perna* and *Crassostrea rhizophorae*) were used to evaluate PAH presence and bioavailability.
8 This approach implies that the quantitative comparison between the sampling stations is limited,
9 due to physiological differences between both species. The PAH assimilation dynamics is
10 influenced to hydrophobic character these compounds. Its tendency to associate with other
11 floating particles present in the water column, favors their accumulation in floating partilces and
12 in the lipid tissue of organisms (Rubio-Clemente et al. 2014). As mussels are less selective in
13 their filtration process, they would be more prone to assimilation of polycyclic aromatic
14 hydrocarbons (Kehrig et al., 2006). Even so, the results were important since the presence of PAH
15 was detected in both species, at all sampling's stations, suggesting the bioavailability of PAH in
16 the water column. The PAH's accumulation values ranged between 88.38 – 133.62 ng.g⁻¹ in
17 oysters and between 97.68 – 988.76 ng.g⁻¹ in mussels, presenting relatively concordant levels if
18 compared to the available literature (Table 4) .
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33

34 ***Figure 11. PAH's total concentrations in the bivalves of SES***

35 Values of BAF are shown in Figure 12. Calculated Bioaccumulation Factors (BAF), ranged
36 between 0.0 and 50.5. Results obtained by Shilla and Routh (2018) found similar values ranging
37 between 0.20 and 69.5, values that were considered low by the authors. Hence, additional
38 comparative studies, whereby PAH levels in animals, sediments, and SPM samples from the same
39 sites need to be correlated and compared with other sites in the Santos estuary, and during
40 different seasons to confirm this hypothesis.
41
42
43
44
45
46
47

48 ***Figure 12. Obtained BAF results for SES***

49 The sum of PAH4 was exposed graphically in Figure 13. The concentration data recorded in dry
50 weight were converted into wet weight and compared with the limit values established by
51 international regulatory agencies. This conversion was made dividing the value obtained in dry
52 weight by 6.8, which is the value indicated for the species *Crassostrea* (Wright et al., 1985).
53 PAH4 varied from 4.9 ng.Kg⁻¹ to 58.12 ng .Kg⁻¹. Values reached in the present research study
54 were inferior to the EU regulatory limits of Maximum levels of 30µg.Kg⁻¹(Commission
55 Regulation-EU/ No 835/2011).
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2 *Figure 13. Obtained BAF results for SES*
3
4
5

6 **Conclusions**
7

8 The present research provided data on the polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the
9 surface sediments and bivalves of the Santos Estuarine System. The recorded data suggested the
10 innermost region as the most contaminated by HPAs, and classified as highly contaminated.
11 According to the present study, port activities no longer represent the largest sources of
12 hydrocarbons in the area.
13
14

15 The SQGs values available in the literature suggested that adverse biological effects on the living
16 biota are expected to occur occasionally. The Bioaccumulation Factor calculated results, on the
17 other hand, didn't replicate the pollution transference to the local biota.
18
19

20 The calculated PAH ratios characterized the sediment PAH levels as composed of a mixture of
21 both petrogenic and pyrolytic sources. Results obtained in this study represent an useful data
22 collection related to hydrocarbon concentrations, sources and bioassimilation dynamic in Santos
23 Estuarine System, which represents an important economic area in Brazil. The local
24 environmental management is fundamental to the maintenance of the ecosystem health and
25 periodic biotic/abiotic monitoring is extremely important for the government decision-making
26 processes.
27
28
29
30
31
32
33

34
35
36 **ACKNOWLEDGMENTS**
37

38 This research was funded by SNP (Secretaria Nacional de Portos). The authors are also grateful
39 to the Geology Department/LAGEMAR at UFF (Universidade Federal Fluminense) for the
40 infrastructure and administrative support.
41
42
43

44
45
46 **REFERENCES**
47

48
49
50 Allan, I., O'Connell, S., Meland, S., Bæk, K., Grung, M., Anderson, K. & Rannekleiv, S. (2016).
51 PAH Accessibility in Particulate Matter from Road-Impacted Environments. *Environmental*
52 *Science & Technology*, 50(15), 7964 - 7972.
53

54
55 Barakat, A., Mostafa, A., Wade, T., Sweet, S. & Sayed, N. (2011). Distribution and characteristics
56 of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution*
57 *Bulletin*, 62, 1969-78. 10.1016/j.marpolbul.2011.06.024.
58
59
60
61
62
63
64
65

1 Barcellos, R., Lima, O., Liza E. E. de & Flores-Montes, M. de J. (2018). Spatial sedimentary
2 distribution, seasonality and the characteristics of organic matter on Fernando de Noronha insular
3 shelf. *Brazilian Journal of Oceanography*, 66(1), 131-156.

4
5 Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P. (1998a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in
6 sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and*
7 *Chemistry*, 17, 765–776.

8
9
10
11 Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J. C., Burgeot, T. & Bellocq, J. (1998b).
12 Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in
13 relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 951.

14
15
16 Braga, E.S., Bonetti, C.V.D.H., Burone, L. & Bonetti, F.O.J. (2000) Eutrophication and bacterial
17 pollution caused by industrial and domestic wastes at Baixada Santista estuarine system - Brazil.
18 *Marine Pollution Bulletin*, 40(2), 165-173.

19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Brown, J. & Peake, B. (2006). Sources of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
in Urban Stormwater Runoff. *The Science of the Total Environment*, 359, 145-55.
10.1016/j.scitotenv.2005.05.016.

Chen, C.-F., Ju, Y.-R., Su, Y.-C., Lim, Y.C., Kao, C.-M., Chen, C.-W. & Dong, C.-D. (2020)
Distribution, sources, and behavior of PAHs in estuarine water systems exemplified by Salt River,
Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 154.

Chen, C.-W., Chen, C.-F., Dong, C.-D. & Tu, Y.-T. (2011). Composition and source
apportionment of PAHs in sediments at river mouths and channel in Kaohsiung Harbor, Taiwan.
Journal of Environmental Monitoring, 14, 105-15.

Chizhova, T., Koudryashova, Y., Prokuda, N., Tishchenko, P. & Hayakawa, K. (2020). Polycyclic
Aromatic Hydrocarbons in the Estuaries of Two Rivers of the Sea of Japan. *International Journal*
of Environmental Research and Public Health, 17, 6019.

Cloern, J.E., Jassby, A.D., Schraga, T.S., Nejad, E. & Martin, C. (2017). Ecosystem variability
along the estuarine salinity gradient: Examples from long-term study of San Francisco Bay.
Limnology and Oceanography, 62, 272–291.

Cortazar E., Bartolome L., Arrasate S., Usobiaga A., Raposo J.C., Zuloaga O. & Etxebarria N.
(2008). Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of
Urdaibai, Bay of Biscay, *Chemosphere*, 72, 1467–1474.

1 Countway, R. E., Dickhut, R. M., & Canuel, E. A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbon
2 (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA
3 Estuary. *Organic Geochemistry*, 34, 209–224.

4
5 de La Torre-Roche R.J., Lee W.Y. & Campos-Díaz S.I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic
6 hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico
7 border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 946-958.

8
9
10 De Mora, S., Tolosa, I., Fowler, S., Villeneuve, J.-P., & Cassi, R., Cattini, C. (2010). Distribution
11 of petroleum hydrocarbons and organochlorinated contaminants in marine biota and coastal
12 sediments from the ROPME Sea Area during 2005. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 23-49.

13
14
15 Devi, N.L., Yadav, I.C., Shihua, Q., Dan, Y., Zhang, G. & Raha, P. (2016). Environmental
16 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from Himalayas, India: Implications for
17 spatial distribution, sources apportionment and risk assessment. *Chemosphere*, 144, 493–502.

18
19
20 Fontenelle F. R., Taniguchi S., da Silva J. & Lourenço R. A. (2019). Environmental quality survey
21 of an industrialized estuary and an Atlantic Forest Biosphere Reserve through a comparative
22 appraisal of organic pollutants. *Environmental Pollution*, 248, 339 – 348.

23
24
25 Frena, M., Bataglion, G. A., Sandini, S., Kuroshima, K., Eberlin, M., Madureira, L. (2016).
26 Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface
27 Sediments of Itajaí-Açu Estuarine System in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*,
28 28. 10.21577/0103-5053.20160205.

29
30
31 Hortellani, M. A., Sarkis, J. E. S., Abessa, D. M. S. & Sousa, E. C. P. M. (2008). Avaliação da
32 contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente, *Química*
33 *Nova*, 31(1), 10-19.

34
35
36 Hui Y., Zheng M., Liu Z. & Gao L. (2008). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in
37 sediments from Yellow River Estuary and Yangtze River Estuary, China, *Journal of*
38 *Environmental Sciences*, 21(12), 1625-1631.

39
40
41 Hussein, I. A.-S. & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons:
42 source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of*
43 *Petroleum*. 25, 107–123.

44
45
46 Kalfakakour, V. Akrida-Demertzi K. (2000). Transfer factors of heavy metals in aquatic
47 organisms of different trophic levels, 1, 768-786.

48
49
50 Kehrig, H. A., Costa, M., Moreira, I.I., & Malm, O. (2006). Total and methyl mercury in different
51 species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. *Journal of the Brazilian Chemical*
52 *Society*, 17(7), 1409-1418.

1 Lamparelli, M.C., Costa, M.P., Prósperi, V.A., Bevilacqua, J.E., Araújo, R.P., Eysinc, G.G.J. &
2 Pompéia, S. (2001). Sistema Estuarino de Santos e São Vicente - “Levantamento da contaminação
3 ambiental do sistema estuarino de Santos e São Vicente.” PROCOP - Programa de Controle de
4 Poluição, São Paulo, Brazil. 178p.;

5
6
7 Lewis, M., Pryor, R. & Wilking, L. (2011). Fate and effects of anthropogenic chemicals in
8 mangrove ecosystems: a review. *Environmental Pollution*, 159(10), 2328-2346.

9
10
11 Loureiro, R. C. & Hepp, L. U. (2020). Stream contamination by trace elements: biota
12 incorporation and phytoremediation. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 32: 201.

13
14
15
16 MacDonald, D. & Ingersoll, C.G. & Berger, T.A. (2000). Development and Evaluation of
17 Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Systems. *Archives of*
18 *environmental contamination and toxicology*, 39, 20-31. 10.1007/s002440010075.

19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Maioli, O. L. G., Rodrigues, K. C., Knoppers, B. A. & Azevedo, D. A. (2010). Pollution source
evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian
estuarine systems. *Organic Geochemistry*, 41, 966.

Manoli, E., Kouras, A. & Samara, C. (2004). Profile Analysis of Ambient and Source Emitted
Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Three Sites in Northern Greece.
Chemosphere, 56, 867-878.

Martins, C. C., Bicego, M. C., Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L., Tessler, M. G. & Montone,
R. C. (2011) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial
coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. *Marine*
Pollution Bulletin, 63, 452.

McGroddy, S. E. & Farrington, J. W. (1995). Sediment porewater partitioning of polycyclic
aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science*
& *Technology*, 29, 1542–1550.

McGroddy, S. E., Farrington, J. W., & Gschwend, P. M. (1996). Comparison of in situ and
desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated
biphenyls. *Environmental Science & Technology*, 30, 172–177.

Moslen. M., Miebaka. C.A. & Boisa N. (2019). Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbon (PAH) in a bivalve (*Arca senilis*- blood cockles) and health risk assessment.
Toxicology Reports, 6, 990 – 997.

1 Mostafa, A., Wade, T., Sweet, S., Al-Alimi, A. & Barakat, A. (2009). Distribution and
2 characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal
3 area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of Marine Systems*, 78, 1-8. 10.1016/j.jmarsys.2009.02.002.
4
5

6 Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A. & Kokot, S. (2010). Application of chemometrics to analysis of
7 soil pollutants *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 430–435.
8

9
10 Muto, E.Y., Corbisier, T. N., Coelho, L. I., Arantes, L. P. L., Chalom, A. & Soares, L. S. H.
11 (2014). Trophic Groups of Demersal Fish of Santos Bay and Adjacent Continental Shelf, São
12 Paulo State, Brazil: Temporal and Spatial Comparisons. *Brazilian Journal of Oceanography*,
13 62(2), 89-102.
14
15

16
17 Nakata, H., Uehara, K., Goto, Y., Fukumura, M., Shimasaki, H., Takikawa, K. & Miyawaki, T.
18 (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters and sediments from the Yatsushiro Sea,
19 Japan: Comparison of potential risks among PAHs, dioxins and dioxin-like compounds in benthic
20 organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, 61–68.
21
22

23 Neff, J. M. (2002). *Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well
24 Produced Water*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
25
26
27

28
29 Nogami, Y., Imaeda, R., Ito, T. & Kira, S. (2002). Benzo(a)pyrene adsorbed to suspended solids
30 in fresh water. *Environmental Toxicology*, 15(5), 500–503.
31
32

33 Notar, M., Leskovsek, H. & Faganeli, J. (2001). Composition, Distribution and Sources of
34 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea
35 *Marine Pollution Bulletin*, 42, 36.
36
37

38
39 Olayinka, O.O., Adewusi, A.A., Olujimi, O.O. & Aladesida, A.A. (2019) Polycyclic Aromatic
40 Hydrocarbons in Sediment and Health Risk of Fish, Crab and Shrimp Around Atlas Cove,
41 Nigeria. *Journal of Health and Pollution*, 9(24),191-204.
42
43
44

45 Perina, F.C., Torres, R.J., Mozeto, A.A., Nascimento, M.R.L. & Abessa, D.M.S. (2018).
46 Sediment quality assessment of the tributaries of the Santos-São Vicente Estuarine System –
47 Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 13(2), 25-38.
48
49

50
51 Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A. & Hofmann, T. (2008).
52 Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river
53 bank soils. *Chemosphere*, 72, 1594-1601.
54
55
56

57 Pulich, W. M. Jr., Winters, K., & Baalen, C. (1974). The effects of a No. 2 fuel oil and two crude
58 oils on the growth and photosynthesis of microalgae. *Marine Biology*, 28, 87–94.
59
60
61
62
63
64
65

1 Rashed, M.N. (2001). Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake.
2 Environmental International, 27, 27-33.

3 Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P. & Nishigaki, I.
4 (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. Asian Pacific
5 Journal of Tropical Biomedicine, 5, 182–189.

6
7
8
9 Rocher, V, Azimi, S., Moilleron, R. & Chebbo, G. (2004). Hydrocarbons and heavy metals in the
10 different sewer deposits in the 'Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and
11 origins. Science of the Total Environment, 323(1-3), 107-22.

12
13
14
15 Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. & Peñuela, G. (2014). Removal of polycyclic aromatic
16 hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. Science of The Total
17 Environment, 478, 201–225. 10.1016/j.scitotenv.2013.12.126.

18
19
20
21 Rügner H., Schwientek M., Milačič R., Zuliani T., Vidmar J., Paunović M., Laschou S.,
22 Kalogianni E., Skoulikidis N. T., Diamantini E., Majone B., Bellin A., Chiogna G., Martinez E.,
23 de Alda M. L., Díaz-Cruz M. S. & Grathwohl, P. (2019). Particle bound pollutants in rivers:
24 Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. Science of The Total
25 Environment, 10, 645-652.

26
27
28
29
30
31 Safahieh, A., Mahmoodi, M., Nikpoor, Y. & Ghanemi, K. (2011), PAHs Concentration in Ark
32 clam (*Barbatia helblingii*) from South Persian Gulf, Bushehr, Iran. International Journal of
33 Environmental Science and Technology, 2 (5) 394–398.

34
35
36
37 Sanches Filho, P. J., Luz, L. P., Betemps, G. R. & Caramão, E. B. (2012). Evaluation of surface
38 sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the "Saco do Laranjal"- (Patos
39 Lagoon, Brazil). Marine Pollution Bulletin, 64, 19-33.

40
41
42
43 Shilla D. J. & Routh J. (2018). Distribution, Behavior, and Sources of Polycyclic Aromatic
44 Hydrocarbon in the Water Column, Sediments and Biota of the Rufiji Estuary, Tanzania. Frontiers
45 in Earth Science, 6, 70.

46
47
48
49 Shilla, D. J., Tsuchiya, M., & Abel, D. S. (2011). Terrigenous nutrient and organic matter in a
50 subtropical river estuary, Okinawa, Japan: Origin, distribution and pattern across the estuarine
51 salinity gradient. Journal of Chemical Ecology, 27, 523–554.

52
53
54
55 Slezakova K., Pires J.C.M., Castro D., Alvim-Ferraz M.D.C.M., Delerue-Matos C., Morais S. &
56 Pereira M.D.C. (2013). PAH air pollution at a Portuguese urban area: Carcinogenic risks and
57 sources identification. Environmental Science and Pollution Research, 20, 3932–3945.

58
59
60
61
62
63
64
65

1 Soclo, H.H., Garrigues, P.H. & Ewald, M. (2000). Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2 (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France)
3 Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 387-396. 10.1016/S0025-326X(99)00200-3.

4
5 Soliman, Y.S., Al Ansari, E.M. & Wade, T.L. (2014). Concentration, composition and sources of
6 PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf.
7 *Marine Pollution Bulletin*, 30, 85(2):542-8.

8
9
10
11 Sousa, E. C., Abessa, P. M., Denis M. S., Bauer R. F., Rachid, G., Marcia R. & Zaroni, L. P.
12 (2007). Ecotoxicological assessment of sediments from the Port of Santos and the disposal sites
13 of dredged material. *Brazilian Journal of Oceanography*, 55(2), 75-81.

14
15
16
17 Souza H. M. L., Taniguchi S., Bícigo M. C., Oliveira L. A., Oliveira T. C. S., Barroso H. S. &
18 Zanotto S. P. (2015). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Superficial Sediments of the Negro
19 River in the Amazon Region of Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(7), 1438-
20 1449.

21
22
23 Suguio, K. (1973). *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blücher;

24
25
26
27 Tam, N. F. Y., Ke, L., Wang, X. H. & Wong, Y. S. (2001). Contamination of polycyclic aromatic
28 hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 114(2), 255-
29 263.

30
31
32 Tobiszewski, M. & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution
33 emission sources. *Environmental Pollution*, 162. 110-9.

34
35
36 Tolosa, I., Mora, S.I., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P., Bartocci, J. & Cattini C. (2005) Aliphatic
37 and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of
38 Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1619–1633.

39
40
41
42 Tongo, I., Etor, E.E. & Ezemonye, L. (2018). Human Health Risk Assessment of PAHs in Fish
43 and Shellfish from Amariaria Community, Bonny River, Nigeria. *Journal of Applied Sciences*
44 *and Environmental Management*, 22, 5.

45
46
47
48 Torres, R.J., Abessa, D.M.S., Santos, F.C., Maranhão, L.A., Davanzo, M.B., Nascimento, M.R.L.
49 & Mozeto, A.A. (2009). Effects of dredging operations on sediment quality: contaminant
50 mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. *Journal of Soils and*
51 *Sediments*, 9, 420–432.

52
53
54
55
56 Venturini, N., Muniz, P., Bícigo, M.C., Martins, C.C. & Tommasi, L.R., (2008). Petroleum
57 contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery:

58
59
60
61
62
63
64
65

1 integrating chemical and biological multivariate data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78,
2 457–467.

3
4 Viguri, J., Verde, J. & Irabien, A. (2002). Environmental assessment of polycyclic aromatic
5 hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*,
6 48, 57-65. 10.1016/S0045-6535(02)00105-4.
7
8

9
10 Wagener, A. L. R., Meniconi, M. F. G., Hamacher, C., Farias, C. O., da Silva, G. C. & Gabardo,
11 I. T. (2012). Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of
12 source assignment. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 284–294.
13
14

15
16 Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J., Scofield, A. (2010). Evaluation of tools to
17 identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine*
18 *Chemistry*.

19
20
21 Wang, J., Wang, C., Huang, Q., Ding, F. & He, X. (2014). Adsorption of PAHs on the Sediments
22 from the Yellow River Delta as a Function of Particle Size and Salinity. *Soil and Sediment*
23 *Contamination: An International Journal*, 24 (2), 103-115.
24
25

26
27 Wright, D. A., Mihursky, J. A. & Phelps, H. L. (1985). Trace metals in Chesapeake Bay oysters:
28 Intra-sample variability and its implications for biomonitoring. *Marine Environmental Research*,
29 16, 181-197.
30
31

32
33
34 Yan, W., Chi, J., Wang, Z., Huang, W. & Zhang, G. (2009). Spatial and Temporal Distribution
35 of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from Daya Bay, South China.
36 *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*. 157. 1823-30. 10.1016/j.envpol.2009.01.023.
37
38

39
40 Yunker, M., MacDonald, R., Vingarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D. & Strachan, S. (2002).
41 PAHs in the Fraser River basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source
42 and Composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515. 10.1016/S0146-6380(02)00002-5.
43
44

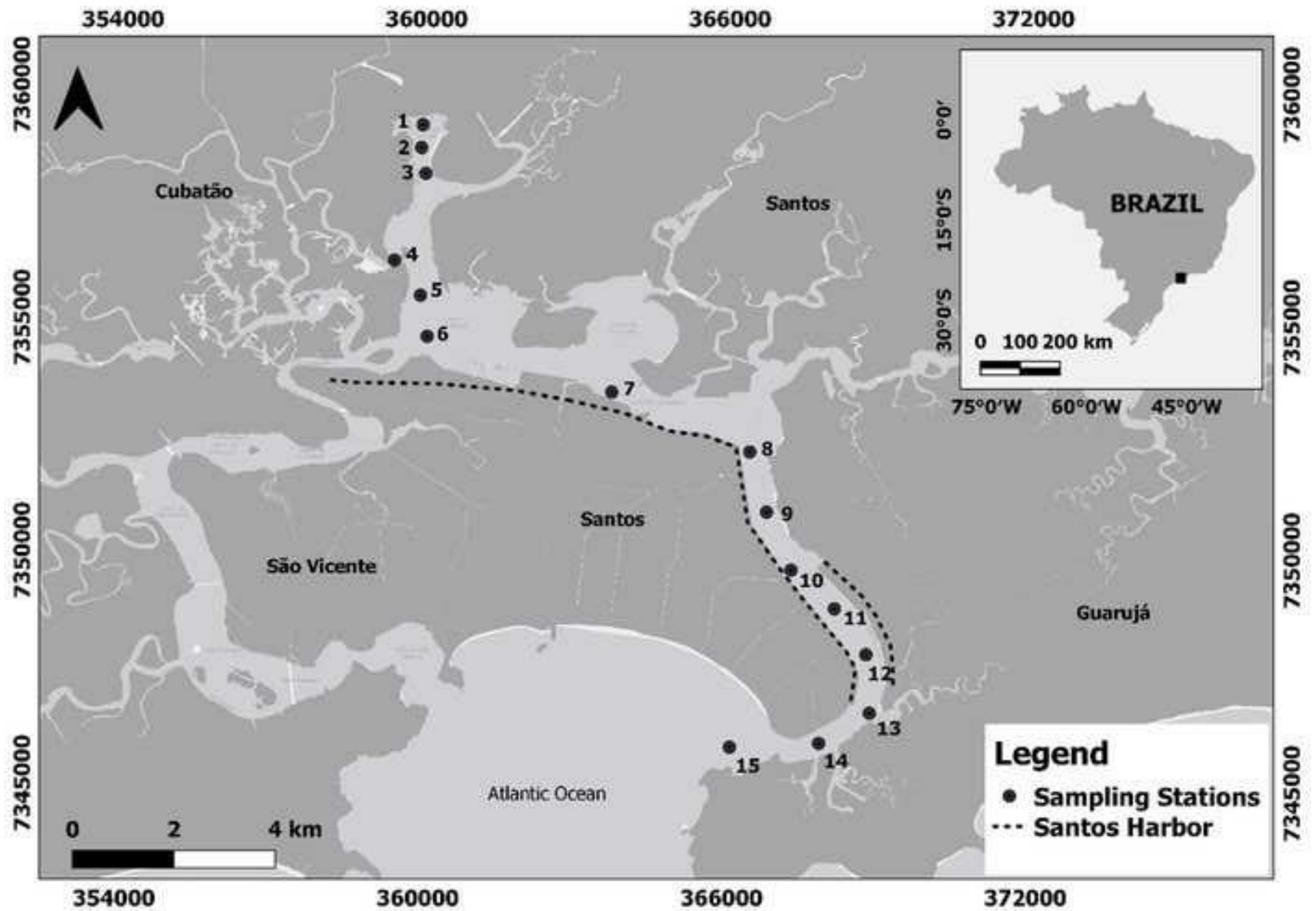
45
46 Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X. (2008). Source diagnostics of
47 polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall.
48 *Environmental Pollution*, 153, 594-601.
49
50

51
52
53
54
55
56
57

58
59
60
61
62
63
64
65

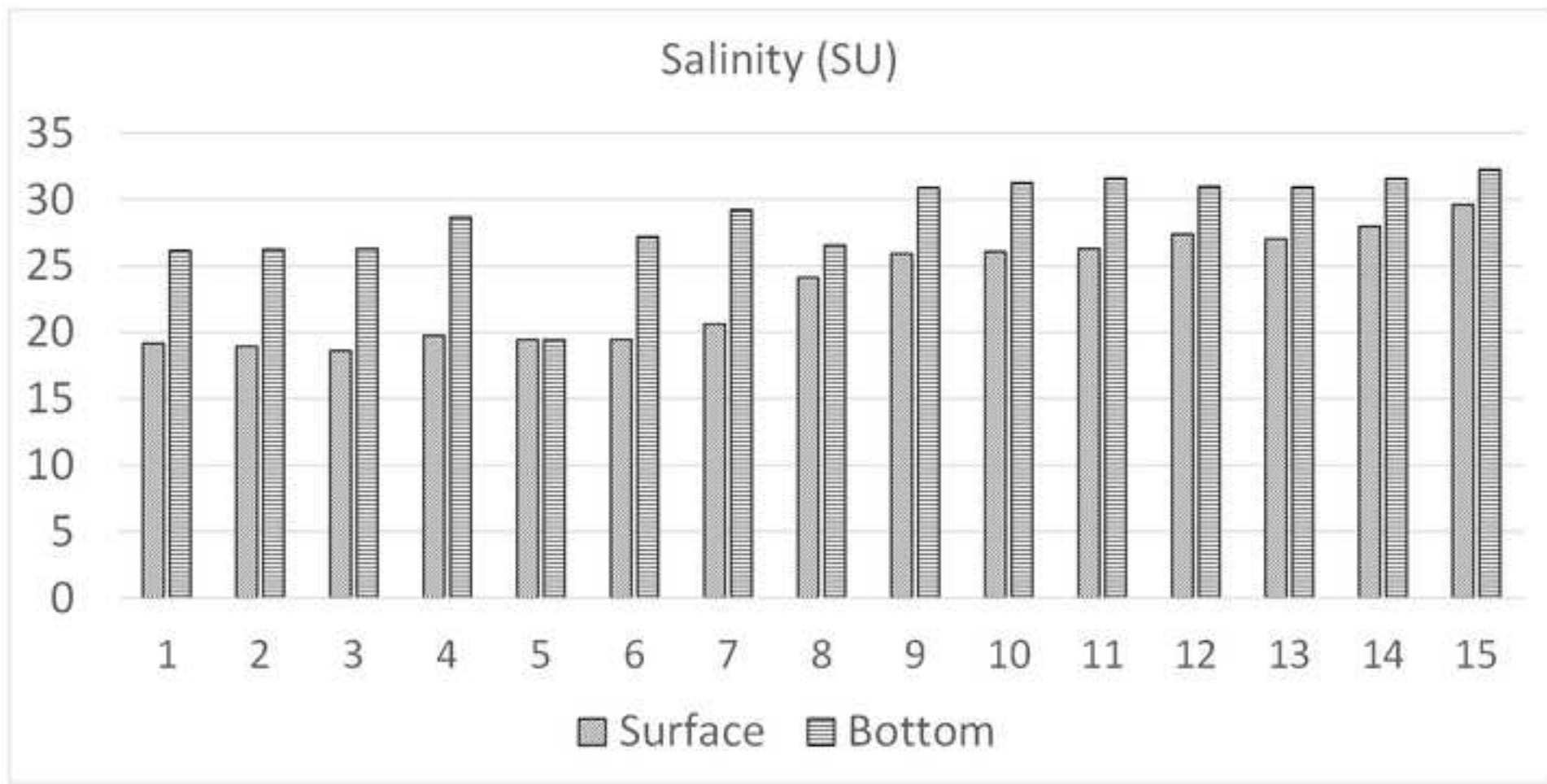
Figure

[Click here to access/download;Figure;Figure 1.jpg](#)

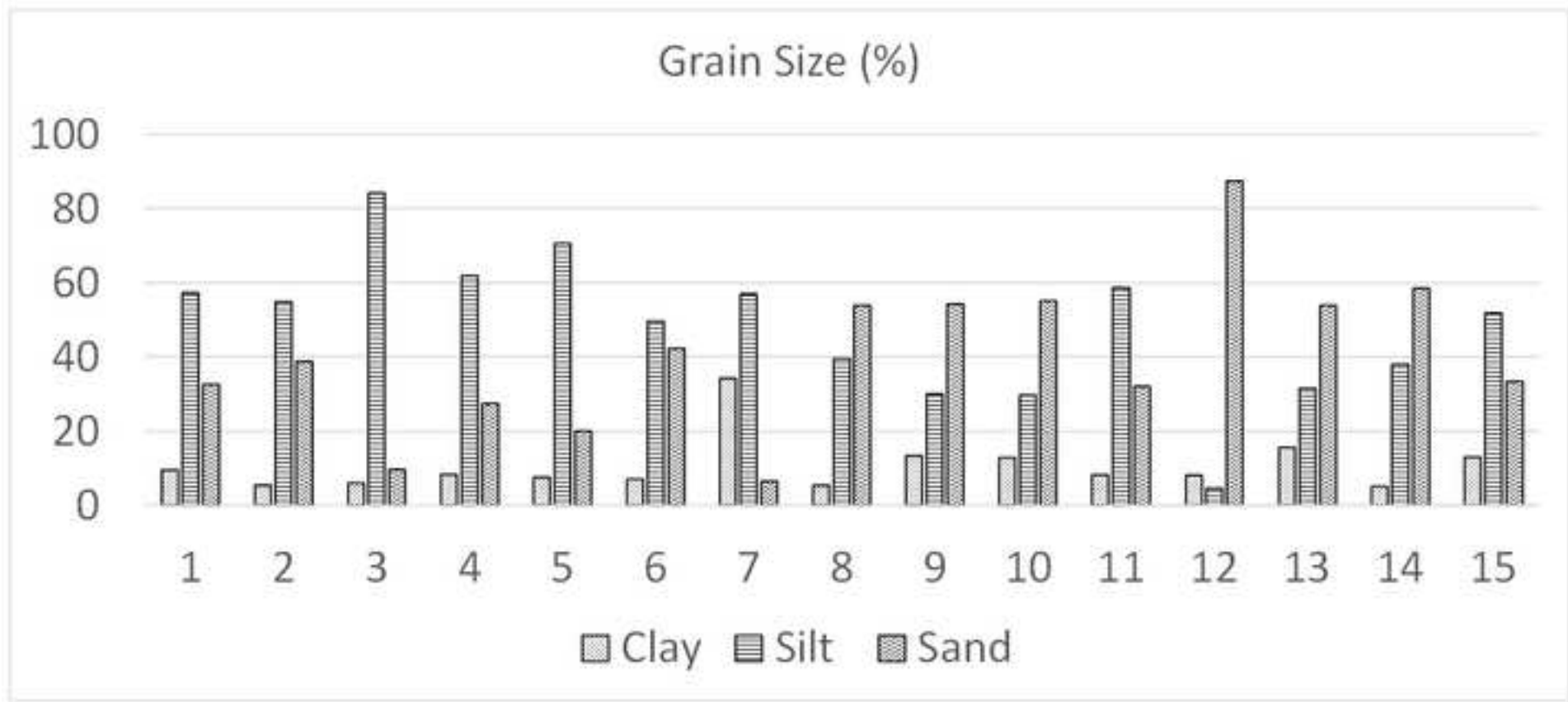


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

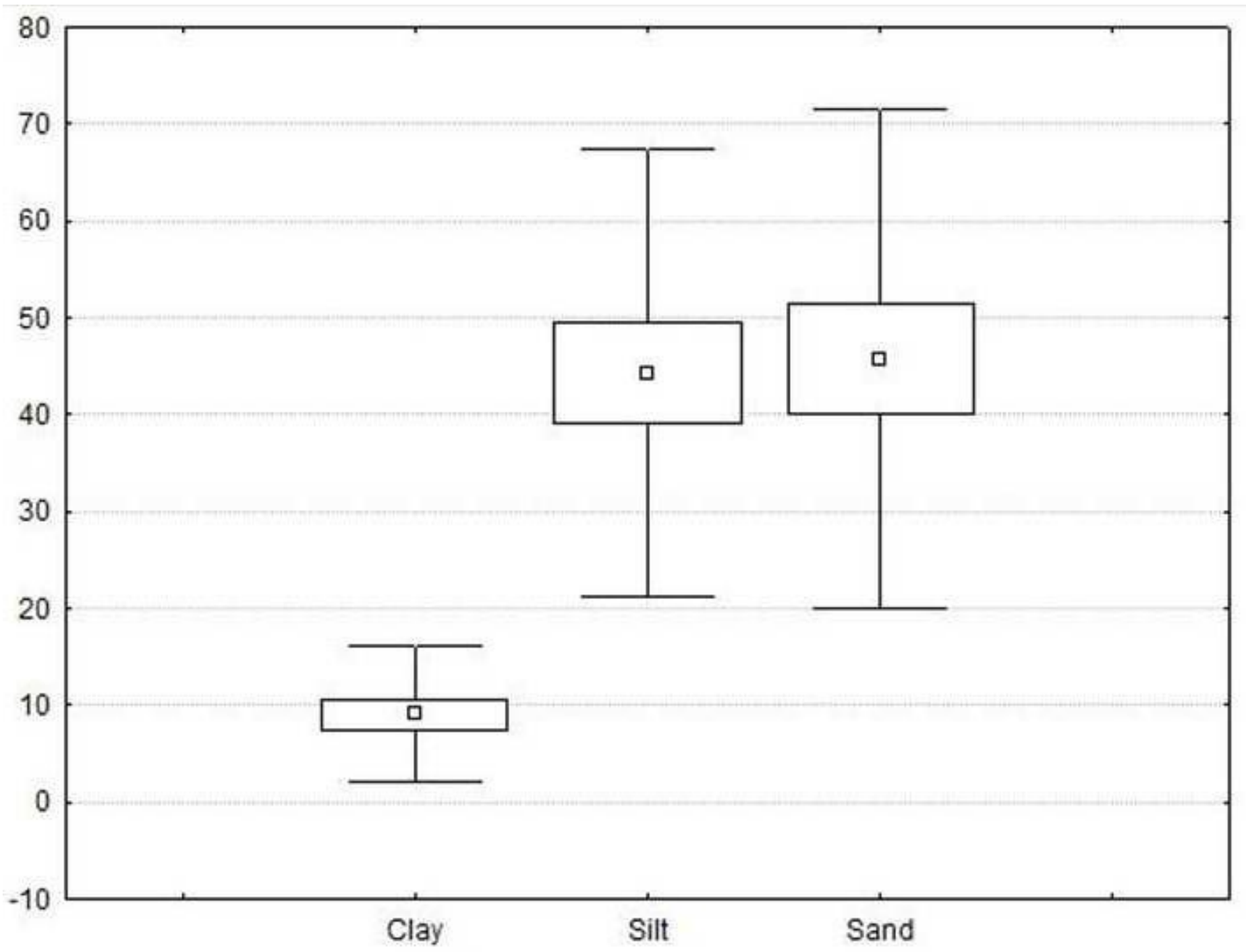
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

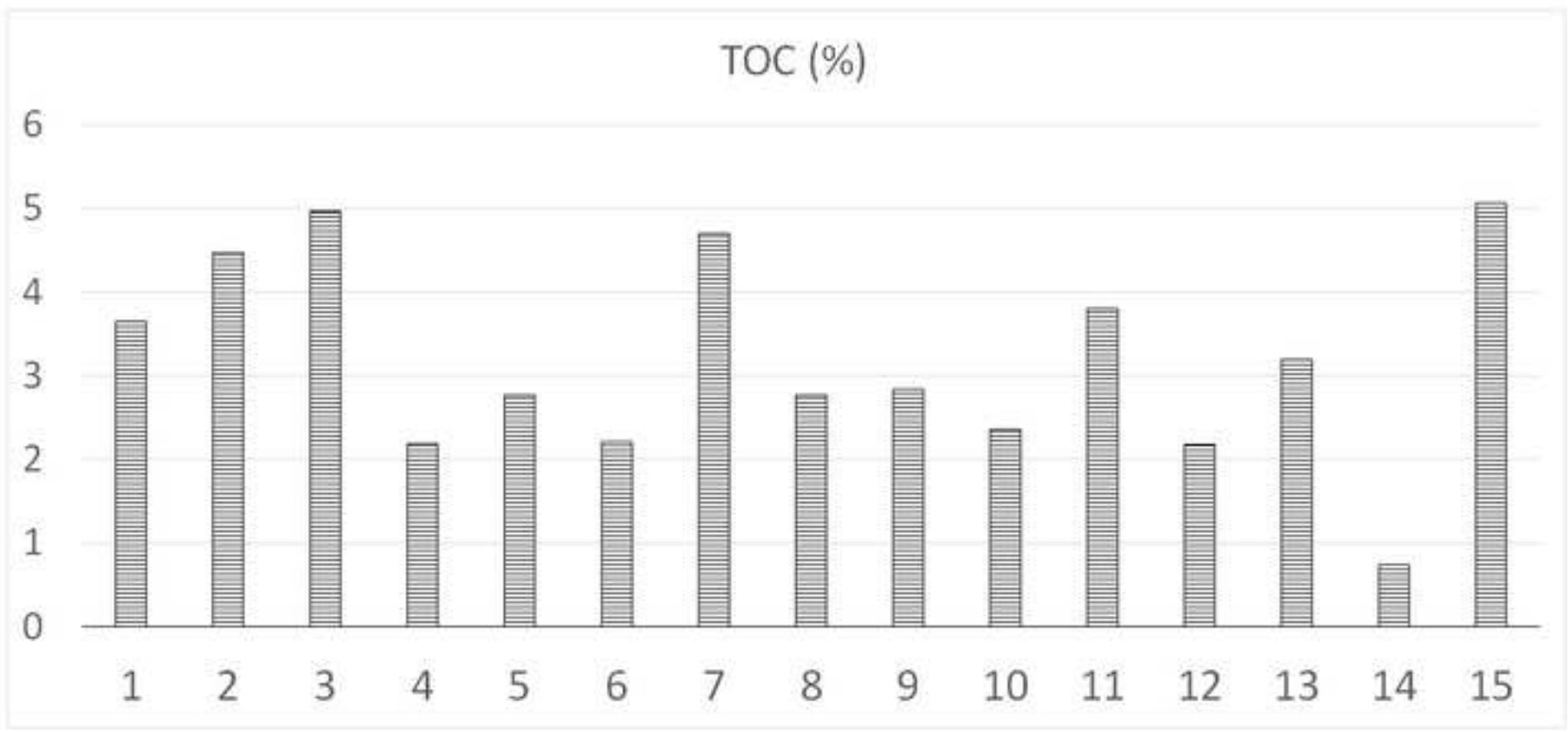


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

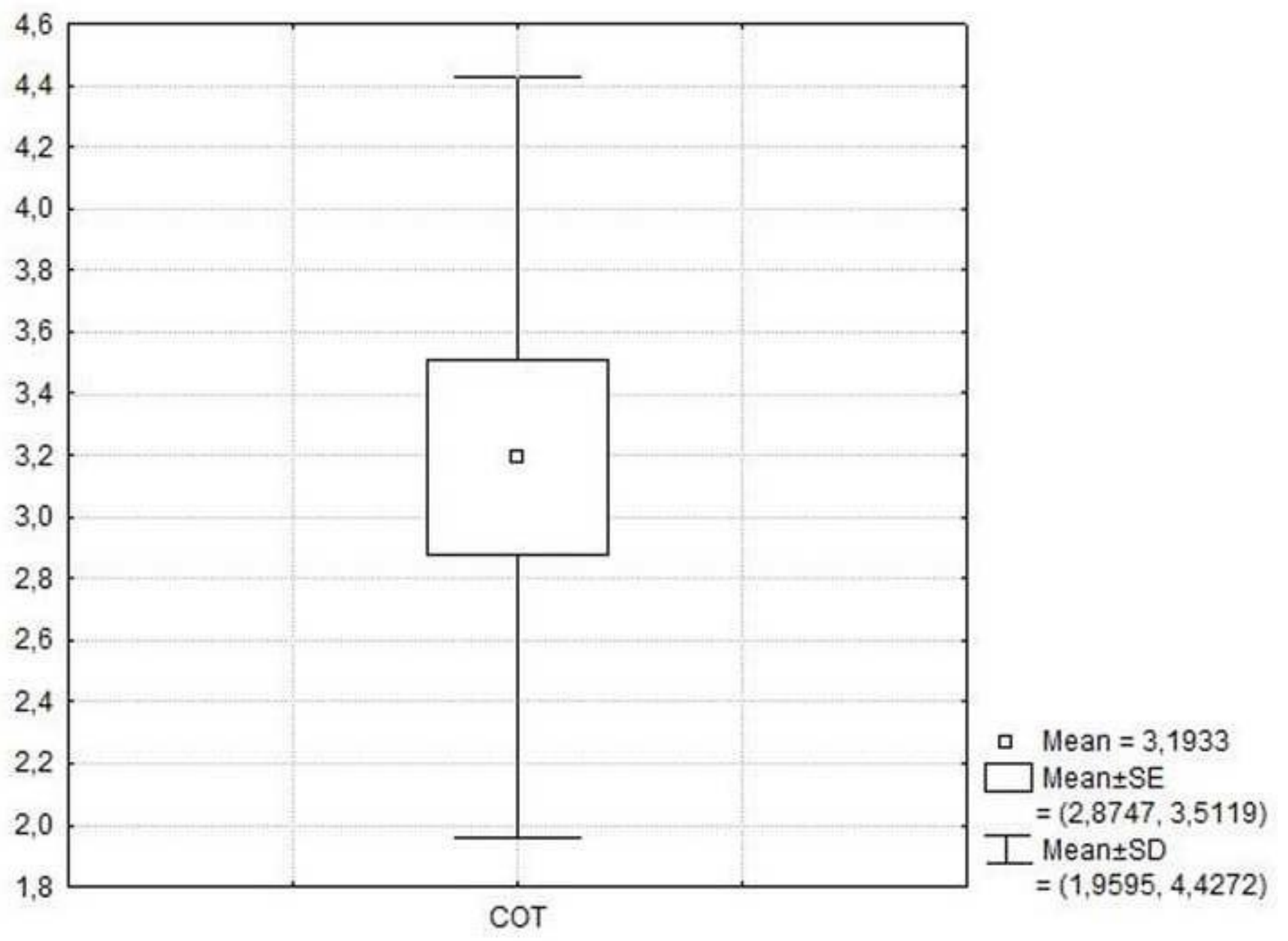


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

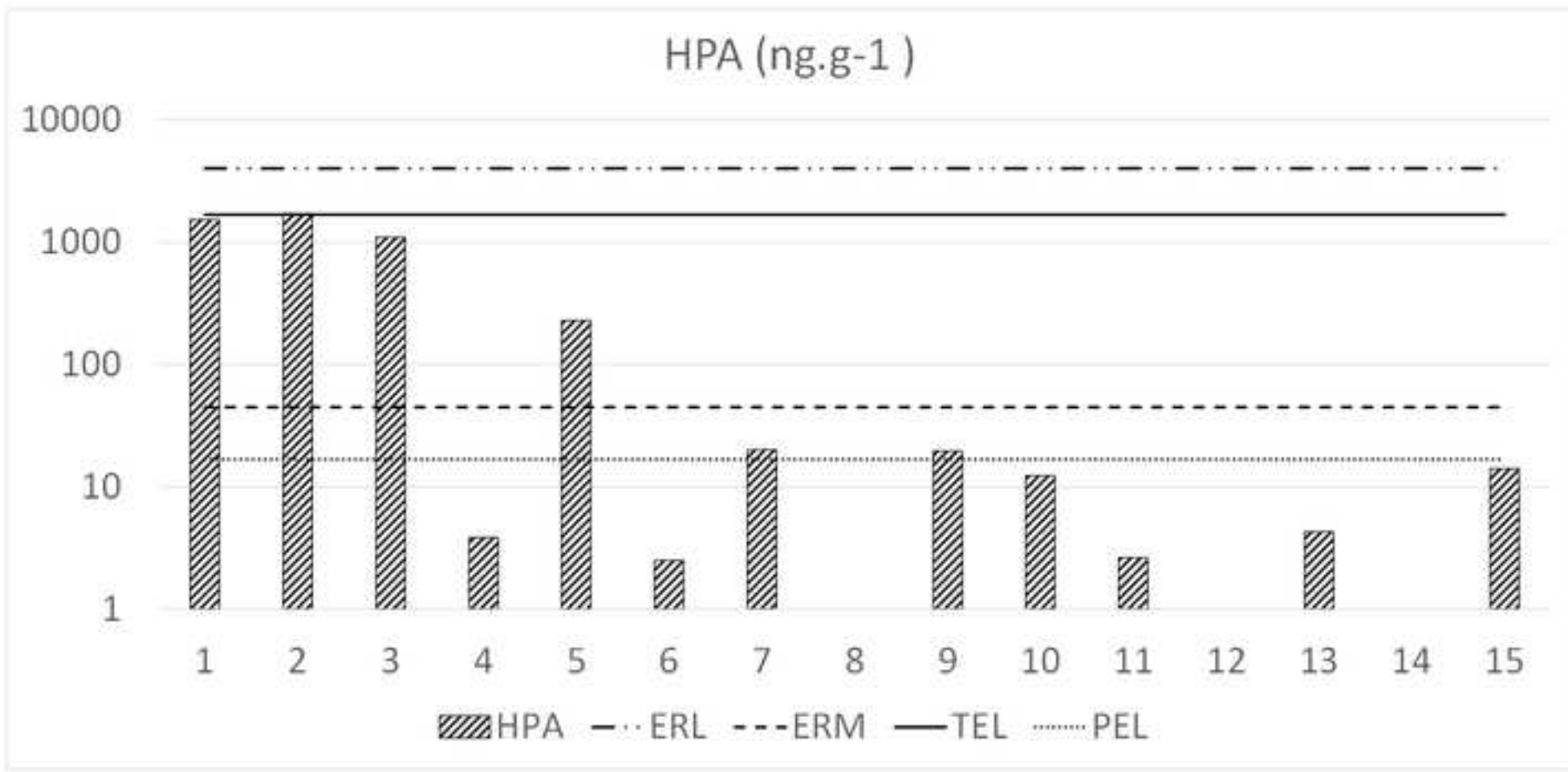
TOC (%)

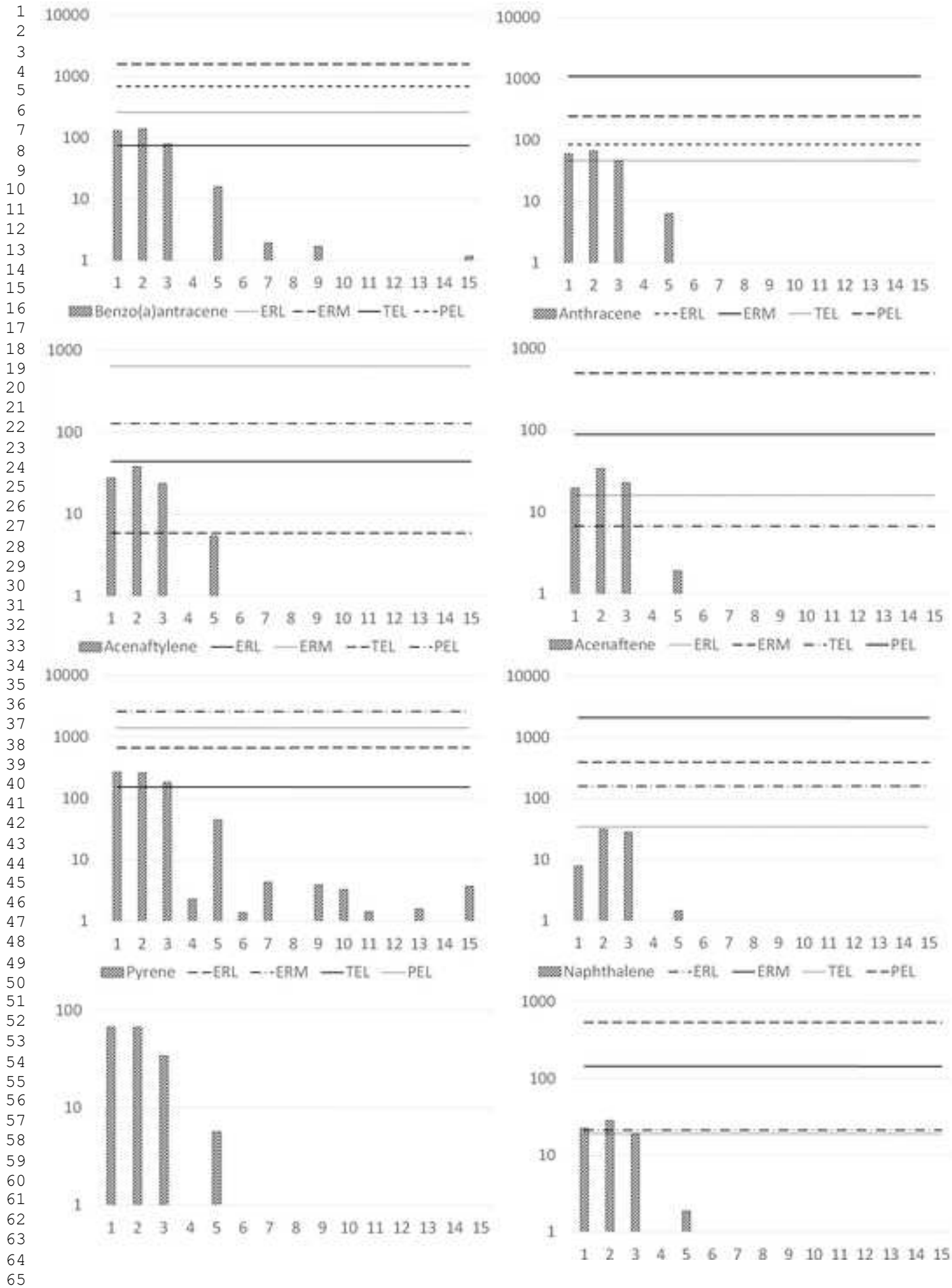


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

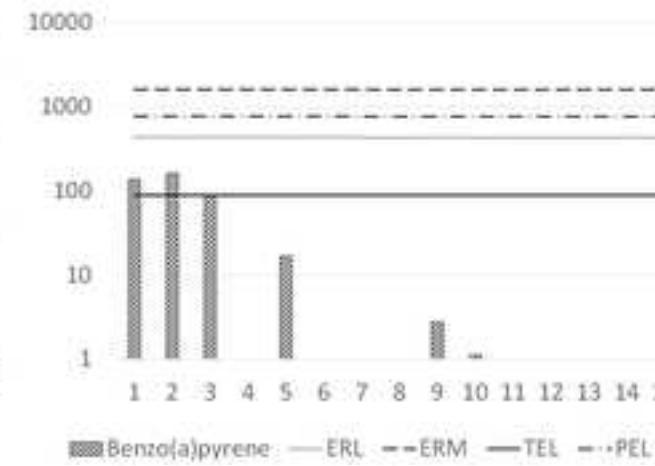
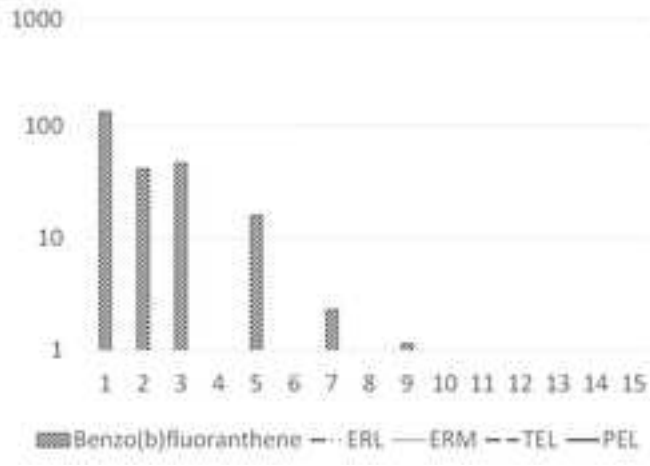
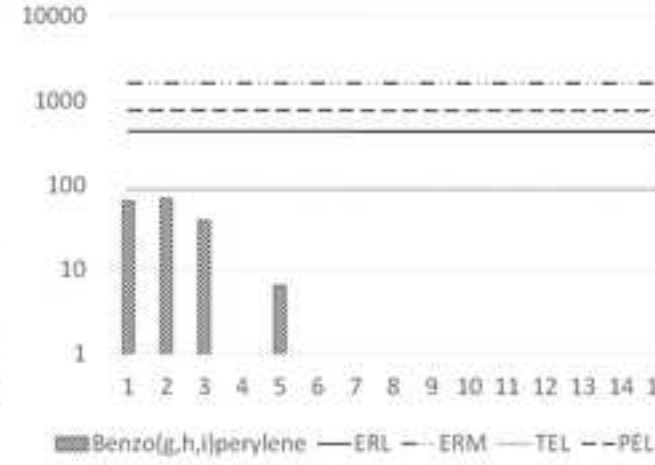
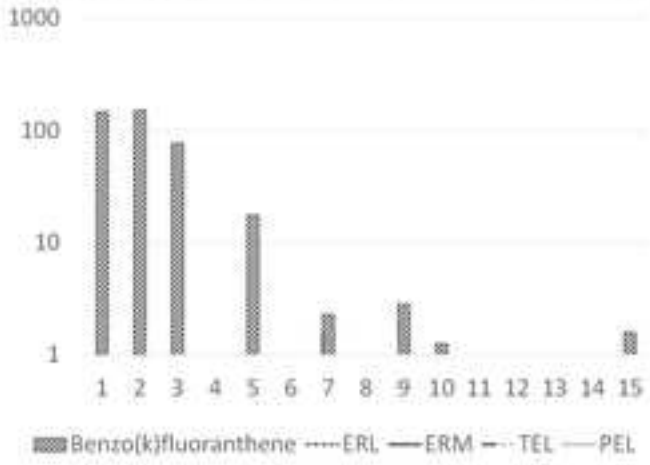
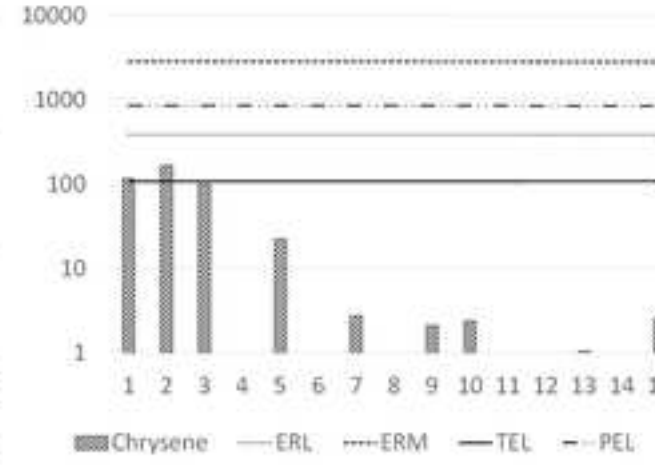
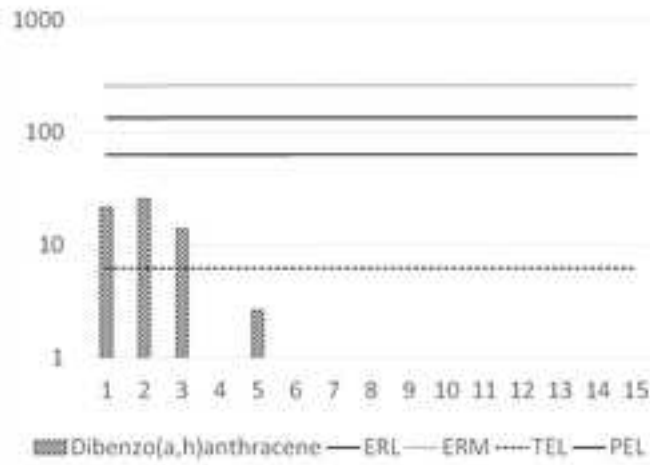
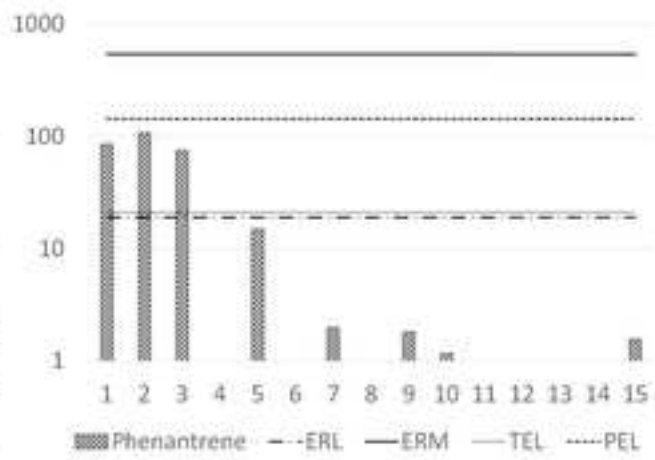
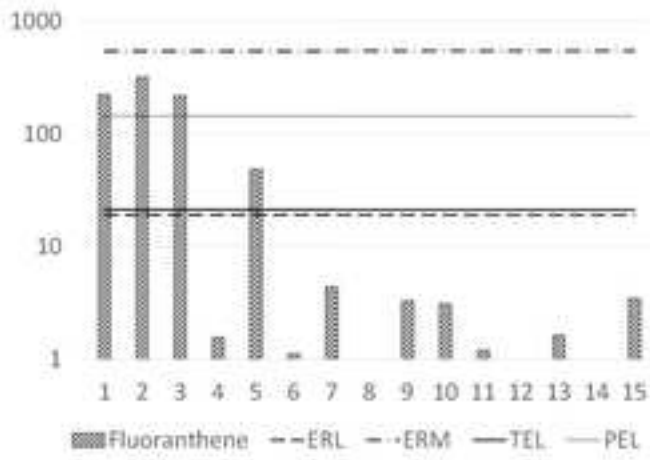


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

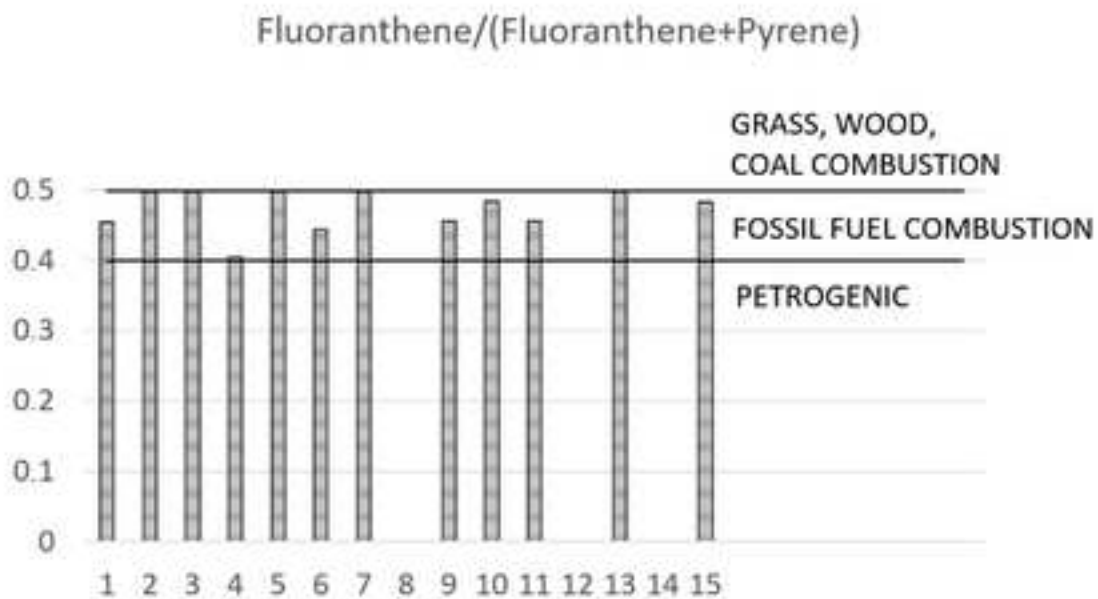
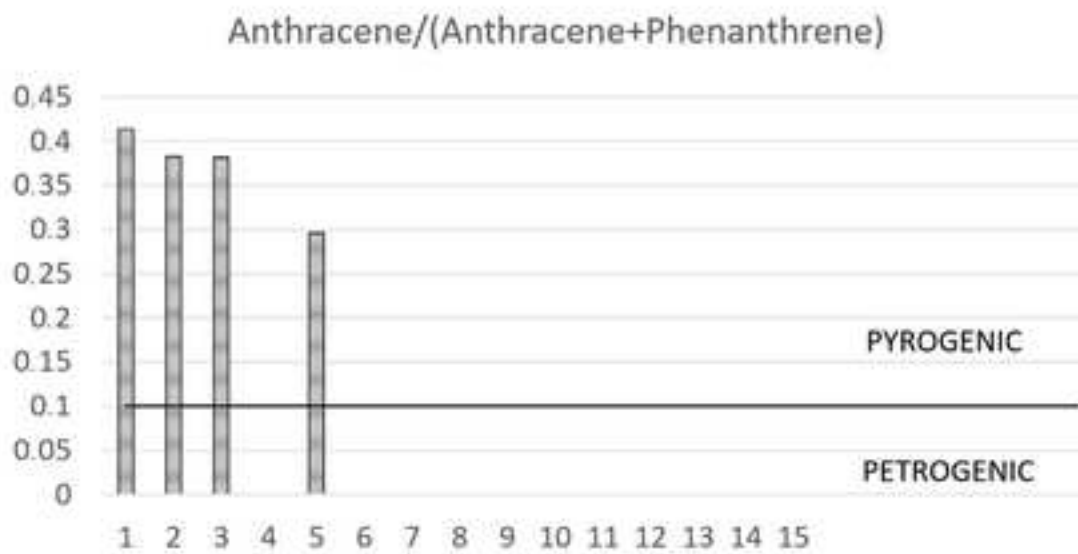
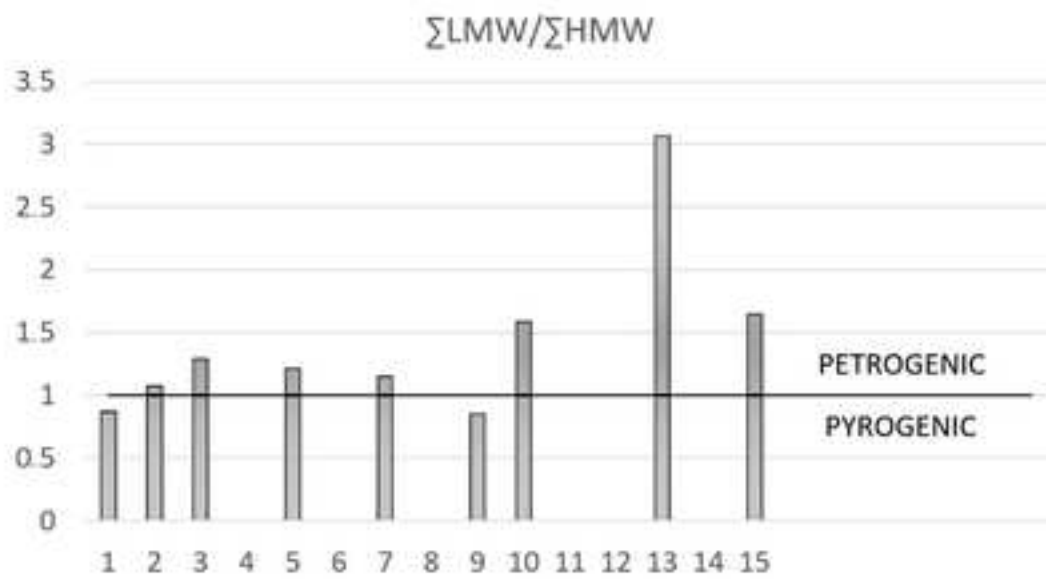




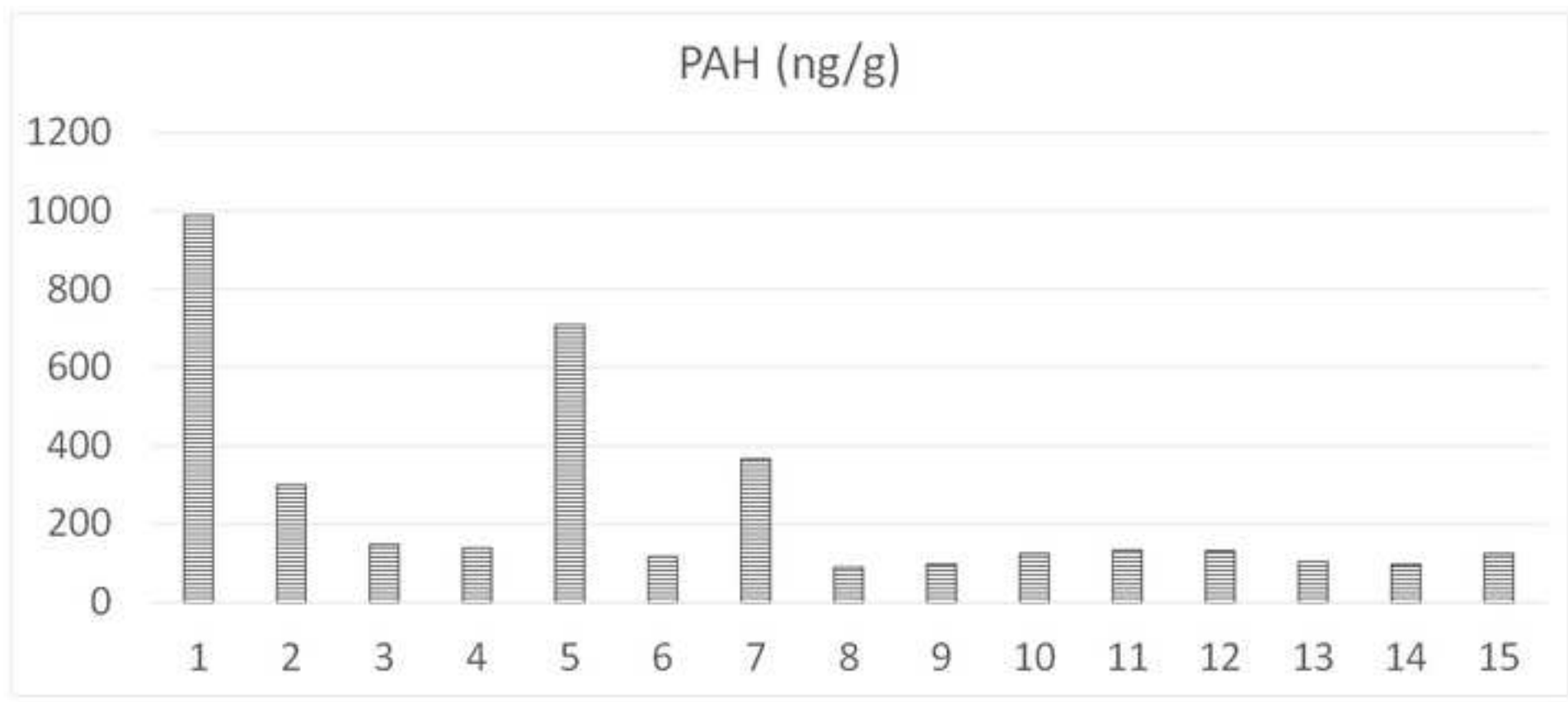
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

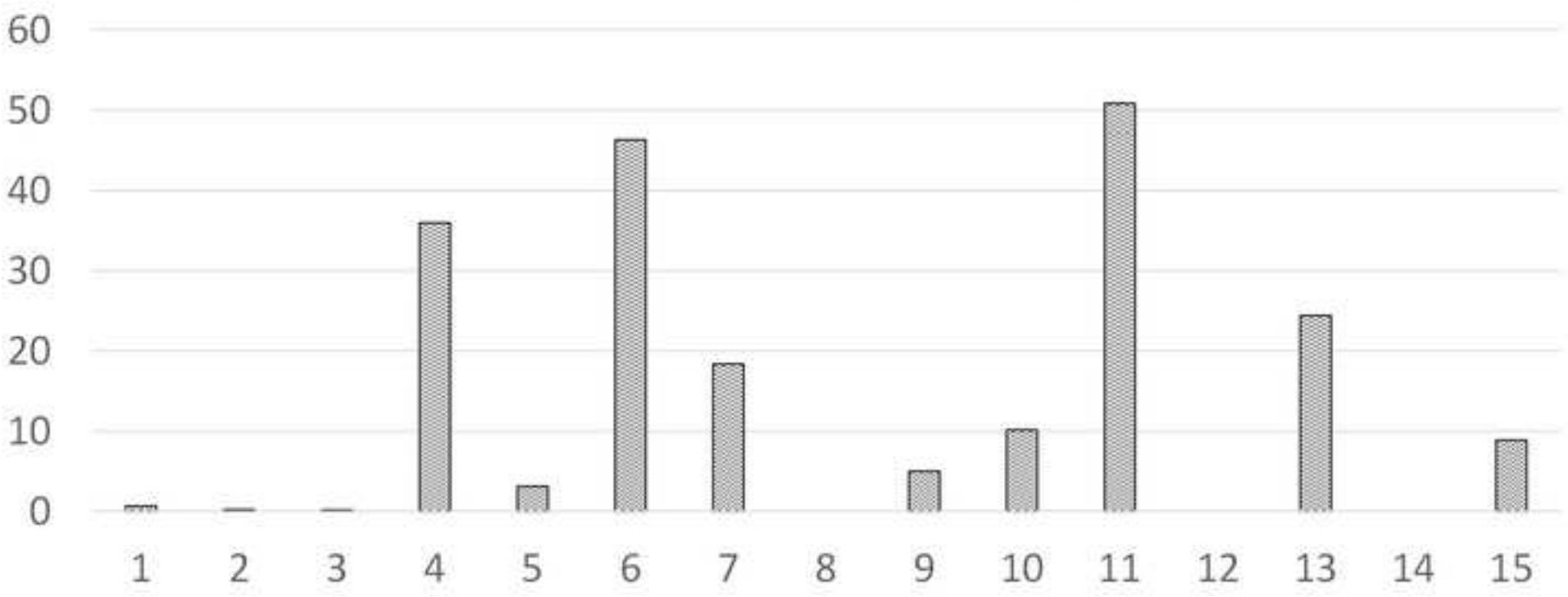


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

Bioaccumulatio Factor (BAF)



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

PAH4

